

Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук,

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

А.В. ПРИСЯЖНЫЙ,

А.В. ШАПКА, докт. техн. наук, УкрГАЗД

П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук,

А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НДК

Проведено аналіз існуючих даних та методик визначення стандартних термодинамічних величин для органічних сполук. Запропоновано методику визначення теплоємності, ентропії та ентальпії для янтарної, глутарової та адипінової кислот, які знаходяться в рідкому та твердому стані. Розраховано похибку запропонованої методики на прикладі існуючих органічних сполук та зроблено висновок про можливість її використання для визначення стандартних термодинамічних величин нижчих дікарбонових кислот.

The analysis of existent data and techniques for determination of standard thermodynamic constants of organic compounds is carried out. The technique for determination of heat capacity, entropy and enthalpy for succinic, glutaric and adipic acids, which are in solid and liquid state, is proposed. The error of proposed technique is calculated on example of existent organic compounds and possibility of its using for determination of standard thermodynamic constants of dicarboxylic acids is concluded.

Постановка задачи.

Промышленное получение адипиновой кислоты является каталитическим процессом, в котором в качестве катализатора используют нитрат меди и метаванадат аммония. В ходе протекания химической реакции наряду с адипиновой кислотой образуются её гомологи, а именно глутаровая и янтарная кислоты. Одной из основных проблем данного производства является образование твердых отходов, содержащих смесь дикарбоновых кислот и примеси катализатора, вводимого в процесс производства.

Поскольку эти отходы являются токсичными из-за наличия в них тяжелых металлов, то решение вопроса об их утилизации позволит решить не только возникшую экологическую проблему, но и вернуть в производственный цикл важные химические элементы.

Для разработки технологии переработки отходов производства адипиновой кислоты необходимо было сначала провести химический анализ этих от-

ходов, определить в виде каких соединений присутствуют медь и ванадий, а также установить механизм их образования и провести термодинамический анализ возможных реакций с их участием.

Очень часто при проведении термодинамического анализа химических реакций возникают сложности в его осуществлении из-за отсутствия в литературе термодинамических характеристик соединений, принимающих участие в химическом взаимодействии.

Так, для расчета термодинамики реакций образования янтаратов, адипинатов и глутаратов меди из соответствующих низших дикарбоновых кислот (НДК) необходимо наличие значений изменения энтальпии ΔH_{298}^0 , стандартного значения энтропии S_{298}^0 и теплоемкости при постоянном давлении C_p^0 .

Для гомологического ряда дикарбоновых кислот в литературе известны термодинамические характеристики только для щавелевой кислоты, для остальных соединений такие данные отсутствуют, поэтому целью данной работы был расчет этих значений для янтарной, адипиновой и глутаровой кислот.

Предлагаемая методика определения.

Для расчета теплоемкости твердых органических соединений в литературе [1] предлагается следующее уравнение:

$$C_p^0 = \sum C_i \cdot n_i, \quad (1)$$

где n_i – число атомов в молекуле; C_i – атомная теплоемкость (табл. 1).

Таблица 1

Значение атомных теплоемкостей по элементам для твердых веществ

C_p^0	Элементы										
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	Остальные элементы
$\frac{\ddot{A} \ddot{e}}{\grave{\imath} \grave{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \grave{a} \grave{d} \grave{a} \grave{a}}$	7,53	9,62	11,3	11,72	15,9	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01	25,94 – 26,78
$\frac{\grave{e} \grave{a} \grave{e}}{\grave{\imath} \grave{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \grave{a} \grave{d} \grave{a} \grave{a}}$	1,80	2,30	2,70	2,80	3,80	4,00	4,80	5,00	5,40	5,50	6,20 – 6,40

Рассчитанное значение теплоемкости для щавелевой кислоты по этой методике составит:

$$C_p^0 = 2 \cdot \tilde{N} + 4 \cdot \hat{I} + 2 \cdot \acute{I} = 2 \cdot 7,53 + 4 \cdot 16,74 + 2 \cdot 9,62 = 101,26 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Сопоставив рассчитанное значение теплоемкости для щавелевой кислоты с табличными данными $C_p^0 = 109 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ [1, 2] определили, что точность такого расчета колеблется в пределах 7 %. Полученные значения теплоемкости занижаются, что, по всей видимости, связано с игнорированием видов связи в самом соединении.

