

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

*На правах рукописи*

**Болматенков Дмитрий Николаевич**

**НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТАЛЬПИЙ  
ИСПАРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

**1.4.4. Физическая химия**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Ягофаров Михаил Искандерович

Казань – 2023

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1 Теоретическая и практическая значимость исследований термохимии испарения .....	10
1.2 Экспериментальное определение энтальпии испарения .....	13
1.2.1 Прямые калориметрические методы.....	13
1.2.2 Температурная зависимость давления насыщенного пара .....	16
1.2.3 Термодинамические циклы.....	23
1.2.4 Термохимический закон Кирхгофа.....	24
1.2.5 Заключение к разделу «Экспериментальное определение энтальпии испарения».....	25
1.3 Способы экспериментального определения и оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости. ....	25
1.3.1 Экспериментальное определение теплоёмкостей жидкостей.....	26
1.3.2 Экспериментальное определение теплоёмкостей газов.....	29
1.3.3 Расчёт теплоёмкостей газов методами статистической термодинамики.....	31
1.3.4 Расчёт теплоёмкости жидкостей и газов с использованием аддитивных схем .....	34
1.3.5 Многопараметровые модели для оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости .....	37
1.3.6 Эмпирические корреляции для оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости .....	42
1.3.7 Заключение к разделу «Способы экспериментального определения и оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости».....	45
1.4 Способы оценки энтальпии испарения .....	47
1.4.1 Оценка энтальпий испарения с использованием аддитивных схем .....	48
1.4.2 Оценка энтальпий испарения на основе количественных соотношений структура-свойство .....	51
1.4.3 Оценка энтальпии испарения на основе принципа термодинамического подобия .....	54
1.4.4 Расчёт энтальпий испарения на основании аддитивности энтальпий сольватации.....	55
1.4.5 Заключение к разделу «Способы оценки энтальпии испарения» .....	59
1.5 Заключение к литературному обзору .....	60
Глава 2. Экспериментальная часть .....	61
2.1 Характеризация, очистка и синтез объектов исследования.....	61
2.2 Измерение теплоёмкости конденсированных фаз методом ДСК .....	64
2.3 Измерение энтальпий фазовых переходов .....	67
2.4 Измерение давления насыщенного пара.....	68
2.4.1 Термогравиметрия – сверхбыстрая сканирующая калориметрия .....	68
2.4.2 Транспирация .....	71

2.4.3 Расчёт погрешностей экспериментально определённых энтальпий испарения.....	71
2.5 Расчёт теплоёмкостей идеального газа .....	72
Глава 3. Обсуждение результатов .....	74
3.1 Постановка проблемы.....	74
3.2 Соотношение между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К.....	74
3.2.1 Сбор и анализ теплоёмкостей жидкости и идеального газа.....	76
3.2.2 Способы определения энтальпий испарения при 298,15 К.....	78
3.2.3 Анализ соотношения между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения для несамоассоциированных соединений .....	79
3.2.3.1 Ароматические соединения .....	79
3.2.3.2 Алифатические соединения .....	83
3.2.3.3 Алкилароматические соединения.....	87
3.2.4 Особенности применения установленных соотношений к самоассоциированным системам.....	89
3.2.4.1 Ароматические самоассоциированные соединения .....	90
3.2.4.2 Алифатические самоассоциированные соединения .....	93
3.2.5 Дополнительные приложения установленных соотношений.....	95
3.3 Вычисление температурной зависимости энтальпии испарения с использованием установленных соотношений.....	96
3.3.1 Методика расчёта температурного интеграла Кирхгофа .....	96
3.3.2 Расчёт температурной зависимости энтальпии испарения.....	104
3.3.2.1 Несамоассоциированные ароматические соединения .....	105
3.3.2.2 Несамоассоциированные алифатические соединения .....	107
3.3.2.3 Алкилароматические соединения .....	112
3.3.2.4 Самоассоциированные ароматические соединения.....	114
3.3.2.5 Самоассоциированные алифатические соединения.....	117
3.3.3 Промежуточные результаты .....	119
3.4 Проверка полученных соотношений с использованием собственных экспериментальных данных .....	120
3.4.1 Объекты и методы исследования .....	120
3.4.1.1 Функционализированные полиароматические соединения.....	122
3.4.1.2 Жидкие кристаллы .....	124
3.4.1.3 Лейко формы красителей .....	126
3.4.1.4 Длинноцепочечные n-алкил бензоаты и n-алкил феноны .....	128
3.4.1.5 Обобщение экспериментальных данных по высокотемпературным энтальпиям испарения, измеренным в настоящей работе.....	129

<i>3.4.2 Описание температурной зависимости давления насыщенного пара с использованием соотношений, полученных в настоящей работе</i> .....	129
Заключение .....	133
Список литературы .....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	152

## Введение

**Актуальность работы.** Изучение энтальпий испарения представляет практический интерес при оптимизации процессов разделения и очистки органических соединений, оценке летучести и распределения в атмосфере органических загрязнителей, экстраполяции давления пара как функции температуры. Эта характеристика используется в термодинамических циклах при расчёте энтальпий образования и химических реакций, является количественной мерой межмолекулярных взаимодействий, используется для параметризации силовых полей в молекулярной динамике.

Энтальпия испарения органических соединений характеризуется выраженной температурной зависимостью. При этом экспериментальное определение энтальпии испарения в широком температурном диапазоне является трудоёмким процессом, осложняющимся малой летучестью органических соединений при низких температурах и возможностью их термической дегградации при высоких температурах. По этой причине актуальной является разработка способов расчёта температурной зависимости энтальпии испарения.

Наличие способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения решает две задачи. Во-первых, сочетание такого способа со способами расчёта энтальпий испарения органических неэлектролитов при 298,15 К (общепринятой температуре отсчёта термодинамических функций) по структуре молекулы, характеризующимися в настоящее время наибольшей точностью, позволяет рассчитывать их энтальпии испарения при произвольной температуре. Во-вторых, актуальной является обратная задача, а именно пересчёт экспериментальных энтальпий испарения, измеренных в разных условиях, к 298,15 К, что позволяет проводить их критический анализ и дальнейший поиск количественных соотношений со структурой молекулы.

Расчёт энтальпий испарения при разных температурах возможен с использованием термохимического закона Кирхгофа, в котором фигурирует разность теплоёмкостей идеальной газовой и жидкой фаз. Поскольку экспериментальное определение этой разности сопряжено с большими трудностями, ранее было предложено несколько способов её оценки, использование которых приводит к значительным ошибкам в случае крупных молекул и самоассоциированных соединений. Эта проблема актуализирует необходимость разработки альтернативных способов расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости и соответствующих температурных поправок к экспериментально определённой или рассчитанной энтальпии испарения.

**Целью работы** была разработка способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения органических неэлектролитов в широком температурном интервале с использованием структурных характеристик молекулы.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Сбор, измерение, расчёт и критический анализ теплоёмкостей жидкой и идеальной газовой фаз.
2. Поиск взаимосвязи между разностью теплоёмкостей жидкой и идеальной газовой фаз и физико-химическими и структурными характеристиками соединений.
3. Проверка работоспособности предложенного метода расчёта температурной зависимости энтальпии испарения с использованием литературных данных по энтальпиям испарения органических неэлектролитов, разделённых на группы по природе радикала (ароматический/алифатический/смешанный) и по способности к самоассоциации за счёт водородного связывания.
4. Экспериментальная проверка предсказательной способности предложенного метода вычисления температурной зависимости энтальпии испарения на примере труднолетучих органических соединений.
5. Сопоставление предсказательной способности разработанного подхода с альтернативными способами расчёта температурной зависимости энтальпии испарения.

### **Научная новизна**

1. Впервые установлена эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К.
2. Разработан способ предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов на основании структурных характеристик молекулы, значительно превосходящий по характеристикам существующие аналоги.
3. Разработан способ приведения энтальпий испарения, измеренных при произвольной температуре, к общепринятой температуре отсчёта термодинамических функций (298,15 К).
4. Измерены термодинамические характеристики испарения 15 труднолетучих органических соединений, ранее не изученных в широком температурном диапазоне.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Установлено, что величина разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости определяется энергией межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе, количественной мерой которой служит энтальпия испарения вещества.

2. Показана возможность оценки теплоёмкости жидкости по рассчитанной методами статистической термодинамики теплоёмкости газа и оценки теплоёмкости газа на основании экспериментально определённой теплоёмкости жидкой фазы.

3. Предложенный способ расчёта температурной зависимости энтальпии испарения позволяет со значительно более высокой точностью (в сравнении с существующими альтернативами) приводить энтальпии испарения органических соединений, измеряемые обычно при разных условиях, к единой температуре, проводить их критический анализ и поиск их связи со структурой молекулы.

4. Предложенный способ расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости в сочетании с уравнением Кларка-Глю позволяет проводить теоретически обоснованную экстраполяцию экспериментальных величин давления пара органических соединений к произвольной температуре. Это может способствовать оценке летучести и распределения в атмосфере органических загрязнителей, оптимизации процессов очистки и разделения промышленно важных веществ и объектов тонкого химического синтеза.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Установлена линейная корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К, характеризующаяся статистической значимостью.

2. Показана возможность использования установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения для предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов на основании структуры молекул.

3. Продемонстрировано, что установленная корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения может быть применена для сравнительного анализа высокотемпературных энтальпий испарения и приведения их к одной температуре, в частности, к 298,15 К.

4. Показана возможность проведения контролируемой экстраполяции температурной зависимости давления насыщенного пара в область низких или высоких температур с использованием установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения.

**Достоверность результатов** подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами, сопоставлением с литературой, а также широкой апробацией. Материалы диссертационной работы опубликованы в

высокорейтинговых специализированных журналах (Q1 и Q2), где в числе рецензентов выступали сотрудники Национального института стандартов и технологий США.

**Личный вклад автора** заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведению экспериментов по измерению теплоёмкостей методом дифференциальной сканирующей и сверхбыстрой калориметрии, а также давлений пара методом сверхбыстрой калориметрии; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались автором на XIII-й Всероссийской школе-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения, Иваново, 2021), 4-м международном семинаре «International Seminar on Advanced Calorimetry» (Казань, 2021), IV Всероссийской школе-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» с международным участием (Казань, 2021), международном симпозиуме «International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers» (Лаурино, Италия, 2022), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2022" и «Ломоносов-2023» (Москва, 2022 и 2023), 23-й международной конференции по химической термодинамике «International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia» (Казань, 2022). В материалах конференций опубликованы тезисы 10 докладов.

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 11 статьях, опубликованных в зарубежных изданиях, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ, а также в 10 тезисах докладов на конференциях международного уровня.

Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с научным руководителем Ягофаровым М.И. Автор искренне благодарит руководителя и д.х.н., профессора Соломонова Б.Н. за ценные замечания, поддержку и помощь в подготовке публикаций. Автор также благодарит д.х.н., доц. Зиганшина М.А. за помощь в проведении экспериментов по дифференциальной сканирующей калориметрии, к.х.н. Бузюрова А.В. за помощь в обработке результатов сверхбыстрой сканирующей калориметрии, к.х.н. Р.Н. Нагриманова за проведение экспериментов по транспирации, а также студентов и аспирантов исследовательской группы «Термохимия межмолекулярных взаимодействий» Соколова А.А., Балахонцева И.С., Нотфуллина А.А.



**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, перечня основных результатов и выводов, списка литературы из 319 источников и приложения. Работа изложена на 209 страницах, содержит 28 таблиц и 22 рисунка.

Литературный обзор состоит из пяти частей. В первой части обсуждается теоретическая и практическая значимость исследований термодинамики испарения. Во второй части анализируются преимущества и недостатки различных экспериментальных методов определения энтальпии испарения. Третья часть посвящена способам экспериментального определения и оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости, необходимой для расчёта температурной зависимости энтальпии испарения в соответствии с термодинамическим законом Кирхгофа. В четвёртой части обсуждаются особенности применения аддитивных схем и физических моделей к оценке энтальпии испарения. Пятая часть литературного обзора представляет собой заключение.

**Работа выполнена** на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» при поддержке грантов РФФИ-21-73-00006, РФФИ-22-43-04412, Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (рег. номер ЕГИСУ НИОКТР 122071900028-4), а также договора № 0671-2020-0061 о выделении гранта Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности от Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## Глава 1. Литературный обзор

Знание величин энтальпий испарения органических неэлектролитов в широком температурном диапазоне представляет несомненный фундаментальный и практический интерес. Несмотря на длительную историю исследований, экспериментальное определение температурной зависимости энтальпии испарения по-прежнему связано с серьёзными материальными и временными затратами, а предложенные на сегодня расчётные подходы имеют ряд ограничений, ведущих, в конечном счёте, к неудовлетворительной, по сравнению с экспериментом, точности. В настоящей диссертационной работе поставлена цель разработать способ расчёта температурной зависимости энтальпии испарения органических неэлектролитов с точностью, сопоставимой с экспериментальной. Для актуализации проблемы исследования в литературном обзоре особое внимание уделено ограничениям и недостаткам существующих экспериментальных и расчётных методов определения энтальпии испарения и критическому анализу характеристик предложенных на сегодняшний день способов расчёта температурной зависимости энтальпии испарения. Первая часть литературного обзора освещает значимость исследований термохимии испарения органических веществ как в теоретическом, так и в прикладном аспекте. Вторая часть посвящена обзору различных методов экспериментального определения энтальпии испарения, их особенностей и недостатков. Третья часть посвящена способам экспериментального определения и расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости, которые необходимы для пересчёта энтальпий испарения по температуре в соответствии с термохимическим законом Кирхгофа. В четвёртой части кратко обозреваются способы расчёта энтальпии испарения на основе структурных и физико-химических характеристик вещества как в широком температурном интервале, так и при единственной температуре. Заявленные темы служат фундаментом для решения поставленных в диссертационной работе задач.

### 1.1 Теоретическая и практическая значимость исследований термохимии испарения

Давление насыщенного пара  $p$  и энтальпия испарения вещества  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  являются ключевыми характеристиками процесса испарения. Давление пара характеризует летучесть вещества, определяя скорость его испарения; энтальпия испарения, в свою очередь, говорит о величине тепловых затрат для испарения определённого количества вещества и определяет температурную зависимость давления насыщенного пара. Не раз подчёркивалось, что эти величины напрямую взаимосвязаны [1], то есть летучесть соединения тем ниже, чем выше его энтальпия испарения.

Одной из наиболее важных практических областей, где используется информация об энтальпиях испарения применяемых соединений, является дистилляция, то есть очистка соединений и разделение смесей посредством последовательного испарения и конденсации [2]. Для создания энергоэффективных дистилляционных установок и грамотного планирования экономической составляющей производства, использующего дистилляцию, проводится предварительный расчёт тепловых балансов, обязательно включающий учёт энтальпий испарения. Повышение температуры и/или снижение остаточного давления в дистилляционных установках ускоряет процесс перегонки, однако требует дополнительных энергетических затрат. Оценка эффективности такого влияния, опять же, требует знания об энтальпии испарения, определяющей температурную зависимость давления пара. То же справедливо и для разделения смесей. Большая часть разделяемых дистилляцией смесей, например, отдельные нефтяные фракции, содержат структурно близкие органические соединения, что позволяет считать смесь идеальной и использовать информацию о давлениях пара и энтальпиях испарения чистых компонентов без введения дополнительных поправок.

Другая широко развитая сфера, где используется последовательность процессов испарения/конденсации, - сфера холодильных установок [3]. Теплоотвод в таких установках осуществляется за счёт циркуляции хладагента, который испаряется в одной части прибора, поглощая тепло, а затем конденсируется в другой части за счёт изменения внешних условий. Как и в случае дистилляции, величины энтальпии испарения и давления пара играют ключевую роль в выборе объектов, используемых в качестве хладагентов, и в дизайне холодильных установок. Многочисленные работы, посвящённые подбору и характеристике хладагентов, свидетельствуют о большом интересе к этой области [3].

Стоит подчеркнуть, что обе упомянутые выше сферы применения подразумевают работу с веществами в широком диапазоне температур, поэтому важны не только величины энтальпий испарения, но и сведения об их температурной зависимости.

Всплеск интереса к проблеме загрязнения окружающей среды обусловил необходимость создания способов прогнозирования распределения органических загрязнителей в атмосфере [4]. Огромное количество разнообразных легколетучих и труднолетучих органических соединений попадает в окружающую среду за счёт деятельности человека. Летучесть, растворимость и химическая активность этих соединений определяет их дальнейшую судьбу, прогнозирование которых невозможно без знания энтальпии испарения и давления пара [5].

