

(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 парофазной 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

температуры на оксиде алюминия колебалось в пределах 15-50% и на палладии - от 2 до 15% мольных. Составы равновесных смесей представлены в таблице:

T, K	Состав равновесной смеси, % мольн.	
	α -пиронен	β -пиронен
473	22.0 ± 0.6	78.0 ± 0.6
498	24.1 ± 1.3	75.9 ± 1.3
523	27.1 ± 0.8	72.9 ± 0.8
548	28.4 ± 0.6	71.6 ± 0.6
573	31.1 ± 1.4	68.9 ± 1.4

По этим данным найдены термодинамические характеристики реакции:

$$\Delta_r H^0_m(\text{газ}, 523) = -10,5 \pm 1,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta_r S^0_m(\text{газ}, 523) = -11,6 \pm 2,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Аддитивный расчет по схеме с учетом участия атомов в образовании циклической системы молекулы приводит к величине $\Delta_r H^0_m(\text{газ}, 298) = -9,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

УДК 536.423.1

ИЗБЫТОЧНОЕ ДАВЛЕНИЕ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В КАПИЛЛЯРАХ

В.Л.Мальшев

Могилевский технологический институт

В квазистационарном одномерном приближении плотности потоков паров летучих компонентов описываются следующими выражениями:

$$G_1 = D_1 n \frac{dc_1}{dx} + \frac{r^2 k T}{8\eta} n c_1 \frac{dn}{dx}; \quad (1)$$

$$G_2 = D_2 n \frac{dc_2}{dx} + \frac{r^2 k T}{8\eta} n c_2 \frac{dn}{dx}. \quad (2)$$

Из условия сохранения потока массы при пуазейлевском профиле скоростей можно записать

$$G_1 + G_2 + G_3 = \frac{r^2 k T}{8\eta} n \frac{dn}{dx}. \quad (3)$$

За начало отсчета принимается устье капилляра, а направление координаты от устья к дну капилляра. Поток газа равен нулю из условия непроницаемости для него поверхности жидкости.