

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-273-286>



УДК 544.31:[665.753.2+546.26]

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Энергоемкость углеводородов в жидком и твердом состояниях

Г.Я. Кабо, Л.А. Кабо, Л.С. Карпушенкова[@], А.В. Блохин

Белорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

[@]Автор для переписки, e-mail: karpushenkava@bsu.by

Аннотация

Цели. Расширение сфер использования беспилотных летательных аппаратов требует поиска реактивных топлив с высокой энергоемкостью и физической плотностью на основе углеводородных материалов. Цель работы заключалась в проведении анализа влияния различных факторов на массовую энергоемкость углеводородов, необходимого для обоснования алгоритма поиска энергоемких структур C_nH_m .

Методы. Энергия сгорания рассчитывались с использованием аддитивных процедур. Расчеты проводились в программе MS Excel.

Результаты. В ходе проведенного анализа массовой энергоемкости углеводородов C_nH_m было установлено, что решающим фактором для достижения высоких значений массовой энергоемкости углеводородов является отношение m/n . При переходе от алициклических углеводородов к циклическим энергоемкость снижается, и данное снижение не компенсируется возникающей энергией напряжения. Предложена аддитивная схема, позволяющая с достаточной точностью предсказать молярный объем углеводородов для расчета объемных энтальпий сгорания.

Заключение. Термодинамический анализ показал, что максимальной массовой энергоемкостью обладают *n*-алканы, технология извлечения которых из нефтяных фракций хорошо отработана, уменьшение же содержания водорода в топливе приводит к снижению массовой энергоемкости. Одновременное достижение максимальных значений массовых и объемных энергоемкостей углеводородов представляется маловероятным. Возможно, одновременно более высокой массовой и объемной энергоемкостью будут обладать углеводороды с высоким значением m/n , содержащие 2, 3, 4, 5, 6-ти членные циклы и фенильные фрагменты.

Ключевые слова: углеводородное топливо, энергоемкость, полициклические углеводороды, массовая энтальпия сгорания, объемная энтальпия сгорания, аддитивные расчеты

Для цитирования: Кабо Г.Я., Кабо Л.А., Карпушенкова Л.С., Блохин А.В. Энергоемкость углеводородов в жидком и твердом состояниях. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(4):273–286. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-273-286>

RESEARCH ARTICLE

Energy intensity of hydrocarbons in liquid and solid states

Gennady J. Kabo, Lubov A. Kabo, Larisa S. Karpushenkava[@], Andrey V. Blokhin

Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

[@]Corresponding author, e-mail: karpushenkava@bsu.by**Abstract**

Objectives. The increased use of unmanned aerial vehicles necessitates the search for jet fuels based on hydrocarbon materials with high energy intensity and physical density. The purpose of the work was to analyze the influence of various factors on the mass energy intensity of hydrocarbons. This analysis is required to substantiate the algorithm for locating energy-intensive C_nH_m structures.

Methods. Combustion energy was calculated using additive procedures. The calculations were performed using Microsoft Excel.

Results. During the analysis of the mass energy intensity of C_nH_m hydrocarbons, the m/n ratio was discovered to be the decisive factor for achieving high values of the mass energy intensity of hydrocarbons. The energy intensity decreases when moving from alicyclic to cyclic hydrocarbons, and this decrease is not compensated by the production of strain energy. An additive scheme that allows the molar volume of hydrocarbons to be predicted with sufficient accuracy is proposed for calculating the volumetric enthalpies of combustion.

Conclusions. According to the thermodynamic analysis, *n*-alkanes have the highest mass energy intensities. The technology for extracting *n*-alkanes from oil fractions is well developed, and a decrease in the hydrogen content in the fuel results in a decrease in the mass energy intensity. It appears improbable that the mass and volumetric energy intensities of hydrocarbons seem will reach their maximum values simultaneously. Hydrocarbons that have a high m/n value, 2, 3, 4, 5, 6-membered rings, and phenyl fragments may have relatively high mass and volumetric energy intensities at the same time.

Keywords: hydrocarbon fuel, energy intensity, polycyclic hydrocarbons, mass enthalpy of combustion, volumetric enthalpy of combustion, additive calculations

For citation: Kabo G.J., Kabo L.A., Karpushenkava L.S., Blokhin A.V. Energy intensity of hydrocarbons in liquid and solid states. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(4):273–286 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-273-286>

Углеводороды C_nH_m в конденсированных состояниях (жидкость, кристалл) являются эффективными горючими для реактивных двигателей благодаря высокой энергоемкости и комплексу других физико-технических характеристик [1]. Ключевые параметры при оценке перспектив использования углеводородов в качестве горючего для воздушно-реактивных двигателей (РД) – массовые и объемные энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ(C_nH_m)$, МДж·кг⁻¹, $\Delta_c H^\circ(C_nH_m)$, МДж·дм³, углеводородов. Технически реализованы ракетные двигатели с горючим на основе нефтяных фракций Т-1, Т-6 и синтетических

углеводородов, содержащих трех, четырехчленные циклы в структуре молекул [2, 3]. Считается [2], что энергия напряженных циклов C_3 , C_4 в молекулах углеводородов выделяется в виде дополнительной энергии при их сгорании.

Известны методы прогнозирования физико-химических свойств углеводородов, основанные на классической теории строения молекул [4, 5], но нет четко сформулированных правил или алгоритма для поиска энергоемких соединений. Поэтому поиск энергоемких веществ ведется интуитивно, и некоторые из производимых в промышленных масштабах

углеводородов – синтин (1-метил-1,2-дидециклопропилциклопропан), боктан (бициклобутан) [6] и тому подобные – не обладают максимальной энергоемкостью, хотя методики и технологии их синтеза сложны и стоимость их высока [3].

В этой работе представлен анализ влияния различных факторов на массовую энергоемкость углеводородов, необходимый для обоснования возможного алгоритма поиска энергоемких структур C_nH_m .

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА МАССОВУЮ ЭНЕРГОЕМКОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ C_nH_m

Априори можно предположить, что основными факторами, определяющими энергоемкость горючих, не в порядке их значимости будут:

1. Фазовое состояние углеводородов (кристалл (кр.), жидкость (ж.));
2. Элементный состав C_nH_m , то есть соотношение m/n , либо массовая доля водорода в углеводороде;
3. Структурные особенности молекул C_nH_m : наличие двойных связей, циклов различных размеров.