Термодинамические характеристики испарения представляют собой интерес и в ряде других случаев, которые хотя бы минимально связаны с равновесием жидкость-газ, например, при оптимизации условий осаждения плёнок из газовой фазы [6, 7], создании систем ингаляционной доставки лекарств [8] и т.д.

Методы квантовой химии в настоящее время дают позволяют с высокой точностью рассчитывать многие термодинамические характеристики молекул, включая энтальпии образования в газовой фазе, причём такие расчёты не ограничены размером молекулы и подходят как для легколетучих, так и труднолетучих соединений [9]. Экспериментальные методы определения энтальпий образования (посредством измерения энтальпий сгорания) привязаны к фазовому состоянию вещества. Энтальпии испарения и сублимации позволяют связывать воедино экспериментальные и расчётные величины для их взаимной верификации [10]. Многие исследовательские коллективы в настоящее время используют сочетание экспериментальных подходов и квантово-химических расчётов для полноценной характеристики термодинамики соединений в газовой и конденсированной фазах [11-13].

Энтальпия испарения характеризует силу межмолекулярных взаимодействий в веществе. Так как последняя в значительной мере определяет свойства как чистых жидкостей, так и смесей, межмолекулярные взаимодействия вызывали и вызывают большой интерес со стороны исследователей. В 1931 г Скэтчард предложил концепцию «плотности когезивной энергии» ( $E_v$ ) [14], которая позже была связана с параметром растворимости Гильдебранда  $\delta$ , используемым при расчёте теплот смешения, растворимости и некоторых других характеристик смесей [15]. Обе эти величины связаны с энтальпией испарения вещества и мольным объёмом жидкости ( $V(\text{ж})$ ):

$$E_v = \delta^2 = \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H - RT}{V(\text{ж})} \quad (1.1)$$

С момента появления параметр Гильдебранда получил широкую распространённость в термодинамике многокомпонентных конденсированных систем, включая смеси растворителей, полимеры и растворы полимеров, различные покрытия [16].

В настоящее время для изучения поведения металлов, органических соединений и биомолекул широко используются методы молекулярной динамики и Монте-Карло, в которых симулируется поведение нескольких десятков или сотен молекул. Важным критерием надёжности симуляции является соответствие между моделируемыми и экспериментальными характеристиками. К их числу относится и энтальпия испарения [17].

Таким образом, энтальпия испарения представляет большой теоретический и практический интерес, охватывая многие сферы науки и промышленности. Огромное количество разработанных методов предсказания этой величины, предложенных различными исследовательскими группами [10], разработка и совершенствование методов её экспериментального определения [18] свидетельствует о неугасающем интересе к термодинамике испарения со стороны исследователей со всего мира.

Особый практический интерес сегодня связан с энтальпиями испарения труднолетучих соединений. Большинство промышленно значимых легколетучих объектов изучены на протяжении XX века, в то время как при изучении труднолетучих веществ исследователи наталкиваются на принципиальные ограничения, о которых речь пойдёт дальше. В то же время, сегодня существует запрос на прецизионные термодимические данные для оптимизации парофазных процессов с участием труднолетучих органических молекул, таких как органические полупроводники и ионные жидкости [6, 7, 19, 20].

## 1.2 Экспериментальное определение энтальпии испарения

Для решения заявленных в диссертационной работе задач, а именно разработки способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения и проверки его работоспособности с использованием литературных и собственных экспериментальных данных, важно иметь представление о типичных ошибках величин, полученных с использованием тех или иных экспериментальных методов. С другой стороны, анализ возможностей различных экспериментальных способов определения энтальпии испарения необходим для выявления их недостатков и ограничений, что, в свою очередь, подводит к актуальности разрабатываемой проблемы. По этой причине вторая часть литературного обзора фокусируется на различных методах экспериментального определения энтальпии испарения, акцентируя их типичные ошибки, а также ограничения, связанные с диапазоном измерений или выбором объектов исследования.

Энтальпия испарения может быть получена из экспериментальных данных как прямо – калориметрически, – так и косвенно, например, из температурной зависимости давления пара. Верёвкиным было выделено пять принципиально различных экспериментальных способов определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  на основе калориметрических методик и методов измерения давления пара: статический метод, эбулиометрия, эффузия, транспирация и калориметрия [18]. Термодимический закон Гесса позволяет также получать энтальпии испарения из экспериментальных данных, не связанных напрямую с процессом испарения. Некоторые экспериментальные подходы, не имеющие строгого теоретического обоснования, также позволяют определять величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  по косвенным измерениям. К таким методам относится, например, корреляционная газовая хроматография [21]. Каждая из этих групп будет подробно описана далее.

### 1.2.1 Прямые калориметрические методы

Прямые калориметрические методы подразумевают непосредственную регистрацию тепловых затрат, пошедших на испарение исследуемого образца. Таким образом,

экспериментальная установка должна обеспечивать подачу фиксированного количества тепла и возможность определения массы испарившегося соединения. Основной проблемой в большинстве калориметрических методов является учёт тепловых потерь, поскольку не вся теплота, выделяемая нагревателем, может потребляться исключительно образцом.

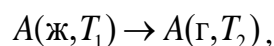
В адиабатических калориметрах величина тепловых потерь сводится к минимуму за счёт сложной теплоизоляционной системы. Устройство измерительной системы определяется летучестью исследуемого соединения [18]. В области низких давлений пара ( $< 5$  кПа) для интенсификации испарения используется вакуумирование или продувка инертным газом. Нижняя граница подобных измерений соответствует давлению около 1 Па [18].

В области умеренных давлений ( $5 < (p/\text{кПа}) < 200$ ) использование вакуума делает испарение слишком интенсивным, поэтому прибор функционирует как закрытая система, а испарившееся вещество конденсируется в отдельной части калориметра; в ряде калориметров используется рециркуляция.

Верхняя температура измерений ограничена типичной для адиабатических калориметров величиной около 400 К; ошибка измерений для органических соединений различных классов обычно находится в интервале 0,1 – 0,3 % [18]. Однако адиабатические калориметры, адаптированные для измерения энтальпий испарения, как правило, не доступны коммерчески и конструируются непосредственно экспериментаторами.

Другим калориметрическим методом, позволяющим определять  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ , является калориметрия сброса, или дроп-калориметрия [22]. В подобных калориметрах две термостатируемые ячейки располагаются друг над другом и имеют разную температуру: температура нижней ячейки заметно превышает температуру верхней. Вещество сбрасывается из верхней камеры калориметра и попадает в нижнюю, где быстро нагревается и испаряется; для облегчения испарения в ряде случаев используется вакуумирование.

Сложность в обработке данных калориметрии сброса представляет тот факт, что начальное и конечное состояние вещества имеют различную температуру, то есть экспериментально определяется величина теплоты процесса:



где  $T_1$  и  $T_2$  – температура верхней и нижней ячейки, соответственно. Измеряемая величина может быть приписана энтальпии испарения при некоторой средней температуре  $(T_1+T_2)/2$ ; другой вариант – введение соответствующей поправки путём расчёта температурного интеграла, соответствующего нагреву газа от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$  [23]. Накопленные экспериментальные данные свидетельствуют об ошибке метода в пределах 1 – 1,5 % [18], для ряда стандартных соединений удаётся добиться ошибки менее 0,2 % [23].

Температурный диапазон, в котором возможно проведение измерений, определяется возможностями используемого калориметра; допустимое давление пара вещества при  $T_2$  обычно должно быть не менее 1 Па.

Похожий принцип используется при измерении энтальпий испарения и сублимации с использованием дифференциальных сканирующих калориметров, обычно - калориметров Кальве-типа [18, 24]. В отличие от калориметрии сброса, образец уже находится в камере калориметра в момент начала измерения. Для предотвращения раннего испарения его помещают в стеклянную ампулу или тигель, которые разбивают в момент начала испарения, позволяя веществу свободно улечиваться под действием сообщаемого тепла. Как и в калориметрии сброса, начальная и конечная температура вещества различаются, что требует введения дополнительных поправок. Ошибка метода применительно к измерению энтальпий испарения и сублимации в значительной степени определяется характеристиками прибора и обычно находится в пределах 1-2 кДж моль<sup>-1</sup> [25]. Возможности метода (температурный диапазон, давление пара вещества) в целом аналогичны возможностям калориметрии сброса. Помимо открытых тиглей могут быть использованы тигли с небольшим отверстием, из которых образец испаряется в режиме эффузии Кнудсена (см. ниже) [26].

Ключевым ограничением калориметрических методов определения энтальпии испарения является невозможность работы в области низких давлений пара, что ограничивает их применимость к труднолетучим соединениям. Даже для наиболее оптимистичной нижней границы применимости (1 Па) калориметрические измерения энтальпий сублимации/испарения выше 120 кДж/моль необходимо проводить при температурах выше 473 К. Такие температуры измерения связаны с риском термического разложения. Более того, энтальпия переноса из кристаллической/жидкой фазы при 298,15 К в газ при температуре ячейки ( $T_2$ ) представляет незначительный фундаментальный и практический интерес; предпочтительно получение величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  в изотермических условиях. Для приведения измерений к одной температуре, как уже упоминалось выше, требуются данные по теплоёмкости газа. При корректировке высокотемпературных измерений вклад соответствующей поправки может составлять более 30 % от измеренной величины, а сама поправка может характеризоваться значительной ошибкой. В связи с этим метод калориметрии практически не используется для исследований тяжелолетучих объектов.

В сравнительном анализе методов определения энтальпии испарения также показывается, что  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ , найденные из температурной зависимости давления насыщенного пара,

как правило, характеризуются меньшими ошибками и лучшей сходимостью по сравнению с величинами, определёнными калориметрически [27].

### 1.2.2 Температурная зависимость давления насыщенного пара

Температурная зависимость давления насыщенного пара вдоль кривой насыщения задаётся уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(T)}{T \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} V} \quad (1.2)$$

При условии идеальности газовой фазы и пренебрежимо малого мольного объёма жидкой фазы энтальпия может быть вычислена как наклон зависимости  $\ln p$  от  $1/T$ , то есть исключительно из  $p$ - $T$  данных:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(T) = -R \frac{d \ln p}{dT^{-1}} \quad (1.3)$$

В области, где поведение газа отклоняется от идеального, а объёмом жидкости нельзя пренебречь, отклонение может быть учтено введением разности коэффициентов сжимаемости газа и жидкости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} Z$  [28]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(T) = -\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} Z \frac{d \ln p}{dT^{-1}} \quad (1.4)$$

Последняя, в свою очередь, может быть оценена с использованием моделей реального газа [29, 30].

Таким образом, для определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  необходимо получение зависимостей  $p$ - $T$  в некотором температурном интервале и обработка полученных данных с использованием уравнений 1.2-1.4. На небольшом интервале температурной зависимостью  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  можно пренебречь, а для обработки данных в широком интервале температур могут быть использованы уравнения, аппроксимирующие характер температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$ , например, уравнение Кларка-Глю [31]. Возможности различных интерполяционных и экстраполяционных уравнений для описания зависимостей  $p$ - $T$  вдоль кривой насыщения были подробно проанализированы Ружичкой и Майером [32].

Важно отметить, что ошибка определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  из наклона зависимости  $\ln p - 1/T$  в значительной степени зависит от числа экспериментальных точек и величины температурного диапазона, в котором получены данные. Поэтому статистические характеристики метода, выбранного для измерения зависимости давления насыщенного пара от температуры, в общем случае не позволяют однозначно судить об ошибке получаемой величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(T)$ .



Утверждается, что энтальпии испарения, получаемые из температурной зависимости давления насыщенного пара, обычно характеризуются меньшей ошибкой по сравнению с результатами прямых калориметрических измерений [26].

В общем случае для получения зависимости  $p$ - $T$  в широком диапазоне условий требуется сочетание нескольких методов, каждый из которых способен покрыть свой диапазон давлений насыщенного пара. Об основных методах измерения давления пара органических соединений и их модификациях будет рассказано далее.

Исторически одним из самых простых методов измерения давления пара является статический метод, в котором давление вещества в закрытом термостатируемом сосуде измеряется непосредственно манометром высокой точности, конструктивные особенности которого и являются определяющими для метода. Рабочий интервал давлений статического метода достаточно широк: от  $10^{-3}$  до  $10^7$  Па [18]. Ошибка метода в большой степени зависит от абсолютной величины  $p$  и варьируется от 0,01 до 2 % [33]. К недостаткам этого метода можно отнести большую чувствительность результатов к чистоте образца и продолжительность измерений: в области низких давлений установление равновесия между конденсированной и газовой фазой может занимать до 2-3 недель [18].

Другой классический метод получения зависимостей  $p$ - $T$  - эбулиометрия, в основе которого лежит измерение температур кипения при различных внешних давлениях и который также широко применяется для анализа смесей [34]. Ошибка этого метода составляет около 1 % [34]. Одно из важных преимуществ эбулиометрии по сравнению со статическим методом – меньшая чувствительность к чистоте образца и возможность определения примесей по изменению давления в ходе опыта. Повышение точности измерений достигается с использованием «сравнительной эбулиометрии», в ходе которой в комбинированном приборе осуществляется одновременное измерение исследуемого и стандартного образца [35]. Такой подход позволяет отказаться от использования манометров, поскольку давление пара исследуемого вещества равняется давлению пара стандарта; последнее, в свою очередь, известно.

Следующая группа методов основана на анализе зависимости скорости испарения образца от температуры и других условий.

В методе эффузии Кнудсена образец испаряется в вакуум из ячейки с небольшим отверстием [26]. В этих условиях между давлением пара вещества и скоростью его испарения устанавливается следующее соотношение:

$$p = -\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{ks} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (1.5),$$

где  $(\Delta m/\Delta t)$  – скорость потери массы,  $k$  – вероятностный фактор,  $s$  – площадь отверстия,  $M$  – молярная масса газа [18]. Оригинальное уравнение было получено Кнудсенom в рамках молекулярно-кинетической теории газов и, как следствие, имеет строгое теоретическое обоснование. Величина  $k$  отражает вероятность молекулы покинуть ячейку и связана с толщиной закрывающей ячейку мембраны и диаметром отверстия [36]. Диапазон давлений пара, измеряемых методом эффузии Кнудсена, составляет от  $10^{-4}$  до  $10^2$  Па [27, 37].

Существует большое количество модификаций классического метода эффузии Кнудсена, в которых повышается точность измерений и/или появляется возможность получать дополнительную информацию о равновесии между конденсированной фазой и газом. В число таких методов входит торсионная эффузия Кнудсена, эффузия Кнудсена с кварцевым микровзвешиванием, комбинированные варианты с использованием масс-спектрометрии. Для определения энтальпий испарения/сублимации возможно прямое дифференцирование логарифма скорости потери массы по обратной температуре, исключая промежуточное вычисление давления пара [38, 39]. Комбинированные варианты эффузии Кнудсена позволяют снизить требования к наличию примесей в образце или получить информацию о процессах разложения, ассоциации или диссоциации вещества в газовой фазе.

Идейно близким методом является эффузия Лэнгмюра, часто именуемая в литературе термогравиметрическим методом измерения давления насыщенного пара. В противовес эффузии Кнудсена, эффузия Лэнгмюра подразумевает испарение вещества с открытой поверхности (например, из открытого ДСК-тигля) в вакуум или атмосферу инертного газа. Выражение, связывающее скорость потери массы с давлением пара, выглядит практически идентично:

$$p = -\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{s\alpha} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (1.6),$$

где  $\alpha$  – коэффициент массопереноса, определяемый условиями опыта и равный единице при испарении в вакуум. Как и ранее, энтальпии испарения и сублимации могут быть получены напрямую из температурной зависимости скорости испарения вещества, что позволяет исключить влияние ошибок, связанных с определением коэффициента массопереноса [40]. Метод позволяет работать в интервале умеренных давлений ( $10$ - $10^4$ ) Па при температурах  $300$ - $700$  К; в настоящее время варианты измерения давления пара и энтальпий испарения/сублимации включают и изотермический, и динамический режим [41]. Ошибка

измерения давления пара термогравиметрическим методом варьируется в широких пределах и в среднем составляет около 5 % [42].

Несколько более подробно будут описаны методы термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии и транспирации, используемые для получения экспериментальных значений в настоящей диссертационной работе.

