

коэффициентов полиномов, описывающих температурные зависимости свойств. Для этого использована описанная нами ранее простая инкрементная схема, с аддитивным учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий. В общем виде уравнение зависимости свойства P от температуры, выражаемое полиномом типа $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_jx^j$, имеет вид:

$$P(T) = \sum_{a=0}^j \left[(P_{HT})_a + \sum_{i=1}^3 n_i (P_i)_a + m (P_{1-4})_a + k (P_{1-5})_a \right] \cdot T^a,$$

где $(P_{HT})_a$ – парциальный вклад цис- или транс-гексатриенов-1,3,5 в соответствующий коэффициент полинома; $(P_i)_a$ – парциальный вклад в соответствующий коэффициент полинома внедряемой CH_3 -группы в алканых, алкеновых и триеновых фрагментах молекул; $i = 1, 2, 3$ – первичность, вторичность, третичность атома углерода, у которого происходит замещение; $(P_{1-4})_a$ и $(P_{1-5})_a$ – парциальные вклады 1,4-углерод-углеродных взаимодействий в алканых фрагментах молекул, цис- и транс- и через двойную связь в алкеновых, диеновых и триеновых фрагментах молекул и 1,5-взаимодействий в триенах; n, m, k – соответственно числа инкрементов и параметров 1,4- и 1,5-взаимодействий каждого вида; для полинома степени j $a = 0, 1, 2, 3, \dots, j$.

Численные значения всех параметров за исключением $(P_{HT})_a$ найдены ранее в расчетах свойств алкадиенов. Парциальные вклады цис- и транс-гексатриенов-1,3,5, $(P_{HT})_a$, определены методом наименьших квадратов по полученным нами ранее на основе молекулярных и спектральных данных величинам термодинамических функций транс-2-метилгексатриена-1,3,5, транс-3-метилгексатриена-1,3,5, транс, транс-гептатриена-1,3,5, транс, транс, транс-октатриена-2,4,6 и 2,5-диметилгексатриена-1,3,5 в интервале 298.15-1000K и энтропиям реакций изомеризации 2,6-диметил-октатриенов при 560 K из экспериментальных исследований.

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 алкатриенов в газовой фазе. Средняя точность воспроизведения величин свойств в широких температурных интервалах находится на уровне: $C_p^o - \pm 2.58$; $S_p^o - \pm 1.83$; $(H_T^o - H_0^o)/T - \pm 1.77$; $\Phi_m^o - \pm 1.61$ Дж·моль⁻¹·K⁻¹.

УДК 536.66:676.085.4

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МОНИТОРИНГ СОСТАВОВ РАВНОВЕСНЫХ СМЕСЕЙ ИЗОМЕРОВ АЛЛООЦИМЕНА

И.В. Гарист, С.В. Петрова-Куминская, З.А. Филиппенко, Л.Г. Столярова, Г.Н. Роганов
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

С использованием разработанной ранее методики определения величин термодинамических свойств сопряженных триеновых углеводородов при произвольных температурах в их широких интервалах, основанной на аддитивном определении коэффициентов температурных полиномов свойств, при пяти температурах в интервале 298,15-700 K найдены энтальпии образования, абсолютные энтропии, изобарные теплоемкости и на этой основе – составы равновесных смесей терпеновых углеводородов, полностью сопряженных изомеров аллооцимена (2,6-диметил-октатриенов).

№ п/п	Соединение	$\Delta_f H_m^o 298.15$	$S_m^o 298.15$	Равновесный состав, %мольн.	
				298.15 K	700 K
1.	2,6-диметил-октатриен-2, транс-4, транс-6, (транс-аллооцимен)	37.18	470.90	60.08	31.64
2.	2,6-диметил-октатриен-2, цис-4, цис-6	59.54	474.13	$1.07 \cdot 10^{-2}$	0.62
3.	2,6-диметил-октатриен-2, цис-4, транс-6	55.44	469.93	$3.38 \cdot 10^{-2}$	0.99
4.	2,6-диметил-октатриен-2 транс-4, цис-6 (цис-аллооцимен)	38.25	475.11	33.05	22.30
5.	2,6-диметил-октатриен-1, цис-3, цис-5	69.84	474.42	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0.12
6.	2,6-диметил-октатриен-1, транс-3, транс-5	46.52	475.39	3.15	15.24
7.	2,6-диметил-октатриен-1, цис-3, транс-5	69.84	474.42	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0.12
8.	2,6-диметил-октатриен-1, транс-3, цис-5	48.50	475.39	1.49	11.39
9.	2,6-диметил-октатриен-7, цис-3, цис-5	60.74	472.97	$5.75 \cdot 10^{-3}$	0.29
10.	2,6-диметил-октатриен-7, транс-3, транс-5	52.04	469.74	0.13	1.44
11.	2,6-диметил-октатриен-7, цис-3, транс-5	56.14	473.95	$4.13 \cdot 10^{-2}$	0.90
12.	2,6-диметил-октатриен-7, транс-3, цис-5	56.64	468.77	$1.81 \cdot 10^{-2}$	0.47
13.	2-метил-6-метил-октадиен-2, цис-4	69.84	474.42	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0.12
14.	2-метил-6-метил-октадиен-2, транс-4	48.28	475.39	1.98	14.36

