

эффективных атомов их участие в образовании циклической системы молекулы и геометрической стереоизомерии.

Проведена параметризация аддитивной схемы.

По совокупности экспериментальных значений энтальпийных характеристик 63 веществ и реакций методом наименьших квадратов определены численные значения постоянных для расчета энтальпий образования (жидкость и газ) и испарения соединений при 298.15 К.

Выполнены массовые расчеты энтальпий образования жидких и газообразных углеводородов циклогексанового ряда и энтальпий их испарения с целью определения их прогнозных значений для соединений, не изученных экспериментально, выявления аномальных значений и согласования экспериментальных данных.

На основании аддитивных правил для ряда соединений из нескольких известных измерений величины свойства отобраны значения, наиболее полно удовлетворяющие общей закономерности его изменения в ряду углеводородов циклогексанового ряда.

Величины средних отклонений рассчитанных энтальпий образования и испарения от экспериментальных и средней погрешности экспериментальных данных являются величинами одного порядка; соответственно (298.15 К; кДж·моль⁻¹):

Энтальпии образования (жидкость): ± 1.12 и ± 1.45

Энтальпии испарения : ± 1.67 и ± 1.46

Энтальпии образования (газ): ± 0.70 и ± 0.75

Полученная база термодинамических данных может быть использована для научных и технологических расчетов.

УДК 536.7:547.314

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

Могилевский технологический институт

Современные исследования молекулярных и спектральных характеристик ацетиленовых углеводородов дают возможность существенно повысить точность и достоверность значений термодинамических свойств ряда алкинов, а для некоторых соединений оценить их впервые.

Совокупности фундаментальных частот пентина-2 (1), гексина-2 (2), гептина-2(4), 4,4-диметилпентина-2 (5) и циклопропилацетилена (6) определены на основе изучения их экспериментальных ИК и КР спектров и расчета частот нормальных колебаний. При интерпретации колебательных спектров четырех конформеров гексина-3 (3) частоты валентных колебаний С-Н приняты по аналогии с гексином-2. Для соединений (1) - (5) взяты усредненные геометрические параметры на основе сопоставления структурных параметров родственных соединений, а для соединения

(6) они получены из изучения микроволновых спектров и данных метода газовой электронной дифракции.

Внутреннее вращение метильной группы в соединениях (1), (2), (4), (5) и этильной группы в (3) принято свободным. Термодинамические функции гексина-2 найдены для равновесной смеси трех конформеров, гексина-3 - четырех гипотетических конформеров, а гептина-2 - для семи стереоизомеров.

Величины свойств вычислены в интервале 298,15-1000K, для одной температуры (298,15 K) они приведены в таблице.

Термодинамические свойства алкинов,
Дж.моль⁻¹. К⁻¹ (ΔH_f° и ΔG_f° в «Дж.моль⁻¹»).

Соединение	C_p°	S_m°	$(H_f^\circ - H_g^\circ)/T$	Φ_m°	ΔH_f°	ΔG_f°
1	98,35	335,90	66,53	269,37	125,47	189,55
2	118,45	371,99	77,78	294,21	107,65	201,61
3	118,25	370,60	76,42	294,80	105,40	199,77
4	145,04	405,85	90,01	315,84	84,77	209,26
5	146,71	376,50	89,75	286,75	65,06	198,30
6	87,94	297,58	54,01	243,57	292,00	328,57

УДК 536.66:541.127.4:547.596.7

ТЕРМОДИНАМИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПИРОНЕНОВ.

И.В. Гарист, Г.Н. Роганов

Могилевский технологический институт

В интервале 200 – 300°С изучено равновесие паровой фазной изомеризации α -пиронена (1,5,5,6-тетраметилциклогексадиена-1,3) в β -пиронен (1,2,6,6-тетраметил-циклогексадиен-1,3). Реакция проводилась импульсным методом в микрореакторе на линии газового хроматографа. Аналитическое определение состава изомерных смесей и исходных продуктов проводили на хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором и стальной капиллярной колонкой 5000 × 0,02 см, заполненной оксидипропионитрилом (ОДПН) при температуре 80°С (газ-носитель - аргон). Качественную интерпретацию хроматограмм осуществляли добавлением чистых веществ.

В качестве катализаторов использовались оксид алюминия и палладий (1%), нанесенный на асбест. На обоих катализаторах при каждой температуре получены идентичные составы равновесных смесей пироненов. Время контакта веществ с катализаторами изменялось в 2-6 раз. Развитие побочных процессов не влияло на положение равновесия в основной реакции. Количества побочных продуктов в зависимости от продолжительности нахождения веществ в реакционной зоне и