



Равновесие достигалось со стороны смесей с различным содержанием триснов, выделенных ректификацией изомеризата  $\alpha$ -пинена. Качественная интерпретация хроматограмм осуществлялась по относительным характеристикам удерживания в ИК-спектрах изомеризатов различного состава.

Микрореактор – стеклянная трубка с внутренним диаметром 3мм – заполнялся катализатором ( $\gamma$ -оксидом алюминия с диаметром зерен 0,3-0,4мм или палладием (1%), нанесенным на асбест) и термостатировался с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Относительное время контакта веществ с катализатором регулировалось длиной его слоя и изменялось более чем в 2 раза. Образование побочных продуктов (от 11-20% при 498К до 40-44% мольных при 623К) не влияло на положение равновесия при каждой температуре на обоих катализаторах. Составы равновесных смесей помещены в таблице.

По этим данным определены термодинамические характеристики реакций I $\rightarrow$ II, II $\rightarrow$ III, III $\rightarrow$ IV, IV $\rightarrow$ V (газ, 560) соответственно:  $\Delta_r H_m^\circ$ , 1,07 $\pm$ 1,05; 8,67 $\pm$ 1,01; 1,76 $\pm$ 0,76; 0,22 $\pm$ 0,78 кДж·моль $^{-1}$  и  $\Delta_r S_m^\circ$ , -1,38 $\pm$ 1,90; 9,17 $\pm$ 1,83; 2,02 $\pm$ 1,37; -1,61 $\pm$ 1,40 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ .

Т, К	Исходный продукт	Катализатор	Состав равновесной смеси, % мольн.				
			I	II	III	IV	V
498	А, В	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,4 $\pm$ 0,4	28,9 $\pm$ 0,6	10,9 $\pm$ 0,4	8,9 $\pm$ 0,4	7,0 $\pm$ 0,3
	А	Pd	44,5 $\pm$ 0,3	29,3 $\pm$ 0,3	10,6 $\pm$ 0,4	8,8 $\pm$ 0,1	6,8 $\pm$ 0,3
		Среднее	44,4 $\pm$ 0,4	29,0 $\pm$ 0,5	10,8 $\pm$ 0,3	8,9 $\pm$ 0,4	6,9 $\pm$ 0,3
523	А, В	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,4 $\pm$ 0,9	27,9 $\pm$ 0,6	11,8 $\pm$ 0,2	10,1 $\pm$ 0,3	7,9 $\pm$ 0,3
	А	Pd	40,8 $\pm$ 3,7	29,1 $\pm$ 2,5	11,8 $\pm$ 0,8	10,2 $\pm$ 0,3	8,2 $\pm$ 0,1
		Среднее	41,9 $\pm$ 2,0	28,3 $\pm$ 1,4	11,8 $\pm$ 0,4	10,1 $\pm$ 0,3	8,0 $\pm$ 0,3
548	А, В	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,1 $\pm$ 1,0	27,4 $\pm$ 0,6	12,2 $\pm$ 0,4	10,8 $\pm$ 0,3	8,5 $\pm$ 0,2
	А	Pd	41,5 $\pm$ 0,5	27,8 $\pm$ 0,7	12,0 $\pm$ 0,5	10,5 $\pm$ 0,0	8,3 $\pm$ 0,2
		Среднее	41,2 $\pm$ 0,8	27,5 $\pm$ 0,6	12,2 $\pm$ 0,4	10,7 $\pm$ 0,3	8,4 $\pm$ 0,2
573	А, В	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,4 $\pm$ 1,1	26,3 $\pm$ 0,6	13,1 $\pm$ 0,2	11,3 $\pm$ 0,3	8,8 $\pm$ 0,3
	А	Pd	39,9 $\pm$ 0,9	27,5 $\pm$ 0,4	12,6 $\pm$ 0,4	11,5 $\pm$ 0,2	8,6 $\pm$ 0,6
		Среднее	40,2 $\pm$ 1,0	26,7 $\pm$ 0,8	12,9 $\pm$ 0,4	11,4 $\pm$ 0,2	8,8 $\pm$ 0,4
598	А, В	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,2 $\pm$ 0,7	25,7 $\pm$ 0,3	13,8 $\pm$ 0,4	12,5 $\pm$ 0,4	9,8 $\pm$ 0,2
	А	Pd	38,4 $\pm$ 0,1	27,0 $\pm$ 0,0	13,2 $\pm$ 0,2	12,0 $\pm$ 0,1	9,3 $\pm$ 0,3
		Среднее	38,3 $\pm$ 0,6	26,1 $\pm$ 0,7	13,6 $\pm$ 0,4	12,3 $\pm$ 0,4	9,7 $\pm$ 0,3

623	A, B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.4±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 ( $10.40 \text{ кДж-моль}^{-1}$ ) согласуется с комбинированным из  $\Delta_r H_m^\circ$  реакций изомеризации алкенов и алкадиенов значением ( $10.71 \text{ кДж-моль}^{-1}$ ). Следовательно, энтальпии образования полностью сопряженных алкатриенов могут быть вычислены аддитивными методами по значениям постоянных расчетных схем для сопряженных линовых углеводородов.

УДК 536:665.666.24

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гарист И.В., Емельяненко В.П., Петрова-Куминская С.В.,  
Филиппенко З.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:

$$P(T) = \sum_{a=0}^l \left[ \text{Divinile}_a + \sum_{i=1}^3 n^i \Delta p_a^i(\text{CH}_3) + m \Delta p_a(\text{C}, \text{C}) \right] \cdot T^a,$$

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