Энтальпии образования соединений №1, 2, 3, 5, 7, 9-13 при различных температурах оценены с участием вычисленных по инкрементной методике значений $\Delta_f H_{298}^\circ$ и найденных по параметрам полинома приведенных функций $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$. Абсолютные энтропии этих веществ получены непосредственно из температурных полиномов. Для соединений № 4, 6, 8, 14 энтальпии образования и абсолютные энтропии при различных температурах найдены комбинированием величин $\Delta_f H_T^\circ$ и S_m° вещества № 1 и энтальпий и энтропий изомеризации его в эти соединения из экспериментальных исследований химических равновесий. Полученные значения энтальпий образования (кДж·моль⁻¹) и энтропий (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) веществ при 298.15 К, а также составы равновесных смесей изомеров при двух температурах приведены в таблице.

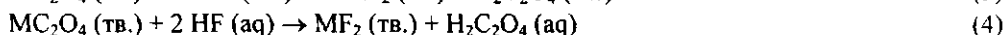
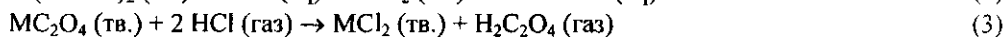
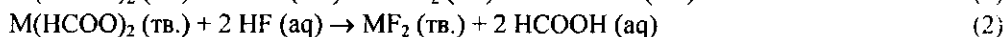
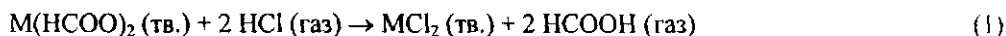
УДК 546.131'161

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ХЛОРИДОВ И ФТОРИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

С.И. Войтенко, А.А. Иорбалиди, А.В. Янченко, Л.Д. Поляченко, О.Г. Поляченко
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь
Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова, Беларусь

Возможность практического использования галогенидов металлов в качестве химических сорбентов различных полярных газов определяется скоростью соответствующих химических реакций. Она, в свою очередь, зависит от величины удельной поверхности твердых галогенидов, поскольку распространение реакции вглубь твердой фазы часто происходит с малой скоростью. Поэтому представляют интерес поиски различных методов получения галогенидов металлов в состоянии высокой степени дисперсности.

Одним из возможных вариантов является химическое взаимодействие хлороводорода или плавиковой кислоты с другими солями, которые уже имеют достаточно развитую поверхность. Нами рассмотрены с термодинамических позиций возможности синтеза хлоридов и фторидов двухвалентных элементов IV периода (на примере Са, Мп и Сu) путем взаимодействия формиатов и оксалатов этих элементов (М) с газообразным HCl и с водным раствором HF – плавиковой кислотой:



Точные термодинамические расчеты процессов с участием этих соединений невозможны из-за полного отсутствия информации об их стандартной энтропии. Поэтому нам пришлось использовать некоторые общие закономерности в энтропии химических реакций, прежде всего – принцип постоянства энтропии для однотипных реакций. При этом было показано, что для реакций типа (1) с участием газообразных молекул этот принцип хорошо соблюдается. В то же время для таких реакций, у которых количество газовых молекул слева и справа одинаково, предположение о близости нулю величин ΔS_{298}° и $\Delta S_{\text{ср}}^\circ$ не нашло подтверждения. Для интересующих нас реакций (1) они равны, соответственно, 60-75 и – 25-32 Дж/К.

Было установлено, что для Са равновесие реакции (1) сильно смещено вправо, и хлорирование формиата должно идти хорошо. В случае Мп и, в ещё большей степени Сu, равновесие реакций (1) полностью смещено вправо. Реакция (2) для формиата Са должна идти хорошо, для формиата Мп – хуже, а для формиата Сu она оказывается невыгодной. Реакции (3) оказываются практически невозможными для всех рассматриваемых элементов. Превращение оксалата Са в его фторид должно происходить очень легко, а для оксалата Мп эта реакция значительно менее выгодна.

Проведенные термодинамические расчеты позволяют выбрать несколько направлений исследований, перспективных с точки зрения возможности синтеза хлоридов и фторидов металлов повышенной дисперсности с использованием оксалатов и формиатов металлов. Однако окончательный результат определяется кинетикой соответствующих процессов превращения одной твердой фазы в другую, поэтому даже в случае термодинамической вероятности конкретной реакции возможность ее практической реализации необходимо проверять экспериментально.

УДК 546.65'161

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРОЛИЗА ФТОРИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.И. Войтенко, О.Г. Поляченко
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Фториды редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) образуют прочную кристаллическую решетку с сильно полярными связями и могут обладать интересными сорбционными свойствами. Для их изучения необходимо синтезировать фториды с развитой поверхностью. Однако наряду с повышенной сорбционной способностью, такие вещества будут обладать также повышенной химической активностью по отношению к компонентам