Для исследования влияния перечисленных факторов на массовую энергоемкость C_nH_m использованы значения $\Delta_c H^B$ (298.15 К, ж., кр.) высшей энтальпии сгорания 95 углеводородов C_6H_m – $C_{12}H_m$ различного состава и строения из базы данных National Institute of Standards and Technology (NIST, США)¹ и их энтальпий плавления из справочников [7, 8]. Низшие теплоты сгорания вычислены из соотношения (1):

$$\Delta_c H^H(298.15\text{ K}, C_nH_m, \text{ж.,кр.}) = \Delta_c H^B(298.15\text{ K}, C_nH_m, \text{ж.,кр.}) + \frac{m}{2} \Delta_{\text{vap}} H^\circ(298.15\text{ K}, H_2O), \quad (1)$$

где энтальпия испарения воды¹ $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(298.15\text{ K}, H_2O) = 44.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Проведен анализ разности энтальпий сгорания различных углеводородов в кристаллическом и жидком состояниях с целью установления доли энтальпии плавления в энтальпии сгорания. Энтальпии фазовых переходов плавления углеводородов существенно нерегулярны и даже для родственных соединений могут различаться в 2–5 раз. Это в значительной мере определяется существованием твердофазных переходов, в том числе и связанных с образованием пластических кристаллов, в которых снимаются запреты на переориентации молекул в узлах кристаллических решеток [9–11]. Для энтальпий плавления не существует простых корреляций со значениями температур плавления (T_{fus}) типа правила Трутона: $\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} \neq \text{const}$. Оценки

отношений $\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}})}{\Delta_c H^\circ(298.15\text{ K})}$ для C_nH_m позволяют утверждать, что в большинстве случаев эта величина лежит в пределах 0.1–0.5% и сопоставима с величинами возможных отклонений (C_nH_m) в измерениях для однотипных образцов различных авторов. Таким образом, можно считать, что массовая энергоемкость C_nH_m практически не зависит от того, в каком фазовом конденсированном состоянии находится углеводород: жидком либо твердом. Однако от фазового состояния веществ существенно зависит их плотность, объемная энергоемкость горючих и многие другие свойства, определяющие конструкции реактивных двигателей и их тактико-технические характеристики.

Изучение влияния состава углеводородов C_nH_m на массовую энергоемкость проводили в рамках классической теории строения молекул [4, 5]. Отметим, что величина стандартной энтальпии сгорания увеличивается с увеличением массовой доли водорода в молекулах (рис. 1). В соответствии с

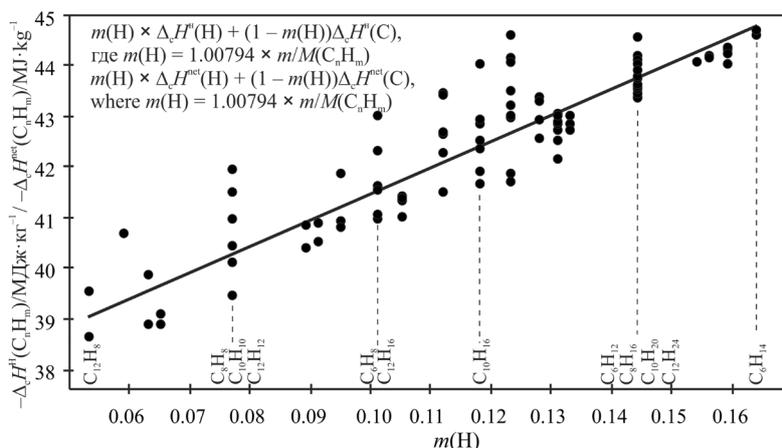


Рис. 1. Зависимость массовой энтальпии сгорания углеводородов $\Delta_c H^H(C_nH_m, 298.15\text{ K})$, $\text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ от массовой доли водорода $m(H)$ в веществе.

Fig. 1. Dependence of the mass enthalpy of combustion of hydrocarbons, $\Delta_c H^H(C_nH_m, 298.15\text{ K})$ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ on the mass fraction of hydrogen $m(H)$ in the compound.

¹ NIST Chemistry Webbook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата обращения: 20.05.2021 [Accessed May 20, 2021].

принципами классификации эффективных атомов по Татевскому [4, 5] род атомов определяется по химической индивидуальности – зарядом ядер. Поэтому в первом приближении высшие и низшие молярные энтальпии сгорания углеводородов могут быть представлены в виде (2):

$$\Delta_c H^{B,H}(C_n H_m, 298.15 \text{ K, кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = n\Delta_c H^{B,H}(C) + m\Delta_c H^{B,H}(H), \quad (2)$$

где n и m – числа атомов углерода и водорода в молекулах; $\Delta_c H^{B,H}(C)$ и $\Delta_c H^{B,H}(H)$ – доли энтальпий сгорания, приходящиеся на соответственные эффективные атомы. Численные значения аддитивных вкладов $\Delta_c H^{B,H}(C)$ и $\Delta_c H^{B,H}(H)$ (кДж·моль⁻¹) вычислены методом наименьших квадратов из системы 95 уравнений для $(C_n H_m, 298.15 \text{ K})$, заимствованных из базы данных NIST углеводородов $C_n H_m$ с $n = 6, 8, 10, 12$ и различными отношениями m/n , что предполагает разнообразие структурных особенностей углеводородов различных классов: алканов, алкенов, циклоалканов, полициклоалканов и ароматических соединений. Хотя выбор веществ был достаточно произвольным, предпочтения отдавались веществам, для которых декларируемая экспериментальная погрешность $\Delta_c H^\circ(C_n H_m, 298.15 \text{ K})$ была наименьшей.

Для массовых энтальпий сгорания справедливо соотношение (3):

$$\Delta_c H^{B,H}(C_n H_m, 298.15 \text{ K}) = m_C \Delta_c H^{B,H}(C) \frac{\text{МДж}}{\text{кг}} + m_H \Delta_c H^{B,H}(H) \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}, \quad (3)$$

где m_C и m_H – массы соответствующих атомов в 1 кг (г) углеводорода $C_n H_m$, то есть $m_C + m_H = 1 \text{ кг (1 г)}$.

Значения аддитивных вкладов для молярных и массовых энтальпий сгорания приведены в табл. 1.

Отклонения расчетных $\Delta_c H^{B,H}(C_n H_m)$ от экспериментальных величин в среднем составляет $|\delta|_{cp.} \approx 1.1\%$. Для 6 из 95 углеводородов эта разница превышает $3 \times |\delta|_{cp.}$

Это свидетельствует об удовлетворительной возможности прогнозирования $\Delta_c H^{B,H}(C_n H_m)$ на основе простейшей квалификации по роду эффективных атомов. Дополнительным подтверждением эффективности прогнозирования $\Delta_c H^{B,H}(C_n H_m)$ на основе соотношений (1) и (2) может служить сопоставление низших массовых энтальпий сгорания хорошо охарактеризованных углеводородных горючих (табл. 2).

Поскольку отношение вкладов атомов в низшую массовую энтальпию сгорания $\Delta_c H^H(C_n H_m, \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1})$ составляет $\Delta_c H^H(H) : \Delta_c H^H(C) = 87.977 : 36.275$, то наибольшую энергоемкость должны иметь углеводороды с наибольшими значениями $\frac{m_H}{m_C}$ (с большей массовой долей водорода) (рис. 1). Этот параметр изменяется от 0.335 для метана и до $2.77 \cdot 10^{-3}$ для гидрида фуллерена $C_{60}H_2$.

Все отмеченные закономерности практически не зависят от фазового состояния (жидкость, кристалл) углеводородов и в расчетах не наблюдалось заметных систематических отклонений для $C_n H_m$ в твердом состоянии.

Влияние строения молекул на массовую энергоемкость веществ определялось в соответствии с классической теорией строения молекул [4, 5]. В соответствии с принципами Татевского [4, 5] эффективные атомы в молекулах классифицируются на виды по валентному состоянию и ближайшему окружению.

