

УДК 536.7

УСПЕХИ ТЕРМОДИНАМИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
В СССР*И. Б. Рабинович*

Изложены результаты работ по определению термохимических параметров органических и металлорганических соединений, а также исследований термодинамических критериев протекания процессов полимеризации и поликонденсации, реакций продуктов нефтехимического синтеза, выполненных в Советском Союзе за 1971—1975 гг.

Библиография — 114 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2175
II. Энталпии сгорания и образования	2176
III. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции	2182
IV. Термодинамика процессов полимеризации и поликонденсации	2184
V. Термодинамика реакций продуктов нефтехимического синтеза	2189
VI. Равновесие жидкость — пар индивидуальных веществ	2190

## I. ВВЕДЕНИЕ

Для разработки научных основ технологии синтеза новых веществ с целью получения материалов с заданными свойствами необходимо определение оптимальных в термодинамическом смысле условий проведения новых процессов, т. е. условий оптимального выхода продуктов. В связи с этим необходимы определения энталпий образования и энтропий многих новых веществ, расчет энергий Гиббса новых процессов в зависимости от температуры, давления, концентраций реагентов. В экспериментальном отношении это главным образом связано с развитием калориметрических исследований энталпий реакций и температурной зависимости теплоемкости веществ. Весьма важно также изучение фазовых равновесий новых индивидуальных соединений и многокомпонентных систем технологического значения.

Так как в одном обзоре невозможно отразить конкретные успехи во всей указанной области, главным образом рассмотрены работы по нескольким основным направлениям ее: исследования энталпии сгорания и образования органических и металлорганических соединений; измерения их низкотемпературной теплоемкости и термодинамических функций; изучение термодинамики ряда процессов.

Это работы лабораторий термодинамики и термохимии Московского, Горьковского и Белорусского государственных университетов, Института химической физики АН СССР, Государственного института прикладной химии, МХТИ им. Менделеева, Куйбышевского политехнического института и ряда лабораторий других вузов, академических и промышленных НИИ.

В указанные годы наши лаборатории успешно применяли новую прецизионную отечественную аппаратуру — калориметр с бомбой, вращающейся одновременно вокруг двух взаимно-перпендикулярных осей,

сконструированный Колесовым<sup>1</sup>, и калориметр с микропечью внутри бомбы, сконструированный Гальченко<sup>2</sup> (МГУ); установки для измерения теплоемкости от 4 К на основе специального криостата Физико-технического института низких температур АН УССР<sup>3</sup> и универсальной теплофизической установки ВНИИФТРИ<sup>4</sup>; дифференциальный автоматический калориметр (ДАК-1) для определения энталпий смешения СКБ АН СССР<sup>5</sup> и другие приборы. В частности, автоматизация поддержания с большой точностью адиабатичности условий при измерении теплоемкости в указанных установках и обработка результатов на ЭВМ позволили существенно увеличить производительность эксперимента.

Имеются существенные методические достижения. Это усовершенствование методики сожжения газообразных и конденсированных фтор- и фторхлорорганических соединений (Колесов, МГУ<sup>6</sup>); разработка методики определения энталпий сгорания карборанов, основанной на взрывообразном протекании процесса (Гальченко, МГУ<sup>7</sup>); разработка оригинальной методики определения энталпии сублимации в микрокалориметре Кальве<sup>8</sup> (на примере борогранических соединений, МГУ и Институт химической физики АН СССР) и другие.

В большей части работ уделено достаточное внимание очистке и контролю чистоты веществ, оценке погрешности измерений. Чистота веществ в этих случаях была не менее 99,9%; погрешность измерений энталпии сгорания — 0,01–0,05% в зависимости от природы веществ, а теплоемкости — 0,2–0,5% в зависимости от области температуры.\*

## II. ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ\*

В лаборатории термохимии им. Лугинина (МГУ) главным образом продолжались традиционные исследования галоген- и борогранических соединений. В табл. 1 представлены результаты определения энталпий сгорания ( $\Delta H_c^0$ ) и образования ( $\Delta H_f^0$ ) 19 фторхлорорганических соединений, изученных Колесовым с сотр.<sup>6, 9–14</sup> (фторхлорзамещенные алканы и кислородсодержащие фторогранические соединения — производные спиртов, кислот, простых и сложных эфиров). По экспериментальным данным выявлены закономерности в энталпии образования фтор-производных этилена; выбраны опорные величины для расчета  $\Delta H_f^0$  фтор- и фторхлорпроизводных алканов методом групповых вкладов; для кислородсодержащих соединений установлено, в каких случаях и в какой степени взаимное влияние электрофильных атомов и групп проявляется в энергии образования молекул. В 1976 г. Колесов написал критический обзор по термохимии галогензамещенных метана<sup>14</sup>. По собственным и литературным экспериментальным данным автор выбрал 17 опорных величин  $\Delta H_f^0$  и методом групповых вкладов рассчитал энталпии образования всех 70 галогензамещенных метана. Многие из перечисленных галогеналканов применяются в промышленности, и их энталпии образования необходимы для технологических расчетов.

В табл. 2 приведены энталпии сгорания и образования ряда представителей 15 борогранических соединений разных классов, изученных Гальченко с сотр.<sup>2, 7, 8, 15–17</sup> (карбораны  $B_{10}C_2H_{12}$  и их производные, молекулы которых содержат замкнутый каркас (ядро) из атомов бора и углерода; ациклические аминобораны; ( $\gamma$ -аминопропил)-диалкилбораны —

\* Ниже всюду 1 кал = 4,1840 Дж; (г) или г — газ, (ж) или ж — жидкость, (к) или к — кристалл, р-р — раствор, в-э — высокоэластическое состояние, с — стеклообразное состояние. Верхний индекс <sup>0</sup> у термодинамических функций обозначает стандартное давление 101,325 кПа.

ТАБЛИЦА 1  
Энталпии сгорания и образования фторхлорорганических соединений при 298,15 К

Соединение	$-\Delta H_c^0$ , ккал·моль $^{-1}$	$-\Delta H_f^0$ (ж; к), ккал·моль $^{-1}$	$-\Delta H_f^0$ (г), ккал·моль $^{-1}$	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{CHF}$ (г)	$300,20 \pm 0,4$	—	32,5	9
$\text{CF}_3\text{CHFCl}$ (г)	$298,22 \pm 0,6$	—	74,1	11
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (ж)	$359,52 \pm 0,22$	$191,04 \pm 0,22$	$184,03$	9
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ (ж)	$324,34 \pm 0,27$	$197,89 \pm 0,27$	$189,75$	6
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ (ж)	$295,01 \pm 0,22$	$198,53 \pm 0,22$	$189,83$	9
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (г)	$271,0 \pm 1,7$	—	331,5	9
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (ж)	$288,27 \pm 0,17$	$278,36 \pm 0,18$	$271,94$	11
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ж)	$196,06 \pm 0,19$	$220,55 \pm 0,19$	$210,21$	9
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ж)	$274,79 \pm 0,68$	$319,90 \pm 0,68$	$308,99$	9
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ж)	$323,46 \pm 0,16$	$263,27 \pm 0,16$	$253,13$	9
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ж)	$349,57 \pm 0,38$	$229,41 \pm 0,39$	$217,81$	9
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ж)	$323,46 \pm 0,16$	$263,27 \pm 0,16$	$251,28$	9
$(\text{CF}_3)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (к)	$592,0 \pm 1,1$	513,3	492,0	12
$\text{CF}_3\text{COOH}$ (ж)	$94,9 \pm 0,4$	$253,4 \pm 0,4$	$244,2$	6,13
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ (ж)	$342,88 \pm 0,41$	$345,84 \pm 0,42$	$337,54$	10
$(\text{CF}_2)_3(\text{COOCH}_3)_2$ (ж)	$647,0 \pm 1,0$	468,4	459,1	10
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (ж)	$700,97 \pm 0,24$	$388,65 \pm 0,25$	$378,85$	10
$(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{O}$ (ж)	$561,78 \pm 0,73$	$946,8 \pm 0,7$	$937,1$	13
$(\text{C}_5\text{F}_{11})_2\text{O}$ (ж)	$721,5 \pm 3,6$	1143,2	$1131,9$	13

\* Конечное состояние для  $\Delta H_c^0$ :  $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{HCl}$  (р-р),  $\text{HF}$  (р-р),  $\text{N}_2$  (г).

