

УДК 544.31:547.326

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
ЖИДКОСТЬ—ПАР НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНДЕКСОВ РАНДИЧА.
АЛКАНЫ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ****Е.Л. Красных, С.В. Портнова***Самарский государственный технический университет, Россия*
E-mail: kinterm@samgtu.ru*Статья поступила 23 мая 2016 г.*

В работе предложен метод прогнозирования изменения теплоемкости фазового перехода жидкость—пар $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$ на основе модифицированных индексов Рандича для алканов и ациклических кислородсодержащих соединений: спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров. На основе полученных величин $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$ рассчитаны теплоемкости в жидкой фазе $Cp_{liq}^0(298,2)$ для исследуемых соединений.

DOI: 10.15372/JSC20170409

Ключевые слова: теплоемкость, топологический индекс, индекс связности, алканы, кислородсодержащие соединения.**ВВЕДЕНИЕ**

Теплоемкость является важной термодинамической величиной. Знание теплоемкости позволяет проводить расчеты в термодинамике, химической технологии, проектировании, а также анализировать зависимость структура—свойство. Большой интерес с точки зрения применения и анализа представляет теплоемкость соединений в жидкой фазе.

Анализ литературных данных показал, что количество экспериментальных данных по теплоемкостям органических соединений как в газовой, так и в жидкой фазах весьма ограничено. С другой стороны, существует ряд известных методик прогнозирования теплоемкости органических соединений. Так, прогнозирование теплоемкости органических соединений в газовой фазе $Cp_{gas}^0(298,2)$ с высокой точностью можно осуществлять аддитивными методами Бенсона [1] и Домальски и Хэринга [2]. Рассчитать теплоемкость органических соединений в жидкой фазе $Cp_{liq}^0(298,2)$ можно с помощью аддитивных методов, предложенных в работах Домальски и Хэринга [2] и Чикоса [3]. К сожалению, данные методы дают удовлетворительные результаты не для всех классов органических соединений.

Другим подходом к расчету теплоемкости органических соединений в жидкой фазе является использование теплоемкости в газовой фазе и изменения теплоемкости фазового перехода жидкость—пар $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$. Последняя величина широко используется для пересчета энтальпий испарения к необходимой температуре [3].

Цель работы — развитие метода прогнозирования изменения теплоемкости фазового перехода жидкость—пар $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$ на основе модифицированных индексов Рандича для алканов и ациклических кислородсодержащих соединений: спиртов, альдегидов, кетонов, простых

и сложных эфиров; оценка теплоемкости в жидкой фазе $Cp_{\text{liq}}^0(298,2)$ для исследуемых соединений.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В предыдущих работах [4—8] была представлена методика расчета энтальпии испарения $\Delta H_v^0(298,2)$ топологическим методом, основанным на модифицированных индексах Рандича. Предлагаемый топологический метод основан на теории графов, при этом неводородные атомы молекулы являются вершинами графа (дескрипторами), а связи — ребрами. На основе дескрипторов определяются индексы молекулярной связности от нулевого до третьего порядка, которые суммируются и коррелируются с искомым свойством.

Энтальпия испарения и изменение теплоемкости относятся к одному фазовому переходу вещества — жидкость—пар, к тому же зависимость $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$ от числа углеродных атомов в молекуле органических соединений одного класса и похожей структуры является линейной функцией, так же как и для $\Delta H_v^0(298,2)$. Было выдвинуто предположение, что для прогнозирования изменения теплоемкости фазового перехода жидкость—пар можно использовать методику, разработанную для расчета энтальпии испарения. В данной работе для оценки величины $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$ было использовано линейное уравнение вида

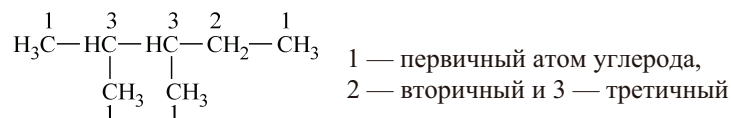
$$\Delta_f^g Cp^0(298,2) = a \cdot {}^{0-3}\chi + b, \quad (1)$$

где ${}^{0-3}\chi$ — суммарный индекс, рассчитываемый по формуле [4]

$${}^{0-3}\chi = {}^0\chi + \frac{{}^1\chi}{2} + \frac{{}^2\chi}{3} + \frac{{}^3\chi}{4}, \quad (2)$$

${}^0\chi = \sum_1^n 1/\text{Ln}(\delta_i)$ — индекс связности нулевого порядка, определяет вклад атомов или группы атомов в $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$; ${}^1\chi = \sum_1^m 1/\text{Ln}(\delta_i \delta_j)$ — индекс связности первого порядка, определяет вклад двух валентносвязанных атомов; ${}^2\chi = \sum_1^p 1/\text{Ln}(\delta_i \delta_j \delta_k)$ — индекс связности второго порядка, определяет вклад в три последовательно расположенных атома; ${}^3\chi = \sum_1^r 1/\text{Ln}(\delta_i \delta_j \delta_k \delta_l)$ — индекс связности третьего порядка, определяет вклад в четыре последовательно расположенных атома.