Появление сверхбыстрой сканирующей чип-калориметрии [43] позволило существенно расширить возможности термогравиметрических методов измерения давления пара. В калориметрии такого типа образец массой в несколько десятков нг помещается на поверхность чип-сенсора, позволяющего регистрировать тепловые потоки, связанные с нагревом, охлаждением, химическими и физическими процессами. Вследствие небольшой массы велико значение удельной площади поверхности образца, что увеличивает скорость его испарения. Использовать чип-калориметрию для измерения давления пара впервые предложил Айренберг с коллегами [20]. Развитие метода первое время было ограничено отсутствием коммерческих сверхбыстрых калориметров; с их появлением возникла потребность адаптировать схему Айренберга к особенностям геометрии прибора. Недавно такая адаптация была сделана Бузюровым и коллегами, которые апробировали методику на ряде стандартных соединений и показали возможность измерять давление насыщенного пара с ошибкой 10-27 % [44]. Для определения давления пара используется следующая формула:

$$p = - \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{RT}{sM\beta} \quad (1.7),$$

где  $\beta$  – коэффициент массопереноса, связанный с коэффициентом диффузии исследуемого соединения в используемом инертном газе и зависящий от температуры. Хотя метод и характеризуется большими ошибками в сравнении с описанными выше подходами, его преимуществом является небольшое время измерения, обусловленное максимизацией площади поверхности испарения, и возможность изучения образцов в термодинамически нестабильных состояниях, например, при температурах разложения или в состоянии переохлажденной жидкости. Кроме того, ошибка измерения давления пара отчасти нивелируется при расчёте энтальпии испарения согласно уравнению 1.3, вследствие чего получаемые величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  характеризуются ошибками, сопоставимыми с ошибками других методов. Верхний порог давлений, измеряемых при помощи данного метода, - 1 кПа; нижний предел ограничивается только продолжительностью заданной изотермы и для времён порядка 20 часов составляет  $10^{-4}$  Па. Поскольку этот экспериментальный метод используется в текущей диссертационной работе для изучения труднолетучих соединений, некоторые дополнительные нюансы, посвящённые

проведению эксперимента и обработке экспериментальных данных, подробно описаны в экспериментальной части настоящей диссертационной работы.

Метод транспирации, иногда называемый в русскоязычной литературе методом насыщения газовой фазы, был предложен ещё в середине XIX-го века, но получил широкое распространение только во второй половине XX-го века. Суть метода заключается в пропускании инертного газа через камеру, содержащую изучаемое вещество, нанесённое на подложку. За счёт развитой поверхности подложки газ-носитель быстро насыщается парами исследуемого вещества. При условии насыщения газовой фазы давление паров образца задаётся следующим образом [18]:

$$p = \frac{mRT}{MV} \quad (1.8),$$

где  $m$  – масса вещества, собранного в ловушке,  $V$  – общий объём газовой фазы, принимаемый равным объёму газа-носителя. Для проверки факта насыщения эксперимент проводится с использованием нескольких скоростей газа-носителя; равенство плотности газовой смеси, выходящей из сатуратора, на нескольких разных скоростях свидетельствует о насыщении.

До момента появления высокоточных газовых хроматографов основной проблемой метода транспирации было определение массы перенесённого вещества. Использование для этой цели простого взвешивания приводило к большим ошибкам. В настоящее время собранный образец вводят в камеру хроматографа и определяют содержание вещества при помощи ранее проведённых калибровок.

Большая часть экспериментальных установок функционирует в относительно небольшом температурном интервале от 300 до 500 К и подходит для изучения объектов, отличающихся умеренной летучестью вблизи комнатной температуры. Использование газового хроматографа для определения массы перенесённого вещества накладывает свои ограничения, поскольку образец в хроматографе нагревается до гораздо более высоких температур, чем в экспериментальной установке, что мешает изучению термически нестабильных соединений.

Метод транспирации позволяет работать в интервале давлений  $10^{-3}$  –  $10^4$  Па и характеризуется ошибкой измерения давления пара порядка 0,5 – 1,5 % [18]. Типичные времена эксперимента здесь ниже, чем в методе эффузии Кнудсена, а нижняя граница давлений может быть преодолена путём увеличения продолжительности измерения.

С развитием газовой хроматографии появились и способы её использования для определения величин давления насыщенного пара и энтальпий испарения/сублимации,

опирающиеся на полуэмпирическую взаимосвязь между давлением пара или энтальпией испарения/сублимации и временами удерживания исследуемых соединений [18].

Исправленное время удерживания вещества при прочих равных определяется его молярной массой, давлением насыщенного пара и коэффициентом активности, определяющим растворимость вещества в неподвижной фазе [18]. Для серии структурно близких соединений в результате анализа обычно получают корреляции вида:

$$\ln(p) = a + b \cdot t' \quad (1.9),$$

где  $t'$  представляет собой исправленное время удерживания, а коэффициенты  $a$  и  $b$  определяются эмпирически [45]. В ряде случаев строится корреляция между давлением пара при 298,15 К и хроматографическими данными, полученными при более высокой температуре, что снимает ограничения на летучесть соединения. Вследствие большого числа приближений все варианты такого хроматографического метода дают ошибку давления пара более 10%. Значительные ограничения на использования метода оказывает растворимость объекта исследования в неподвижной фазе; для исследования групп соединений разной полярности требуется наличие колонок с различным типом неподвижной фазы.

Температурная зависимость исправленных времён удерживания позволяет вычислить энтальпию сольватации вещества в неподвижной фазе. Опираясь на эту взаимосвязь, Чикос предложил простой способ экспериментального определения энтальпий испарения при 298,15 К, называемый корреляционной газовой хроматографией (КГХ) [21], в основе которого лежит линейная корреляция между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$  и высокотемпературными энтальпиями сольватации, определяемыми хроматографически. Преимуществом такого подхода является возможность получения данных при 298,15 К посредством измерения в высокотемпературной области, что снимает ограничения на летучесть и фазовое состояние вещества, позволяя, например, получать информацию об энтальпиях испарения твёрдых при 298,15 К соединений. Хотя утверждается, что ошибка определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$  методом КГХ невелика [18], данные, накопленные в справочниках [46-48] свидетельствуют о значительном отличии между результатами КГХ и традиционными методами; ошибка измерения порой достигает 10-20 кДж моль<sup>-1</sup>.

Огромную сложность в сравнении различных методов измерения давления пара представляет тот факт, что под ошибкой метода обычно понимается качество измерения серии стандартных соединений [27]. При изучении новых объектов реальная ошибка может быть как существенно выше, так и существенно ниже оценённой, поэтому для получения надёжных данных желательно сочетать несколько методов, даже если они покрывают один и тот же

температурный интервал. Подробный анализ возможностей различных методов, проведённый Делле Сайтом, показывает, для даже для многократно изученных соединений традиционные методы с потенциально низкой ошибкой могут характеризоваться низкой сходимостью измеряемых величин [27]. Рекомендованные величины давления пара и энтальпий испарения обычно получают путём одновременной обработки данных, полученных с использованием разных методов в широком температурном интервале. В числе научных групп, проводящих такие исследования, стоит упомянуть группу Ружички, Майера и Свободы [29, 49], группу Стиле и Чирико [50] и некоторые другие [51].

**Таблица 1.** Основные характеристики методов измерения давления насыщенного пара согласно [27], [18] и [44].

Метод	Рабочий диапазон давлений / Па	Рабочий диапазон температур <sup>а</sup> / К	Типичная ошибка измерения $p$ / %	Недостатки
Статический	$10^{-3} - 10^7$	Без ограничений	0,01 - 2	Продолжительность эксперимента; чувствительность к примесям
Эбулиометрия	$10^3 - 10^6$	До 650	1	Требует больших количеств образца
Эффузия Кнудсена <sup>б</sup>	$10^{-4} - 10^2$	Без ограничений	2-3 %	Продолжительность эксперимента
Термогравиметрия	$10 - 10^4$	300 - 700	5 %	Низкая точность
Термогравиметрия – сверхбыстрая сканирующая калориметрия	$10^{-4} - 10^3$	300 - 600	10 %	Низкая точность
Транспирация	$10^{-3} - 10^4$	300 - 500	0,5 – 1,5	Узкий интервал температур
Газовая хроматография	$10^{-5} - 10^1$	300-600	> 10	Высокая ошибка; ограниченная применимость

<sup>а</sup> Типичные значения. Конструкционные особенности некоторых приборов позволяют значительно расширять температурный диапазон измерений;

<sup>б</sup> Включая модифицированные варианты.

Таким образом, существующие методы измерения давления пара позволяют охватить широкий диапазон давлений и температур. Основные сложности в высокотемпературной области связаны с термической деградацией образца, а низкотемпературные измерения требуют больших временных затрат. Нижнее ограничение по температуре в виде температуры плавления в ряде случаев может быть преодолено получением переохлаждённого жидкого состояния [52] или использованием непрямых методов [21]. Накопленные в справочниках [46-48] и обзорах [27, 53] данные свидетельствуют о большой несогласованности величин,

независимо получаемых для одного и того же объекта исследования, что требует дополнительных усилий со стороны исследователей для обеспечения согласования и выбора надёжных значений. Немалую роль в согласовании величин, полученных при разных температурах, играет способ пересчёта энтальпий испарения от одной температуры к другой [54].

Конкретные недостатки каждого из рассмотренных методов приведены в Таблице 1. Хотя сочетание нескольких методов, при известных ограничениях, может позволить получить температурную зависимость энтальпии испарения в широком диапазоне, такой эксперимент связан с колоссальными материальными и физическими затратами. Измерения давлений пара и их температурных зависимостей требуют тщательного контроля влияния примесей; при этом влияние примесей на измеряемую величину может существенно варьироваться от метода к методу. Анализ  $p$ - $T$  зависимостей в области высоких давлений требует введения поправок на неидеальность газовой фазы, что вносит дополнительный вклад в ошибку рассчитываемой величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  [29].

Температура измерения существенно варьируется от объекта к объекту, от техники к технике. Для сопоставления и критического анализа данных, полученных в разных лабораториях, требуется приведение энтальпий испарения к единым условиям. Это вновь поднимает проблему оценки температурной зависимости энтальпии испарения, являющуюся центральным предметом настоящей диссертационной работы.

### 1.2.3 Термодинамические циклы

Энтальпия является функцией состояния, что позволяет применять для её нахождения закон Гесса, заменяя прямой переход из жидкости в газ эквивалентной суммой переходов с тем же начальным и тем же конечным состоянием.

Энтальпии сублимации, испарения и плавления при одной и той же температуре связаны строгим соотношением:

$$\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}}H(T) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T) + \Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}}H(T) \quad (1.10),$$

что позволяет проводить проверку на самосогласованность данных по энтальпиям трёх фазовых переходов или вычислять энтальпию неизвестного фазового перехода по известным энтальпиям двух других переходов [55].

Данный цикл удобен для нахождения энтальпии испарения при температурах ниже температуры плавления, где её экспериментальное определение затруднено. Однако требуется, чтобы энтальпии плавления и сублимации были измерены при одной температуре или пересчитаны к ней, что представляет большую сложность для энтальпии плавления,

измеряемой при единственной температуре – температуре плавления. Для преодоления подобных затруднений может быть использован термодинамический закон Кирхгофа, о котором пойдёт речь далее, или иные подходы [56]. Энтальпии плавления при температуре плавления измеряются с использованием традиционных калориметрических техник, а для измерения энтальпий сублимации используются те же экспериментальные методы, что и для измерения энтальпий испарения.

Описанный выше термодинамический цикл является не единственным непрямым экспериментальным способом нахождения энтальпии испарения. Термодинамический цикл, основанный на процессах растворения и сольватации и позволяющий найти энтальпию испарения при 298,15 К, описан далее.

### 1.2.4 Термодинамический закон Кирхгофа

Энтальпия испарения в заметной степени зависит от температуры. На интервале всего в 100 К эта величина может меняться на 10-20 кДж моль<sup>-1</sup>. Игнорирование такой зависимости может привести к серьёзным ошибкам. Без учёта температурной зависимости невозможен критический анализ экспериментальных величин, полученных в разных условиях.

Температурная зависимость энтальпии испарения задаётся термодинамическим законом Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H}{dT} = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}} = C_{\text{p,m}}(\text{г}) - C_{\text{p,m}}(\text{ж}) \quad (1.11)$$

или, в интегральной форме:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T_2) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(T)dT \quad (1.12),$$

где  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}} = C_{\text{p,m}}(\text{г}) - C_{\text{p,m}}(\text{ж})$  - разность теплоёмкостей газовой и жидкой фаз, как правило, зависящая от температуры. Правая часть уравнения 1.12 называется температурным интегралом Кирхгофа.

В отсутствие возможности напрямую измерить энтальпию испарения при некоторой температуре или вывести её из какого-либо термодинамического цикла термодинамический закон Кирхгофа является единственным вариантом получения этой величины. Сам расчёт температурного интеграла, однако, требует измерения величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  на основе теплоёмкостей жидкости и газа во всём интервале коррекции или её оценки. Возможностям и ошибкам существующих экспериментальных и расчётных методов определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  посвящена часть 3 настоящего литературного обзора.



### **1.2.5 Заключение к разделу «Экспериментальное определение энтальпии испарения»**

Экспериментальное определение температурной зависимости энтальпии испарения связано с рядом принципиальных сложностей, особенно в случае тяжелолетучих органических соединений. Необходимость переноса образца в газовую фазу и измерения сопутствующего поглощения теплоты или давления пара требует проведения эксперимента при повышенной температуре. Это, в свою очередь, связано с возможностью разложения. Другими общими ограничениями классических экспериментальных способов энтальпий испарения являются высокие требования к чистоте образца (обычно >99,5 % или >99,9 %), влияние на результат измерений мастерства оператора, а также длительность эксперимента. Последняя связана с длительностью установления равновесия жидкость-пар (до 3 недель всего лишь на одну температуру измерений), либо медленным процессом испарения вещества в области низких давлений. Эти проблемы объясняют тот факт, что число известных в настоящее время соединений на порядки превышает число тех, для которых имеются как минимум некоторые данные о термодинамике испарения; число соединений, испарение которых надёжно охарактеризовано в широком температурном интервале, едва ли превышает одну тысячу.

Ещё одной проблемой является неконтролируемая ошибка температурных поправок к энтальпии испарения. Сложившаяся в термохимии фазовых переходов ситуация такова, что измерения энтальпий испарения труднолетучих соединений, как правило, ведутся при температурах существенно выше комнатной, а сравнительный анализ данных, полученных разными методами и в разных лабораториях, проводится при 298,15 К. Для этих соединений также особенно высок вклад поправки на температурную зависимость  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ . Между тем, именно эти объекты вызывают в настоящее время повышенный интерес в контексте термодинамики испарения.

Текущие возможности лабораторий, специализирующихся на получении экспериментальных термодинамических данных, недостаточны для удовлетворения существующих потребностей в термохимических величинах. Поэтому всё более актуальной становится задача разработки способов высокоточной оценки как самих энтальпий испарения, так и температурных поправок, которая ставится и в настоящей работе.

### **1.3 Способы экспериментального определения и оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости.**

Целью настоящей диссертационной работы является разработка способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения, которая задаётся термохимическим

интегралом Кирхгофа  $\int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(T) dT$  и требует знания разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}} = C_{\text{p,m}}(\text{г}) - C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ . Для критического анализа литературных данных по  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$ , служащих основой для разрабатываемого подхода, необходимо иметь представления о типичных ошибках экспериментального определения этой величины. Кроме того, в данной части литературного обзора будут рассмотрены уже существующие на сегодняшний день способы оценки температурного интеграла, проанализирована их применимость к различным классам органических неэлектролитов.

### ***1.3.1 Экспериментальное определение теплоёмкостей жидкостей***

Экспериментальное определение теплоёмкостей соединений в жидкой фазе проводится с использованием калориметров различного рода [57].

Наиболее прецизионным методом измерения теплоёмкости жидкости является адиабатическая калориметрия. В ходе измерений нагреватель калориметра выделяет фиксированное количество теплоты предварительно термостатированной системе, за счёт чего температура ячейки увеличивается на некоторую величину  $\Delta T$ ; теплоёмкость образца затем вычисляется как отношение переданной теплоты к скачку температур (за вычетом собственной теплоёмкости ячейки). Вследствие высокой инертности измерительной системы стабилизация температуры после температурного скачка занимает значительное время (релаксация к конечной температуре следует экспоненциальному закону), что делает адиабатическую калориметрию малопродуктивным методом: изучение одного образца в широком температурном интервале требует недели непрерывных измерений. Этот недостаток компенсируется высокой точностью регистрации теплоёмкостей: как правило, относительная ошибка их измерения не превышает 0,1 %. В литературе упоминаются адиабатические калориметры, способные работать от 1 до 3600 К, хотя для большинства приборов верхняя граница температур находится вблизи комнатной температуры вследствие невозможности обеспечения достаточной теплоизоляции при более высоких температурах [58]. Ряд недостатков адиабатической калориметрии, например, требование к большой массе образца, решаются посредством изменения конструктивных особенностей приборов. Например, в адиабатических калориметрах с облучением (light-irradiation adiabatic calorimetry) нагрев образца осуществляется за счёт облучения, а не за счёт эффекта Джоуля [58]. Возможны и другие способы расширения возможностей прибора, однако каждая конструктивная особенность вносит свои ограничения и/или снижает точность [58]. Подробный анализ

характеристик различных адиабатических калориметров, используемых для измерения теплоёмкостей жидкости, был проведён Забранским [57].