В алканах с учетом первого окружения существует 4 вида эффективных атомов углерода:

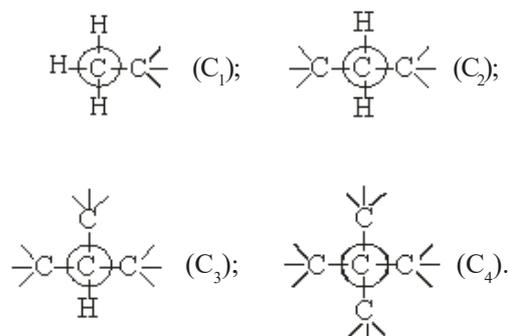


Таблица 1. Инкременты энтальпий сгорания атомов C и H для углеводородов $C_n H_m$
Table 1. Increments of the enthalpies of combustion of C and H atoms in $C_n H_m$ hydrocarbons

| $-\Delta_c H^B(C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}}(C), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^B(H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}}(H), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^H(C), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}}(C), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^H(H), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}}(H), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 435.687 | 110.675 | 435.687 | 88.675 |
| $-\Delta_c H^B(C), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}}(C), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^B(H), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{gross}}(H), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^H(C), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}}(C), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^H(H), \text{МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ $-\Delta_c H^{\text{net}}(H), \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| 36.275 | 109.83 | 36.275 | 87.977 |

Таблица 2. Низшие массовые энтальпии сгорания некоторых углеводородных горючих
Table 2. The net mass enthalpies of combustion of some hydrocarbon fuels

| № | Горючее C_nH_m Combustible C_nH_m | $M, \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ $M, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\frac{m_H}{m_C}$ | $-\Delta_c H^H, \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}, \text{эксп.}$ | $-\Delta_c H^H, \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}, \text{расчет.}$ |
|---|--|---|-------------------|--|---|
| | | | $\frac{m_H}{m_C}$ | $-\Delta_c H^{\text{net}}, \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}, \text{exp.}$ | $-\Delta_c H^{\text{net}}, \text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}, \text{calc.}$ |
| 1 | T-6 $C_{13.51}H_{25.34}$ | 187.5057 | 0.136 | 43.15 ¹ | 43.30 |
| | T-6 $C_{13.51}H_{25.34}$ | | 0.864 | | |
| 2 | ди- α -Метилстирол $C_{18}H_{20}$ | 236.3514 | 0.0853 | 40.2 ¹ | 40.7 |
| | α -Methylstyrene dimer $C_{18}H_{20}$ | | 0.9147 | | |
| 3 | Антрацен $C_{14}H_{10}$ | 178.2292 | 0.0566 | 39.9 ¹ | 39.2 |
| | Anthracene $C_{14}H_{10}$ | | 0.9434 | | |
| 4 | Толуол C_7H_8 | 92.1354 | 0.0875 | 40.96 ¹ | 40.8 |
| | Toluene C_7H_8 | | 0.9125 | | |

¹ NIST Chemistry Webbook (см. стр. 275).

Яровой [5] вычислил численные значения вкладов $\Delta\Delta_c H^B(C_i)$ 4 видов эффективных атомов C_i ($i = 1-4$) для расчетов высших энтальпий сгорания алканов (табл. 3). В табл. 3 приведены также значения аналогичных аддитивных инкрементов $\Delta\Delta_c H^{B*}(C_i)$, рассчитанные на основании результатов данной работы как суммы (4):

$$-\Delta\Delta_c H^{B*}(C_i) = \Delta_c H^B(C) + (4-i)\Delta_c H^B(H), \quad (4)$$

где i – вид эффективного атома ($i = 1-4$); $\Delta_c H^B(C)$ – инкремент энтальпии сгорания атома С (табл. 1); $\Delta_c H^B(H)$ – инкремент энтальпии сгорания атома Н (табл. 1).

Результаты расчетов $\Delta\Delta_c H^{B*}(C_i)$ по уравнению (4) удовлетворительно согласуются с соответствующими величинами Ярового [5] (табл. 3).

Это косвенным образом свидетельствует о том, что разница в энтальпиях сгорания изомеров алканов должна быть небольшой. Действительно, максимальные значения отношений энтальпии изомеризации к энтальпии сгорания в конденса-

рованных состояниях составляют для изомеров гексана 0.43%, гептана 0.38%, октана 0.29% [12]. При этом максимальной энтальпией сгорания практически всегда характеризуются n -алканы. Исключения могут существовать для сильно разветвленных углеводородов с дополнительными стерическими эффектами. Например, по данным NIST, $\Delta_c H^B(n-C_{14}H_{30}) = -9399.83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а $\Delta_c H^B(2,2,3,3,5,5,6\text{-гептаметилгептана}) = -9413.60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($\Delta\Delta_c H^B(C_{14}H_{30}) \approx 0.15\%$).

Таким образом, следует признать, что изомерия алканов и алкильных групп мало влияет на массовую энергоёмкость углеводородов.

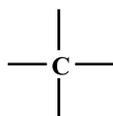
На величину энтальпии сгорания углеводородов также оказывают влияние валентные состояния и «цикличность» эффективных С-атомов. Нами было показано [9, 13, 14], что универсальность аддитивных расчетов физико-химических свойств достигается введением параметра «цикличность» эффективного атома, который определяется размером и способом соединения циклов. При этом число типов эффективных атомов углерода возрастает до 6:

Таблица 3. Вклады эффективных атомов $\Delta\Delta_c H^B(C_i)$ и $\Delta\Delta_c H^{B*}(C_i)$ в энтальпии сгорания алканов

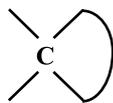
Table 3. Contributions of $\Delta\Delta_c H^{\text{gross}}(C_i)$ and $\Delta\Delta_c H^{\text{gross}*}(C_i)$ of the effective atoms to the enthalpy of combustion of alkanes

| № | Атом Atom | $-\Delta\Delta_c H^B(C_i), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [5] | $-\Delta\Delta_c H^{B*}(C_i), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \text{эта работа}$ | $ \delta _{\text{cp}}, \%$ |
|---|--------------|--|---|------------------------------|
| | | $-\Delta\Delta_c H^{\text{gross}}(C_i), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5] | $-\Delta\Delta_c H^{\text{gross}*}(C_i), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{this work}$ | $ \delta _{\text{mean}}, \%$ |
| 1 | C_1 | 770.45 | 767.71 | 0.36 |
| 2 | C_2 | 645.98 | 657.04 | 0.31 |
| 3 | C_3 | 535.51 | 546.36 | 1.27 |
| 4 | C_4 | 421.32 | 435.69 | 3.4 |

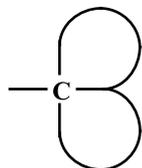
C – ациклические



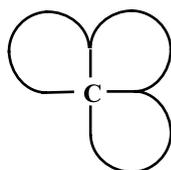
C^{C^I} – моноциклические



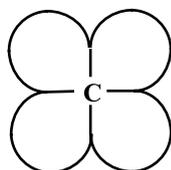
$C^{C^I, C^{II}}$ – бициклические



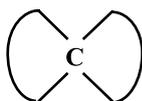
$C^{C^I, C^{II}, C^{III}}$ – трициклические



$C^{C^I, C^{II}, C^{III}, C^{IV}}$ – тетрациклические



$C^{S-C^I, C^{II}}$ – спироциклические



Двойные связи условно следует считать двучленными циклами. Естественно, при такой классификации эффективных атомов существенно возрастает количество необходимых аддитивных констант. Упростить возможность прогнозирования энтальпии сгорания ($C_n H_m$, 298 К) можно, используя обобщенные параметры энергии напряжения циклов, которые определяются для моноциклических соединений как

$$E_i = \Delta_c H^B(C_n H_m)_{\text{эксперимент}} - \Delta_c H^B(C_n H_m)_{\text{расчет}} \quad (5)$$

В этом соотношении $\Delta_c H^B(C_n H_m)_{\text{расчет}}$ рассчитывается по соответствующим вкладам для ненапряженных соединений в состоянии идеального газа по Бенсону [15] или по Татевскому, Яровому [4, 5]. Энергии напряжения циклических углеводородов детально исследованы Козиной и соавторами [16] и Колесовым [17]. В [16] справедливо отмечена условность величины E_i , а в [17] показано, что E_i мало зависят от числа алкильных заместителей в циклических соединениях. Численные значения E_i в циклических соединениях в состоянии идеальных газов приведены в табл. 4.