Например, для 2,3-диметилпентана расчет молекулярных индексов будет выглядеть следующим образом:



$${}^0\chi = 4 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1) + 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_2) + 2 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_3),$$

$${}^1\chi = 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_2) + 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_2 \cdot \delta_3) + 3 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_3) + 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_3 \cdot \delta_3),$$

$${}^2\chi = 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_3 \cdot \delta_1) + 3 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_3 \cdot \delta_3) + 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_2 \cdot \delta_3 \cdot \delta_3) + 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_2 \cdot \delta_3),$$

$${}^3\chi = 2 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_3 \cdot \delta_3 \cdot \delta_1) + 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_2 \cdot \delta_3 \cdot \delta_3) + 1 \cdot 1/\text{Ln}(\delta_1 \cdot \delta_2 \cdot \delta_3 \cdot \delta_1).$$

Для углеродных атомов значения дескрипторов были взяты из работы [4] и приведены в табл. 1.

В качестве базового ряда для расчета коэффициентов уравнения (1) были использованы значения изменения теплоемкости фазового перехода жидкость—пар $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$ 20 алканов

Т а б л и ц а 1

Значения дескрипторов, используемых для прогнозирования $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$

Дескриптор	Значение	Литература	Дескриптор	Значение	Литература
—CH ₃	1,4773	[4]		1,1664	[6]
—CH ₂ —	1,6201	[4]		1,1319	[6]
	2,3685	[4]		1,1467	[7]
	7,5949	[4]		1,2115	[8]
—O—	1,6062	[5]			

различного строения, рассчитанные из экспериментальных данных по теплоемкостям в газовой и жидкой фазах при 298,2 К. После обработки было получено следующее уравнение для расчета $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$

$$\Delta_f^g Cp^0(298,2) = -2,416 \cdot 10^{-3} \chi - 11,0. \quad (3)$$

При этом среднеквадратичное отклонение (СКО) составило 1,4, максимальное отклонение расчетных значений от экспериментальных — 4,5 Дж/(моль·К), что говорит о хороших результатах прогнозирования предлагаемым методом.

Полученные величины изменения теплоемкости фазового перехода жидкость—пар $\Delta_f^g Cp^0(298,2)$ были использованы для расчета теплоемкости жидкости по уравнению

$$Cp_{liq}^0(298,2) = Cp_{gas}^0(298,2) - \Delta_f^g Cp^0(298,2). \quad (4)$$

Для соединений, у которых отсутствуют экспериментальные значения по теплоемкостям в газовой фазе, данное свойство было рассчитано методом Бенсона [1].

Для сравнения были оценены теплоемкости жидкости $Cp_{liq}^0(298,2)$ методами, предложенными в работах Чикоса [3], Домальски и Хэринга [2], позволяющими проводить расчет без привлечения дополнительных данных, основываясь только на структуре молекулы.

Количество используемых соединений, их среднеквадратичные и максимальные отклонения по исследованным классам соединений приведены в табл. 2, а результаты расчета для некоторых соединений — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Среднеквадратичные (СКО) и максимальные отклонения рассчитанных значений теплоемкости жидкости $Cp_{liq}^0(298,2)$ от экспериментальных величин

Класс соединений, количество	Красных		Домальски и Хэринга [2]		Чикос [3]	
	СКО	Δ_{max}	СКО	Δ_{max}	СКО	Δ_{max}
Алканы, 35 соединений	3,5	-11,5	2,6	5,2	7,9	-20,3
Простые эфиры, 9 соединений	6,7	7,1	7,5	-9,9	7,2	8,9
Альдегиды, 4 соединения	10,4	-15	15,2	-21,8	14,2	-21,3
Кетоны, 6 соединений	2,8	5,4	2,9	3,5	5,6	-9,1
Сложные эфиры, 11 соединений	5,0	9,6	42,3	-114,5	27,5	-53,1
Спирты, 8 соединений	9,6	15,9	13,5	28,6	10,0	20,8