ТАБЛИЦА 2  
Энталпии сгорания и образования бороганических соединений при 298,15 К<sup>15,17</sup>

Соединение	$-\Delta H_c^0$ , ккал·моль $^{-1}$	$-\Delta H_f^0$ , ккал·моль $^{-1}$
$o\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (к)	$2148,0 \pm 1,6$	$42,4 \pm 3,5$
$m\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (к)	$2131,1 \pm 1,5$	$59,3 \pm 3,4$
$n\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (к)	$2114,4 \pm 1,8$	$76,0 \pm 3,6$
$1\text{-CH}_3\text{-}o\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$ (к)	$2291,1 \pm 1,3$	$60,8 \pm 3,9$
$1,2\text{-(CH}_3)_2\text{-}o\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}$ (к)	$2446,7 \pm 1,9$	$68,4 \pm 3,6$
$1\text{-(CH}_2\text{OH)\text{-}o\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}}$ (к)	$2270,0 \pm 1,7$	$82,7 \pm 3,5$
$1\text{-(COOH)\text{-}o\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{11}$ (к)	$2153,3 \pm 2,0$	$131,1 \pm 3,7$
$(\mu\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BN}(\mu\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ (ж)	$2140,2 \pm 1,4$	$104,1 \pm 1,4$
$(\mu\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{BN}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ (ж)	$2766,8 \pm 1,6$	$126,9 \pm 1,6$
$\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\   \\ \text{---} \text{B}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9) \end{array}$ (ж)	$1617,7 \pm 2,2$	$71,1 \pm 2,2$
$\begin{array}{c} \text{N}(\mu\text{-C}_3\text{H}_7) \\   \\ \text{---} \text{B}(\mu\text{-C}_3\text{H}_7) \end{array}$ (ж)	$1615,8 \pm 1,7$	$73,1 \pm 1,7$
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{---} \text{B}(\mu\text{-C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$ (ж)	$1682,1 \pm 2,0$	$75,1 \pm 2,0$
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{---} \text{B}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$ (ж)	$1988,4 \pm 2,0$	$93,5 \pm 2,4$
$\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{---} \text{B}(\mu\text{-C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$ (ж)	$2003,8 \pm 1,6$	$78,1 \pm 1,6$
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---} \text{B}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9) \end{array}$ (ж)	$1222,4 \pm 0,7$	$107,6 \pm 0,7$

боразотные внутрекомплексные соединения, в которых замыкание цикла осуществляется связью N—B; азaborолиды и оксaborоланы — соединения с пятичленным циклом, включающим соответственно атомы B и N или B и O. Результаты этих работ, продолжающих многолетние исследования Гальченко по термохимии соединений бора, наряду с их самостоятельным значением, позволили выявить и объяснить ряд законов

ТАБЛИЦА 3

Энталпии образования трицикlopентадиенилов лантаноидов<sup>19</sup> при 298,15 К

Соединение	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	Соединение	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
Sc(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-3,2±1	Pr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-6,7±2
Y(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-10,8±1	Tm(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-11,8±1
La(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-6,4±1	Yb(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (к)	7,0±1

мерностей в свойствах этих веществ. В частности, интересно, что сравнительно большой оказалась энталпия изомеризации незамещенных карборанов. Для переходов *ортопара* и *метапара*-карборан в газообразном состоянии она почти одинакова и составляет  $\sim -17$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Как полагают авторы, это позволяет считать, что *пара*-изомер значительно устойчивее *мета*-изомера, а последний устойчивее *ортопара*-изомера. Большой также оказалась энталпия циклазации ( $\gamma$ -аминопропил)-диалкил-

ТАБЛИЦА 4

Энталпии образования дацикlopентадиенилов металлов 3d-ряда<sup>20,23</sup> при 298,15 К

Соединение	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr (к)	42,7±0,5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mn (к)	48,0±0,5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe (к)	40,2±0,4
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Co (к)	56,5±0,5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ni (к)	68,2±0,4
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub> (к)	46,6±0,6
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> (к)	59,9±0,6
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (к)	-128,1±0,6
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub> (к)	-128,6±0,7
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoCl <sub>2</sub> (к)	-22,9±0,6
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WC <sub>2</sub> (к)	-17,0±0,6
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoI <sub>2</sub> (к)	7,2±0,5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WI <sub>2</sub> (к)	28,0±0,7

ТАБЛИЦА 5

Энталпии образования ряда соединений переходных металлов<sup>21, 23, 25</sup> при 298,15 К

Соединение	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (к)	46,8±1,2
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-10,6±0,5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (к)	65,9±2,6
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (к)	40,3±0,5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Pt <sup>4+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	31,2±1,7
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sub>2</sub> Cr (к)	15,9±1,0
[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cr (ж)	-11,3±1,9
[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cr (ж)	-46,7±2,0
(CH <sub>3</sub> O) <sub>5</sub> Nb (ж)	337,9±0,6
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub> Nb (ж)	378,6±0,6
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>5</sub> Nb (ж)	406,7±0,9
(CH <sub>3</sub> O) <sub>5</sub> Ta (ж)	338,8±0,6
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub> Ta (ж)	391,6±0,7
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>5</sub> Ta (ж)	420,5±1,0

боранов. Для жидкого состояния она составляет  $-18$  ккал·моль<sup>-1</sup>, что позволяет объяснить существование циклических соединений, тогда как соответствующие ациклические соединения выделить не удается. Оценена напряженность пятичленного цикла с двумя гетероатомами: B и N или B и O ( $6\pm2$  ккал·моль<sup>-1</sup>, что совпадает с энергией напряжения циклопентана, по мнению авторов, благодаря близости атомных радиусов C, O, N и B).

В лаборатории термохимии Горьковского университета Рабинович, Тельной и др.<sup>18-25</sup> определили энталпии сгорания и образования 38 органических соединений переходных металлов (трицикlopентадиенилы

лантаноидов (табл. 3); дициклопентадиенилы металлов 3d-ряда; дициклопентадиенилгидриды, -хлориды и -иодиды молибдена, вольфрама, циркония и гафния (табл. 4); цикlopентадиенилалкильные и -фенильные соединения титана, циркония и платины; ареновые соединения хрома;

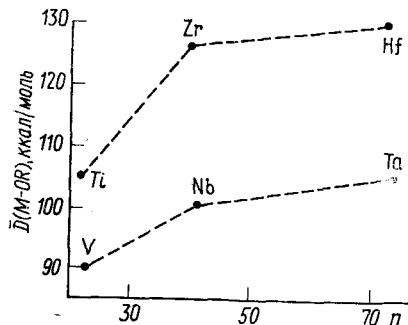


Рис. 1

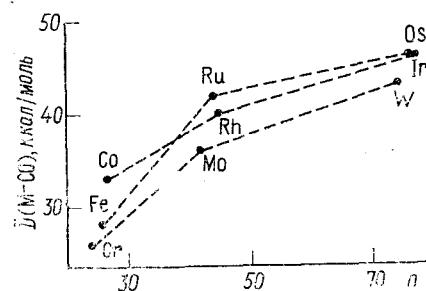


Рис. 2

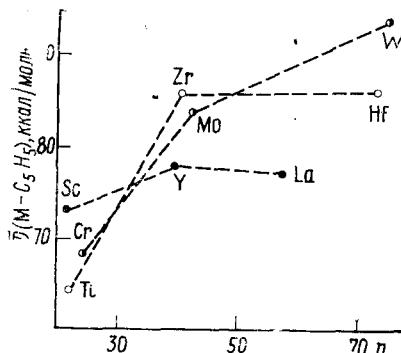


Рис. 3

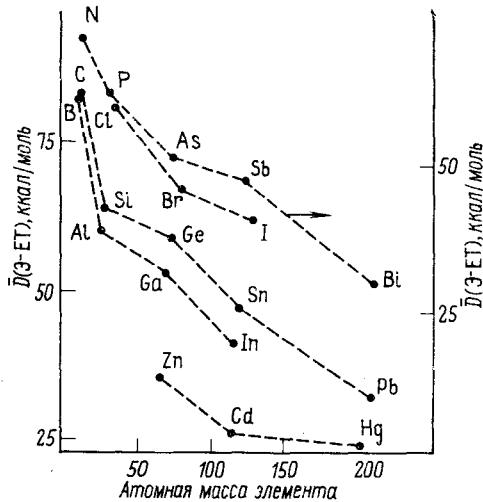


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость от атомного номера металла (*n*) средней энергии диссоциации связей *M*-OR в алcoxидах переходных металлов<sup>26</sup>