Соотношения, аналогичные (5) были использованы нами для расчета условных энергии напряжения E_i^* для моноциклических углеводородов в жидком состоянии

$$E_i^* (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \Delta_c H^B(C_n H_m)_{\text{ж., эксперимент}} - \Delta_c H^B(C_n H_m)_{\text{ж., расчет}} \quad (6)$$

Расчетное значение энтальпии сгорания жидких углеводородов определялось по выражению (7) с использованием данных табл. 1, с учетом того, что инкременты для жидкого и кристаллического состояния мы считаем практически неразличимыми по величине:

$$\Delta_c H^B(C_n H_m, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})_{\text{ж., расчет}} = n \Delta_c H^B(C)_{\text{ж.}} + m \Delta_c H^B(H)_{\text{ж.}} \quad (7)$$

Результаты расчетов E_i^* , а также изменение энергии напряжения цикла при переходе от жидкого к газообразному состоянию $\Delta_r E_i$, приведены в табл. 4.

Эффективные энергии напряжения циклов жидких углеводородов меньше соответствующих величин для соединений в состоянии идеального газа на 35–45 кДж·моль⁻¹. Пяти- и шестичленные соединения даже стабильнее их ациклических аналогов. Отмеченные эффекты энергетической стабилизации циклических соединений в жидком состоянии вероятнее всего связаны с процессами, ведущими к увеличению плотности жидкостей благодаря уменьшению собственного объема молекул и увеличению межмолекулярного взаимодействия.

При образовании каждого нового цикла или двойной связи соединение теряет два атома водорода, что приводит к уменьшению молярной энергоемкости на $2 \times (-110.675)$ кДж·моль⁻¹ (табл. 1) и не компенсируется энергией напряжения циклов даже для наиболее напряженных циклопропановых углеводородов (табл. 4).

Энергия напряжения циклов для полициклических (E_i^{**} , табл. 5) соединений может существенно отличаться от таковой для моноциклических (E_i^* , табл. 4).

Для полициклических соединений $C_n H_m$ число циклов

$$n_{i, \text{цикл.}} = \frac{2n + 2 - m}{2}, \quad (8)$$

а молярная высшая теплота сгорания может быть рассчитана как:

$$\Delta_c H^B(C_n H_m) = n \Delta_c H^B(C) + m \Delta_c H^B(H) + \sum_{i=2}^6 n_{i, \text{цикл.}} \times E_i^{**}, \quad (9)$$

где E_i^{**} – эффективная энергия напряжения для циклов $i = 2, 4, 5, 6$ в жидком состоянии. Аналогично рассчитывается низшая теплота сгорания.

Таблица 4. Энергии напряжения E_i и эффективные (условные) энергии напряжения E_i^* циклических углеводородов [13, 16]
 Table 4. E_i strain energies and E_i^* effective (conventional) strain energies of cyclic hydrocarbons [13, 16]

| № | Тип цикла Cycle type | E_p ид. газ, кДж·моль ⁻¹ E_p id. gas, kJ·mol ⁻¹ | E_i^* , жидкость, кДж·моль ⁻¹ E_i^* , liquid, kJ·mol ⁻¹ | $\Delta_r^* E_i$, кДж·моль ⁻¹ $\Delta_{\text{gas}}^{\text{liq}} E_i$, kJ·mol ⁻¹ |
|---|---|--|--|--|
| 1 |  | -93.5 | -47.9 | 45.6 |
| 2 |  | -115.5 | -80.1 | 35.4 |
| 3 |  | -111.3 | -67.5 | 43.8 |
| 4 |  | -25.1 | 9.3 | 34.4 |
| 5 |  | -0.8 | 34.3 | 35.1 |

Таблица 5. Инкременты для расчета $\Delta_c H^{\text{B,H}}$ (298.15 К)
 Table 5. Increments for $\Delta_c H^{\text{gross,net}}$ (298.15 К) values calculation

| $\Delta_c H^{\text{B,H}}$ (298.15 К) $\Delta_c H^{\text{gross,net}}$ (298.15 К) | кДж·моль ⁻¹ kJ·mol ⁻¹ | | МДж·кг ⁻¹ MJ·kg ⁻¹ | |
|--|--|---------------|---|---------------|
| | высшие gross | низшие net | высшие gross | низшие net |
| $\Delta_c H(\text{C})$ | 432.57 | 432.57 | 36.87 | 36.87 |
| $\Delta_c H(\text{H})$ | 111.69 | 89.69 | 106.16 | 84.33 |
| E_2^{**} | -50.67 | -50.67 | -1.81 | -1.81 |
| E_3^{**} | -79.87 | -79.87 | -1.90 | -1.90 |
| E_4^{**} | -76.87 | -76.87 | -1.37 | -1.37 |
| E_5^{**} | 1.63 | 1.63 | 0.023 | 0.023 |
| E_6^{**} | 31.50 | 31.50 | 0.374 | 0.374 |
| $E_{\text{бенз.}}^{**} / E_{\text{benz.}}^{**}$ | 35.37 | 35.37 | 0.453 | 0.453 |

На основе соотношения (9) методом наименьших квадратов вычислены новые значения аддитивных постоянных $\Delta_c H^{\text{B,H}}$ (С) и $\Delta_c H^{\text{B,H}}$ (Н), E_i^{**} (табл. 5), которые позволили снизить погрешность расчетов в среднем до $|\delta|_{\text{ср.}} = 0.4\%$ для всех 95 соединений рабочей базы данных.

При расчете аддитивных констант E_i^{**} , МДж·кг⁻¹ (кДж·г⁻¹) было принято, что

$$E_i^{**} (\text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}) = \frac{E_i^{**} (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})}{M(\text{CH}_2) \times i}, \quad (10)$$

а для бензольного (фенильного) цикла

$$E_{\text{бенз.}}^{**} (\text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}) = \frac{E_{\text{бенз.}}^{**} (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})}{M(\text{C}_6\text{H}_6)}. \quad (11)$$

Эффективность соотношения (9) иллюстрируется расчетом энергоемкости 11 веществ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (табл. 6). Расчетные значения энтальпий сгорания получены с использованием данных табл. 5. Средняя погрешность расчетов составила 0.34%, что следует считать хорошим результатом для простой аддитивной процедуры.

Это же соотношение (9) можно использовать для расчета $\Delta_c H^{\text{B}}(\text{C}_n\text{H}_m)$ клеточных углеводородов со структурой выпуклых многогранников с подсчетом числа циклов-граней по формуле Эйлера:

$$n_{\text{цикл.}} = n_{ij} - n + 2, \quad (12)$$

где n_{ij} – число связей С–С (ребер), n – число атомов (вершин), $n_{\text{цикл.}}$ – число циклов (граней).