В проточной калориметрии анализируемая жидкость пропускается через цилиндрический сосуд, содержащий нагревательный элемент, выполненный обычно в виде спирали [59]. Нагреватель испускает фиксированное количество тепла, которое получает жидкость, проходящая через калориметр. При оптимизации условий ошибка измерения теплоёмкости жидкости методом составляет не более 0,15 %, а в общем случае находится в пределах 0,2 – 0,3 % [60], хотя в отдельных измерениях порой встречаются куда большие ошибки [59]. Поскольку для получения теплоёмкости при единственной температуре требуется серия измерений с использованием разных скоростей потока, временные затраты в методе проточной калориметрии сопоставимы с адиабатической калориметрией [60]. Типичный диапазон температурный диапазон работы проточных калориметров – 300 – 600 К; метод позволяет также покрыть широкий диапазон давлений от 0 до 30 МПа [60].

Сопоставимым по характеристикам с адиабатической калориметрией методом является калориметрия сброса (дроп-калориметрия, англ. drop calorimetry), характеризующаяся ошибками около 0,2 % [61, 62]. Верхняя граница рабочих температур в этом методе составляет 3000 – 4000 К [63]. К недостаткам калориметрии сброса можно отнести большую массу образца (около 1 г) и тот факт, что в одном эксперименте теплоёмкость измеряется при единственной температуре (обычно средней между температурами двух камер). Последний факт обуславливает большую продолжительность эксперимента при необходимости измерить теплоёмкости в широком интервале температур.

Наиболее широко распространены дифференциальные сканирующие калориметры, широко используемые для регистрации различных термических характеристик, включая теплоёмкость. Принцип работы дифференциального сканирующего калориметра основан на нагреве двух одинаковых ячеек, одна из которых содержит образец, а другая представляет собой ячейку сравнения. Существует два основных типа дифференциальных сканирующих калориметров: ДСК с компенсацией мощности и ДСК теплового потока [64]. Менее распространены так называемые адиабатические дифференциальные сканирующие калориметры и ДСК с единственной ячейкой [58].

Теплоёмкость образца может быть найдена из разности мощностей, подаваемых на ячейку с образцом и ячейку сравнения, за вычетом тепловых потерь. Учёт последних представляет основную сложность при обработке получаемых результатов; для повышения точности предложен ряд подходов, о которых пойдёт речь ниже.

Стандартная процедура измерения теплоёмкости образца на ДСК включает трёхстадийную последовательность: измерение пустого тигля, измерение стандартного образца

и измерение исследуемого образца на скорости нагрева  $10 \text{ K min}^{-1}$  в атмосфере аргона с изотермами до и после динамического сегмента [64]. Данный метод позволяет нивелировать вклад неизбежной асимметрии двух ячеек в получаемые данные и корректно учесть тепловые потери. В качестве стандартного образца обычно выступает диск из синтетического сапфира высокой чистоты.

Для повышения точности измерения теплоёмкости методом ДСК могут быть использованы и другие температурные программы. Один из возможных подходов основан на разделении сигнала на обратимый (связанный с теплоёмкостью образца) и необратимый (связанный, главным образом, с тепловыми потерями) посредством Фурье-преобразования измеренного теплового потока, то есть разбиении комплексной измеряемой теплоёмкости на действительную и мнимую составляющие [58]. В ходе такого эксперимента, называемого ДСК с температурной модуляцией, температура изменяется не по линейному закону, а на линейное возрастание накладывают синусоидальную составляющую. Вариантом этого метода, реализуемым в приборах фирмы Mettler Toledo, является TOPEM, где вместо синусоидальной составляющей на кривую нагрева накладываются случайные колебания [65].

Другие варианты модифицированных температурных программ включают, например, нагрев образца на небольшую величину  $\Delta T$  с целью определения средней теплоёмкости на участке, что тоже повышает уменьшает ошибку по сравнению с классической процедурой [66].

Современные дифференциальные сканирующие калориметры покрывают широкий диапазон температур и давлений, хотя большая часть коммерчески доступных приборов позволяет работать от  $-80$  до  $300-400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ошибка измерения теплоёмкостей с использованием ДСК сильно варьируется в зависимости от характеристик прибора, специфики образца, выбранной методики измерения и мастерства оператора. В анализе, проведённом Забранским, относительная ошибка варьируется от  $1,0$  до  $3,0 \%$  [57], хотя расхождения между результатами измерений, встречающиеся в литературе, порой значительно выше.

Измерение теплоёмкости жидкости любым из перечисленных выше методов возможно в диапазоне её термодинамической и кинетической устойчивости. При высоких температурах многие органические соединения разлагаются, а при температурах ниже температуры плавления – кристаллизуются. Одним из способов подавления этих кинетически контролируемых процессов является использование высоких скоростей сканирования, реализуемых в рамках квазиadiaбатической сверхбыстрой чип-калориметрии [67]. Скорости нагрева вплоть до  $10^6 \text{ K s}^{-1}$  достигаются за счёт уменьшения образца до наногаммовых размеров. Это позволяет регистрировать теплоёмкости и энтальпии фазовых переходов в области высоких температур, где вещество термически нестабильно, а также ниже температуры плавления, в состоянии переохлаждённой жидкости [67, 68] Огромным недостатком этого

метода является отсутствие возможности прямого определения массы образца; для расчёта массы используются косвенные методы [67]. Вследствие обозначенных трудностей ошибка измерения теплоёмкости обычно составляет 3-5%.

Теплоёмкости медленно кристаллизующихся жидкостей в ряде случаев можно определить с использованием более «медленных» методов, например, ДСК.

Любая жидкость находится в равновесии с насыщенными парами. Повышение температуры способствует увеличению давления насыщенного пара, а само испарение требует дополнительных тепловых затрат. Сама теплоёмкость двухфазной системы, в которой установилось равновесие, является суммой теплоёмкостей жидкой и газовой фаз. Возрастание давления в тигле также может приводить к его механической деформации, что ухудшает тепловой контакт и искажает фиксируемый сигнал. Указанные обстоятельства осложняют измерение теплоёмкости жидкости в области высоких давлений насыщенного пара, а измеряемая величина представляет собой теплоёмкость вдоль кривой насыщения, которую посредством определённых поправок может быть пересчитана в изобарную теплоёмкость жидкости [57].

На сегодняшний день было изобретено большое число экспериментальных подходов, позволяющих измерять теплоёмкости жидкостей в широком диапазоне температур и давлений, включая область термической и кинетической нестабильности вещества. Основным недостатком наиболее прецизионных методов, таких как адиабатическая калориметрия, проточная калориметрия и калориметрия сброса, является продолжительность измерений и их дороговизна. Методы, позволяющие работать в экстремальных условиях, как правило, отличаются невысокой точностью. При этом ошибка метода, определяемая обычно по стандартным образцам, не всегда показательна, о чём свидетельствует разброс экспериментальных величин, встречающихся в литературе. Это указывает на большую чувствительность измерений к условиям проведения эксперимента, мастерству оператора, калибровке прибора и другим параметрам [57, 69].

### ***1.3.2 Экспериментальное определение теплоёмкостей газов***

Экспериментальные методы определения теплоёмкостей газов могут быть разделены на две категории. Во-первых, это собственно калориметрические методы, где напрямую регистрируется количество тепла, переданное газу, и изменение его температуры. Во-вторых, это экспериментальные методы, где измеряется какое-то другое свойство газа, имеющее строгую связь с теплоёмкостью последнего.

Одно из первых измерений теплоёмкости газа было выполнено Джоли в 1890 году [70]. В так называемом «паровом калориметре» (steam calorimeter) сравнивались две идентичные медные сферы, одна из которых была вакуумирована, а другая заполнена исследуемым газом под высоким давлением, за счёт чего теплоёмкости сфер отличались. Через сосуд, содержащий охлаждённые сферы, пропускали нагретый водяной пар, который конденсировался на поверхности сфер, причём количество сконденсированного газа определялось теплоёмкостью сферы. В данном опыте регистрируется изохорная теплоёмкость газа.

В уже описанных выше проточных калориметрах поток газа пропускается через сосуд, имеющий фиксированную начальную температуру. За счёт теплообмена с газом сосуд охлаждается; изменение температуры в дальнейшем пересчитывают в изобарную теплоёмкость газа [71]. Поскольку в этом методе важен быстрый теплообмен и быстрое установление теплового равновесия, газ обычно пропускают через трубку спиралевидной формы, погружённую в калориметр, либо используются другие конструкционные особенности, увеличивающие площадь поверхности. Один из первых приборов, работающих по такому принципу, – аппарат Рено, где медные трубки с газом были пропущены через водяную баню. Данный подход обладает небольшой чувствительностью и может быть использован только при достаточно высоких давлениях газа, превышающих  $10^4$  Па. Верхний предел измерений находится около  $2 \cdot 10^7$  Па. Ошибки измерения с использованием калориметрии теплового потока обычно не превосходят 1 % [72]. Похожим принципом работы обладают блочные калориметры [58]. Были предложены смешанные проточные калориметры, позволяющие в одном эксперименте определять соотношение изобарных теплоёмкостей жидкости и газа [73].

В методе, предложенном Ойкеном и Кроумом, цилиндрическую ячейку, содержащую нагретую платиновую проволоку или сетку, заполняют исследуемым газом [74]. Скорость отдачи тепла проволокой посредством законов теплопроводности и идеального газа связана с изохорной теплоёмкостью газа; дополнительные параметры зависят от геометрии конкретной ячейки и определяются в ходе калибровки. Температура проволоки при этом регистрируется посредством измерения её сопротивления. В работах, посвящённых данному методу, подчёркивается его применимость к крайне низким давлениям газа вплоть до 0,1 Па [74], однако для получения теплоёмкости необходима регистрация нескольких точек при разных давлениях (обычно в диапазоне 0,1 – 0,4 Па).

Относительно новым подходом в области измерения теплоёмкости и других характеристик газов является использованием проточных чип-сенсоров размерами всего в несколько сотен микрон [75]. Этот способ измерения также основан на теплообмене проходящего через сенсор газа с нагретой медной проволокой. В настоящее время этот метод только развивается [76].

К непрямым экспериментальным методам определения теплоёмкости газа можно отнести подход, основанный на измерении скорости звука. В акустике давно была установлена теоретическая взаимосвязь теплоёмкости газа и скорости звука в нём [77]. Квадрат скорости звука связан с показателем адиабаты газа  $\gamma$  (отношением изобарной и изохорной теплоёмкостей) следующим выражением [78]:

$$w^2 = \frac{\gamma}{M} [RT + B_a p + C_a p] \quad (1.13),$$

где  $B_a$  и  $C_a$  – первый и второй акустические вириальные коэффициенты,  $M$  – молярная масса газа. Величина  $\gamma$  определяется путём экстраполяции зависимости на нулевое давление. Таким образом, задача определения теплоёмкости сводится к измерению скорости звука в некотором диапазоне давлений при одной температуре, например, с использованием сферического акустического резонатора [78]. Метод обладает относительно небольшой чувствительностью и обычно используется при давлениях газа выше  $10^4$  Па.

Вычисление теплоёмкости газа возможно также с использованием фундаментальных колебательных частот, определяемых спектроскопически (ИК-спектроскопия). Подробнее об этом способе будет рассказано в следующем разделе.

Число способов экспериментального определения теплоёмкости газа значительно меньше, чем в случае жидкости, и большая часть этих способов, как правило, работает только в области высоких давлений, что ограничивает их применимость к труднолетучим веществам в низкотемпературном диапазоне.

Для нахождения теплоёмкости идеального газа в общем случае необходимо экстраполировать экспериментальные данные к нулевому давлению. Это возможно либо при наличии данных о теплоёмкости газа в широком диапазоне давлений, либо по температурной зависимости коэффициента изобарного расширения:

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (1.14)$$

### ***1.3.3 Расчёт теплоёмкостей газов методами статистической термодинамики***

Методы статистической термодинамики в настоящее время позволяют с высокой точностью рассчитывать теплоёмкости жёстких [79] и гибких [80] молекул и даже ионных жидкостей [81] в идеальной газовой фазе, что является единственной возможностью получения теплоёмкостей труднолетучих соединений в широком интервале температур.

В рамках метода статистической термодинамики полная энергия молекулы может быть представлена суммой независимых вкладов поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий. Это позволяет аналогичным образом провести разбиение теплоёмкости

идеального газа на поступательную, вращательную, колебательную и электронную составляющие [82]:

$$C^{\circ}(\Gamma) = C_{\text{пост.}} + C_{\text{вращ.}} + C_{\text{колеб.}} + C_{\text{эл.}} \quad (1.15)$$

Соответствующие статистические суммы для каждого из вкладов могут быть найдены посредством записи выражений для кинетической и потенциальной энергии с последующим решением уравнения Шрёдингера.

Для невозбуждённых молекул при умеренных температурах вклад электронной составляющей в общую теплоёмкость пренебрежимо мал. Сумма вкладов поступательной и вращательной составляющих в изохорную теплоёмкость для жёстких молекул (приближение жёсткого ротатора) постоянна и равна  $3R$ . Таким образом, основную сложность при расчёте теплоёмкостей жёстких молекул в идеальной газовой фазе методами статистической термодинамики представляет расчёт колебательной составляющей.

В простейшем приближении – приближении гармонического осциллятора – каждое колебание в молекуле можно считать гармоническим. В этом случае вклад колебательной составляющей в теплоёмкость может быть рассчитан по уравнению (1.16):

$$C_{\text{колеб.}} = R \sum_i \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1\right)^2} \quad (1.16)$$

Расчёт колебательной составляющей требует знания всех фундаментальных частот молекулы. Последние могут быть получены как из спектральных данных, так посредством квантово-химических расчётов (см. далее).

В приближении гармонического осциллятора предполагается, что форма зависимости потенциальной энергии от расстояния между центрами масс атомов или групп атомов параболическая [82]. В действительности же вид зависимости ассиметричный; математически он может задаваться в виде функций Морзе или Леннарда-Джонса. При этом большая часть квантово-химических методов расчёта фундаментальных частот работает именно в гармоническом приближении в силу более простого математического описания функции потенциальной энергии [79]. Наиболее удобным способом учёта ангармоничности колебаний в этом случае является умножение рассчитанных фундаментальных частот на поправочные коэффициенты, зависящие от диапазона, в котором находится частота [79]. Использование подобных поправок значительно повышает качество расчёта.

Трудность в расчёте представляют гибкие молекулы, существующие в нескольких конформациях, для которых неприменимо приближение жёсткого ротатора. Вращательная



статистическая сумма в этом случае разбивается на две составляющие, первая из которых связана со вращением молекулы как целого, а вторая – с вращением одной части молекулы относительно другой ( $C_{\text{вращ, внутр.}}$ ) [83]. Поскольку первая составляющая зависит от момента инерции и положения центра масс молекулы, любое смещение атомов друг относительно друга приводит к значительным изменениям этих величин, и, как следствие, вращательной статистической суммы [80, 84, 85]. Кроме того, при квантово-химическом расчёте фундаментальных частот гибких молекул в числе фундаментальных колебательных частот оказываются частоты, соответствующие внутренним вращениям, которые необходимо исключать при расчёте колебательной статистической суммы [83].

Практически любое внутреннее вращение в гибких молекулах является затруднённым, что означает наличие функциональной зависимости потенциальной энергии системы от двухгранного угла между группами атомов АВ и CD, если вращение происходит по связи В-С. Для вычисления  $C_{\text{вращ, внутр.}}$  необходимо знание вида этой зависимости, что обычно достигается сканированием поверхности потенциальной энергии в ходе квантово-химических расчётов [80, 85]. Общая сложность расчётов существенно зависит от числа внутренних вращений в молекуле и сложности профиля потенциальной энергии. Наиболее широко для подобных расчётов используется модель «затруднённого ротатора» (hindered rotor) [83].

Для конформационно гибких молекул теплоёмкость смеси конформеров может быть рассчитана с учётом собственной теплоёмкости каждого из конформеров и его содержания в смеси [80].