Рис. 2. Зависимость от атомного номера металла (*n*) средней энергии диссоциации связей *M*-CO в карбонилах металлов<sup>26</sup>

Рис. 3. Зависимость от атомного номера металла (*n*) средней энергии диссоциации связей *M*-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> в дициклопентадиенильных соединениях переходных металлов<sup>26</sup>

Рис. 4. Зависимость от атомной массы элемента средней энергии диссоциации связей элемент (Э) — этильный радикал (Et) в соединениях ЭEt<sub>n</sub> непереходных элементов<sup>26</sup>

алоксиды ниобия и тантала (табл. 5)). Чистота этих соединений 99,97—99,99%. Против окисления их до сожжения приняты специальные меры. Контроль твердых продуктов сгорания производился химическим путем и методом рентгенофазового анализа. Погрешность определения энталпии сгорания 0,02—0,05%.

По энталпии образования перечисленных веществ в конденсированном состоянии и данным<sup>16-25</sup> или других авторов об энталпии сублимации

ции или испарения рассчитаны энталпии образования для газообразного состояния, а по этой величине вычислены средние энергии диссоциации многих связей, образуемых переходными металлами в их органических соединениях. Эти результаты вместе с рассчитанными из литературных термохимических данных для карбонилов металлов и нескольких алкоксидов приведены на рис. 1—3<sup>23</sup>. Во всех случаях для соединений

ТАБЛИЦА 6

Энталпии образования ряда органических соединений кремния при 298,15 К

Соединение	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	Ссылки
$(C_2H_5)_3SiN(C_2H_5)_2$ (ж)	-88±1	43
$(CH_3)_2(C_2H_5O)Si(CH_2)_3NH_2$ (ж)	-154±2	35
$[(C_2H_5)_2N]_2SiH$ (ж)	-131±1	43
$(CH_3)_3SiOOC(CH_3)_3$ (к)	-126±3	44
$(C_2H_5)_6Si_2Hg$ (ж)	-40±1	45
$CH_3SiCl_3$ (ж)	-145,5±1,1	31
$(CH_3)_2SiCl_2$ (ж)	-116,8±0,8	31
$(CH_3)HSiCl_2$ (ж)	-104,0±1,0	31
$(C_6H_5)_4Si$ (ж)	56,8±1,7	31
$(C_6H_5)_2SiCl_2$ (ж)	-48,2±2,7	
$(C_6H_5)_3SiCl$ (к)	12,5±4,1	31

ТАБЛИЦА 7

Энталпии образования ряда органических соединений германия при 298,15 К

Соединение	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	Ссылки
$(CH_3O)_4Ge$ (ж)	205,5±0,4	39
$(C_2H_5O)_4Ge$ (ж)	244,8±0,5	39
$(C_6H_5O)_4Ge$ (ж)	112,7±1,0	39
$(C_2H_5)_6Ge_2O$ (ж)	148±4	44
$(C_2H_5)_3GeOOC(CH_3)$ (ж)	120,4±1,3	44
$(\mu-C_4H_9)_4Ge$ (ж)	91,7±1,2	37
$(C_2H_5)_3GeN(C_2H_5)_2$ (ж)	86±1	43
$[(CH_3)_2GeO]_4$ (к)	378,7±1,5	27
$[(C_2H_5)_2GeO]_4$ (к)	379,8±5,2	29
$(C_2H_5)_6Ge_2Hg$ (ж)	32±1	45
$(C_3H_7)_6Ge_2Hg$ (ж)	74±1	45

$ML_n$  с одним и тем же лигандом и одинаковым  $n$  средняя энергия диссоциации связи  $M-L$  увеличивается вдоль групп периодической системы с увеличением атомного номера металла. Это особенно интересно ввиду того, что для органических соединений непереходных элементов (Э) наблюдается обратная зависимость — уменьшение средней энергии диссоциации связей Э—R в соединениях ЭR<sub>n</sub> с одинаковыми R и n вдоль групп периодической системы с увеличением атомного номера элемента (рис. 4)<sup>26</sup>. Ясно, что указанная закономерность для соединений переходных элементов обусловлена спецификой изменения их эффективного заряда ядра и конфигурации электронной оболочки в подгруппах периодической системы. Нами установлено, что те же противоположные закономерности наблюдаются для неорганических соединений переходных и непереходных элементов<sup>26</sup>.

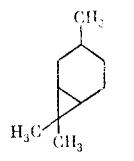
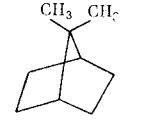
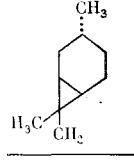
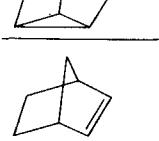
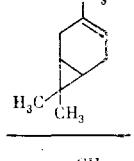
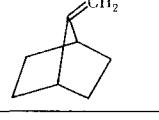
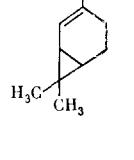
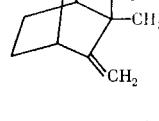
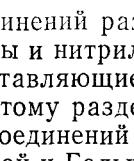
В нашей стране были измерены энталпии сгорания и определены энталпии образования еще 54 органических соединений металлов, в том

числе 24 различных соединений кремния, часть которых, показана в табл. 6, 14 соединений германия (табл. 7) и некоторых соединений олова, алюминия, ртути, магния. Большая часть этих работ выполнена в лабораториях Кострюкова<sup>27-31</sup>, Гаджиева<sup>31-33</sup>, Шаурова<sup>34-42</sup> и автора<sup>43-47</sup>. Тельной и Рабинович написали обзор отечественных и зарубежных работ по термохимии органических соединений переходных металлов<sup>23</sup>.

В лабораториях Лебедева<sup>48-52</sup> и Лебедевой<sup>53-57</sup> определены энталпии сгорания и образования  $\sim 100$  азотсодержащих органических сое-

ТАБЛИЦА 8

Энталпии образования углеводородов ряда норборнана и ряда норкарана<sup>57-59</sup> при 298,15 К

Углеводород	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	Углеводород	$\Delta H_f^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
<i>цикло</i> - <i>цикло</i> -Циклооктадиен-1,5 (ж)	13,78 $\pm$ 0,33	<i>7,7</i> -Диметил-норборнан (тв.)	-35,43 $\pm$ 0,39
			
<i>цикло</i> -Каран (ж)	-27,72 $\pm$ 0,55	<i>Нортирициклен</i> (тв.)	7,42 $\pm$ 0,27
			
<i>транс</i> -Каран (ж)	-28,33 $\pm$ 0,61	Норборнен (тв.)	9,89 $\pm$ 0,34
			
Карен-3 (ж)	-7,06 $\pm$ 0,45	7-метилен-норборнан (ж)	4,7 $\pm$ 0,5
			
Карен-2 (ж)	-5,41 $\pm$ 0,57	Камфен (тв.)	-18,01 $\pm$ 0,53
			

динений различных классов. Это нитроуглеводороды, алкиламины, амины и нитрилы кислот, нитро- и аминокислоты и другие соединения, представляющие значительный научный и прикладной интерес. Наконец, по этому разделу отметим исследования бициклических и полициклических соединений без ароматических колец, систематически проводимые Козиной и Гальченко в МГУ<sup>56-60</sup>. Ими и их сотрудниками определены энталпии сгорания и образования  $\sim 15$  веществ, главным образом ряда бицикло[2,2,1]гептана (норборнана) и ряда бицикло[4,1,0]гептана (норкарана) (табл. 8). Энергетика этих соединений представляет значительный научный интерес, а часть из них применяется в промышленности.

