

где $T_{кр}$ – критическая температура, $T_{кр} = 722$ К;

$$b_0 = -74.212;$$

$$b_1 = 59.807;$$

$$b_2 = 5.665.$$

Уравнение (4) описывает исходные значения по плотности, включая и литературные данные, с отклонением, не превышающим в среднем 0.1%. Установлено, что (4) обладает хорошим экстраполяционным качеством по давлению (до 300 МПа).

УДК 536:665.666.24

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Филиппенко З.А., Петрова-Куминская С.В., Гарист И.В., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный технологический институт, Беларусь

Исследование посвящено разработке аддитивной методики определения свойств диеновых углеводородов с сопряженными, изолированными и кумулированными двойными связями. Предложена инкрементная схема с аддитивным учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий, принципы построения и эффективность которой продемонстрированы нами ранее в расчетах свойств алканов и алкенов.

Методика оценки свойств алканов включает в себя три параметра последовательной замены водородных атомов у первичного, вторичного и третичного углеродов на группу CH_3 в исходном n -алкане (H_1 , H_2 и H_3) и аддитивный параметр $H_{1,4}$, учитывающий 1,4-взаимодействия внедряемого углерода с атомами углеродного скелета. В схему для алкенов, где исходным является алкен-1, введены еще пять параметров: на замещение у первичного и вторичного sp^2 -гибридного углерода (H_1 и H_2), на 1,4-взаимодействие через двойную связь ($H_{1,4}$) и параметры, учитывающие цис-транс расположение заместителей у двойной связи ($H_{\text{цис}}$ и $H_{\text{транс}}$). Структуры сопряженных алкадиенов «строятся» на основе бутадиена-1,3. При этом расчет свойств выполняется с использованием известных параметров для алканов и алкенов и параметров на замещение у внутренних атомов сопряженного фрагмента дивинила (H^*) и учета 1,5-углерод-углеродных дестабилизирующих взаимодействий в диенах определенных нами структур ($H_{1,5}^*$). Для несопряженных диенов введен дополнительный параметр (H^d), учитывающий внедрение второй двойной связи в исходный алкен-1. В схеме расчета свойств кумулированных

алкадиенов исходным соединением служит аллен, однако помимо уже известных параметров требуется введение параметров H_1^* и H_2^* на непосредственное замещение в его фрагменте.

С использованием экспериментальных величин энтальпий образования и реакций изомеризации алкадиенов определены численные значения указанных параметров и выполнены определения энтальпий образования (газ; 298.15 К) большой группы диеновых углеводородов различных типов. Средние расхождения между рассчитанными и измеренными величинами термодинамических характеристик находятся на уровне экспериментальных погрешностей.

УДК 536:665.666.24

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Гарист И.В., Емельяненко В.Н., Столярова Л.Г., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный технологический институт, Беларусь

Термодинамические свойства сопряженных диеновых углеводородов и геометрия их молекул определены для пяти первых представителей ряда. Экспериментальные исследования колебательных спектров и формирование на этой основе полных совокупностей частот фундаментальных колебаний для ряда диенов C_6 дает возможность определения величин их термодинамических свойств по молекулярным и спектральным данным методами статистической термодинамики. Поскольку, как показали наши исследования, экспериментальные геометрические параметры и конформационные состояния диенов C_6 хорошо воспроизводятся квантово-механическими методами, для более сложных соединений они могут быть получены в расчетах *ab initio*.

Величины термодинамических свойств по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15-1000 К для идеально-газового состояния вещества найдены нами для транс, транс-, цис, транс- и цис, цис-гексадиенов-2,4 (соответственно I, II и III) и 2,5-диметилгексадиена-2,4 (IV) с использованием разработанного пакета программ.

Оптимизация геометрии и конформационные переходы выполнены расчетами *ab initio* в базисах HF/3-21G и HF/6-31G(d). Формы и параметры кривых потенциальной энергии внутреннего вращения в молекулах диенов I-IV определены расчетом энергий конформаций, получаемых при относительном вращении фрагментов молекул вокруг центральной "C-C" связи на 360° через каждые 10° . Анализ кривых показывает, что