Как уже упоминалось выше, входные параметры для расчёта теплоёмкостей методами статистической термодинамики (фундаментальные частоты, моменты инерции, барьеры внутренних вращений и т.д.) обычно получают с использованием квантово-химических расчётов. Используемые в квантовой химии функционалы и базисные наборы отличаются рядом приближений, поэтому от выбранного метода зависит как время расчёта, так и получаемая ошибка. Оптимальные функционалы и базисные наборы для расчёта теплоёмкостей молекул, не содержащих тяжёлые атомы, подробно описаны в [83]. Появление в молекуле тяжёлых атомов, таких как Вг или I, или возникновение иных структурных особенностей требует внесения соответствующих изменений в базисный набор для сохранения прежнего качества расчёта.

Погрешности расчёта теплоёмкостей идеальных газов зависят от числа приближений, используемых в ходе квантово-химических расчётов и последующей обработки их результатов методами статистической термодинамики. Для гибких молекул удаётся добиться ошибки не более 1,5 %; для жёстких молекул величина ошибки обычно не превышает 1,0 % [79, 80].

### 1.3.4 Расчёт теплоёмкости жидкостей и газов с использованием аддитивных схем

В простейшем варианте термин «аддитивность» подразумевает, что искомое свойство  $A$  является функцией суммы произведений величин вкладов на их количества [28]:

$$A = f\left(\sum_i n_i X_i\right) \quad (1.17),$$

где  $X_i$  – вклад  $i$ -й группы (элемента или молекулярной группировки),  $n_i$  – количество таких групп в молекуле. Вид функции, как правило, подбирается так, чтобы обеспечивать наилучшее описание набора экспериментальных данных. Для расчёта теплоёмкостей, как правило, используется простейшее суммирование групповых вкладов; более сложные подходы будут описаны ниже применительно к расчёту энтальпий испарения.

Наиболее простые аддитивные схемы основаны на вкладах элементов, а не групп, вследствие чего показывают достаточно низкое качество [86]. Сравнительно лучшие результаты демонстрируют схемы, где вклад атома зависит от его окружения или, иными словами, от группы, в составе которой находится данный элемент.

Из трёх агрегатных состояний легче всего предсказать теплоёмкость идеального газа по причине того, что она целиком обусловлена внутримолекулярными вкладами. В теплоёмкость жидкости уже вносят вклад межмолекулярные взаимодействия, а теплоёмкость кристалла зависит от типа упаковки молекул, которая на настоящий момент достаточно сложно прогнозируется.

Одной из ключевых работ в области оценки теплоёмкостей органических соединений является аддитивная схема Бенсона и коллег, предложенная в 1958 г [87] и значительно расширенная в 1969 г [88]. Анализируя большой массив данных по энтальпиям образования, стандартным энтропиям и теплоёмкостям различных классов органических соединений в идеальной газовой фазе, Бенсон с коллегами вывели основные групповые вклады, а также основные типы поправок, учитывающих особенности структуры соединения (например, гош-взаимодействие в алканах или орто-взаимодействие заместителей в бензольном кольце). Предложенные Бенсоном групповые вклады позволяют рассчитывать теплоёмкости от 300 до 1500 К; соответствующие инкременты в теплоёмкость в оригинальной работе приведены с шагом 100 К. Для рассмотренного набора относительно простых хорошо изученных молекул ошибки в предсказании теплоёмкости газовой фазы обычно находились в пределах 1 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, в отдельных случаях достигая 10-20 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

Оригинальная работа Бенсона и соавторов вызвала появление большого числа работ, в которых подход Бенсона расширялся на новые классы органических соединений, уточнялись значения групповых вкладов, добавлялись некоторые новые поправки [89-91]. В работе самого Бенсона 1999 года подход был также распространён на жидкости [89]. Теплоёмкость последних

определялась косвенно из аддитивно вычисленных теплоёмкостей газа и энтальпий испарения при двух разных температурах посредством промежуточной оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$ . При этом обозначенная многоэтапная процедура давала значительную ошибку в теплоёмкости жидкости, которая в среднем составила  $\pm 13$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. В общем случае при таких оценках можно ожидать и бóльших ошибок.

Другие авторы также предлагали свои аддитивные схемы для описания теплоёмкости идеального газа в широком температурном интервале, отличающиеся от схемы Бенсона типом разбиения молекулы на фрагменты. Так, в схеме Рихани и Дораисвами вклад каждой группы описывался кубической функцией абсолютной температуры [92]. Среднее отклонение варьировалось от 2 до 3 % в зависимости от температурного диапазона.

Похожие аддитивные схемы разрабатывались и для жидких соединений. Так, в серии работ Ружички и Домальски была разработана аддитивная схема, основанная на экспериментальных данных для более чем тысячи органических соединений в жидкой фазе [93, 94]. В предложенной схеме вклад каждой группы в теплоёмкость жидкости описывается тремя параметрами, соответствующими кубическому полиному. Таким образом, теплоёмкость жидкости может быть вычислена как функция температуры в том диапазоне, для которого доступны инкременты каждой из групп, образующих соединение. Простейшие вклады углеводородных фрагментов, выведенные авторами, могут быть использованы при температурах выше 90 К; верхняя граница, для которой приводятся значения, для большинства групп не превышает 500 К, а для некоторых составляет всего 240 К. Стандартное отклонение рассчитанных величин от экспериментальных значений для жидкостей оказалось значительно выше, чем для газов; величина варьировалась от 0,2 до 21,0 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> и в среднем составляла около 10 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

В аддитивной схеме третьего порядка Кольски и коллег было выделено 223 групповых вклада в теплоёмкость жидкости, каждый из которых описывался квадратичной функцией температуры [95]. В рамках этого подхода теплоёмкость жидкости может быть предсказана с ошибкой около 1,5 %, хотя для некоторых классов соединений величина ошибки достигает 3,0 %.

В некоторых схемах теплоёмкость газа или жидкости не оценивают напрямую, а находят из эмпирической корреляции с другими аддитивно оценёнными параметрами. Примером такого подхода является эмпирическая корреляция теплоёмкости жидкости с её молекулярным объёмом [96].

Существуют схемы, разработанные для предсказания теплоёмкостей при единственной температуре, обычно 298,15 К, например, схема Шау для жидкостей [97] или аддитивная схема

Чикоса для расчёта теплоёмкостей жидких и твёрдых органических соединений [98]. Последняя обычно используется в сочетании с эмпирической корреляцией для оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$ , о которой пойдёт речь ниже [54]. Лучшей предсказательной способностью характеризуются узко специализированные схемы, позволяющие оценивать разность теплоёмкостей внутри одного класса органических соединений, например, схема Ягофарова и Соломонова для жидких полиароматических соединений при 298,15 К, характеризующаяся стандартным отклонением 2,8 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> [56].

С появлением методов машинного обучения число подходов, эмпирически связывающих количество функциональных групп с теплоёмкостью соединения, выросло ещё больше. Подробный обзор существующих на сегодня методов был сделан Наефом [96].

Одной из выраженных проблем аддитивных схем является зависимость их качества от наличия и качества экспериментальных данных, использованных для выведения групповых вкладов. Если вклад группы основан на единственной экспериментальной точке невысокого качества, схема будет предсказывать теплоёмкости соответствующих производных с большой ошибкой, которую невозможно оценить априори. Однако исследователями предлагались решения, позволяющие закрыть подобные пробелы в аддитивных схемах [99].

Использование полиномиальных зависимостей для описания групповых вкладов в теплоёмкость в общем случае облегчает работу с данными и позволяет получать аналитические выражения для температурных интегралов. Однако огромным минусом такого подхода является огромная ошибка при экстраполяции теплоёмкости жидкости за диапазон, внутри которого была определена соответствующая полиномиальная зависимость. Эта проблема будет продемонстрирована ниже в ходе сопоставления различных способов предсказания температурной зависимости энтальпии испарения.

Можно заключить, что существующие аддитивные схемы позволяют с высокой точностью оценивать теплоёмкости газов в случае молекул, структурно подобных хорошо изученным веществам. Предсказание теплоёмкостей жидкостей пока даёт значительно большую ошибку, сопоставимую, однако, с ошибкой типичного метода измерения теплоёмкостей жидкостей – ДСК. Однако разность теплоёмкостей идеального газа и жидкости не может быть предсказана с использованием аддитивных схем с высокой точностью, что обусловлено суммированием ошибок в предсказании теплоёмкостей жидкости и газа по отдельности и куда меньшей амплитудой величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  по сравнению с теплоёмкостями жидкости и газа. В частности, для органической молекулы среднего размера величина  $C_{\text{p,m}}$  (ж)

составляет порядка  $150 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , величина  $C_{p,m}(\Gamma)$  - около  $100 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , тогда как величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$  - порядка -  $50 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Ошибка в оценке  $C_{p,m}(\text{ж})$  около  $10 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , будучи равной в относительных единицах около 7 %, превращается в относительную ошибку величиной в 20 % при переходе к  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$ . По этой причине лишь в небольшом числе исследований величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$  оценивается при помощи аддитивных схем; наиболее распространённый подход – оценка  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$  с использованием эмпирических корреляций, о которых пойдёт речь ниже.

### ***1.3.5 Многопараметровые модели для оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости***

Так как теория теплоёмкости идеального газа уже хорошо разработана в рамках статистической термодинамики, существующие модели, описывающие теплоёмкость жидкости, обычно представляют последнюю как сумму теплоёмкости идеального газа и дополнительного вклада, соответствующего величине  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$  [28].

Эту разность можно непосредственно связать с термическим уравнением состояния (т.е. взаимосвязью между  $p, V, T$ ) рассматриваемого соединения.

Внутренняя энергия испарения соответствует внутренней энергии при изотермическом расширении «реального газа» от начального до бесконечного объёма [100]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} U = \int_V^{\infty} \left( T \left( \frac{dp}{dT} \right)_V - p \right) dV \quad (1.18)$$

Дифференцированием этого выражения по температуре при условии постоянного объёма может быть получена разность изохорных теплоёмкостей [100]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{V,m} = C_{V,m}(\Gamma) - C_{V,m}(\text{ж}) = T \int_V^{\infty} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (1.19)$$

Переход к изохорной теплоёмкости осуществляется введением поправки:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = -T \frac{(dp/dT)_V^2}{(dp/dV)_T} \quad (1.20)$$

Для идеального газа описанная разность равна  $R$ , а для жидкости может быть вычислена исходя из уравнения состояния или с использованием экспериментальных данных. Аналогичным образом из величины энтальпии расширения реального газа от нулевого давления до фиксированного давления  $p$ , соответствующей энтальпии испарения жидкости в

идеальный газ, может быть получено прямое выражение для изменения изобарной теплоёмкости в процессе испарения [101]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}} = C_{\text{p,m}}(\text{г}) - C_{\text{p,m}}(\text{ж}) = T \int_0^p \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) dP \quad (1.21)$$

Таким образом, на базе строгих термодинамических соотношений и уравнения состояния реального газа возможно вычисление термодинамических характеристик испарения. Проблемой такого подхода является несовершенство существующих уравнений состояния, с высокой точностью описывающих лишь часть экспериментального диапазона  $pVT$ -данных. Например, для вычисления характеристик испарения было предпринято большое число попыток использовать уравнения состояния Пенга-Робинсона, что приводило к удовлетворительным ошибкам только в случае очень простых молекул [102].

Уравнения 1.18-1.21 использовались для оценки теплоёмкостей жидкостей по уравнениям состояния органических соединений с коэффициентами, рассчитанными по групповым вкладкам [100]. При использовании групповых вкладов, найденных только по  $pVT$ -данным, в этой работе наблюдались ошибки в оценке теплоёмкостей 33 органических жидкостей, вплоть до 15 %. Для достижения более удовлетворительных результатов авторы предварительно рассчитывали групповые вклады по экспериментальным теплоёмкостям жидкостей и идеальных газов. Ясно, что такой подход непрактично использовать для предсказательных целей.

Обзор характеристик строгих моделей, в рамках которых термодинамические функции находятся из статистических сумм, а последние, в свою очередь, параметризуются потенциалами межмолекулярных взаимодействий, применительно к расчёту  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$  был сделан Солимандо и Рогальски [103]. К таким моделям можно отнести модель вращающихся цепей Чеина и коллег [104], модель возмущённых жёстких цепей Берета, Прауснитца и Донохью [105] и некоторые другие. Эти модели требуют больше входных параметров по сравнению с чисто эмпирическими корреляциями, однако характеризуются огромными ошибками в предсказании  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$  – от 7 до 20 %. Дополнительное неудобство вызывает отсутствие аналитических выражений для величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$  в случае всех используемых моделей.

Для получения аналитических решений уравнений 1.19, 1.20 и 1.21 некоторые исследователи осуществляют переход к приведённым параметрам ( $T_{\text{г}} = T/T_{\text{кр.}}$  и  $p_{\text{г}} = p/p_{\text{кр.}}$ ) или их модифицированным вариантам ( $t = (T - T_{\text{кр.}})/(T_{\text{тр.точ.}} - T_{\text{кр.}})$ ) [106]) и поиск эмпирических закономерностей между этими величинами.

Так, в подходе Бонди была получена следующая корреляция [28]:

$$\frac{-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}}{R} = 1,586 + \frac{0,49}{1-T_r} + \omega \cdot \left[ 4,2775 + \frac{6,3 \cdot (1-T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0,4355}{1-T_r} \right] \quad (1.22),$$

где  $\omega$  – ацентрический фактор. Было показано, что подход Бонди предсказывает теплоёмкости некоторых простых органических молекул с ошибкой около 2,5 %; для соединений, самоассоциированных за счёт водородной связи, главным образом спиртов и кислот, ошибка превышает уже 10 %.

Интересным подходом, встречающимся в ряде методов, является поиск отличий между теплоёмкостью исследуемого соединения и теплоёмкостью стандарта. Задачей исследователей в этом случае является параметризация разницы между вкладами двух веществ, а не разницы между теплоёмкостями жидкого и газообразного вещества.

В четырёхпараметровой модели, предложенной Пассатом и Даннером [107] и модифицированной Лиманом и Даннером [101], в качестве стандартных соединений выступают нормальные алканы:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}} = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}(\text{н-алкан}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}(\text{избыточная}) \quad (1.23),$$

а избыточная  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$  находится из эмпирических корреляций, куда входят такие параметры, как радиус инерции сечения, характеризующий размер и асимметрию молекулы, коэффициент ассоциации, определяемый, в свою очередь, из эмпирической корреляции с приведёнными давлением и температурой, и непосредственно  $T_r$  и  $p_r$ . Несмотря на сложность модели и большое число параметров, её ошибка в предсказании теплоёмкости жидкости составляет около 10 % [101], а возможность её применимости к структурно более сложным соединениям (чьи параметры  $T_r$  и  $p_r$  заметно отличаются от параметров соединений, рассмотренных при построении модели) сложно прогнозируема.

В многоступенчатой модели Ли и Кеслера, позволяющей вычислять фугитивность, энтальпию, энтропию и изохорную и изобарную теплоёмкость жидкости в качестве стандартного соединения выступал н-октан [108]. В качестве необходимых параметров для вычисления этих характеристик из эмпирических корреляций использовались  $T_r$ ,  $p_r$  и  $\omega$ .

Гао и коллегами [109] была предложена модель, в рамках которой теплоёмкость жидкого галогенуглеводорода определялась относительно теплоёмкости соответствующего углеводорода (стандарта) в соответствии с выражением:

$$\frac{-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}}{R} = \left[ 1 + a_0 \cdot \left( p_{\text{кр.}} / p_{\text{кр.}}^{\text{станд.}} \right) \cdot \omega + \left( p_{\text{кр.}} / p_{\text{кр.}}^{\text{станд.}} \right) \cdot \omega^2 \right] \cdot f(T_r, p_r) \quad (1.24),$$

где  $f(T_r, p_r)$  – полиномиальная функция приведённых температуры и давления. Ошибка предсказания теплоёмкостей жидких фреонов не превышала 5 % и в лучших случаях достигала 1%.

Незначительными отличиями, а именно, числом параметров и видом выбранных функциональных зависимостей обладают и другие модели, основанные на принципе соответственных состояний, в частности, модели Юана и коллег [110] и Таракада и Даннера [111], Мулерио и коллег [106], Прасада и коллег [112] и др. Наиболее сложные модели тестировались лишь на небольшом числе жидкостей, включая водород, аргон, этан, пропен, бензол, циклогексан и воду, но демонстрировали ошибку в предсказании теплоёмкости жидкости не более 1% [106]; более простые модели в общем случае характеризовались ошибками от 3 до 10%.

Большая часть описанных выше моделей игнорирует возможность существования специфических взаимодействий в жидкой фазе. Ряд работ, напротив, посвящён выделению вклада самоассоциации в теплоёмкость. То, что водородно-связанные системы характеризуются заметно более высокой теплоёмкостью в жидкой фазе по сравнению с несамоассоциированными аналогами, широко подчёркивалось в литературе [113]. Для воды и в меньшей степени для других самоассоциированных систем предпринимались многочисленные попытки описать вклад водородного связывания с использованием физических моделей разной степени сложности [114-117].