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные значения теплоемкости жидкости
 Cp_{liq}^0 (298,2) для некоторых исследуемых соединений

Соединение	Экспериментальные данные				Красных				Домальски и Херинга [2]		Чикос [3]	
	Cp_{gas}^0 , Дж/(моль·К)	Лит-ра	Cp_{liq}^0 , Дж/(моль·К)	Лит-ра	σ_{χ}	$\Delta_f^g Cp^0$, Дж/(моль·К)	Cp_{liq}^0 , Дж/(моль·К)	Δ	Cp_{liq}^0 , Дж/(моль·К)	Δ	Cp_{liq}^0 , Дж/(моль·К)	Δ
Гексан	142,6	[9]	195,5	[10]	17,4707	-53,2	195,8	-0,3	194,6	0,9	197,4	-1,9
2,3-Диметилбутан	139,4	[9]	189,0	[10]	15,8925	-49,4	188,8	0,2	188,7	0,3	184,4	4,6
3-Этилпентан	166,0	[9]	219,6	[10]	19,4748	-58,1	224,1	-4,5	222,1	-2,5	222,8	-3,2
3-Метилпентан	140,1	[9]	191,0	[10]	16,5809	-51,1	191,2	-0,2	191,7	-0,7	190,9	0,1
2,2-Диметилбутан	141,5	[9]	189,7	[10]	15,2301	-47,8	189,3	0,4	186,6	3,1	185,5	4,2
3-Метилпентан	140,1	[9]	191,2	[10]	16,5809	-51,1	191,2	0	191,7	-0,5	190,9	0,3
2,2-Диметилпентан	166,7	[9]	221,1	[10]	18,1311	-54,8	221,5	-0,4	217,0	4,1	217,4	3,7
3-Метилгептан	185,8	[9]	250,2	[10]	22,464	-65,3	251,1	-0,9	252,5	-2,3	254,7	-4,5
2,6,10,15,19,23-Гексаметилтетракозан (сквалан)	689,6	[1]	903,7	[10]	83,2046	-212,1	901,7	2,0	906,8	-3,1	924	-20,3
Этилпропиловый эфир	130,9	[1]	197,2	[10]	17,5236	-53,3	184,2	13,0	194,9	2,3	195,3	1,9
Дипропиловый эфир	153,9	[1]	221,5	[10]	20,4747	-60,5	214,4	7,1	225,4	-3,9	227,2	-5,7
Метилбутиловый эфир	133	[1]	192,5	[10]	17,5227	-53,3	186,3	6,2	190,7	1,8	183,4	9,1
Диизобутиловый эфир	207,0	[12]	276,1	[12]	24,2487	-69,6	276,6	-0,5	280,2	-4,1	278,0	-1,9
трет-Бутил-изобутиловый эфир	199,7	[13]	268,7	[13]	23,3527	-67,4	267,1	1,6	282,2	-13,5	272,6	-3,9
ди-трет-Бутиловый эфир	205,9	[1]	276,1	[10]	21,8957	-63,9	269,8	6,3	284,1	-8,0	267,2	8,9
Бутаналь	104,3	[11]	164,7	[10]	17,3828	-53	157,3	7,4	161,3	3,4	156,4	8,3
Пентанон-2	124,2	[1]	184,2	[10]	19,7620	-58,8	183,0	1,2	185,6	-1,4	185,1	-0,9
Гексанон-2	147,2	[1]	213,4	[10]	22,7096	-65,9	213,1	0,3	216,1	-2,7	217,0	-3,6
Октанон-2	193,2	[1]	273,3	[10]	28,6111	-80,1	273,3	0	276,9	-3,6	280,8	-7,5
2,6-Диметилгептанон-4	216,9	[1]	297,3	[10]	29,8221	-83,1	300,0	-2,7	300,2	-2,9	299,7	-2,4
Нонанон-5	219,2	[1]	303,6	[10]	31,5900	-87,3	306,5	-2,9	306,2	-2,6	312,7	-9,1
Этилацетат	113,6	[11]	168,9	[10]	17,6022	-53,5	167,1	1,8	189,9	-21,0	164,9	4,0
Этилпропионат	137,3	[14]	204,1	[14]	20,2636	-60,0	197,3	6,8	219,2	-15,1	196,8	7,3
Метилбутианоат	135,5	[14]	198,1	[14]	20,5679	-60,7	196,2	1,9	215,9	-17,8	196,8	1,3
Этилбутианоат	159,8	[15]	229,0	[15]	23,5327	-67,9	227,7	1,3	249,6	-20,6	228,7	0,3
Метилдеcanoат	275,3	[1]	376,1	[16]	38,2689	-103,5	378,8	-2,7	398,5	-22,4	420,1	-44,0
Метилтетрадеcanoат	367,6	[1]	494,6	[16]	50,0717	-132,0	499,6	-5	520,1	-25,5	547,7	-53,1
Диэтиловый эфир этандиовой кислоты	166,8	[1]	264,8	[10]	33,5862	-92,2	259	5,8	298,1	-33,3	260	4,8
Трибутират глицерина	396,4	[1]	541,0	[10]	56,2514	-146,9	543,3	-2,3	655,5	-114,5	571,9	-30,9
Бутанол-1	108,0	[10]	176,9	[10]	28,6976	-80,3	188,3	-11,4	175,6	1,3	183,7	-6,8
Деканол-1	247,3	[1]	373,0	[10]	46,4019	-123,1	370,4	2,6	358,1	14,9	375,1	-2,1
Бутанол-2	112,7	[10]	198,0	[10]	27,7686	-78,1	190,8	7,2	197,9	0,1	177,2	20,8

