

графике зависимости состава – параметры элементарной ячейки не зафиксированно явно выраженного излома.

На дифференциально-термических кривых пробы фазы CuSc_3S_5 как при нагреве, так и при охлаждении не зафиксировано никаких тепловых эффектов, что свидетельствует о том, что соединение CuSc_3S_5 не имеет полиморфных переходов. Для подтверждения данных ДТА методом отжига и закалки подготовили серию образцов отожженных и закаленных от температур 770 и 1470 К. При РФА проб образцов установили, что качественно дифрактометрическая картина в зависимости от температуры отжига не изменилась. Что подтверждает отсутствие полиморфных переходов на основе фазы CuSc_3S_5 .

1. Алиев О. М. // *Исследование в области неорг. и физ. химии*. 1981. 12. С. 80 - 89.
2. Dismukes J.P., Smith R.T. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1971. 32, 5. P. 913 – 922.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ МОЧЕВИНЫ И БИУРЕТА

Кузнецов А.В., Столяров А.В., Игумнов С.Н.
Московский государственный университет

Практический интерес к системе «аммиак - углекислый газ - вода» при температурах 100-200° С и давлениях 100-300 атм вызван возможностью образования в ней мочевины, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, являющейся основой важнейшего азотного минерального удобрения - карбамида. Решение задачи физико-химического описания парожидкостных равновесий, реализующихся в системе в указанных условиях, возможно, однако для этого необходимы термодинамические данные о веществах, участвующих в этом процессе, в том числе и в газовой фазе. Биурет, $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$, представляет собой побочный продукт производства мочевины, содержание которого регламентирует качество карбамида. Зная свойства биурета, можно прогнозировать и, возможно, контролировать содержание этой примеси в процессе синтеза. Имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах указанных веществ существенно различаются и необходимо их уточнение.

Выполнены квантовохимические расчеты строения, энергии образования, колебательных частот свободных молекул мочевины, и статистические вычисления термодинамических функций в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Расчеты проводили в программном комплексе Molpro 2006.1 методами Мюллера-Плессета 2-го порядка (MP2), методами функционала

плотности В97R и В3LYP. Рассмотрены три конформера мочевины (C_2 , C_s , C_{2v}), молекулы NH_3 , CO_2 , H_2O , два изомера биурета (*цис*-, *транс*-). Определена потенциальная кривая вращения NH_2 -группы в молекуле мочевины. Конформеры мочевины характеризуются числом 2 в операциях наружного вращения.

Плоское расположение атомов C_{2v} не отвечает действительной геометрии мочевины в газе. Минимумом энергии характеризуются молекулы мочевины симметрии C_2 . При повышении температуры стабилизируется конформер C_s , при 400 К и выше он преобладает над конформером C_2 . Детальный анализ перехода $C_2 \rightarrow C_s$ показывает, что его энергия незначительна, порядка $300 \div 500 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от метода расчета, то есть реализуется некоторое переходное состояние (двухцентровое колебание). Учесть присутствие в паре молекул мочевины разного строения возможно, рассматривая газ, как смесь двух конформеров с добавлением к термодинамическим функциям слагаемого, описывающего образование смеси.

Была оценена величина энтальпии образования мочевины в газе.

Рассчитаны вероятные структуры димеров мочевины в газовой фазе и оценены их равновесные концентрации в паре.

Проведен расчет для изомеров (*цис*-, *транс*-) биурета в газе. На основании термодинамических данных изомеров рассчитаны их равновесные доли, и значения термодинамических функций для газа биурета смеси изомеров.

АДДИТИВНАЯ СХЕМА ОЦЕНКИ СВОЙСТВ АЛКАНОВ НА ОСНОВЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛИНОМОВ КВАДРАТА МАТРИЦЫ СМЕЖНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ

Нилов Д.Ю., Гребешков В.В., Смоляков В.М.

Тверской государственный университет

На основе графовых представлений получена аддитивная схема с использованием коэффициентов характеристических полиномов (КХП) квадрата матриц смежности деревьев–алканов. Проведены численные расчеты стандартной энтальпии образования газообразных C_2H_6 - $C_{11}H_{24}$ алканов.

Аддитивные схемы на основе КХП матрицы смежности A однородного молекулярного графа (МГ) алкана с успехом используются для прогнозирования свойств алканов [1, 2].

Цель данной работы – построение для молекулярных графов (МГ) алканов аддитивной схемы на основе КХП квадрата матриц смежности