Всего за 1971—1975 гг. в Советском Союзе определены энталпии образования ~95 органических соединений металлов, в других странах в сумме ~120 соединений.

### III. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В лаборатории термохимии Горьковского университета Нистратов, Шейман, Маслова определили температурную зависимость теплоемкости 12 элементоорганических соединений, в том числе 7 циклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d-ряда, в области 5—300 К<sup>60—62</sup>, а также 17 алкильных, карбонильных и бис-ареновых соединений металлов в области 60—300 К<sup>60—62</sup>. Рассчитаны термодинамические функции изученных веществ; определены параметры плавления и переходов в твердом состоянии. В табл. 9 приведена энтропия элементоорганических соединений, рассчитанная по температурной зависимости теплоемкости.

ТАБЛИЦА 9

Значения термодинамических функций элементоорганических соединений при 298,15 К<sup>60—62</sup> (расчет по теплоемкости, измеренной в области 5—300 К)

Соединение	$H^\circ(298,15) - H^\circ(0)$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ$ , кал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Соединение	$H^\circ(298,15) - H^\circ(0)$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ$ , кал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$Hg(C_2H_5)_2$	10,28	67,44	$Mn(C_5H_5)_2$	8,34	60,08
$In(C_2H_5)_3$	14,55	88,67	$Co(C_5H_5)_2$	7,81	56,42
$Si(C_2H_5)_4$	15,52	98,44	$Ni(C_5H_5)_2$	8,25	60,47
$As(C_2H_5)_3$	12,90	84,48	$(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_5)_2$	18,59	129,9
$V(C_5H_5)_2$	7,92	57,40	$(C_5H_5)_2HCl_2$	10,27	73,27
$Cr(C_5H_5)_2$	7,71	56,40	$(C_5H_5)_2CrI$	10,18	74,54

У дициклопентадиенильных соединений ванадия, хрома, кобальта и никеля обнаружены более или менее ярко выраженные  $\lambda$ -переходы в твердом состоянии, которые, как и ранее известный переход у ферроце-

ТАБЛИЦА 10

Параметры  $\lambda$ -переходов дициклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d-ряда<sup>62</sup>

Соединение	$T, K$	$\Delta H_{\text{пп}}^0, \text{кал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S_{\text{пп}}^0, \text{кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$Fe(C_5H_5)_2^*$	125—200	204	1,27
$Cr(C_5H_5)_2$	75—140	$63,3 \pm 0,8$	$0,61 \pm 0,01$
$Co(C_5H_5)_2$	70—120	$56,8 \pm 0,5$	$0,65 \pm 0,01$
$V(C_5H_5)_2$	120—200	$46,8 \pm 0,5$	$0,29 \pm 0,01$
$Ni(C_5H_5)_2$	100—190	$43,4 \pm 0,5$	$0,32 \pm 0,01$

\* Данные Эдвардса, Кингтона и Масона<sup>63</sup> (приведены для сравнения с параметрами  $\lambda$ -переходов соединений других 3d-металлов).

на<sup>63</sup>, относятся к переходам типа порядок — беспорядок и обусловлены появлением заторможенного внутреннего вращения лигандов\*. (На рис. 5 представлены  $\lambda$ -переходы хромоцена и кобальтоцена). Характерно, что по энталпии переходов (табл. 10) указанные соединения располагаются в ряд, мало отличающийся от ряда, в который они располагаются по

\* Вращение циклопентадиенильных колец, приводящее к изменению их внутримолекулярной взаимной ориентации, вызывает существенное изменение энергии взаимодействия колец соседних молекул в кристаллической решетке.

абсолютной величине отрицательного заряда на атомах металла, рассчитанного Армстронгом, Фортуне и Перкином<sup>64</sup>. По энтропии переходов (табл. 10) определено соотношение заторможенной и заслоненной конформаций молекул в каждом из указанных четырех соединений. Для них  $\Delta S_n = R \ln X < R \ln 2$ , где  $X = 1,39; 1,36; 1,17; 1,16$  для соединений Co, Cr, Ni, V соответственно (для ферроцена  $X = 1,89$ ).

Интересно, что энтропия  $\lambda$ -перехода у дицикlopентадиенилтитандибензоата<sup>65</sup> оказалась  $\sim R \ln 4$  ( $\Delta S_n = 2,75 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ). Это соот-

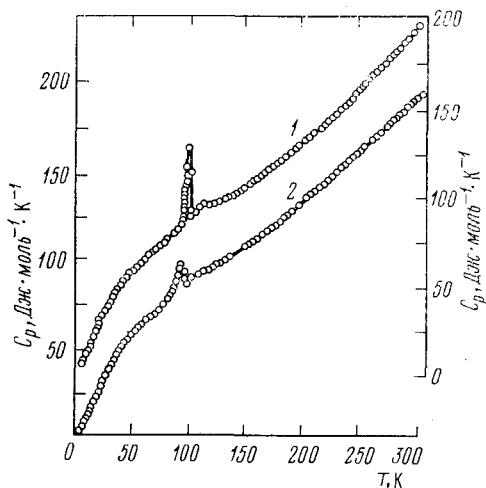


Рис. 5

Рис. 5. Проявление  $\lambda$ -переходов в твердом состоянии хромоцена (1) и кобальтоцена (2) на кривых температурной зависимости их теплоемкости

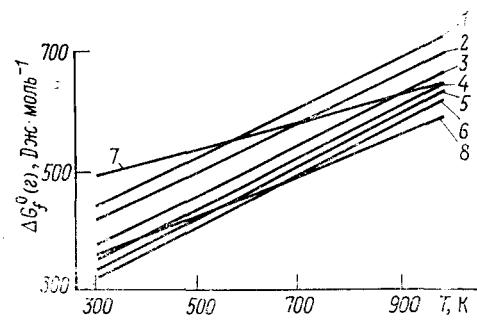


Рис. 6

Рис. 6. Графическое определение температурных областей, в которых термодинамически разрешены реакции  $M \text{ (г)} + 2C_5H_6 \text{ (г)} \rightarrow (C_5H_5)_2M \text{ (г)} + H_2 \text{ (г)}$ ,  $(C_5H_5)_2M \text{ (г)} \rightarrow M \text{ (г)} + 2C_5H_5 \text{ (г)}$  при давлении 101,325 кПа (по энергии Гиббса образования реагентов)<sup>65</sup>; 1—6 —  $M(C_5H_5)_2$ , M: 1 — Ni, 2 — Co, 3 — Mn, 4 — Cr, 5 — Fe, 6 — V; 7 —  $2C_5H_5$ ; 8 —  $C_5H_6$

ветствует наличию четырех конформаций молекулы выше температуры перехода при одной конформации ниже этой температуры. Можно предположить, что две из четырех конформаций осуществляются за счет заторможенного вращения цикlopентадиенильных колец и две — за счет вращения бензоатных радикалов ( $\Delta H_n = 392,5 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Из полученных данных об энталпии и энтропии образования дицикlopентадиенильных соединений металлов 3d-ряда рассчитана энергия Гиббса реакций их прямого синтеза из металлов и цикlopентадиена, а также процессов их термораспада, представляющих интерес для получения чистых металлов. Как видно из рис. 6, точки пересечения кривых 1—6 с кривыми 7 и 8 определяют нижние пределы температурных областей, в которых при стандартном давлении для различных металлов разрешены указанные реакции. В связи с этим интересно, что исходя из аналогичных расчетов по данным<sup>61—63</sup>, сотрудники академика Г. А. Рazuваева (Институт химии АН СССР, Горький) выполнили прямой синтез ряда цикlopентадиенильных и ареновых соединений из газообразных металлов и твердых углеводородов в вакууме при температуре жидкого азота<sup>66</sup>.