В простейшем случае влияние самоассоциации на теплоёмкость жидкости можно описать дополнительным вкладом, связанным с изменением доли ассоциатов ( $\alpha$ ) с ростом температуры:

$$C_{p,m}^{\text{асс.}}(\text{ж}) = -\frac{d\alpha}{dT} \cdot \Delta_{\text{асс.}} H \quad (1.25)$$

В некоторых моделях учитывается также изменение числа степеней свободы при изменении степени связывания [113].

Разработка, проверка и применение моделей для описания водородного связывания требуют информации о доле ассоциированных и свободных молекул [118, 119]. Эти величины часто разнятся (порой – на порядке) при использовании различных экспериментальных методов или моделирования с использованием молекулярной динамики; кроме того, при интерпретации результатов эксперимента или моделирования используются те или иные допущения, существенно влияющие на получаемые величины.

Используемые для описания водородного связывания модели отличаются степенью сложности. Одной из простейших моделей является модель двух состояний, используемая



Сердейриной и коллегами [116, 117]. В рамках этой модели равновесие мономер  $\rightleftharpoons$  димер/олигомер описывается двумя параметрами, а именно константой равновесия и энтальпией образования водородной связи:

$$C_{p,m}^{\text{acc.}}(\text{ж}) = R \left( \frac{\Delta_{\text{acc.}} H}{RT} \right)^2 \frac{\text{const} \cdot \exp(\Delta_{\text{acc.}} H / RT)}{[\text{const} + \exp(\Delta_{\text{acc.}} H / RT)]^2} \quad (1.26),$$

где  $\Delta_{\text{acc.}} H$  – энтальпия самоассоциации. Уравнение 1.26 использовалось авторами для описания вклада водородного связывания для серии алифатических спиртов [116, 117]. Полученные при обработке экспериментальных данных по теплоёмкости жидкости данные, однако, существенно противоречат экспериментальным параметрам самоассоциации в спиртах [119, 120]; с другой стороны, использование экспериментальных параметров равновесия мономер  $\rightleftharpoons$  димер/олигомер даёт существенно недооценённые вклады  $C_{p,m}^{\text{acc.}}(\text{ж})$ , что, по-видимому, связано с несостоятельностью модели.

Более сложные модели для термодинамического описания самоассоциированных жидкостей также характеризуются недостаточно высокой точностью [115]. Кроме того, их применимость к широкому кругу объектов существенно ограничена за счёт необходимости использования определённых параметров, недоступных для большинства соединений.

В комбинированных моделях вклад несамоассоциированной части в теплоёмкость определяется на основе структурных параметров жидкости, а для описания самоассоциации используется модель двух состояний. Примером такого подхода является модель Лловеля, характеризующаяся, однако, большой ошибкой расчёта теплоёмкости жидкости (10 % и более) [121].

Можно заключить, что существующие на сегодня физические модели либо имеют исключительно описательный характер, что исключает возможность предсказания  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$ , либо характеризуются очень высокими ошибками. Модели, имеющие лучшие статистические показатели, отработаны только на очень простых молекулах; применимость их к широкому числу органических соединений ограничена недоступностью требуемых для расчёта параметров [122]. Описание вклада водородного связывания в настоящий момент возможно лишь с очень низкой точностью, а получаемые при этом параметры самоассоциации (энтальпия и константа равновесия процесса) не согласуются с теми же величинами, определёнными в независимых экспериментах.

Отдельного упоминания заслуживает расчёт теплоёмкости жидкости методами молекулярной динамики [123-127], в комбинации с рассчитанными теплоёмкостями газа позволяющий определять величину  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$ . В рамках этого подхода поведения молекул

жидкости моделируется на основе межатомных взаимодействий, задаваемых силовыми полями. Важно подчеркнуть, что в качестве одного из параметров, описывающих межмолекулярные взаимодействия в жидкости, выступает энтальпия испарения. Подобные методы расчёта теплоёмкости жидкости пока не получили широкого распространения. В существующих на сегодняшний день работах ведётся оптимизация алгоритмов обработки данных компьютерного моделирования для повышения качества получаемых результатов, однако большая часть расчётов характеризуется значительными ошибками. Объектами для моделирования служат небольшие молекулы хорошо изученных веществ: вода, ацетон, бензол, этанол; распространение подходов на основе молекулярной динамики на более крупные молекулы значительно увеличивает время моделирования и требует серьёзных вычислительных мощностей.

### *1.3.6 Эмпирические корреляции для оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости*

Вследствие затруднений, связанных с экспериментальным определением  $\Delta_{\text{ж},\text{р},\text{м}}^{\text{r}}C_{\text{р},\text{м}}$  и её теоретическим расчётом, исследователями в области термодинамики фазовых переходов был предложен ряд эмпирических корреляций  $\Delta_{\text{ж},\text{р},\text{м}}^{\text{r}}C_{\text{р},\text{м}}$  с более доступными физико-химическими и структурными характеристиками молекул.

В ранних работах Сиджвика было сформулировано так называемое «правило Сиджвика», полагающее величину  $\Delta_{\text{ж},\text{р},\text{м}}^{\text{r}}C_{\text{р},\text{м}}$  постоянной и равной  $-54,4 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  вне зависимости от структуры вещества [128], которое удовлетворительно описывало наиболее изученные на тот момент небольшие молекулы в узких температурных интервалах. Обозначенная величина была получена всего на 13 соединениях без их предварительного деления на группы. В дальнейшем некоторые исследовательские группы вычисляли аналогичную поправку уже на более широком числе соединений. В частности, в исследовании Чикоса и коллег упоминается величина  $-58,6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , полученная с использованием экспериментальных данных для хорошо изученных углеводородов [129].

С увеличением числа экспериментальных данных и разнообразия исследуемых органических соединений стало очевидно, что  $\Delta_{\text{ж},\text{р},\text{м}}^{\text{r}}C_{\text{р},\text{м}}$  не может быть постоянной для широкого круга объектов.

В ряде методов, предложенных в 30-е – 70-е годы прошлого века, использовалась взаимосвязь температурных поправок к энтальпии испарения с критической температурой вещества [130]. Например, в подходе Ватсона и коллег величина  $\Delta_{\text{ж},\text{р},\text{м}}^{\text{r}}C_{\text{р},\text{м}}$  не оценивалась в явном

виде, а для пересчёта энтальпии испарения использовалось полуэмпирическое уравнение следующего вида [131]:

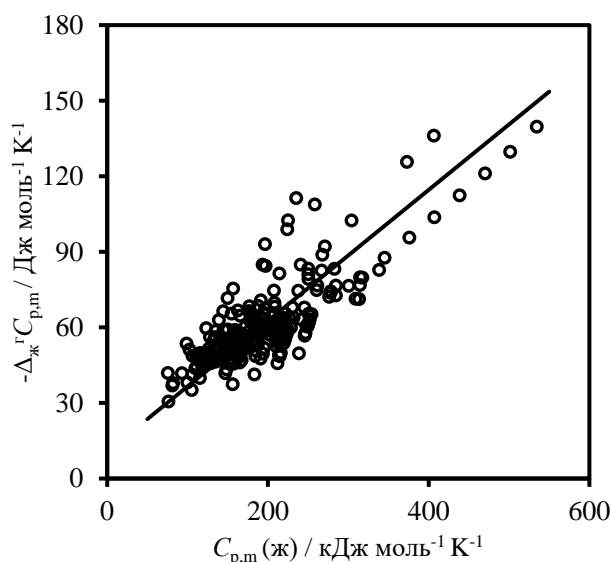
$$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_1)}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_2)} = \left( \frac{1 - T_1 / T_c}{1 - T_2 / T_c} \right)^{0,38} \quad (1.27)$$

В ряде работ исследователи получали близкие выражения, незначительно отличающиеся показателем степени [132, 133]. Модифицированные формы подобных выражений включали также величину давления насыщенного пара при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то есть требовали обращения к большему числу экспериментальных параметров [134, 135]. Объектами, для которых выводились и на которых проверялись упомянутые соотношения, были в основном хорошо изученные неорганические и органические молекулы: вода, ацетон, диоксид углерода, гексан, бензол, хлороформ.

В 1993 г Чикос, Хоссейни, Гессе и Либман (далее – Чикос *и соавт.*), проанализировав экспериментальные данные для 289 жидких и 114 кристаллических органических соединений, предложили эмпирическую корреляцию разности теплоёмкостей идеального газа и конденсированной фазы с теплоёмкостью конденсированной фазы при 298,15 К, которая гораздо лучше описывала крупные молекулы [54] (Рисунок 1). Полученное уравнение для жидкостей имеет следующий вид:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 10,58 + 0,26 \cdot C_{\text{p,m}}(\text{ж}, 298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) \quad (1.28)$$

и характеризуется коэффициентом корреляции 0,886 и стандартным отклонением 15 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.



**Рис. 1.** Эмпирически установленная корреляция между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$  и  $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$  при 298,15 К согласно [54]. Линия соответствует уравнению (1.28). Точки – экспериментальные данные, собранные в этой работе.

Предложенный Чикосом и соавторами подход требует знания  $C_{p,m}(ж, 298,15 К)$ , которая не всегда доступна или вообще может быть измерена. Однако, как показали сами авторы, использование оценённой с использованием аддитивных схем величины  $C_{p,m}(ж, 298,15 К)$  даёт хороший результат, так как ошибка оценки  $C_{p,m}(ж, 298,15 К)$  умножается на коэффициент 0,26. Авторами подхода также подчёркивалась значительная ошибка в предсказании величины  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$  для самоассоциированных за счёт водородных связей органических соединений, главным образом, спиртов и фенолов. Модифицированные варианты корреляции вида  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m} - C_{p,m}(ж, 298,15 К)$  со слегка видоизменёнными коэффициентами использовались для описания некоторых гомологических рядов [136].

Стоит отметить, что подход, предложенный Чикосом, по сути, представляет собой линейную корреляцию теплоёмкости газа и жидкости. В то время как теплоёмкость газа, как подчёркивалось выше, практически строго аддитивна, теплоёмкость жидкости уже в большей степени подвержена влиянию межмолекулярных взаимодействий; последнее отчасти объясняет большую ошибку подхода Чикоса и коллег в описании самоассоциированных систем.

В 2006 г Сэнгви и Ялковским был предложен подход, связывающий величину  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$  со структурой молекулы, в качестве характеристик которой были выбраны индекс гибкости  $\tau$ , связанный с числом внутренних вращений вокруг  $\sigma$ -связей, и число водородных связей НВР [137]. Эта работа была развитием более простых идей, учитывающих меньшее число структурных параметров [138, 139]. В выборку авторов вошло уже более 600 органических соединений различного строения, однако средние величины  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$  определялись косвенным образом из температурной зависимости энтальпии испарения между 298,15 К и температурой кипения. Предложенное авторами уравнение имеет следующий вид:

$$-\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m} = 56 + 4 \cdot \tau + 40 \cdot \text{НВР} \quad (1.29)$$

Абсолютная ошибка предсказания  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$  для всего набора соединений составила 7,1 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Несомненными достоинствами подхода Сэнгви и Ялковского является простота и учёт влияния водородного связывания на величину  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$ , однако предложенное уравнение предсказывает постоянное значение  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m} = -56$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для всех жёстких ( $\tau = 0$ ) несамоассоциированных органических соединений, в то время как  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$  (298,15 К) для крупных ароматических молекул может значительно превышать это значение по абсолютной величине, как будет показано в Главе 3 настоящей диссертационной работы.

В 2020-м году Абрахам и Акри предложили многопараметровую корреляцию для оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К), основанную на ранее выведенных корреляциях для оценки теплоёмкостей жидкости и газа по отдельности [140]. Для 532 соединений была получена 12-типараметровая корреляция, связывающая  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  с избыточной мольной рефракцией, поляризуемостью, кислотностью, основностью, мольным объёмом по Мак-Говану и коэффициентом распределения газ-гексадекан при 298,15 К. Несмотря на большое число коэффициентов, корреляция характеризовалась низкими статистическими параметрами:  $R^2 = 0,776$ , стандартное отклонение 14 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Авторами была также предложена упрощённая форма уравнения, связывающая  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  с молярным объёмом по Мак-Говану:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(298,15) = 24.48 + 42.76 \cdot V_m^{\text{Mc-G}} \quad (1.30)$$

Последнее уравнение также существенно уступает ранее разработанным аналогам по статистическим характеристикам ( $R^2 = 0,513$ , стандартное отклонение 20,5 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>).

Существующие корреляции основаны на том факте, что и теплоёмкость жидкости, и теплоёмкость газа, и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$ , как правило, растут с размером молекулы. В отсутствие специфических взаимодействий многие другие физико-химические и структурные характеристики (включая молярный объём, число связей, температуру кипения, энтальпию испарения, мольную рефракцию и т.д.) также растут с увеличением размера молекулы. По большому счёту, на небольшом числе соединений может быть установлена практически любая одно- или многопараметровая корреляция с обозначенными выше параметрами, следующая из простого факта роста и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$ , и этих параметров с увеличением размера молекулы. Поэтому поиск способа оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  должен иметь под собой физическую основу.

Среди рассмотренных выше методов наибольшее признание получил подход Чикоса и соавторов [54], сочетающий простоту и высокую точность. Большое число специалистов обращаются к данному способу оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  в отсутствие возможности экспериментально определить эту величину. В последующих главах на примере большого числа экспериментальных данных преимущества и недостатки этого подхода будут продемонстрированы дополнительно в контексте выполненной работы.

### ***1.3.7 Заключение к разделу «Способы экспериментального определения и оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости»***

Сопоставление описанных выше способов экспериментального определения и оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости приведено в таблице 2.

**Таблица 2.** Сопоставление различных способов определения разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости.

Подход	Основные преимущества	Основные недостатки
Экспериментальное определение теплоёмкости жидкости	Высокая точность	Временные затраты Невозможность покрыть широкий температурный интервал
Экспериментальное определение теплоёмкости газа	Высокая точность	Применимость только к летучим соединениям Ограниченный температурный интервал
Расчёт теплоёмкости газа методами статистической термодинамики	Высокая точность	Временные затраты Сложности с расчётом теплоёмкости конформационно гибких молекул
Оценка теплоёмкостей жидкости и газа с использованием аддитивных схем	Простота Небольшие временные затраты	Большая ошибка
Модели на основе уравнений состояния		Большая ошибка Ограниченная применимость
Эмпирическая корреляция с теплоёмкостью жидкости [54]	Простота Небольшие временные затраты	Большие ошибки в случае крупных молекул и самоассоциированных соединений
Эмпирическая корреляция с индексом гибкости и числом водородных связей [137]	Простота Небольшие временные затраты	Большая ошибка
Корреляция с молекулярным объёмом [140]	Простота Небольшие временные затраты	Большая ошибка

Наиболее точным способом определения величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  является измерение теплоёмкости жидкости прецизионными методами и расчёт/измерение теплоёмкости газа. Однако этот способ является наиболее трудоёмким из возможных, так как и эксперимент, и квантово-химические расчёты требуют большого количества времени. Кроме того, далеко не все лаборатории оснащены калориметрами высокого качества, а использование серийных приборов заметно сказывается на точности получаемых данных. Нельзя пренебрегать и другими факторами, определяющими качество измеряемой величины  $C_{\text{p,m}}$  (ж), включая чистоту образца и мастерство оператора.

Недостатком существующих расчётных методов является как невысокая точность, так и непредсказуемость, что особенно сильно выражено в случае использования аддитивных схем и

модельных способов расчёта. Статистические характеристики таких подходов дают лишь общее представление о средней ошибке, однако в отдельных случаях ошибка может многократно превышать среднее значение. Дополнительным ограничением модельных методов является недоступность параметров, необходимых для расчёта  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}$ .

В большинстве современных работ в области термодинамики фазовых переходов для оценки величины  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}$  исследователи используют эмпирические корреляции, в частности, корреляцию, предложенную Чикосом и соавторами [54]. Однако и этот подход даёт большую ошибку в случае крупных молекул и самоассоциированных соединений. Результаты расчёта температурных поправок с использованием широко используемых в других исследованиях способов включены в основную часть настоящей диссертационной работы. Эти данные свидетельствуют о крайне низком качестве оценки температурного интеграла и подчёркивают, что проблема оценки температурных поправок к энтальпии испарения до сих пор не решена, несмотря на огромное количество работ в этой области.

