

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛАКТОНОВ

Е.Н. Буракова

Научный руководитель - Г.Н. Роганов, д.х.н., профессор
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Предложена методика для оценки свойств 4-, 5- и 6-тичленных лактонов, в которой величины свойств в широких температурных интервалах при произвольных температурах находятся из температурных полиномов этих свойств, численные значения коэффициентов которых определяются аддитивными методами.

Предварительные расчеты с использованием полиномов различных типов и степеней показали, что температурные изменения термодинамических функций различных классов веществ в идеально-газовом состоянии достаточно точно описываются полиномами третьей степени типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$.

Для нахождения коэффициентов температурных полиномов a_0, a_1, a_2, a_3 термодинамических свойств лактонов применялся метод групповых вкладов.

Для определения величин параметров расчета коэффициентов температурных полиномов свойств типа $P = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$ по каждому свойству, каждому соединению и каждой температуре составлялись расчетные уравнения, охватывающие все температурные точки для всех принятых в рассмотрение веществ. Затем полученная система уравнений решалась методом наименьших квадратов.

Исходной базой для нахождения численных значений аддитивных параметров для расчета коэффициентов полиномов служили термодинамические свойства 5-ти и 6-тичленных лактонов, полученные нами по спектральным и молекулярным данным в интервале 298.15 – 1000 К для веществ в состоянии идеального газа (γ -пентанолактона, γ -гексанолактона, γ -нонанолактона, δ -пентанолактона, δ -гексанолактона, δ -нонанолактона) и известные из литературы термодинамические свойства β -бутанолактона, β -пропанолактона и γ -бутанолактона. Для большей надежности определения параметров, возможности определения свойств β -, γ - и δ -лактонов с разветвленными алканными заместителями, расположенными при любом углероде лактонного цикла, в исходную базу данных для нахождения параметров вводились известные термодинамические свойства некоторых алканов, кетонов и простых эфиров при температуре 298.15 – 1000 К.

В случае энтропии полиномы отражали температурные изменения так называемой «существенной» энтропии соединений

$$S_m^* = S_m - \Delta S_{cm} + R \ln \sigma,$$

где $\Delta S_{cm} = R \ln 2^n$ – энтропия смешения энантиомеров (n – число элементов хиральности), σ – полное вращательное число симметрии молекулы.

Найденные численные значения параметров для определения коэффициентов полиномов позволяют находить температурные зависимости изобарной теплоемкости, приведенных энтальпии и энергии Гиббса и «существенной» энтропии β -, γ - и δ -лактонов.

Средняя точность воспроизведения величин свойств в широких температурных интервалах находится на уровне: $C_p - \pm 0.43$; $S_m^0 - \pm 1.88$; $(H_T^0 - H_0^0)/T - \pm 0.34$; $-(G_T^0 - H_0^0)/T - \pm 1.65$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.