Таблица 6. Экспериментальные и расчетные значения высшей энтальпии сгорания ($-\Delta_c H^B$) углеводородов $C_{10}H_{16}$
 Table 6. Experimental and calculated values of the gross enthalpy of combustion ($-\Delta_c H^B$) of $C_{10}H_{16}$ hydrocarbons

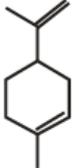
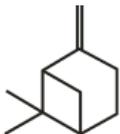
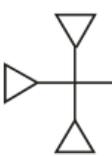
| № | Соединение Compounds |  | $-\Delta_c H^B$, эксп. ¹ $-\Delta_c H^B$, exp. ¹ | Расчет Calculations | | $-\Delta_c \Delta_{\text{эксп.}}^{\text{теор.}} H^B$ $-\Delta_c \Delta_{\text{эксп.}}^{\text{calc.}} H^B$ | |
|---|--|---|---|--|------------------------------------|--|----------------|
| | | | | Формула Equation | $-\Delta_c H^B$ $-\Delta_c H^B$ | | |
| 1 | <i>trans</i> -1-Метил-1,2-дидихлопропил-циклопропан (синтин), ж. <i>trans</i> -1-Methyl-1,2 dicyclopropyl-cyclopropane (syntin), liq. |  | 6353.7 [18] | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + 3E_3^{**}$ | 6352.4 | 1.4 kJ·mol ⁻¹ | 0.02 δ , % |
| 2 | Адамантан, кр. Adamantane, cr. |  | 6033.1 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + 3E_6^{**}$ | 6018.2 | 14.9 | 0.25 |
| 3 | Лимонен, ж. Limonene, liq. |  | 6128.3 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + 2E_2^{**} + E_6^{**}$ | 6182.6 | -54.3 | 0.89 |
| 4 | α -Пинен, ж. α -Pinene, liq. |  | 6205.0 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + E_2^{**} + E_4^{**} + E_6^{**}$ | 6208.8 | -3.8 | 0.06 |
| 5 | β -Пинен, ж. β -Pinene, liq. |  | 6214.1 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + E_2^{**} + E_4^{**} + E_6^{**}$ | 6208.8 | 5.3 | 0.09 |
| 6 | Каμφен, кр. Camphene, cr. |  | 6146 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + E_2^{**} + 2E_5^{**}$ | 6160.2 | -14.2 | 0.23 |

Таблица 6. Окончание
Table 6. Continued

| № | Соединение Compounds | $-\Delta_c H^B$, эксп. ¹ $-\Delta_c H^{gross}$, эхр. ¹ | Расчет Calculations | | $-\Delta_c \Delta_{эсп.} H^B$ $-\Delta_c \Delta_{эхр.} H^{gross}$ | $ \delta $, % | |
|----|---|---|------------------------|---|--|----------------|------|
| | | | Формула Equation | $-\Delta_c H^B$ $-\Delta_c H^{gross}$ | | | |
| 7 | 3-Карен, кр. 3-Carene, cr. |  | 6192.2 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + E_2 + E_3^{**} + E_6^{**}$ | 6211.8 | -19.6 | 0.32 |
| 8 | Трициклен, кр. Tricyclene, cr. |  | 6146.7 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + E_3^{**} + 2E_5^{**}$ | 6189.4 | -42.7 | 0.69 |
| 9 | Пергидротрихинален, кр. Perhydrotrichinacene, cr. |  | 6062.8 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + 3E_5^{**}$ | 6107.9 | -45.1 | 0.74 |
| 10 | Трициклопропилметан ж. Tricyclopropylmethane, liq. |  | 6380.8 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + 3E_5^{**}$ | 6352.4 | 28.5 | 0.45 |
| 11 | 4,7-Метано-1H-инден октагидро-, кр. 4,7-Methano-1H-indene, octahydro-, cr. |  | 6109 | $10\Delta_c H^B(C) + 16\Delta_c H^B(H) + 3E_5^{**}$ | 6107.9 | 1.1 | 0.02 |
| | | | | | | | 0.34 |

 $|\delta|_{ср.}$
 $|\delta|_{mean}$ ¹ NIST Chemistry Webbook (см. стр. 275).

Например:

1. Кубан C_8H_8 представляет собой совокупность ($n_{цикл.} = 12 - 8 + 2 = 6$) шести четырехчленных циклов. Тогда

$$\Delta_c H^B(C_8H_8, кр.) = 8 \Delta_c H^B(C) + 8 \Delta_c H^B(H) + 6 E_4^{**} = -4815.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (13)$$

что на 17.97 кДж·моль⁻¹ (~0.4 %) меньше экспериментальной величины (NIST) для кристалла.

2. Структура фуллерена C_{60} состоит из 12 пятичленных и 20 бензольных циклов (см. ниже). Тогда

$$\Delta_c H^B(C_{60}, кр.) = 60 \Delta_c H^B(C) + 12 E_5^{**} + 20 E_{бенз.}^{**} = -25277 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (14)$$

что от экспериментальной величины энтальпии сгорания для фуллерита C_{60} $\Delta_c H^B(C_{60}, кр.) = -25956 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [19] отличается примерно на 2.8%. Естественно, клеточное напряжение должно быть индивидуальной характеристикой углеводородов – тетраэдрана, призманов, икосаэдрана и тому подобных [20], но, вероятно, клеточное напряжение не будет превышать ~1% от величины $\Delta_c H^B(C_n H_m, \text{конд.}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Особую группу углеводородов представляют производные бензола. В жидком бензоле вследствие эффектов сопряжения повышается энергетическая стабильность. Это сопровождается уменьшением геометрических размеров молекулы и повышением плотности жидкости. Так, плотность *n*-гексана равна 0.655 г·см⁻³, циклогексана – 0.7785 г·см⁻³, бензола – 0.8790 г·см⁻³ [7]. Среднее значение энергии стабилизации фенильного фрагмента, по нашей оценке, $E_{бенз.}^{**} = 35.37 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Тогда окончательная формула для расчетов массовой (молярной) энтальпии сгорания

$$\Delta_c H^B(C_n H_m) = n \Delta_c H^B(C) + m \Delta_c H^B(H) + \sum n_{i,цикл.} E_i^{**} + n_{бенз.} E_{бенз.}^{**}, \quad (15)$$

где $n_{бенз.}$ – число бензольных циклов в молекуле $C_n H_m$.

ОБЪЕМНАЯ ЭНЕРГОЕМКОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ $C_n H_m$ $\Delta_c H(C_n H_m) \text{ МДж} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ (кДж} \cdot \text{см}^{-3})$

Объемная энергоемкость углеводородов также является важнейшей характеристикой реактивных горючих. Для ее прогнозирования могут быть использованы различные теоретически обоснованные процедуры вычисления плотностей или молекулярных объемов веществ в конденсированных фазах [5, 21–24]. Для реализации основной задачи этой

работы вероятнее всего целесообразно применение упрощенных аддитивных процедур, аналогичных использованным ранее для расчетов массовых энергоемкостей. Физически оправданным представляется положение об аддитивности молекулярных объемов углеводородов, которое приближенно можно представить в виде (16):

$$V_m(C_n H_m) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = n V_m(C) + m V_m(H) + \sum n_{i,цикл.} V_i + n_{бенз.} V_{бенз.}, \quad (16)$$

где $V_m(C)$ и $V_m(H)$ – молярные объемы атомов С и Н углеводородов, а V_i – параметры, учитывающие влияние циклов (двойных связей) в молекулах на $V_m(C_n H_m)$.

