

АДДИТИВНЫЕ РАСЧЕТЫ АБСОЛЮТНЫХ ЭНТРОПИЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ ПРИ 298,15 К

В.Н. Емельяненко, Г.Н. Роганов

Могилевский государственный технологический институт

Могилев, Республика Беларусь

Величины абсолютных энтропий кетонов алифатического ряда исследованы недостаточно и определены лишь для нескольких простейших представителей. Вследствие малочисленности имеющихся данных и большой трудоемкости проведения экспериментальных исследований представляется целесообразным использование полумпирических методов определения величин абсолютных энтропий этих соединений.

В настоящей работе для расчета величин абсолютных энтропий алифатических кетонов использовали инкрементную схему, применявшуюся ранее для расчета энтропий алканов, с добавлением двух параметров: параметра на внедрение карбонильной группы в молекулу алкана ΔS_2 (C,=O) и аддитивного параметра учета 1,4 внутримолекулярных взаимодействий кислорода карбонильной группы с атомами углерода углеродного скелета молекулы β (C,O). Предварительно методика апробирована при проведении аддитивных расчетов энтальпий образования и испарения алканов [1].

При определении величин параметров аддитивной схемы использовались значения существенных энтропий соединений S_m^* :

$$S_m^* - S_m^0 = \Delta S_{см} + R \ln \sigma, \quad \text{где}$$

$\Delta S_{см}$ - энтропия смещения стереоизомеров;

σ - полное вращательное число симметрии

Полученные значения постоянных расчетной схемы для определения существенных энтропий кетонов в газовой и жидкой фазах приводятся в таблице 1.

Таблица 1.

Величины параметров инкрементной схемы для расчета существенных энтропий алифатических кетонов, 298,15 К, Дж·моль⁻¹·К⁻¹

Параметр	Значение параметра		Параметр	Значение параметра	
	жидкость	газ		жидкость	газ
ΔS_1 (CH ₃)	33.11	40.36	β (C,C)	-0.22	-0.79
ΔS_2 (CH ₂)	30.33	36.19	ΔS_3 (C,=O)	2.58	19.95
ΔS_3 (CH ₃)	31.96	33.36	β (C,O)	1.99	0.81

Среднее отклонение расчетных значений от экспериментальных составило 2,1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и 1,7 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для энтропии в жидкой и газовой фазах соответственно. Для 15 алифатических кетонов предложены прогнозные значения величин абсолютных энтропий.

1. Емельяненко В.Н., Роганов Г.Н. // Журн. физич. химии, 2001, т.75, №2, с.150.