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Алканы. Как видно из табл. 2, предлагаемый метод хорошо справляется с расчетом Cp_{liq}^0 (298,2) алканов. Среднеквадратичное отклонение (СКО) составляет 3,5 для предлагаемого метода; 2,3 для метода Домальски и Херинга; 7,9 для метода Чикоса. При этом необходимо отме-

тять, что при использовании метода Чикоса наблюдается систематическое отклонение расчетных величин от экспериментальных данных, достигающее 9 % для линейных алканов. Расчет предлагаемым методом и методом Домальски и Хэринга позволяет прогнозировать теплоемкость жидкости $\Delta_f^g C_p^0(298,2)$ с большей точностью и может быть рекомендован для оценки $C_{p, \text{liq}}^0(298,2)$ алканов.

Простые эфиры. Для простых эфиров данные по теплоемкостям весьма ограничены. Результаты расчета показывают, что предлагаемый метод позволяет осуществлять прогнозирование величины $C_{p, \text{liq}}^0(298,2)$ с наибольшей точностью (СКО — 6,7), хотя получаемые значения несколько завышены. Методы Чикоса, Домальски и Хэринга дают результаты с большим отклонением от экспериментальных (СКО 7,5 и 7,2 соответственно).

Альдегиды и кетоны. Экспериментальные данные по теплоемкости в жидкой фазе, имеющиеся в литературе для кетонов, хорошо согласованы между собой. Результаты расчета всеми тремя методами дают неплохие результаты: так, СКО составляет 2,8 для предлагаемого метода; 2,9 для метода Домальски и Хэринга; 5,6 для метода Чикоса. В методе Чикоса, как и для *n*-алканов, увеличение углеводородного скелета приводит к значительному отклонению расчетных величин от экспериментальных.

Для альдегидов литературные данные ограничены и несогласованы между собой. Соответственно, сделать вывод о точности результатов прогнозирования всеми методами не представляется возможным.

Сложные эфиры. Трудность расчета термодинамических функций сложных эфиров заключается в том, что в подобных соединениях существуют межмолекулярные взаимодействия. И если для эфиров монокарбоновых кислот энергия межмолекулярных взаимодействий практически не меняется в зависимости от структуры молекулы, то в случае ди- и три-эфиров изменение энергии значительно [7].

В работе [7] при прогнозировании энтальпии испарения сложных эфиров для учета межмолекулярных взаимодействий было предложено модифицировать методику расчета. Подобный подход был использован и для расчета изменения теплоемкости фазового перехода жидкость—пар. Для определения суммарного индекса $^{0-3}\chi$ использовали уравнение вида:

$$^{0-3}\chi = ^{0-3}\chi_f + \chi_{\text{MM}}, \quad (5)$$

$^{0-3}\chi_f$ — вклад от структуры молекулы, определяемый по индексам связности от нулевого до третьего порядка; χ_{MM} — вклад от межмолекулярных взаимодействий, определяемый по уравнению (6). Коэффициенты уравнения (6) получены обработкой имеющихся экспериментальных данных по теплоемкости жидкости для сложных эфиров.

$$\chi_{\text{MM}} = (-3,249 \cdot \text{Ln}(m \cdot ^{0-3}\chi_{\text{alk}}) + 14,806) \cdot (n - 1), \quad (6)$$

где *n* — число сложноэфирных групп в молекуле; *m* — число углеродных атомов в молекуле; $^{0-3}\chi_{\text{alk}}$ — суммарный индекс остатка в виде алкана в молекуле эфира, в случае эфиров многоатомных спиртов — это алкан, соответствующий кислоте (например, для диацетата этиленгликоля — это этан, для эфиров дикарбоновых кислот — это алкан, соответствующий спирту).