#### 1.4 Способы оценки энтальпии испарения

Энтальпия испарения может быть не только измерена, но и оценена на основе структуры молекулы или её физико-химических характеристик. Анализ возможностей способов оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  как при единственной температуре, так и в широком температурном интервале напрямую связан с задачами настоящей диссертационной работы. Во-первых, схемы, позволяющие оценивать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  в широком интервале температур, прямо или косвенно решают проблему температурной зависимости энтальпии испарения и должны быть рассмотрены как аналоги разрабатываемого в диссертационной работе подхода. Во-вторых, для полноценного использования схем, позволяющих оценивать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  при единственной температуре (как правило, 298,15 К или температуре кипения), необходимо комбинировать их со способами расчёта температурной зависимости энтальпии испарения, так как величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  при единственной температуре представляют небольшой теоретический и практический интерес. Поэтому в данной части литературного обзора будут рассмотрены характеристики существующих методов расчёта энтальпии испарения. Ранее уже подчёркивалось, что особую трудность в экспериментальном исследовании представляют труднолетучие соединения, поэтому особое внимание в данной части литературного обзора будет уделено критическому анализу возможностей рассматриваемых способов расчёта применительно к крупным молекулам.

### 1.4.1 Оценка энтальпий испарения с использованием аддитивных схем

Основные принципы построения аддитивных схем уже были изложены выше.

В связи с большей доступностью экспериментальных данных по энтальпиям испарения при двух температурах – 298,15 К и нормальной температуре кипения – большая часть разработанных схем позволяет вычислять  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  только при этих температурах. Схемы, покрывающие широкий диапазон температур, распространены в меньшей степени.

Доступность экспериментальных данных обуславливает ещё одну особенность групповых схем. Если вклады относительно распространённых групп, например,  $\text{CH}_3$  или  $\text{NO}_2$ , могут быть найдены из большого массива экспериментальных данных, то вклады более редких структурных фрагментов, например,  $=\text{N-OH}$  или  $-\text{S-S}-$ , часто вычисляются на основе единственного экспериментального значения, которое не всегда оказывается надёжным.

Существующие на сегодняшний день методы групповых вкладов отличаются, как правило, тремя характеристиками. Во-первых, это разнообразие структур рассматриваемых соединений. Наибольшее число схем разработано для самого простого и изученного класса органических соединений – алканов. В то же время схемы, покрывающие, например, сераорганические и фосфорорганические соединения, распространены куда меньше. Второй характеристикой является вид функции  $f$ , которая может быть просто линейной суммой с нулевым либо постоянным свободным членом, а может иметь и более сложный характер. В качестве третьей характеристики выступает способ разбиения молекулы на фрагменты.

По числу поправок, вводимых для учёта дополнительных взаимодействий, например, сопряжения или внутримолекулярной связи, разрабатываемые схемы делятся на схемы первого, второго и третьего рода.

В более сложных подходах искомое свойство является не только функцией молекулярной структуры, но и функцией других физико-химических характеристик вещества. В схемах, разработанных для расчёта энтальпий испарения, в качестве таких свойств чаще всего выступают критические параметры вещества: критическая температура и критическое давление. Впрочем, эти характеристики также могут быть оценены на основе молекулярной структуры похожим образом.

Ряд существующих на сегодняшний момент схем вместе с видом функции и основными характеристиками представлен в Таблице 3. Приведённые схемы составляют лишь небольшой процент от общего числа и демонстрируют многообразие исследовательских трудов в этом направлении. В целом, можно утверждать, что практически каждая исследовательская группа,



занимающаяся изучением энтальпий испарения, делала попытки в области создания аддитивных способов оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ .

**Таблица 3.** Некоторые аддитивные схемы для расчёта энтальпий испарения.

Метод	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H =$	Объекты	Заявленные авторами характеристики <sup>a</sup>
Хошино и др. [141]	$T_{\text{кип}} \cdot \sum_i n_i X_i$	411 углеводородов и 157 производных при температуре кипения	Средняя ошибка в предсказании энтропии испарения 1,5 %
Свобода и Дочкалова [142]	$\sum_i n_i X_i \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right)^{\sum_i n_i Y_i} \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_{\text{кр.}}} \cdot \sum_i n_i Y_i\right)$	Алканы в широком диапазоне температур	Относительная ошибка от 1,8 до 2,2 %
Ма и Жао [143]	$A + T_{\text{кип}} \cdot \sum_i n_i X_i$	483 органических соединения при температуре кипения	Относительная ошибка в предсказании энтропии испарения 1,4 %
UNIVAP [144]	Сложная многопараметровая зависимость	Органические вещества в широком диапазоне температур	Относительная ошибка 1,25 %
Базарова и Свобода [145]	$\sum_i n_i X_i \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right)^{\sum_i n_i Y_i} \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_{\text{кр.}}} \cdot \sum_i n_i Y_i\right)$	Органические вещества в широком диапазоне температур	Относительная ошибка от 1,4 до 1,6 %
Ту и Лиу [146]	$\sum_i n_i \left[ A_i \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right)^{1/3} + B_i \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right)^{2/3} + C_i \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right) \right]$	Органические вещества в широком диапазоне температур	Стандартное отклонение 1,08 кДж моль <sup>-1</sup>
Ли и др. [147]	Сложная функция корреляции с аддитивно рассчитанными критической температурой и давлением	Органические вещества в широком диапазоне температур	Относительная ошибка 0,89 %
Веньянг и др. [148]	Структура молекулы задаётся набором векторов	Органические вещества при температуре кипения	Относительная ошибка 1,16 %
Дальмазоне и др. [149]	$\sum_i n_i X_i \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right)^{\sqrt{\sum_i n_i Y_i \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{\text{кр.}}} + \left(\frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right)^2\right)}}$	Органические вещества в широком диапазоне температур	Относительная ошибка 1,5 %
Ловеринг и Лэйдлер [150, 151]	$\sum_i n_i X_i$	Простейшие органические молекулы; температура не указана	Абсолютная ошибка около 1 ккал/моль
Дюкро и др. [152]	$\sum_i n_i X_i$	Простейшие органические молекулы при температуре кипения	Не указано

Метод	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H =$	Объекты	Заявленные авторами характеристики <sup>a</sup>
Константину и Гани [153]	$\sum_i n_i X_i + W \sum_i n_i Y_i$	Органические вещества при 298,15 К	Стандартное отклонение 1,83 кДж/моль
Чикос и др. [154, 155]	$A + \sum_i n_i X_i + \sum_i n_i Y_i + \sum_i C_i$	Простейшие органические вещества при 298,15 К	Средняя ошибка около 2 кДж/моль
Бенсон[89]	Функция аддитивно вычисленной температуры кипения	Простейшие органические молекулы между 298,15 К и температурой кипения	Ошибка не указана в явном виде
Кольска и др. [156]	$A + \sum_i n_i X_i + W_1 \sum_i n_i Y_i + W_2 \sum_i n_i Z_i$	Органические вещества при 298,15 К и температуре кипения	Относительная ошибка 2,2 %
Джиа и др. [157]	Многопараметровая функция	Органические вещества при нормальной температуре кипения	Средняя ошибка 1,0 кДж моль <sup>-1</sup>
Джобак и Рейд [158]	$A + \sum_i n_i X_i$	Органические вещества при нормальной температуре кипения	Стандартное отклонение 1,79 кДж моль <sup>-1</sup>
Метод ELBA [10]	$\sum_i n_i X_i + W \sum_i n_i Y_i$	Углеводороды при 298,15 К	Абсолютная ошибка 0,35 кДж моль <sup>-1</sup>
Хуккерикар и др. [159]	$\sum_i n_i X_i + W_1 \sum_i n_i Y_i + W_2 \sum_i n_i Z_i$	Органические вещества при 298,15 К и температуре кипения	Стандартное отклонение 2,34 кДж моль <sup>-1</sup>
Карагези и др. [160]	$A + \sum_i n_i X_i$	Органические вещества при 298,15 К	Среднее отклонение 3,7 %

<sup>a</sup> Анализ ряда работ показывает, что заявленные авторами ошибки, как правило, существенно меньше фактических.

Качество существующих на сегодняшний день схем варьируется в широких пределах. При этом относительная ошибка предсказания не является показательной характеристикой, так как энтальпии испарения изменяются от относительно небольших значений около 20 кДж моль<sup>-1</sup> почти на порядок – до 200-300 кДж моль<sup>-1</sup>. В этом случае относительная ошибка в 2 % соответствует абсолютной ошибке от 0,4 до 6 кДж моль<sup>-1</sup>, и если первый результат сопоставим с экспериментальными ошибками определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ , то второй уже не может считаться приемлемым. Схемы, охватывающие узкий круг объектов, например, исключительно углеводороды [10], как правило, характеризуются лучшими показателями по сравнению с более универсальными подходами. Однако стоит подчеркнуть, что статистические характеристики, приведённые авторами работ, обычно показывают лишь возможность рассчитать энтальпии

испарения тех молекул, на основе которых были получены соответствующие групповые вклады (лишь в небольшом числе работ из приведённого списка рассматриваемые объекты подразделялись на два независимых набора, обучающий и тестовый). По этой причине результат предсказания для молекулы, совершенно не похожей на представленные в выборке вещества, пусть и построенной из тех же групп, может быть непредсказуемым или вовсе терять физический смысл. Например, при попытке расчёта критических температур, необходимых для предсказания энтальпии испарения по схеме Дальмазоне и др. [149], для ряда веществ можно получить отрицательные значения. Результаты применения ряда вышеприведённых схем к тяжелолетучим объектам, подробно изученным в настоящей работе, приведены в Главе 3 настоящей диссертационной работы. Наблюдаемые ошибки оказались существенно выше средних величин, указанных авторами подходов.

Многочисленные экспериментальные данные по энтальпиям испарения различных гомологических серий [161, 162] свидетельствуют об отклонении энтальпий испарения от аддитивности. В частности, вклад  $\text{CH}_2$ -группы, полагаемый постоянным во всех аддитивных схемах, может варьироваться более чем на 25% [163]. Подходы, позволяющие разрешить это противоречие, будут рассмотрены далее.

#### ***1.4.2 Оценка энтальпий испарения на основе количественных соотношений структура-свойство***

Первые работы в области соотношений структура-свойство (QSPR) появились около 60-ти лет назад [164], хотя некоторые исследователи называют пионерской работой в этой области исследование Миллса, который связал температуры кипения и плавления в гомологических сериях с длиной цепи [165]. С того момента были созданы тысячи работ в этом направлении [166]. В основе соотношений QSPR и родственных им соотношений QSAR (соотношения структура-активность), как и основе аддитивных схем, лежит идея о том, что некоторое свойство молекулы целиком определяется её структурой, однако принципиальным отличием от аддитивных схем является количественное описание понятия «структура молекулы». В рамках QSPR и QSAR молекула воспринимается как нечто целое, и для её описания используются так называемые молекулярные дескрипторы, определяемые экспериментальным или расчётным путём. Примерами таких дескрипторов являются коэффициент распределения октанол-вода, поляризуемость, молекулярный объём по Мак-Говану, сродство к водородному связыванию, избыточная мольная рефракция, разность между энергиями ВЗМО и НСМО, число подвижных связей (связей, вокруг которых возможно вращение) и др. [167, 168]. Часть дескрипторов легко определяется исключительно по молекулярной структуре (например, число подвижных связей), другие требуют квантово-механических расчётов, третьи доступны исключительно из

эксперимента, хотя также могут быть оценены [167]. Число таких дескрипторов насчитывает многие сотни [167], хотя не все из них используются достаточно широко. Ряд параметров легко взаимозаменяем: например, и объём по Мак-Говану, и мольная рефракция являются характеристиками размера молекулы.

Хотя для предсказания некоторого свойства вещества и используется многопараметровая корреляция, коэффициенты в которой, как правило, подбираются методом наименьших квадратов, создатели моделей стараются заложить физический смысл на этапе выбора молекулярных дескрипторов. Иначе говоря, из сотен возможных характеристик молекулы выбираются те, которые, предположительно, должны в большей степени определять искомое свойство, но при этом не дублировать друг друга.

Ряд подобных моделей был разработан и для расчёта энтальпий испарения.

Одним из наиболее известных уравнений, которые можно условно отнести к моделям QSPR, является эмпирическое правило Трутона, связывающее энтальпию испарения при температуре кипения с температурой кипения [169]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_{\text{кип.}}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S \cdot T_{\text{кип.}} \quad (1.31),$$

в котором величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S$  имеет постоянную для многих соединений величину 88 Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>. Модифицированные варианты этого правила, включающие поправки, зависящие от природы вещества, предлагаются до сих пор [169]. Например, правило Кистяковского [170] имеет следующий вид:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_{\text{кип.}}) = (4,34 + \ln(T_{\text{кип.}} / \text{K})) \cdot RT_{\text{кип.}} \quad (1.32)$$

Однако большая часть современных моделей QSPR относится к многопараметровым. Так, Хилаль с коллегами в рамках модели SPARC связали логарифм энтальпии испарения при 298,15 К и нормальной температуре кипения с энергией Гиббса межмолекулярных взаимодействий  $\Delta G^H$  [171]:

$$\lg(\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H / (\text{кДж моль}^{-1})) = \frac{-\Delta G^H}{2,303RT} - \lg(T / \text{K}) + C^H \quad (1.33),$$

где  $C^H$  – константа,  $T$  – температура (оригинальные обозначения сохранены).  $\Delta G^H$ , в свою очередь, является суммой энергий межмолекулярных взаимодействий разного рода: дисперсионных, индукционных, диполь-дипольных – и водородного связывания. Эти взаимодействия рассчитываются из известных молекулярных дескрипторов, таких как поляризуемость, дипольный момент, мольный объём и т.д. На базе из 1300 соединений модель показала хорошую описательную способность, предсказывая энтальпии испарения со среднеквадратичным отклонением 1,7 кДж моль<sup>-1</sup>. В то же время логарифмический характер

взаимосвязи между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  и  $\Delta G^H$  явно противоречит термодинамическому соотношению между этими величинами, что заставляет усомниться в заявленной ошибке. К сожалению, авторы работы не привели численные величины рассчитанных и экспериментальных значений  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ , использованных при анализе работоспособности модели.

Абооали с коллегами связали энтальпию испарения с индексом гидрофобности, растущим с увеличением числа гидрофобных групп в молекуле, коэффициентом распределения октанол-вода и рядом топологических факторов [172]. Шестипараметровая линейная корреляция, включающая также свободный член, была верифицирована на 180 соединениях, однако показала среднюю ошибку предсказания около 5 %.

Марино и коллеги использовали набор электротопологических индексов для предсказания энтальпий образования и энтальпий испарения алифатических кетонов [173], однако шестипараметровая модель не показала конкурентоспособный результат даже несмотря на ограниченную выборку соединений.

Следующая эмпирическая корреляция была получена на основе теоретической модели Стефана, устанавливающей взаимосвязь между энтальпией испарения и поверхностным натяжением жидкости  $\sigma$  и молярным объёмом  $V_m(\text{ж})$  [174]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H = a(\sigma V_m^{2/3} N_A^{1/3}) + b \quad (1.34)$$

Параметры линейной корреляции  $a$  и  $b$ , зависящие от класса, к которому относится органическое соединение, устанавливаются с использованием экспериментальных данных для некоторых представителей класса. Предложенный подход характеризуется простотой, однако его предсказательная способность удовлетворительна только для структурно близких соединений.

Стоит отметить, что число попыток создать QSPR-модели как узкого – для ограниченного числа соединений – так и широкого профиля для предсказания энтальпий испарения сопоставимо с числом аддитивных схем, предложенных для такого расчёта [175-177].

Некоторые подходы были распространены в том числе и на смеси веществ, включая азеотропы [178].

В общем случае QSPR модели более сложны и более требовательны по сравнению с аддитивными схемами, хоть и имеют сопоставимую точность. Поскольку не все параметры корреляций определяются легко, часто для расчёта энтальпии испарения требуются дополнительные эксперименты или многочасовые квантово-химические расчёты. Сами расчёты порой требуют использования компьютерных программ и зачастую не могут быть выполнены

не специалистами. По этой причине многопараметровые корреляции проигрывают другим способам оценки энтальпий испарения и практически не используются на практике.

### 1.4.3 Оценка энтальпии испарения на основе принципа термодинамического подобия

Ряд способов оценки энтальпии испарения опирается на использование приведённого уравнения состояния. Хотя исходные предпосылки в таких моделях основаны на строгих термодинамических соотношениях, дальнейшее их развитие вновь сводится к поиску эмпирических корреляций между различными физико-химическими параметрами [28]. В литературном обзоре настоящей диссертационной работы подходы, основанные на использовании критических параметров вещества, вынесены в отдельную категорию.