Кострюков, Карапарли с сотр.<sup>67—69</sup> изучили температурную зависимость теплоемкости и рассчитали термодинамические функции в области

12—370 К для 13 кремнийорганических соединений (силоксанов, силоцикланов, силанов), часть из которых приведена в табл. 11. Для ряда указанных соединений найдены аномалии в твердом состоянии, связанные либо с деформацией кольца кремнийкислородных связей, либо с застороженным вращением метильных групп.

Из других работ следует отметить исследования теплоемкости ряда производных бензола в газообразном состоянии [300—670 К, (5—250) ·

ТАБЛИЦА 11  
Термодинамические функции кремнийорганических соединений<sup>67—69</sup>  
(вычислены по температурной зависимости теплоемкости)

Соединение	$H^0(298.15) - H^0(0)$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$S^0(298.15)$ , ккал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_2(CH_3)_2SiO$	16,71	101,4
$(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_2(C_6H_5)_2SiO$	24,81	181,3
$(CH_3)C_6H_5SiO[(CH_3)C_6H_5SiO]_2(CH_3)C_6H_5SiO$	23,41	158,4
$\text{цис-}-(CH_3)C_6H_5SiO[(CH_3)C_6H_5SiO](CH_3)C_6H_5SiO$	20,34	136,5
$\text{транс-}-(CH_3)C_6H_5SiO[(CH_3)C_6H_5SiO](CH_3)C_6H_5SiO$	19,81	131,1
$(CH_3)Si(CH_2)_2CH_3$	10,24	68,8
$(CH_3)SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2$	10,99	70,9
$n\text{-Cl}_3SiC_2H_9$	11,29	78,6
$Cl_8SiCH_3CN$	8,47	58,8

$\cdot 10^5$  Па], выполненные Ахундовым<sup>70</sup> с помощью проточного адиабатического калориметра (погрешность измерений  $\sim 0,45\text{--}0,65\%$ ); работы Колесова по измерению низкотемпературной теплоемкости фторхлорпроизводных пропана<sup>71</sup>; работы Паукова по теплоемкости замещенных гексафторбензолов<sup>72</sup>. Всего в рассматриваемый период времени изучена низкотемпературная теплоемкость  $\sim 70$  органических веществ; из них  $\sim 50$  соединений исследованы в интервале температур от 5—12 К до 300 К.

Около 30 работ посвящено расчету термодинамических функций органических соединений в идеальном газовом состоянии по молекулярным постоянным. Из них особенно следует отметить работы Шаулова<sup>73, 74</sup> и Пашикина с сотр.<sup>75</sup> по расчету термодинамических функций алкильных соединений элементов III—V групп и некоторых карбонилов, используемых для получения чистых металлов и полупроводниковых соединений.

Ясно, что получение данных об энтропии  $\sim 100$  важных соединений принесет значительную пользу для соответствующих технологических расчетов.

#### IV. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В связи с нуждами быстро развивающейся промышленности полимеров сравнительно много сделано по термодинамике процессов их синтеза. Определены энタルпии, энтропии и энергии Гиббса процессов полимеризации 20 карбо- и гетероциклических веществ, а также металлоганических соединений. Основная часть этих работ выполнена Лебедевым

и др.<sup>76-80</sup> в Горьковском университете, в лаборатории автора данного обзора.

Показано, что термодинамически разрешена полимеризация некоторых гетероциклических соединений, непосредственно заполимеризовать которые до сих пор не удавалось. В частности, это относится к N(β-триметилсилилэтил) этиленимину и аналогичному производному триметиленамина, которые сейчас полимеризуют косвенным путем — через комплексы с хлористым цинком. Из табл. 12 видно, что энергия Гиббса — достаточно большая отрицательная величина для полимеризации как соответствующих комплексов, так и индивидуальных иминов. Ясно, что роль комплексообразования в этих случаях заключается в понижении энергии активации процесса.

Каталитическим путем около стандартной температуры полимеризуется другой гетероцикл — 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклогексан. Полимеризуются также циклопентен и 1,5-циклооктадиен, образующие новые разновидности синтетического каучука, а также гликолид, образующий полимер, применяемый для медицинских целей, и тетрагидрофуран (табл. 13). Во всех этих случаях полимеризация протекает с раскрытием цикла, причем при отсутствии агрегатных переходов энталпия процесса близка к энергии напряжения цикла.

В изложенных работах энталпия полимеризации определена непосредственно в калориметре или рассчитана по экспериментальным энталпиям сгорания полимеров и мономеров. Энтропия полимеризации рассчитана по температурной зависимости теплоемкости полностью кристаллических и полностью аморфных полимеров, которые получены экстраполяцией соответствующих экспериментальных графиков для частично кристаллических образцов, вычислили разность нулевой энтропии полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях<sup>81</sup>. Для указанных полимеров эта разность оказалась равной 3,5—4 кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, что составляет примерно половину энтропии плавления тех же соединений при 100%-ной кристалличности. В качестве примера на рис. 7 представлена температурная зависимость теплоемкости политетрагидрофурана, использованная для расчета энтропии.

Наряду с реакциями полимеризации в лаборатории термохимии ГГУ, в содружестве с лабораторией академика В. В. Коршака (ИНЭОС АН СССР) и НПО «Пластмассы», Калякин и др.<sup>82-88</sup> изучали термодинамику двухстадийного поликонденсационного синтеза ряда полигетероариленов, отличающихся сравнительно высокой термостойкостью. Первая стадия синтеза этих гетероциклических полимеров состоит во взаимодействии ароматических диаминов или их производных с диангидридами кислот в N,N-диметилформамиде с образованием не полностью циклического форполимера. Энталпию этих реакций определили непосредственно в адиабатическом калориметре, а для расчета их энтропии измерили теплоемкость растворов каждого из реагентов в диметилформамиде, в зависимости от температуры при концентрациях, соответствующих условиям проведения реакций поликонденсации. Во всех случаях, различавшихся по составу исходных аминов и ангидридов, из стандартных значений энергии Гиббса этих процессов при ~298 К следует, что равновесие их практически полностью сдвинуто в сторону образования форполимеров.