Тогда объемную энергоемкость углеводородов можно вычислить как (17):

$$\frac{\Delta_c H^{B,H}(C_n H_m) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{V_m(C_n H_m) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}} = \Delta_c H^{B,H}(C_n H_m) \text{ кДж} \cdot \text{см}^{-3}, \quad (17)$$

или (18)

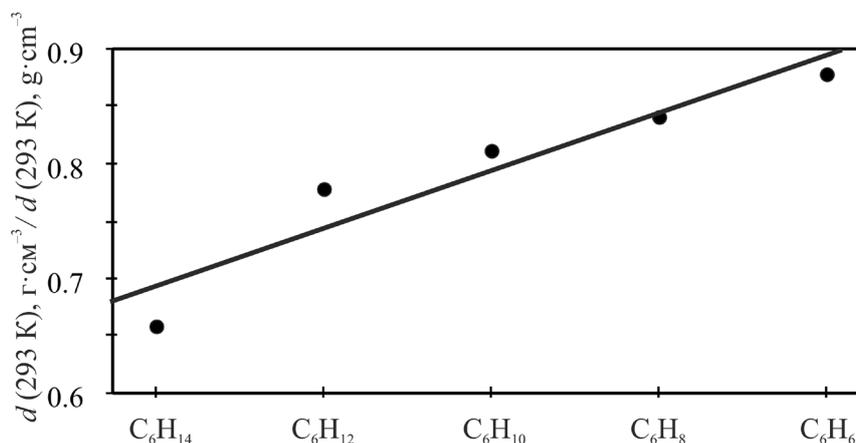
$$\frac{n \Delta_c H(C) + m \Delta_c H(H) + \sum n_{i,цикл.} E_i^{**} + n_{бенз.} E_{бенз.}^{**}}{n V_m(C) + m V_m(H) + \sum n_{i,цикл.} V_i + n_{бенз.} V_{бенз.}} = \Delta_c H(C_n H_m) \text{ кДж} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (18)$$

Вычисление аддитивных постоянных молекулярных объемов выполнено на основании значений $d^{20} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ по данным [7] для 75 жидких углеводородов $C_n H_m$ с $n = 6-16$ и различными структурами молекул. В первом варианте вычислений методом наименьших квадратов получены величины $V_m(C)$, $V_m(H)$ и V_i (табл. 7), воспроизводящие экспериментальные величины со средней абсолютной погрешностью $|\delta|_{cp.} = 0.89\%$, но при этом физический смысл полученных констант, особенно $V_m(C) = -16.618 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ трудно объяснить.

Во втором варианте расчета было использовано значение объема атома водорода $V(H) = (2.0 \times 10^{-8})^3 \text{ см}^3$, полученное Аскадским и Матвеевым [21]. Этой величине соответствует $V'_m(H) = 1.205 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Если принять, что для молекулярных жидкостей плотность упаковки $K \approx 0.6$, то $V_m(H) \approx 2.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Другие значения $V_m(C)$ и V_i приведены в табл. 7 и воспроизводят значения со средним относительным отклонением $|\delta|_{cp.} = 3.79\%$. Образование цикла за счет потери двух атомов Н сопровождается уменьшением молярного объема примерно на $-2V'_m(H) = 4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ на каждый цикл.

Таблица 7. Аддитивные константы для вычисления молекулярных объемов $V_m(C_nH_m)$ Table 7. Additive constants for calculating molecular volumes $V_m(C_nH_m)$

| $V_m, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ $V_m, \text{см}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $V_m(\text{C})$ $V_m(\text{C})$ | $V_m(\text{H})$ $V_m(\text{H})$ | V_2 V_2 | V_3 V_3 | V_4 V_4 | V_5 V_5 | V_6 V_6 | $V_{\text{бенз.}}$ $V_{\text{benz.}}$ | $ \delta _{\text{ср.}}$ $ \delta _{\text{mean}}$ |
|---|------------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|---|
| I | -16.62 | 16.41 | 24.74 | 22.89 | 20.00 | 15.17 | 12.08 | 91.90 | 0.89 |
| II | 15.34 | 2.0 | 1.7 | -0.13 | -1.65 | -11.42 | -26.06 | -26.57 | 3.79 |

Рис. 2. Зависимость плотности углеводородов от состава при $n = 6$ по данным [7] (гексан, циклогексан, циклогексен, 1,3-циклогексадиен, бензол).Fig. 2. Dependence of the density of hydrocarbons (hexane, cyclohexane, cyclohexene, 1,3-cyclohexadiene, and benzene) on the composition at $n = 6$ according to [7].

Для моноциклических углеводородов C_nH_{2n} уменьшение молекулярного объема, и соответственно, увеличение плотности тем больше, чем больше размеры цикла при $i = 2-6$, так как $V_2 > V_3 > V_4 > V_5 > V_6$.

На рис. 2 сопоставлены плотности (d , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$) углеводородов C_nH_m при $n = 6$. Из данных рисунка следует, что для углеводородов потеря каждой пары атомов водорода приводит к увеличению плотности.

Таким образом, одновременное достижение максимальных значений массовых и объемных энергоемкостей углеводородов представляется маловероятным, а процедура оптимизации затруднительна. Возможно, одновременно более высокой массовой и объемной энергоемкостью будут обладать углеводороды с высоким значением m/n и содержащие 4, 5, 6-тичленные циклы в структуре молекул C_nH_m .

Объемную энергоемкость горючего с высокой массовой энергоемкостью можно повысить при добавлении в него высокоплотных углеродных веществ. Нами было показано [25], что использование нанотрубок может существенно увеличить объемную энергоемкость углеводородных горючих.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ молярной и массовой энтальпий сгорания (энергоемкости) углеводородов C_nH_m позволяет считать справедливыми следующие утверждения:

1. Решающим фактором для достижения высоких значений молярной и массовой энергоемкости углеводородов C_nH_m ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$) имеет отношение m/n , а не наличие в молекулах большого количества малых углеродных циклов.

2. Образование циклов в молекулах C_nH_m сопровождается уменьшением числа атомов водорода на 2 на каждый цикл, что приводит к снижению энергоемкости в среднем на $2 \Delta_c H^{\text{B}}(\text{H}) = -223.38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и не компенсируется в конденсированных углеводородах возникающей энергией напряжения.

3. Максимальной массовой энергоемкостью обладают n -алканы, технология извлечения которых из нефтяных фракций хорошо отработана.

4. Для быстрых оценок значений молярной и массовой энергоемкости углеводородов при 298.15 К с погрешностью около 1% логично использовать простые соотношения

$$\Delta_c H^{\text{H,B}}(C_nH_m)_{\text{ж.кр.}} = [n \Delta_c H^{\text{H,B}}(\text{C}) + m \Delta_c H^{\text{H,B}}(\text{H})], \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_c H^{\text{H,B}}(C_nH_m)_{\text{ж.кр.}} = [m_C \Delta_c H^{\text{H,B}}(\text{C}) + m_H \Delta_c H^{\text{H,B}}(\text{H})], \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}$$

5. Обоснование методики прогнозирования молярных объемов V_m ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) и плотностей d ($\text{кг} \cdot \text{дм}^{-3}$) и, следовательно, объемных энергий сгорания $\Delta_c H^{\text{B,H}}(C_nH_m, 298.15 \text{ K})$ ($\text{МДж} \cdot \text{дм}^{-3}$) требуют отдельного анализа вследствие особой природы этих свойств.

