

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН ДАВЛЕНИЙ ПАРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Ковалева Е.В.

Научные руководители—Роганов Г.Н., д.х.н., профессор, Гарист И.В., к.х.н., доцент
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Для определения величин давлений паров алифатических простых эфиров при различных температурах применялась разработанная ранее и апробированная на углеводородах полуэмпирическая методика, основанная на аддитивном определении численных значений коэффициентов уравнений, описывающих температурную зависимость давлений паров чистых жидкостей. Для аппроксимации давлений паров эфиров использовано уравнение Риделя $\ln P = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^6$ (где A , B , C , D — коэффициенты), хорошо описывающее температурные изменения величин давлений паров веществ в широких температурных интервалах, и сопровождаемое системой взаимообусловленных выражений для определения целого ряда важнейших индивидуальных характеристик соединений (энтальпии испарения, нормальной температуры кипения, критических свойств и др.).

Для аддитивного расчета коэффициентов уравнения Риделя применительно к простым эфирам адаптирована модифицированная систематика известного метода групповых вкладов, обладающая высокой эффективностью в аддитивных расчетах. Вместо учета гош-взаимодействий, лишь частично учитывающих 1,4-внутримолекулярные взаимодействия, нами введен непосредственный учет числа всех 1,4-, а иногда — и более дальних взаимодействий разного типа. Вид и число параметров, учитывающих эти взаимодействия в молекулах простых эфиров линейного и разветвленного строения, определялись из теоретических рассуждений, связанных с природой рассчитываемого свойства, и практических пробных расчетов.

Численные значения параметров аддитивной методики найдены с использованием рассчитанных нами значений аддитивных параметров алканов по совокупности измерений давлений паров 36 простых эфиров нормального и разветвленного строения при различных температурах в широких интервалах из базы данных NIST-TRC [1] и справочного издания [2]. Отклонение величин $p(T)$ простых эфиров, полученных расчетом по уравнению Риделя, коэффициенты которого определены аддитивным методом, от их экспериментальных определений составило в среднем 2,5-3,5% относительных $[(P_{\text{эксп.}} - P_{\text{расч.}}) \cdot 100\% / P_{\text{эксп.}}]$, что находится на уровне экспериментальных погрешностей.

Величины давлений паров, полученные аппроксимацией экспериментальных величин давлений паров простых эфиров по уравнению Риделя аддитивными методами, могут быть использованы для определения индивидуальных характеристик и критических свойств соединений данного гомологического ряда.

Литература

1. NIST, Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base, National Institute of Standards and Technology: <https://webbook.nist.gov/>
2. Нестерова Т.Н., Нестеров И.А. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования. Самара, Изд-во Самарского научного центра РАН 2009; 580 с.