ТАБЛИЦА 12

Термодинамические параметры процессов полимеризации N(β-триметилсилилэтил) этиленимина и N(β-триметилсилилэтил)-триметиленимина непосредственно и через комплексы с хлористым цинком при 298,15 K<sup>78</sup>

Процесс	Состояние реагентов	—ΔH <sup>0</sup> , кал·моль <sup>-1</sup>	—ΔS <sup>0</sup> , кал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	—ΔG <sup>0</sup> , кал·моль <sup>-1</sup>
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{—N—CH}_2-\text{CH}_2— \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]$	ж → в·э	28,4	24,0	21,2
$\frac{1}{2} (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{ZnCl}_2} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{—N—CH}_2-\text{CH}_2— \\   \\ \text{ZnCl}_2 \\   \\ \text{—N—CH}_2-\text{CH}_2— \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]^{1/2}$	к → с	31,5	3,56	30,4
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{—N—CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2— \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]$	ж → в·э	27,5	19,9	21,6
$\frac{1}{2} (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{ZnCl}_2} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{—N—CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2— \\   \\ \text{ZnCl}_2 \\   \\ \text{—N—CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2— \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]^{1/2}$	к → с	30,8	4,42	29,5

И. Б. Рабинович

ТАБЛИЦА 13

Термодинамические параметры процессов полимеризации некоторых циклических соединений<sup>80</sup> при 298,15 К

Процесс	T, К	Состояние реагентов	$-\Delta H^\circ$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\circ$ , кал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$-\Delta G^\circ$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
	298,15	ж → в-э	17,7	0,90	18,0
	298,15	ж → в-э	4,45	11,0	1,17
	298,15	ж → в-э	4,45	11,4	1,05
	550	ж → в-э	7,51	4,18	5,21
	298,15	ж → в-э	9,56	10,8	6,34

Вторая стадия синтеза представляет собой дополнительную циклизацию форполимера при повышенных температурах с выделением воды. По давлению равновесного пара воды при циклодегидратации определены константы равновесия, а по их температурной зависимости — энталпии реакций. Из полученных результатов следует, что термодинамиче-

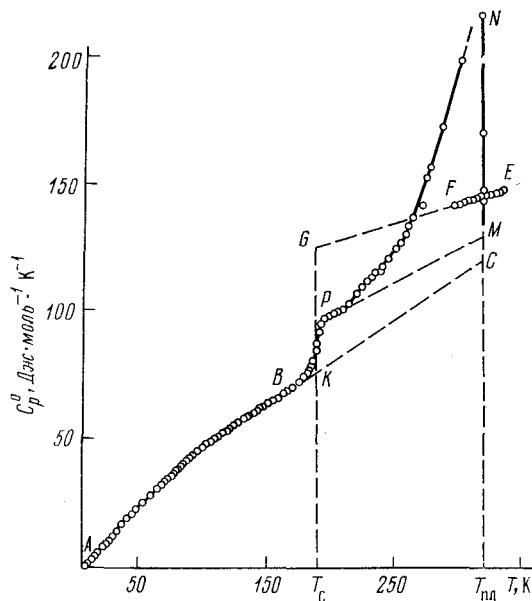
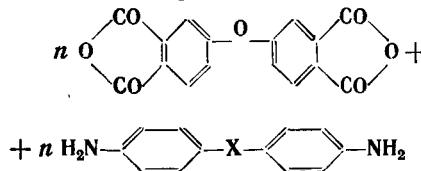


Рис. 7. Температурная зависимость теплопемкости политетрагидрофурана<sup>80</sup>: точки — экспериментальные данные для полимера 65%-ной кристалличности; *ABKС* — для полимера 100%-ной кристалличности (экстраполяция в пренебрежении различием теплопемкостей аморфного и кристаллического полимера до расстеклования); *ABPM* — 65%-ной кристалличности, (экстраполяция); *ABGF* — 0%-ной кристалличности (экстраполяция);  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}$  — температуры стеклования и плавления

ские критерии разрешают протекание циклодегидратации форполимеров практически до конца в широкой области температур. Однако по кинетическим причинам она до конца не идет, а образуются сополимеры конечных циклических структур и структур исходных форполимеров.

ТАБЛИЦА 14  
Термодинамические параметры реакций поликонденсации<sup>83</sup>:

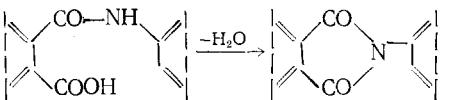
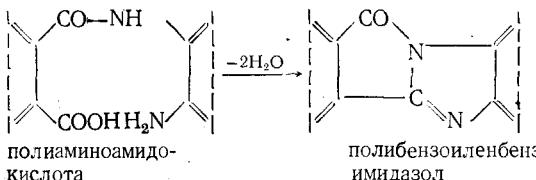
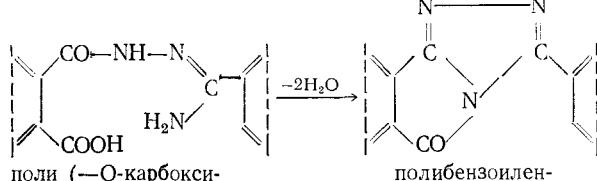


(298,15 К; растворитель — диметилформамид)

X	$-\Delta H^0, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^0, \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-\Delta G^0, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$
O	30,8	46,0	17,1
O—Ph—O	30,5	—	—
—	29,4	—	—
CO	25,3	—	—
SO <sub>2</sub>	24,0	45,5	7,4

Предложена методика определения состава таких сополимеров по их энталпии сгорания. В качестве примеров в табл. 14 и 15 приведены термодинамические параметры реакций получения некоторых фор- и конечных полимеров.

ТАБЛИЦА 15  
Энталпии и энרגии Гиббса реакций циклодегидратации форполимеров<sup>88</sup> при 400К

Реакция	$\Delta H^\circ$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$-\Delta G^\circ$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
 поли (– <i>n</i> , <i>n</i> '-дифенил-оксид–) пиромеллитимид	15,2	7,05
 полиаминомидо-кислота	14,9	27,0
 поли (–O-карбокси-бензиламидазон–)	23,5	27,9

#### V. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ДРУГИХ ПРОЦЕССОВ

В ряде вузов страны изучена термодинамика  $\sim 150$  реакций изомеризации алканов, алkenов и их галогенпроизводных (результаты для некоторых из них представлены в табл. 16); реакций дегидрогалогенирования галогенпроизводных алканов и алkenов; реакций диспропорционирования алkenов. Экспериментальным исследованиям равновесия процессов при температурах от стандартной до 600 К и расчету термодинамических параметров реакций по константе равновесия и ее температурной зависимости посвящены работы Рожнова<sup>89–92</sup> (Куйбышевский политехнический институт); Андреевского и Кабо<sup>93–96</sup> (Белорусский государственный университет); Васильева с сотр.<sup>97</sup> (Всесоюзный институт нефтехимического синтеза) и др. Часть изученных процессов уже применяется в промышленности, а другие могут быть применены. Следует особенно отметить имеющие прикладное значение работы по определению термодинамических параметров ряда реакций пиролиза бензола<sup>98</sup>; синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 из изобутилена и формальдегида и превращения его в изопрен<sup>99</sup>; синтеза алкиленкарбонатов<sup>97</sup>, фреонов-11 и -12<sup>100</sup>, а также исследование равновесия отдельных стадий образования изопрена и перилена из изоамилена<sup>101</sup> и др.

Интенсивно велись в нашей стране исследования термохимии процессов комплексообразования органических веществ. Гурьяновой и Гольдштейн с сотр. (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) исследовано комплексообразование эфиров, сульфидов, селенидов, аминов, фенолов, фосфорорганических соединений с алкильными соединениями бора, алюминия, галогенидами элементов и другими веществами (подробно см. монографию<sup>102</sup>).

ТАБЛИЦА 16

Энталпии и энтропии реакций изомеризации алканов, алkenов и их галогенпроизводных 92-96

Реакция	Условия	$\Delta H^\circ$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ , кал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	273-583 K; (ж)	$-2,86 \pm 0,13$	$-3,66 \pm 0,38$
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CBr}-\text{CH}_3$	273-526 K; (ж)	$-3,800 \pm 0,160$	$-5,8 \pm 0,5$
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	273-363 K; (ж)	$-0,530 \pm 0,030$	$0,90 \pm 0,09$
<i>эрритро</i> - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons$ <i>мезо</i> - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	273-373 K; (ж)	$1,890 \pm 0,100$	$2,43 \pm 0,32$
$\text{CH}_2=\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	273-516 K; (г), 101 кПа	$-1,13 \pm 0,15$	$-0,30 \pm 0,35$
$\text{CH}_3-\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	273-373 K; (ж)	$1,89 \pm 0,05$	$1,75 \pm 0,2$

В лаборатории термохимии ГГУ Цветков и др. выполнили серию исследований по термохимии взаимодействия алкильных соединений элементов III-V групп периодической системы между собой<sup>103, 104</sup>. Соответствующие комплексы представляют интерес в связи с тем, что возможно получение из них полупроводниковых соединений. Большое число работ по термохимии комплексов с водородной связью подробно описаны в недавно вышедшем обзоре<sup>105</sup>.