Благодарности

Работа выполнялась в рамках задания 2.1.1 Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», 2021–2025 гг.

Acknowledgments

The study was supported by the State Research Program, task 2.1.1 “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry,” 2021–2025.

Вклад авторов

Г.Я. Кабо – разработка концепции научной работы, написание текста статьи;

Л.А. Кабо – сбор и обработка материала, проведение расчетов;

Л.С. Карпушенкова – проведение расчетов, написание текста статьи;

А.В. Блохин – написание текста статьи, консультация по вопросам методологии и проведения исследования.

Authors' contribution

G.J. Kabo – developing the scientific work concept, writing the text of the article;

L.A. Kabo – collecting and processing the material, making calculations;

L.S. Karpushenkava – making calculations, writing the text of the article;

A.V. Blokhin – writing the text of the article, offering consultations on methodology and research.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакулин В.Н., Дубовкин Н.Ф., Котова В.Н., Сорokin В.А., Францкевич В.П., Яновский Л.С. *Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей*. М.: Физматлит; 2009. 400 с. ISBN 978-5-9221-1091-4
2. Азов В., Воронцов Д. Последний бой углеводородов? *Новости космонавтики*. 2008;18(2):44–46.
3. Григорьев А.А. Синтетические углеводородные ракетные горючие (пути снижения стоимости синтина). *Каталитиз и нефтехимия*. 2005;(13):44–52.
4. Татевский В.М. *Классическая теория строения молекул и квантовая механика*. М.: Химия; 1973. 520 с.
5. Яровой С.С. *Методы расчета физико-химических свойств углеводородов*. М.: Химия, 1978. 256 с.
6. Аверьков И.С., Демская И.А., Катков Р.Э., Разносчиков В.В., Самсонов Д.А., Тупицын Н.Н., Яновский Л.С. Анализ энергетических возможностей составных углеводородных горючих для кислородных двигателей космических ракетных ступеней. *Космическая техника и технологии*. 2017;19(4):46–51.
7. Татевский В.М. (под ред.). *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: Справочник*. М.: Гостоптехиздат; 1960. 412 с.
8. Zhang Z.-Y., Frenkel M., Marsh K.N., Wilhoit R.C. Enthalpies of Fusion and Transition of Organic Compounds. In: *Part of Subvolume A «Enthalpies of Fusion and Transition of Organic Compounds» of Volume 8 «Thermodynamic Properties of Organic Compounds and Mixtures» of Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry*. Springer; 1995. 588 p. <https://doi.org/10.1007/b55145>
9. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E. Roganov G.N., Frenkel M., Yursha I.A., Diky V., Zaitsau D., Bazyleva A., Simirsky V.V., Karpushenkava L.S., Sevruc V.M. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications. *J. Chem. Thermodyn.* 2019;131:225–246. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.025>
10. Блохин А.В. Энергетические состояния молекул в пластических кристаллах органических веществ. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*: Сб. ст. Вып. 2; под ред. О.А. Ивашкевича. Минск: БГУ; 2003:200–229. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/31676>

REFERENCES

1. Bakulin V.N., Dubovkin N.F., Kotova V.N., Sorokin V.A., Frantskevich V.P., Yanovskii L.S. *Energoemkie goryuchie dlya aviatsionnykh i raketnykh dvigatelei (Energy-intensive fuels for aircraft and rocket engines)*. Moscow: Fizmatlit; 2009.400 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1091-4
2. Azov V., Vorontsov D. The last fight of hydrocarbons? *Novosti Kosmonavтики = Cosmonautics News*. 2008;18(2):44–46 (in Russ.).
3. Grigoriev A.A. Synthetic hydrocarbon rocket fuels (ways of synthine price decreasing). *Kataliz i Neftekhimiya = Catalysis and Petrochemistry*. 2005;(13):44–52 (in Russ.).
4. Tatevskii V.M. *Klassicheskaya teoriya stroeniya molekul i kvantovaya mekhanika (Classical theory of molecular structure and quantum mechanics)*. Moscow: Khimiya; 1973. 520 p. (in Russ.).
5. Yarovoi S.S. *Metody rascheta fiziko-khimicheskikh svoistv uglevodorodov (Methods for calculating the physical and chemical properties of hydrocarbons)*. Moscow: Khimiya; 1978. 256 p. (in Russ.).
6. Averkov I.S., Demskaya I.A., Katkov R.E., Raznoschikov V.V., Samsonov D.A., Tupitsyn N.N., Yanovskii L.S. Analysis of energy performance of composite hydrocarbon fuels for oxygen engines of space rocket stages. *Kosmicheskaya Tekhnika i Tekhnologii (Space engineering and technology)*. 2017;(4):46–51. (in Russ.).
7. Tatevskii V.M. (Ed.). *Fiziko-khimicheskie svoistva individual'nykh uglevodorodov: Spravochnik (Physical and chemical properties of individual hydrocarbons: A Handbook)*. Moscow: Gostoptekhizdat; 1960. 412 p. (in Russ.).
8. Zhang Z.-Y., Frenkel M., Marsh K.N., Wilhoit R.C. Enthalpies of Fusion and Transition of Organic Compounds. In: *Part of Subvolume A “Enthalpies of Fusion and Transition of Organic Compounds” of Volume 8 “Thermodynamic Properties of Organic Compounds and Mixtures” of Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry*. Springer; 1995. 588 p. <https://doi.org/10.1007/b55145>
9. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E. Roganov G.N., Frenkel M., Yursha I.A., Diky V., Zaitsau D., Bazyleva A., Simirsky V.V., Karpushenkava L.S., Sevruc V.M. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications. *J. Chem. Thermodyn.* 2019;131:225–246. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.025>