Поэтому для повышения точности расчета наиболее целесообразно рассчитать атомную теплоемкость приходящую на связь $-\text{CH}_2-$, а затем, путем его суммирования с табличным значением теплоемкости для щавелевой кислоты, определить теплоемкости для остальных соединений находящихся в этом гомологическом ряду (табл. 2).

Таблица 2

Рассчитанные значения теплоемкости для ряда дикарбоновых кислот находящихся в твердом состоянии, Дж/(моль·град)

Кислота	Щавелевая	Малоновая	Янтарная	Глутаровая	Адипиновая
Табличные данные	109,00	-	-	-	-
рассчитанные по методике [1]	101,26	128,03	154,8	181,57	208,34
по предлагаемой методике	-	135,77	162,54	189,31	216,08

Для расчета энтропии твердых органических соединений в литературе [3] предлагается следующее уравнение:

$$S_{298}^0 = 1,1 \cdot \tilde{N}_D^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (2)$$

где $\tilde{N}_D^0$ – молярная теплоемкость твердого органического вещества, Дж/(моль·град).

Таким образом, рассчитанное значение стандартной энтропии для щавелевой кислоты составит:

$$S_{298}^0 = 1,1 \cdot 109 = 119,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Табличное значение для щавелевой кислоты равно 120,1 Дж/(моль·град), погрешность при этом составляет менее 0,2 %, что является приемлемым для термодинамических расчетов. Определение энтропии для остальных кислот осуществляем перемножением рассчитанных значений теплоемкостей на коэффициент 1,1 (табл. 3).

Таблица 3

Рассчитанные значения энтропии для ряда дикарбоновых кислот находящихся в твердом состоянии, Дж/(моль·град)

Кислота	Щавелевая	Малоновая	Янтарная	Глутаровая	Адипиновая
табличные данные	120,10	-	-	-	-
рассчитанные	119,90	149,35	178,79	208,24	237,69

В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо данные или методики по определению значений изменения энтальпии ΔH_{298}^0 для дикарбоновых кислот. Поэтому для определения энтальпии была предложена следующая методика.

Из литературы [4] известно, что энтальпия щавелевой и янтарной кислоты равна – 817380 и – 940350 Дж/моль, соответственно. В результате вычитания одного значения из другого находим долю энтальпии приходящуюся на связь $-\text{CH}_2-$:

$$\Delta H_{298}^0(-\text{CH}_2-) = \frac{C_p^0((\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2) - C_p^0((\text{COOH})_2)}{2} =$$

$$= \frac{-940350 - (-817380)}{2} = -61485 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Далее к уже известному из литературы значению энтальпии для щавелевой кислоты суммируется доля энтальпии приходящая на соответствующую связь и определяется значение энтальпий для всех остальных дикарбоновых кислот (табл. 4).

Для дикарбоновых кислот находящихся в жидком состоянии значение энтальпии определяется путем вычитания из энтальпии для твердого состояния, значения теплоты плавления соответствующих соединений:

$$\Delta H_{298}^0(\text{ж}) = \Delta H_{298}^0(\text{тв}) - H_{\text{пл}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \quad (3)$$

Таблица 4

Рассчитанные значения стандартных термодинамических показателей для твердых дикарбоновых кислот

№	Кислота	ΔH_{298}^0 (ТВ), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 (ТВ), $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\tilde{N}_D^0$ (ТВ), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1	Щавелевая	- 817380 [4]	120,1 [1]	109 [1]
2	Малоновая	- 878865	149,35	135,77
3	Янтарная	- 940350 [4]	178,79	162,54
4	Глутаровая	- 1001835	208,24	189,31
5	Адипиновая	- 1063320	237,69	216,08

В литературе теплота плавления известна только для адипиновой кислоты [4, 5]. Однако, существует методика [1], согласно которой теплота плавления органического вещества находится в некотором соотношении с его температурой плавления, причем для различных классов соединений это значение может существенно изменяться. Используя значение температуры и теплоты плавления для адипиновой кислоты, найдем это соотношение:

$$\frac{\dot{I}_{\text{пл}}}{\dot{O}_{\text{пл}}} = \frac{16700}{153} = 109,2.$$

где $\dot{O}_{\text{пл}} = |t_{\text{пл}} - 273|$; $t_{\text{пл}}$ - температура плавления, К.

