

УДК 547.284:536.722

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР.

В.Н. Емельяненко, Г.Н. Роганов

Могилевский технологический институт, Беларусь

Термодинамические характеристики алифатических кетонов в широких интервалах температур известны лишь для нескольких простейших представителей ряда.

В работе выполнен расчет термодинамических свойств  $(C_p^0, (H^0_T - H^0_0)/T, \Phi_m^0 \text{ и } S_m^0)$  изопропилметилкетона, *трет*-бутилметилкетона и дизопропилкетона по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15 – 1000 К для идеально-газового состояния веществ. Совокупность частот фундаментальных колебаний получена нами на основе изучения экспериментальных ИК спектров, расчета частот нормальных колебаний методом молекулярной механики ММЗ и сопоставления со спектрами родственных соединений. Конформационное состояние молекул исследовано методом ММЗ.

Предложена оригинальная методика определения численных значений коэффициентов полиномиальной зависимости свойств соединений от температуры, основанная на их аддитивном определении. Для оценки свойств монокетонов использована простая инкрементная схема с четырьмя инкрементами последовательной замены водородных атомов в *n*-алкане на метильные группы  $(\Delta p^i(\text{CH}_3))$ , на карбонильный кислород  $(\Delta p^i(=O))$  и двумя параметрами на 1,4-взаимодействия атомов  $\text{C} \leftrightarrow \text{C}$  и  $\text{C} \leftrightarrow \text{O}$  ( $\beta(\text{C}, \text{C})$  и  $\beta(\text{C}, =\text{O})$ ). Тогда уравнение зависимости свойства *P* от температуры, выражаемой полиномом типа  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$ , будет иметь вид:

$$P(T) = \sum_{a=0}^3 \left[ \text{Alkane}_a + \sum_{i=1}^3 n^i \Delta p^i(\text{CH}_3) + m \beta_{\text{C}, \text{C}} + \Delta p_{\text{C}, (=O)} - k \beta_{\text{C}, (=O)} \right] \cdot T^a,$$

где  $i = 1, 2, 3$  – первичность, вторичность, третичность атома углерода у которого происходит замещение;

$n^i, m, k$  – соответственно числа инкрементов и параметров 1,4-взаимодействия каждого вида;

*Alkane* – вклад *n*-алкана в величину соответствующего коэффициента полинома;

для полинома третьей степени  $a=0, 1, 2, 3$ .

Численные значения параметров найдены методом наименьших квадратов по известным величинам свойств кетонов, определенных методом статистической термодинамики.

Для ряда алифатических кетонов выполнены прогнозные расчеты термодинамических свойств в широком температурном интервале. Точность расчета величин изобарных теплоемкостей, абсолютных энтропий и приведенных