

623	A, B	Al ₂ O ₃	36.1±0.9	25.0±1.0	14.7±0.1	13.2±0.2	10.9±0.4
	A	Pd	36.8±0.3	26.4±0.5	14.5±0.6	12.7±0.3	9.7±0.1
		Среднее	36.4±0.8	25.4±1.1	14.7±0.4	13.1±0.3	10.5±0.7
	A		61.2	38.8	-	-	-
	B		32.0	37.1	11.8	11.0	8.1

Энтальпии и энтропии реакций близки к нулю для однотипного относительно остова молекулы расположения двойных связей (I→II, III→IV, IV→V). Значение $\Delta_r H_m^\circ$ реакции II→III объяснимо выгодным перемещением системы сопряжения ближе к центру молекулы. Энтальпийный эффект реакции I→III с изменением степени замещения (10.40 кДж·моль⁻¹) согласуется с комбинированным из $\Delta_r H_m^\circ$ реакций изомеризации алкенов и алкадиенов значением (10.71 кДж·моль⁻¹). Следовательно, энтальпии образования полностью сопряженных алкатриенов могут быть вычислены аддитивными методами по значениям постоянных расчетных схем для сопряженных диеновых углеводородов.

УДК 536:665.666.24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гарист И.В., Емельяненко В.Н., Петрова-Куминская С.В.,
Филищенко Э.А., Роганов Г.Н.

УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилев, Беларусь

Предложена методика определения величин термодинамических свойств сопряженных диеновых углеводородов при произвольных температурах в их широких интервалах, основанная на аддитивном определении коэффициентов полиномов, описывающих температурные зависимости свойств. Для этого использована описанная нами ранее простая аддитивная схема, основанная на заместительных процедурах и учете 1,4-внутримолекулярных взаимодействий.

В общем виде уравнение зависимости свойства P от температуры, выражаемое полиномом типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$, имеет вид:

$$P(T) = \sum_{n=0}^l \left[\text{Divinile}_n + \sum_{j=1}^3 n^j \Delta p'_j(\text{CH}_3) + m \Delta p'_m(\text{C}, \text{C}) \right] \cdot T^n,$$

где $\Delta p'_m(\text{CH}_3)$ - парциальный вклад внедряемой CH_3 -группы (в алканый, алкеновый и диеновый фрагменты) в соответствующий коэффициент полинома; $i = 1, 2, 3$ - первичность, вторичность, третичность атома углерода, у которого происходит замещение; $\Delta p'_m(\text{C}, \text{C})$ -

парциальный вклад 1,4-углерод-углеродных взаимодействий (в алканах, цис- и транс- и через двойную связь в алкенах и диенах) и 1,5-взаимодействий (в диенах) внедряемой CH_2 -группы в соответствующий коэффициент полинома; n , m – соответственно числа инкрементов и параметров 1,4- и 1,5-взаимодействий каждого вида; $Divinil_0$ – вклад дивинила в величину соответствующего коэффициента полинома; для полинома степени j $a = 0, 1, 2, 3, \dots, j$.

Найдены численные значения параметров для определения коэффициентов полиномов типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$, отражающих температурные изменения изобарной теплоемкости, абсолютной энтропии, приведенной энтальпии и приведенной энергии Гиббса сопряженных алкадиенов в газовой фазе.

УДК 541.1:547.512

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО РЯДА

Волкова Э.С., Писарев П.Н., Гузиков А.Я., Роганов Г.Н.

УО «Могилевский государственный университет продовольствия»
Могилев, Беларусь

По молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К найдены величины термодинамических функций циклопропилкарбонилхлорида (I), *цис*- и *транс*-1,2-дицианоциклопропанов (соответственно II и III), циклопропилметилацетилена (IV), дициклопропилметана (V), 1,2- и 3,3-диметилциклопропен (VI и VII), 1- и 3-фторциклопропен (VIII и IX), 1,2- и 3,3-дифторциклопропен (X и XI), 1,3,3-трифторциклопропена (XII) и 1,2,3,3-тетрафторциклопропена (XIII) для идеального газового состояния веществ. Интерпретация экспериментальных спектров соединений по литературным данным выполнена на основе их анализа, расчетов частот нормальных колебаний и сопоставления со спектрами родственных соединений. Геометрические параметры молекул определены методами микроволновой спектроскопии, газовой электронной дифракции и расчетами *ab initio*. Конформационное состояние I, IV и V изучено спектральными и квантово-механическими методами. В расчетах термодинамических функций этих соединений учтены эффекты смешения стереоизомеров. Полученные для 298.15 К величины абсолютных энтропий и теплоемкостей исследуемых соединений имеют соответственно следующие значения (Дж·моль⁻¹·К⁻¹): 336.12 и 101.55(I), 358.52 и 111.44(II), 330.89 и 103.18(III), 334.46 и 108.91(IV), 361.85 и 132.33(V), 316.67 и 98.98(VI), 304.68 и 101.33