Далее находим значения для остальных дикарбоновых кислот по формуле (табл. 5):

$$\dot{I}_{\text{пл}} = 109,2 \cdot \dot{O}_{\text{пл}}, \quad (4)$$

Таблица 5

Рассчитанные значения энтальпии для жидких дикарбоновых кислот

№	Кислота	ΔH_{298}^0 (ТВ), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{пл}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔH_{298}^0 (ж), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1	Щавелевая	- 817380 [4]	179,5	19601	- 797779
2	Малоновая	- 878865	135,6	14808	- 864057
3	Янтарная	- 940350 [4]	188,0	20530	- 919820
4	Глутаровая	- 1001835	97,5	10647	- 991188
5	Адипиновая	- 1063320	153,0	16700 [4]	- 1046620

Аналогично находим теплоемкость и энтропию при стандартных условиях для жидких дикарбоновых кислот, используя приведенные выше методики (табл. 6).

Таблица 6

Рассчитанные значения теплоемкости и энтропии для жидких дикарбоновых кислот

№	Кислота	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Кислота	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
1	Муравьиная	99 [1]	Щавелевая	162,02	226,83
2	Уксусная	123,4 [1]	Малоновая	189,05	207,96
3	Пропионовая	150,7	Янтарная	216,35	264,67
4	Масляная	178 [1]	Глутаровая	243,65	341,11
5	Валериановая	205,3	Адипиновая	270,95	379,33

Для этого сначала находим составляющую теплоемкости приходящую на карбоксильную группу, а потом на связь $-\text{CH}_2-$ для жидких органических веществ. В качестве исходных данных возьмем значения теплоемкости для карбоновых кислот находящихся в жидком состоянии, которые уже есть в литературе.

Для нахождения теплоемкости связи $-\text{CH}_2-$ используем уравнение:

$$C_p^0(-\text{CH}_2-) = C_p^0(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}) - C_p^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \\ = \frac{178 - 123,4}{2} = 27,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Для нахождения теплоемкости связи $-\text{COOH}$ вычитаем из теплоемкости для муравьиной кислоты атомную теплоемкость атома водорода (табл. 7):

$$C_p^0(-\text{C}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}) = C_p^0(\text{HCOOH}) - C_p^0(\text{H}); \\ C_p^0(-\text{C}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}) = 99 - 17,99 = 81,01; \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Таким образом, теплоемкость жидкой щавелевой кислоты будет равна:

$$C_p^0(\text{C}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}\hat{\text{C}}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}\text{COOH}) = 2 \cdot C_p^0(-\text{COOH}) = 2 \cdot 81,01 = 162,02 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Таблица 7

Значение атомных теплоемкостей по элементам для жидких веществ

Теплоемкость	Элементы										
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	остальные элементы
$\frac{\ddot{A}e}{\grave{\imath} \grave{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \grave{a} \grave{d} \grave{a} \grave{a}}$	11,72	17,99	-	19,66	-	25,10	24,27	29,29	30,96	29,29	33,47
$\frac{\hat{e} \grave{a} \grave{e}}{\grave{\imath} \grave{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \grave{a} \grave{d} \grave{a} \grave{a}}$	2,8	4,3	-	4,7	-	6,0	5,8	7,0	7,4	7,0	8,0

Далее аналогичным образом суммируя теплоемкость для жидкой щавелевой кислоты и составляющую теплоемкости для связи $-\text{CH}_2-$, находим значение теплоемкости для остальных дикарбоновых кислот. Энтропию определяем по уравнению [1]:

$$S_{298}^0 = 1,4 \cdot \tilde{N}_{\text{D}}^0 \cdot \frac{\ddot{A}e}{\grave{\imath} \grave{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \grave{a} \grave{d} \grave{a} \grave{a}}. \quad (6)$$

Выводы.

Таким образом, в ходе работы был проведен анализ существующих методик определения энтальпии, энтропии и теплоемкости для низших дикарбоновых кислот. Установлено отсутствие в литературе методик по определению стандартных термодинамических величин и, соответственно, значений самих этих величин для адипиновой, глутаровой и янтарной кислот. Предложена методика и определены термодинамические величины с достаточно высокой степенью точности.

Список литературы: 1. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин / К. Мищенко, А. Равдель. – Л.: Химия, 1974. – 232 с. 2. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / Карапетьянц М.Х. – М.: Химия, 1975. – 342 с. 3. Справочник химика / [ред. Никольский Б.П.]. – М.: Химия. Т. 1. – 1966. – 540 с. 4. Химическая энциклопедия. / [ред. Кнунянц И.Л.]. – М.: «Советская энциклопедия». Т. 1. – 1988. – 625 с. 5. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

Поступила в редколлегию 25.05.09.