Анализ результатов расчета теплоемкости жидкости для сложных эфиров (см. табл. 2) показывает, что предлагаемый метод дает наименьшее отклонение от экспериментальных данных (СКО-5,0). Метод Домальски и Хэринга дает неудовлетворительные результаты: отклонение расчетных значений $C_{p, \text{liq}}^0(298,2)$ от литературных величин для сложных эфиров монокарбоновых кислот достигает 12 %; для сложных эфиров дикарбоновых кислот — 15 %; для трибутирата глицерина — 68 %. Значительные отклонения при расчете теплоемкости жидкости аддитивным методом Домальски и Хэринга подтверждают существование межмолекулярных взаимодействий между молекулами сложных эфиров.

Метод Чикоса дает удовлетворительные результаты расчета для монокарбоновых и дикарбоновых кислот, но так же как для *n*-алканов и кетонов увеличение углеводородного скелета в алкильной части сложного эфира приводит к снижению точности расчета. Значение теплоемкости

жидкости для трибутирата глицерина, полученное по методу Чикоса, значительно отклоняется от экспериментального.

Спирты. В спиртах, аналогично сложным эфирам, также имеются межмолекулярные взаимодействия (водородные связи) с энергией $18,7 \pm 1,1$ кДж/моль [8]. В предлагаемом методе в уравнении (5) вклад межмолекулярных взаимодействий $\chi_{\text{ММ}}$ был определен, исходя из энергии водородной связи, и составил 11,3.

Литературные данные по величинам $Cp_{\text{liq}}^0(298,2)$ представлены в основном для линейных спиртов. При сравнении результатов расчета (см. табл. 2) видно, что наименьшее отклонение от экспериментальных значений показывает предлагаемый метод (СКО 9,6) и метод Чикоса (СКО 10,0). Метод Домальски и Херинга дает систематически завышенное отклонение от экспериментальных величин (до 10 %).

ВЫВОД

Предложен топологический метод расчета изменения теплоемкости перехода жидкость—пар $\Delta_l^g Cp^0(298,2)$, основанный на модифицированных индексах Рандича. Данный метод позволяет рассчитать с удовлетворительной точностью изменение теплоемкости перехода жидкость—пар и теплоемкость в жидкой фазе $Cp_{\text{liq}}^0(298,2)$ для алканов и ациклических кислородсодержащих соединений (спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров) с привлечением данных по теплоемкостям в газовой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-08-00383 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids. – McGraw-Hill, 2001.
2. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1993. – **22**, N 4. – P. 805.
3. Chickos J.S., Acree W.E. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2003. – **23**, N 2. – P. 519.
4. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1026.
5. Красных Е.Л., Портнова С.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 381.
6. Красных Е.Л. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 746.
7. Красных Е.Л., Портнова С.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 3. – С. 454.
8. Красных Е.Л. // Тонкие химические технологии. – 2015. – **10**, № 1. – С. 13.
9. Scott D.W. Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Substance: Properties of the Alkane Hydrocarbons, C1 through C10, in the Ideal Gas State from 0 to 1500 K. – U.S., Bureau of Mines: Bulletin 666, 1974.
10. NIST Standard Reference Data. The National Institute of Standards and Technology (NIST), U.S.
11. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971.
12. Efimova A.A., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M., Dorofeeva O.V., Krasnyh E.L. // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – **54**. – P. 2457.
13. Druzhinina A.I., Dorofeeva O.V., Varushchenko R.M., Krasnykh E.L. // J. Chem. Thermodyn. – 2006. – **38**. – P. 10.
14. Agafonova L.E., Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Polyakova O.V. // J. Chem. Thermodyn. – 2012. – **47**. – P. 120.
15. Agafonova L.E., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M., Polyakova O.V. // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2010. – **65**, N 5. – P. 285.
16. Pauly J., Kouakou A.C., Habrioux M., Le Mapihan K. // Fuel. – 2014. – **137**. – P. 21.