## VI. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

За 1971—1975 гг. опубликованы данные о давлении пара и энталпиях испарения и сублимации ~ 500 веществ (работы Карапетьянца с сотр., по прецизионному измерению и приближенному расчету давления пара многих кремний-, олово- и германийорганических соединений<sup>106-108</sup>; ряд работ по изучению давления пара линейных и циклических олигоорганических соединений<sup>109, 110</sup>; исследования Гальченко и Лебедева с сотр. по непосредственному определению энталпии сублимации бороганических соединений<sup>111</sup>; работы Девятых с сотр. по изучению давления пара циклопентадиенильных соединений лантаноидов<sup>112</sup>; Рабиновича, Кирьянова и др.— по давлению пара циклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d-ряда<sup>20, 21</sup>; Баева (Белорусский техногический институт) — по давлению пара алкильных соединений непереходных элементов<sup>113</sup> и карбонилов металлов<sup>114</sup>, а также ряда других исследователей.

Из перечня соединений, давление пара которых изучено, ясно, что они представляют как научный, так и прикладной интерес. В частности, полученные данные об энталпиях испарения и сублимации использованы в ряде работ для расчета энталпий образования соединений в газообразном состоянии по их экспериментальным энталпиям образования в конденсированном состоянии\*.

\* Именно поэтому мы здесь кратко остановились на работах по изучению давления пара органических соединений, тогда как исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах не рассмотрены.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Колесов, Докт. дисс., МГУ, М., 1970.
2. Г. Л. Гальченко, Докт. дисс., МГУ, М., 1972.
3. В. П. Нистратов, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1975.
4. В. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
5. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Ж. физ. химии, 44, 525 (1970).
6. В. П. Колесов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1972, вып. 2, стр. 3.
7. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Л. М. Ковба, Там же, 1974, вып. 1, стр. 3.
8. Г. Л. Гальченко, Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, В. К. Павлович, В. И. Станко, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 3.
9. В. П. Колесов, в сб. Современные проблемы физической химии, Изд. МГУ, М., 1972, вып. 6, стр. 104.
10. Г. М. Славуцкая, В. П. Колесов, С. Б. Борисов, Ж. физ. химии, 48, 785 (1974).
11. В. П. Колесов, Г. М. Славуцкая, Т. С. Пашина, VI Всесоюзн. конф. по калориметрии, Расширен, тезисы докладов, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 118.
12. В. П. Колесов, Г. М. Славуцкая, Ю. И. Александров, В. П. Вартанов, Г. А. Новиков, Ж. физ. химии, 48, 790 (1974).
13. В. П. Колесов, Г. М. Славуцкая, Т. С. Пашина, Деп. ВИНИТИ, № 3819—71 (1971).
14. В. П. Колесов, Успехи химии, 47, 1145 (1978).
15. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Л. М. Ковба, В. И. Станко, Ю. В. Гольтягин, А. И. Климова, Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 1, стр. 3.
16. Г. Л. Гальченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 200.
17. Нгун Зань Ни, Канд. дисс., МГУ, М., 1976.
18. Б. И. Тельной, И. Б. Рабинович, В. Н. Латяева, А. И. Линева, ДАН СССР, 197, 1384 (1971).
19. Г. Г. Девятых, И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, Г. К. Борисов, Л. Ф. Зюзина, Там же, 217, 609 (1974).
20. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, К. В. Кирьянов, А. С. Смирнов, Там же, 231, 903 (1976).
21. К. В. Кирьянов, В. И. Тельной, Г. А. Васильева, И. Б. Рабинович, Там же, 231, 130 (1976).
22. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, В. И. Еромолаев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1975, вып. 4, стр. 3.
23. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Успехи химии, 46, 1337 (1977).
24. М. С. Шейман, В. И. Чернова, В. В. Захаров, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 1, стр. 78.
25. В. М. Харчевников, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1975.
26. И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, В. П. Нистратов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1972, вып. 2, стр. 30.
27. В. Г. Генчель, Е. А. Волчкова, Д. Д. Смольянинова, И. Л. Лопаткина, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 46, 1837 (1972).
28. Р. М. Айзатулова, В. Г. Генчель, VI Всесоюзн. конф. по калориметрии. Расширенные тезисы докладов, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 133.
29. В. Г. Генчель, Л. И. Топоркова, Ю. Х. Шаулов, Д. Д. Смольянинова, Ж. физ. химии, 48, 1837 (1974).
30. В. Г. Генчель, Н. В. Демидова, Е. Н. Бурдасов, Э. А. Волнина, Л. Е. Гусельников, II Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений, Тезисы докладов, Изд. ГГУ, Горький; 1976, стр. 7.
31. С. Н. Гаджиев, Докт. дисс., МГУ, М., 1972.
32. Г. Г. Нуруллаев, С. Н. Гаджиев, Азерб. хим. ж., 1975, № 2, 28.
33. Г. Н. Нуруллаев, Канд. дисс., Институт физики АН АзербССР, Баку, 1975.
34. Ю. Б. Наджафов, В. Б. Лосев, Ю. Х. Шаулов, Д. Д. Смольянинова, Ж. физ. химии, 48, 1837 (1974).
35. Ю. Х. Шаулов, В. Г. Генчель, Р. М. Айзатулова, Г. С. Песоцкий, Там же, 46, 2379 (1972).
36. Е. А. Волчкова, Д. Д. Смольянинова, В. Г. Генчель, И. Л. Лопаткина, Ю. Х. Шаулов, Там же, 46, 1837 (1972).
37. Ю. Х. Шаулов, В. Г. Генчель, Р. М. Айзатулова, Н. В. Петрова, Там же, 46, 2382 (1972).
38. В. Г. Генчель, Е. А. Волчкова, Р. М. Айзатулова, Ю. Х. Шаулов, Там же, 47, 1133 (1973).
39. В. Г. Генчель, А. И. Топоркова, Ю. Х. Шаулов, Л. Д. Смольянинова, Там же, 48, 1837 (1974).
40. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Там же, 46, 1834 (1972).