11. Kabo G., Paulechka E., Frenkel M. Heat Capacities and Phase Transitions for the Dynamic Chemical Systems: Conformers, Tautomers, Plastic Crystals, and Ionic Liquids. In: Letcher T., Wilhelm E. (Eds.). *Heat Capacities of Liquids and Vapours*. Cambridge, UK: RSC; 2010. P. 390–420. <https://www.nist.gov/publications/heat-capacities-and-phase-transitions-dynamic-chemical-systems-conformers-automers>
12. Kabo G.Ya., Roganov G.N., Frenkel M.L., Thermodynamics and Equilibria of Isomers. In: Frenkel M. (Ed.). *Thermochemistry and Equilibria of Organic Compounds*. New York: VCH; 1993. 602 p.
13. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Фенкель М.Л. *Термодинамика и равновесия изомеров*. Минск: Университетское; 1986. 224 с.
14. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н. Принципы аддитивности энтальпий циклических углеводородов. *Доклады АН БССР*. 1986;30(9):832–835.
15. Бенсон С. *Термохимическая кинетика*: пер. с англ. М.: Мир; 1971. 308 с.
16. Козина М.П., Матрюков В.С., Мильвицкая Е.М. Энергия напряжения, геометрическое строение и константы спин-спинового взаимодействия циклических углеводородов. *Успехи химии*. 1982;51(8):1337–1373. <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n08ABEH002906>
17. Колесов В.П., Козина М.П. Термохимия органических и галогенорганических соединений. *Успехи химии*. 1986;55(10):1603–1632. <https://doi.org/10.1070/RC1986v055n10ABEH003231>
18. Pimenova S.M., Lukyanova V.A., Ilin D.Y., Druzhinina A.I., Dorofeeva O.V., et al. Standard enthalpies of formation of dicyclopropyldinitromethane and tricyclopropylmethane. *J. Chem. Thermodyn.* 2019;132:316–321. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.040>
19. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} . *Успехи химии*. 2000;69(2):107–117. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n02ABEH000535>
20. Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B. Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 2009;913(1–3):43–49. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.07.016>
21. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. М.: Химия; 1983. 248 с.
22. Татевский В.М., Грикина О.Е., Абрамчиков А.В., Ткачик З.А. Молекулярные объемы и плотности углеводородов, содержащих малые циклы и кратные связи. *Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия*. 1983;24(1):27–31.
23. Грикина О.Е., Татевский В.М. Расчет энтальпий образования, молекулярных объемов и плотностей полициклических углеводородов. *Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия*. 1988;29(1):22–26.
24. Рукавишников В.В., Белик А.В. Прогноз плотности органических соединений в рамках нового приближения ANSAB. *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*. 2006;33(3):16–19.
25. Карпушенкова Л.С., Кабо Г.Я., Блохин А.В. Многослойные углеродные нанотрубки–компонент энергоемких суспензионных реактивных горючих. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(2):38–46. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-38-46>
10. Blokhin A.V. Energy states of molecules in plastic crystals of organic substances. In: *Chemical problems of creating new materials and technologies*: Coll. of articles. 2nd ed. Ivashkevich O.A. (Ed.). Minsk: BSU; 2003:200–229 (in Russ.). <http://elib.bsu.by/handle/123456789/31676>
11. Kabo G., Paulechka E., Frenkel M. Heat Capacities and Phase Transitions for the Dynamic Chemical Systems: Conformers, Tautomers, Plastic Crystals, and Ionic Liquids. In: Letcher T., Wilhelm E. (Eds.). *Heat Capacities of Liquids and Vapours*. Cambridge, UK: RSC; 2010. P. 390–420. <https://www.nist.gov/publications/heat-capacities-and-phase-transitions-dynamic-chemical-systems-conformers-automers>
12. Kabo G.Ya., Roganov G.N., Frenkel M.L., Thermodynamics and Equilibria of Isomers. In: Frenkel M. (Ed.). *Thermochemistry and Equilibria of Organic Compounds*. New York: VCH; 1993. 602 p.
13. Kabo G.Ya., Roganov G.N., Frenkel M.L. *Термодинамика и равновесия изомеров (Thermodynamics and equilibrium of isomers)*. Minsk: Universitetskoe; 1986. 224 p. (in Russ.).
14. Kabo G.Ya., Roganov G.N. Principles of additivity of enthalpies of cyclic hydrocarbons. *Doklady AN BSSR = Reports of the Academy of Sciences of the BSSR*. 1986;30(9):832–835 (in Russ.).
15. Benson S. *Termokhimicheskaya Kinetika (Thermochemical Kinetics)*: transl. from Eng. Moscow: Mir; 1971. 308 p. (in Russ.).
- [Benson S.W. *Thermochemical Kinetics. Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1968. 320 p.]
16. Kozina M.P., Mastryukov V.S., Mil'vitskaya E.M. The Strain Energy, Geometrical Structure, and Spin–Spin Coupling Constants of Cyclic Hydrocarbons. *Russ. Chem. Rev.* 1982;51(8):765–787. <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n08ABEH002906>
17. Kolesov V.P., Kozina M.P. Thermochemistry of Organic and Organohalogen Compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1986;55(10):912–928. <https://doi.org/10.1070/RC1986v055n10ABEH003231>
18. Pimenova S.M., Lukyanova V.A., Ilin D.Y., Druzhinina A.I., Dorofeeva O.V., et al. Standard enthalpies of formation of dicyclopropyldinitromethane and tricyclopropylmethane. *J. Chem. Thermodyn.* 2019;132:316–321. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.040>
19. Diky V.V., Kabo G.J. Thermodynamic properties of C_{60} and C_{70} fullerenes. *Russ. Chem. Rev.* 2000;69(2):95–104. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n02ABEH000535>
20. Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B. Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 2009;913(1–3):43–49. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.07.016>
21. Askadskii A.A., Matveev Yu.I. *Khimicheskoe stroenie i fizicheskie svoistva polimerov (Chemical structure and physical properties of polymers)*. Moscow: Khimiya; 1983. 248 p. (in Russ.).
22. Tatevskii V.M., Grikina O.E., Abramchikov A.V., Tkachik Z.A. Molecular volumes and densities of hydrocarbons containing small rings and multiple bonds. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, ser. 2: Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin*. 1983;(1):27–31 (in Russ.).
23. Grikina O.E., Tatevskii V.M. Calculation of enthalpies of formation, molecular volumes and densities of polycyclic hydrocarbons. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, ser. 2: Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin*. 1988;29(1):22–26 (in Russ.).

24. Rukavishnikov V.V., Belik A.V. Prediction of the density of organic compounds in the framework of the new ANSAB approximation. *Izvestiya Chelyabinskogo Nauchnogo Tsentra UrO RAN*. 2006;33(3):16–19 (in Russ.).

25. Karpushenkava L.S., Kabo G.Ya., Blokhin A.V. Stacked-cup multiwall carbon nanotubes as components of energy-intensive suspension jet fuels. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):38–46 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-38-46>

Об авторах:

Кабо Геннадий Яковлевич, д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: kabo@bsu.by. Scopus Author ID 56261611100

Кабо Любовь Андреевна, студентка кафедры функционального анализа и аналитической экономики Белорусского государственного университета (Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4). E-mail: alvykabo@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-2620-3749>

Карпушенкова Лариса Степановна, к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: karpushenkava@bsu.by. Scopus Author ID 6504468775, ResearcherID AAB-8934-2020, <https://orcid.org/0000-0002-8875-5568>

Блохин Андрей Викторович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Белорусского государственного университета (Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: blokhin@bsu.by. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>

About the authors:

Gennady J. Kabo, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220030, Belarus). E-mail: kabo@bsu.by. Scopus Author ID 56261611100

Lubov A. Kabo, Student, Department of Functional Analysis and Analytical Economics, Belarusian State University (4, Nezavisimosti pr., Minsk, 220030, Belarus). E-mail: alvykabo@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-2620-3749>

Larisa S. Karpushenkava, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220030, Belarus). E-mail: karpushenkava@bsu.by. Scopus Author ID 6504468775, ResearcherID AAB-8934-2020, <https://orcid.org/0000-0002-8875-5568>

Andrey V. Blokhin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220050, Belarus). E-mail: blokhin@bsu.by. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>

*Поступила: 15.06.2021; получена после доработки: 19.06.2021; принята к опубликованию: 10.08.2021.
The article was submitted: June 15, 2021; approved after reviewing: June 19, 2021; accepted for publication: August 10, 2021.*