41. Д. Д. Смольянинова, Ю. Х. Шаулов, Там же, 49, 1401 (1975).
42. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Н. И. Андреева, Там же, 48, 2356 (1974).
43. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 200, 111 (1971).
44. Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, Ю. А. Александров, Там же, 200, 1116 (1971).
45. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Там же, 204, 356 (1972).
46. Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Е. Г. Кипарисова, В. И. Милов, Ж. физ. химии, 49, 1592 (1975).
47. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Е. Н. Зорина, ДАН СССР, 209, 616 (1973).
48. Ю. К. Кнобель, Ю. А. Лебедев, Там же, 198, 1121 (1971).
49. В. И. Пепекин, Р. Г. Гафуров, Ю. А. Лебедев, Л. Т. Ероменко, Е. М. Согомонян, А. Я. Апин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 318.
50. В. И. Пепекин, В. П. Лебедев, А. А. Балепин, Ю. А. Лебедев, ДАН СССР, 221, 1118 (1975).
51. В. И. Пепекин, Ю. А. Лебедев, А. Я. Апин, Там же, 208, 153 (1973).
52. В. И. Пепекин, В. Я. Нацбулин, Л. Т. Ероменко, Ю. А. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2204.
53. Н. Д. Лебедева, Ю. А. Катин, Ж. прикл. химии, 45, 2009 (1973).
54. Н. Д. Лебедева, Л. Ф. Назарова, в сб. Работы по термодинамике и кинетике химических процессов, «Химия», Л., 1974, стр. 43.
55. Н. Д. Лебедева, Н. М. Гутнер, Н. Н. Киселева, Ж. орг. химии, 12, 1618 (1976).
56. Н. Д. Лебедева, В. Л. Рядченко, Н. М. Гутнер, Н. Н. Киселева, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 12.
57. М. П. Козина, в сб. Современные проблемы физической химии, Изд. МГУ, М., 1976, вып. 9, стр. 198.
58. М. П. Козина, Л. В. Бычихина, Г. Л. Гальченко, Е. М. Мильвицкая, М. Ордубати, А. Ф. Плате, ДАН СССР, 222, 1105 (1976).
59. М. П. Козина, В. А. Алецина, Г. Л. Гальченко, Э. Ф. Буйлова, И. И. Балышев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 14.
60. В. А. Маслова, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1973.
61. В. А. Маслова, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологиям, (Горький), 1974, вып. 1, стр. 40.
62. I. B. Rabinovich, V. P. Nistratov, M. S. Shaiman, G. V. Burchalova, II Quatirieme conference internationale de thermodynamique chimique, Montpellier, France, 1975, p. 136.
63. J. W. Edwards, G. L. Kington, R. Mason, Trans. Faraday Soc., 56, 660, (1960).
64. D. R. Armstrong, R. Fortune, R. C. Perkin, J. Organometall. Chem., 111, 197 (1976).
65. В. П. Нистратов, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1975.
66. Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1429.
67. З. А. Гусейнов, К. А. Карапарли, О. И. Джрафаров, Г. Г. Нуруллаев, Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников: Э. А. Волнина, Е. Н. Бурдасов, В. М. Вдовин, ДАН СССР, 222, 1369 (1975).
68. С. А. Махтиев, К. А. Карапарли, О. И. Джрафаров, А. Г. Кузнецова, Ж. физ. химии, 49, 2578 (1975).
69. Х. И. Гейдаров, О. И. Джрафаров, К. А. Карапарли, В. Н. Кострюков, Там же, 50, 1112 (1976).
70. Т. С. Ахундов, Ч. И. Султанов, Изв. вузов, Нефть и газ, 1975, № 11, 50.
71. В. П. Колесов, В. Н. Воробьев, ДАН СССР, 203, 116 (1972).
72. Н. К. Мороз, И. Е. Пауков, С. И. Жидко, в сб. Физика твердого тела, Красноярск, 1974, стр. 313.
73. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 49, 240 (1975).
74. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Там же, 50, 1325 (1976).
75. А. С. Малкова, А. С. Пашикин, Там же, 49, 2160 (1976).
76. И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Е. Г. Кипарисова, Высокомолек. соед., 17A, 1421 (1975).
77. В. В. Lebedev, I. B. Rabinovich, Preprints of papers presented at the International Symposium on Macromolecules, Madrid, 1974, p. 689.
78. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, ДАН СССР, 235, 858 (1977).
79. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., 18A, 2444 (1976).
80. Б. В. Лебедев, Докт. дисс. ГГУ, Горький, 1979.
81. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомол. соед., 18B, 416 (1976).
82. И. Б. Рабинович, Н. В. Калякин, Н. Г. Бажан, Г. И. Бусыгина, Б. М. Арон, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ф. Ф. Ниязи, ДАН СССР, 218, 1115 (1974).
83. Н. В. Калякин, И. Б. Рабинович, Н. Г. Пальцева, Высокомолек. соед., 20A, 2025 (1978).
84. Н. В. Калякин, И. Б. Рабинович, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, А. Н. Мочалов, Д. С. Тугуши, В. Н. Сапожников, Там же, 16A, 691 (1974).

85. *Н. В. Каракин, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, А. Н. Мочалов, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, В. В. Коршак*, Там же, 17А, 983 (1975).
86. *Н. В. Каракин, И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак*, Там же, 17А, 1888 (1975).
87. *Н. В. Каракин, С. Г. Куняевская, В. Н. Сапожников, Л. Б. Соколов, Г. А. Кузнецов, И. Б. Рабинович*, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 2, стр. 134.
88. *И. Б. Рабинович, Н. В. Каракин, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, Л. И. Павлов, М. С. Шейман, Г. П. Крылова, Е. Г. Кипарисова, А. Л. Русанов*, V Всесоюзн. конф. по калориметрии, Расширен. тезисы докладов, МГУ, М., 1971, стр. 130.
89. *А. М. Рожнов, Р. И. Черкасова, С. Я. Карасева, Л. Б. Никишина*, Ж. физ. химии, 48, 1868 (1974).
90. *С. В. Леванова, Р. М. Родова, Л. А. Шевцова, А. М. Рожнов*, Там же, 49, 76 (1975).
91. *В. Р. Мерджанов, В. И. Аленин, Т. Н. Нестерова, А. М. Рожнов*, Там же, 50, 1345 (1976).
92. *А. М. Рожнов*, Докт. дисс., Куйбышевский политехн. институт, Куйбышев, 1975.
93. *И. А. Юрна, Г. Я. Кабо, Д. Н. Андреевский*, Нефтехимия, 14, 688 (1974).
94. *Д. Н. Андреевский, Г. Я. Кабо, Г. Е. Еспенок*, Ж. физ. химии, 48, 1614 (1974).
95. *Г. Я. Кабо, Г. Е. Еспенок, Г. Н. Роганов*, VI Всесоюзн. конф. по калориметрии, Расширен. тезисы докладов, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 151.
96. *И. А. Юрна, Г. Я. Кабо*, Ж. физ. химии, 50, 558 (1976).
97. *И. А. Васильев, А. Д. Корхов*, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 1, стр. 103.
98. *Л. Х. Винокуров, В. М. Гропянов, А. Д. Кокурин, А. С. Слепченко, Б. Ф. Юдин*, Ж. прикл. химии, 46, 2287 (1973).
99. *Т. Ф. Васильева, И. А. Васильев, Г. А. Тимофеев*, VI Всесоюзн. конф. по калориметрии, Расширен. тезисы докладов, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 175.
100. *Г. П. Черник*, Ж. физ. химии, 48, 2612 (1974).
101. *В. М. Богданов*, в сб. Физическая химия, Ярославский политехн. институт, Ярославль, 1974, стр. 47.
102. *Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм*, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
103. *В. Г. Цветков, Б. И. Козыркин, К. К. Фукин, Р. Ф. Галлиулина, В. Т. Бычков*, II Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений, Тезисы докладов, Изд. ГГУ, Горький, 1976, стр. 9.
104. *В. Г. Цветков, Н. В. Новоселова, Б. Г. Грибов*, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1972, вып. 2, стр. 65.
105. *Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн*, Успехи химии, 45, 1568 (1976).
106. *А. К. Гончаров*, Канд. дисс. МХТИ им. Менделеева, М., 1970.
107. *В. Б. Соколов*, Канд. дисс., МХТИ им. Менделеева, М., 1974.
108. *Г. П. Брагин*, Канд. дисс., МХТИ им. Менделеева, М., 1975.
109. *В. Е. Дицент, И. И. Скороходов, М. Н. Золотарева, Н. А. Терентьева, В. В. Стегалкина*, Ж. физ. химии, 50, 1906 (1976).
110. *З. А. Гусейнов, К. А. Карапашли, О. И. Джсафаров, Г. Г. Нуруллаев, Н. С. Наметкин*, ДАН СССР, 222, 1369 (1975).
111. *Е. А. Мирошниченко, В. К. Павлович, Ю. А. Лебедев, В. И. Станко, Г. Л. Гальченко*, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 3.
112. *Г. Г. Девятых, Г. К. Борисов*, ДАН СССР, 212, 127 (1973).
113. *А. К. Баев, И. Л. Гайдым*, Ж. физ. химии, 48, 1884 (1974).
114. *В. В. Демьянчук, А. К. Баев, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов*, V Междунар. конгресс по металоорганической химии, Тезисы докладов, т. 2, Изд. ВИНИТИ, М., 1971, стр. 275.

Институт химии при Горьковском  
государственном университете