Из классической термодинамики известно, что введение приведённых величин, в частности, приведённой температуры  $T_r = T/T_{кр.}$  и приведённого давления  $p_r = p/p_{кр.}$  позволяет записывать уравнение состояния газа в общей форме, не включающей индивидуальных параметров вещества (закон соответственных состояний) [28]. Объединение этого закона с уравнением Клаузиуса-Клапейрона позволяет получить следующее выражение для энтальпии испарения:

$$\frac{\Delta_{ж}^r H}{RT_{кр.}} = -\Delta_{ж}^r Z \frac{d \ln p_r}{d(1/T_r)} \quad (1.35)$$

При нормальной температуре кипения уравнение 1.35 переходит в форму 1.36:

$$\Delta_{ж}^r H(T_{кип.}) = \Delta_{ж}^r Z R T_{кип.} \frac{\ln(p_{кр.}/1,013)}{1 - T_{кип.}/T_{кр.}} \quad (1.36),$$

где  $P_{кр.}$  имеет размерность бар. Описанные ниже подходы опираются на эмпирическую взаимосвязь правых частей уравнений 1.35 и 1.36 с критическими параметрами и другими характеристиками вещества.

Ридель [179] упростил выражение 1.36, заменив некоторые величины эмпирическими константами:

$$\Delta_{ж}^r H(T_{кип.}) = 1,093 R T_{кип.} \frac{\ln(p_{кр.}) - 1,013}{0,930 - T_{кип.}/T_{кр.}} \quad (1.37)$$

Чуть более сложное выражение для  $\Delta_{ж}^r H(T_{кип.})$  было получено Ченом [180]:

$$\Delta_{ж}^r H(T_{кип.}) = R T_{кип.} \frac{3,978 T_{кип.}/T_{кр.} - 3,958 + 1,555 \ln(p_{кр.})}{1,07 - T_{кип.}/T_{кр.}} \quad (1.38)$$

Более сложные виды зависимостей  $\Delta_{ж}^r H(T_{кип.})$  от критических констант вещества, температуры кипения и ряда других параметров были предложены Ветере [181, 182] и другими авторами [28, 183, 184]. Относительная ошибка таких методов составляет около 2 % [28].

В рамках подхода Питцера и др. [185, 186] правая часть выражения 1.35 может быть описана функцией приведённой температуры и ацентрического фактора, которая справедлива для ряда газов в области  $0,6 < T_r < 1,0$ :

$$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H}{RT_{\text{кр.}}} = 7,08(1 - T_r)^{0,354} + 10,95 \cdot \omega \cdot (1 - T_r)^{0,456} \quad (1.39)$$

где  $\omega$  – предложенный Питцером ацентрический фактор, отражающий отклонение формы молекулы от сферической [185]. Как и предыдущие подходы, этот подход тестировался главным образом на хорошо изученных молекулах и не показал существенных преимуществ.

Таким образом, несмотря на относительную физическую обоснованность предпосылок, описанные выше подходы в конечном счёте оказываются простыми эмпирическими корреляциями энтальпии испарения с критическими характеристиками вещества, что сближает их с методами QSPR.

Общей проблемой подобных подходов является тот факт, что они опираются на высокотемпературные экспериментальные данные, полученные обычно между температурой кипения и критической температурой, и не всегда хорошо подходят для описания низкотемпературного диапазона. Кроме того, рассматриваемые в подобных работах соединения, как правило, представляют собой хорошо изученные неорганические газы и лишь небольшое число органических молекул. Для труднолетучих соединений в области заметных давлений насыщенного пара как определение критических параметров, так и проверка работоспособности теоретических моделей невозможны вследствие термической нестабильности. По этой причине обсуждаемые в этой части литературного обзора модели не используются для предсказания энтальпий испарения крупных молекул.

#### ***1.4.4 Расчёт энтальпий испарения на основании аддитивности энтальпий сольватации***

Сольватация – процесс переноса молекулы из состояния идеального газа в среду растворителя S с образованием бесконечно разбавленного раствора. При этом энтальпия испарения жидкого вещества A может быть связана с энтальпиями растворения и сольватации этого вещества в растворителе S посредством закона Гесса:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\text{A}} = \Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}} - \Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}} \quad (1.40)$$

Обозначенное соотношение лежит в основе цикла работ научной группы Соломонова и коллег, предложивших не прямое определение энтальпий испарения с использованием калориметрии растворения [55, 163, 187-194]. Все описанные далее подходы разрабатывались для температуры 298,15, представляющей собой температуру отсчёта большинства

термодинамических функций, хотя термодинамическое соотношение, задаваемое уравнением 1.40, справедливо для любой температуры. Причинами тому служат как меньшая доступность данных по величинам  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\text{A}}(T)$  при какой-либо единой  $T$ , так и сложности с экспериментальным определением высокотемпературных величин  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}$ , получаемых в прямом калориметрическом эксперименте (см. ниже).

Для определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\text{A}}(298,15 \text{ К})$  необходимо установить значения  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  и  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  вещества А. В отсутствие проблем с растворимостью величины  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  относительно легко определяются в калориметрическом эксперименте. В ранних работах в качестве растворителя использовался главным образом циклогексан [188], однако в дальнейшем по причине низкой растворимости многих ароматических соединений в циклогексане для последних в качестве растворителя был выбран бензол [189].

В случае твёрдых при 298,15 К веществ по ур. 1.40 рассчитывается энтальпия сублимации. Чтобы найти энтальпию испарения таких объектов, необходимо каким-либо образом оценить величину  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  для жидкого А.

Было показано, что в качестве атермального растворителя (то есть растворителя, для которого  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К}) = 0$ ) для алканов может быть использован *n*-гептан [192], а на основании большого числа экспериментальных данных было установлено, что для несамоассоциированных ароматических, полиароматических и гетероароматических соединений, включая замещённые производные, величина  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К}) = 1,0 \pm 1,0$  кДж моль<sup>-1</sup> [193]. Эти исследования позволили как минимум частично заменить экспериментальное определение  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  простым расчётом. Позже было показано, что в случае растворения самоассоциированных ароматических соединений – фенолов и анилинов – в бензоле величина  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  хоть и значительно эндотермична, но может быть принята постоянной для фенолов и анилинов соответственно [55, 195]. В дальнейшем в качестве растворителей, обеспечивающих практически атермальное растворение самоассоциированных ароматических соединений, были предложены анизол (для фенолов) и анилин (для производных анилина) [196].

В диссертации А.А. Саматова [163] была установлена зависимость  $\Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  от длины цепи углеводородного радикала в гомологических сериях. Оказалось, что энтальпии растворения жидких линейных альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров, иодалканов и



некоторых других соединений в н-гептане положительны и убывают с ростом числа атомов углерода, причём полученные кривые хорошо описываются степенным уравнением. Эта закономерность позволила распространить подход на вещества, твёрдые при 298,15 К, и таким образом расширить круг соединений, для которых определение энтальпии испарения возможно при помощи подхода Соломонова.

Другая величина, необходимая для вычисления  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\text{A}}(298,15 \text{ К})$  согласно уравнению 1.40, это энтальпия сольватации.

В ранних работах Соломонова и коллег было показано, что величины  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  различных неэлектролитов в одном и том же растворителе S [188] линейно связаны с молекулярной рефракцией неэлектролита:

$$\Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A}_i/\text{S}}(298,15 \text{ К}) = a + b \cdot MR^{\text{A}_i} \quad (1.41),$$

где коэффициенты  $a$  и  $b$  зависят от растворителя. Природа такой взаимосвязи может быть объяснена появлением дисперсионных взаимодействий между молекулами растворителя и растворяемого вещества, энергия которых пропорциональна поляризуемости молекулы. Последняя, в свою очередь, прямо пропорциональна молярной рефракции [189].

Уравнение 1.41 позволяет рассчитывать величины  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  на основании более доступных величин молярной рефракции. Стоит подчеркнуть, что для расчёта мольной рефракции достаточно знать плотность вещества и его показатель преломления; эти величины легко определяются экспериментально и доступны для большого числа известных к настоящему моменту органических соединений [189]. В отсутствие возможности рассчитать мольную рефракцию с использованием экспериментальных величин её можно оценить на основе аддитивных схем [197].

В дальнейшем рост числа накопленных экспериментальных данных по энтальпиям растворения и сольватации различных органических соединений позволил разработать аддитивные схемы для непосредственного расчёта  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  [163, 190, 192-194]. Аддитивность групповых вкладов фрагментов молекулы в энтальпию сольватации косвенно следует из уравнения 1.41. В недавней диссертационной работе А.А. Саматова [163] на основании исследования ряда гомологических серий было показано, что вклады  $\text{CH}_2$ -групп в энтальпию сольватации в н-гептане при 298,15 К постоянны для разных гомологических серий, в то время как вклад  $\text{CH}_2$ -групп в энтальпию испарения при 298,15 К варьируются от серии к серии в пределах от 3,1 до 5,0 кДж моль<sup>-1</sup>. Последнее подчёркивает, что схемы, основанные на аддитивности групповых вкладов в энтальпию сольватации, являются методологически

обоснованными, в отличие от схем, основанных на предположении об аддитивности групповых вкладов в энтальпию испарения.

В связи с ограничениями в растворимости и рядом обозначенных выше особенностей аддитивные схемы для расчёта энтальпий сольватации отдельно разрабатывались для ароматических ( $S = \text{бензол}$ ) [190, 191, 193] и алифатических ( $S = \text{н-гептан}$ ) [163, 192, 194] соединений. В сочетании с упомянутыми выше подходами для оценки энтальпий растворения при 298,15 К эти схемы позволяют рассчитывать величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\text{A}}(298,15 \text{ К})$  исключительно на основе структуры молекулы. Это позволяет применять подход в том числе и к веществам, твёрдым при комнатной температуре, что независимо проверялось посредством вычисления  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\text{A}}(298,15 \text{ К})$  из разности энтальпий сублимации и плавления при 298,15 К [193].

Описанные выше подходы были проверены более чем на 400 ароматических и более чем на 300 алифатических неэлектролитах. Стандартное отклонение определённых с помощью подхода Соломонова величин варьировалось в пределах 1,2 – 1,3 кДж моль<sup>-1</sup> [163, 193], что сопоставимо с типичными экспериментальными ошибками определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\text{A}}(298,15 \text{ К})$ .

В дополнение к описанным подходам в 2021-м году Соломоновым и коллегами был разработан способ расчёта энтальпий испарения алкилароматических соединений при 298,15 К [198]. В данной работе было показано, что ароматический и алифатический фрагменты молекулы сольватируются независимо друг от друга, что позволяет рассчитывать энтальпии испарения алкилароматических соединений RAr путём сложения энтальпий испарения фрагментов R и Ar соответствующих алифатических (RH) и ароматических (ArH) молекул. Большим преимуществом такого подхода является возможность комбинировать энтальпии испарения легколетучих соединений, давление пара которых легко измеряется напрямую при 298,15 К, для получения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\text{A}}(298,15 \text{ К})$  труднолетучих молекул, прямое экспериментальное изучение которых вблизи 298,15 К невозможно.

Отклонения от аддитивности в данном случае могут наблюдаться при возникновении сопряжения между группами в процессе «сложения» (например, при получении энтальпии испарения стирола из энтальпий испарения бензола и этилена) или при заметном изменении кислотности/основности центров, способных к водородному связыванию. Расчёт соответствующих поправок в этом случае возможен с использованием уравнения 1.41 [198].

В оригинальной работе [198] подход был проверен на 174 алкилароматических соединениях и показал стандартное отклонение 1,5 кДж моль<sup>-1</sup>. Дополнительная верификация подхода в рамках данной диссертационной работы будет описана ниже.

Стоит упомянуть, что подходы, основанные на калориметрии растворения, также могут быть использованы для расчёта и/или косвенного экспериментального определения энтальпий других фазовых переходов: плавления и сублимации – при 298,15 К [55, 196, 199]. Подход, разработанный Соломоновым, был также отмечен в крупнейшем на настоящий момент сборнике под редакцией Акри и Чикоса как самостоятельный метод определения энтальпий фазовых переходов [46-48].

#### ***1.4.5 Заключение к разделу «Способы оценки энтальпии испарения»***

Существующие на данный момент способы позволяют оценивать энтальпии испарения органических соединений при 298,15 К или при температуре кипения с приемлемыми статистическими характеристиками (относительная ошибка менее 2%, абсолютная ошибка около 2 кДж моль<sup>-1</sup>), однако эти характеристики обычно следуют из статистического анализа и не могут гарантировать расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  любой молекулы с заявленной точностью. При этом для большинства относительно простых молекул ни один из способов расчёта не демонстрирует значительных преимуществ, а для особо сложных молекул (например, фуллеренов, каликсаренов, циклодекстринов) рассчитать энтальпию испарения по молекулярной структуре пока что не представляется возможным. Возможности *ab initio* подходов и молекулярной динамики всё ещё достаточно ограничены и не позволяют предсказывать энтальпии испарения с высокой точностью [127].

Наиболее простыми и наименее требовательными к набору входных данных являются аддитивные схемы, являющиеся единственным способом рассчитать энтальпию испарения в отсутствие информации о критических характеристиках и других молекулярных дескрипторах. В то же время ошибка, заявленная авторами, в основном демонстрирует способность аддитивной схемы описать набор данных, на основании которых она была получена, и мало говорит о точности схемы применительно к более сложным объектам. Отсутствие в исходном наборе данных крупных молекул, предсказание характеристик испарения которых является наиболее актуальным, ставит под вопрос возможность применения подобных аддитивных схем к таким соединениям.

Подход, основанный на калориметрии растворения и аддитивности энтальпий сольватации, методологически гораздо более верен, чем простое сложение групповых вкладов в энтальпию испарения [163], и позволяет находить энтальпию испарения из эксперимента непосредственно при 298,15 К. Как результат, этот подход характеризуется контролируемыми ошибками, конкурирующими с современным экспериментом.

Способы расчёта энтальпий испарения при температурах, отличных от 298,15 К и нормальной температуры кипения, проработаны куда в меньшей степени. Так как и теоретические, и практические приложения энтальпии испарения не ограничены этими двумя температурами, наличие способа пересчёта энтальпий испарения от одной температуры к другой может решить эту проблему, позволяя сопоставлять рассчитанные и экспериментальные величины при разных температурах или рассчитывать энтальпии испарения при произвольной температуре, что вновь актуализирует цель настоящей диссертации.

Важной деталью, позволяющей рассчитывать на достижение поставленной цели, является возможность достоверного расчёта энтальпий испарения при 298,15 К по данным калориметрии растворения. Это позволяет перевернуть существующую парадигму определения энтальпий фазовых переходов при высоких температурах, подразумевающую пересчёт высокотемпературных экспериментальных данных к 298,15 К и последующий сравнительный анализа. Напротив, в дальнейшем имеющиеся возможности по расчёту энтальпий испарения при 298,15 К будут использованы в качестве принципиальной точки отсчёта при предсказании температурных зависимостей.

### 1.5 Заключение к литературному обзору

В литературном обзоре были рассмотрены основные способы экспериментального определения и оценки энтальпии испарения в широком интервале температур, а также способы расчёта температурного интеграла Кирхгофа, основанные как на экспериментальных данных, так и на оценённых величинах теплоёмкости жидкости, идеального газа или их разности. Наиболее достоверным источником энтальпии испарения по-прежнему является эксперимент, однако данный подход связан с колоссальными временными и материальными затратами, вместе с тем не исключая существенных экспериментальных ошибок, о чём свидетельствует разброс экспериментальных данных по энтальпиям фазовых переходов многократно изученных соединений. Наиболее прецизионные способы оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ , применимые в широком кругу соединений, в настоящее время позволяют проводить расчёт при единственной температуре, что актуализирует проблему температурной зависимости энтальпии испарения.

Особую сложность и в экспериментальном отношении, и при расчёте представляют энтальпии испарения труднолетучих соединений. Анализ возможностей существующих подходов показывает их ограниченную применимость к таким объектам, что мотивирует к поиску альтернативных способов экспериментального определения и расчёта как энтальпии испарения, так и её температурной зависимости.

## Глава 2. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть настоящей диссертационной работы включает: а) синтез и очистку объектов исследования; б) измерение теплоёмкости жидкости и кристалла методом ДСК; в) измерение давления насыщенного пара методами термогравиметрии-сверхбыстрой сканирующей калориметрии и транспирации; г) расчёт теплоёмкости идеального газа методами квантовой химии и статистической термодинамики.

### 2.1 Характеризация, очистка и синтез объектов исследования

Изученные в настоящей работе вещества были главным образом коммерческого происхождения и в ряде случаев использовались без дополнительной очистки (Таблица 4). В ходе очистки целевых соединений и растворителей использовались стандартные процедуры, включая вакуумную сублимацию и перегонку (1 мм рт.ст.), перегонку при атмосферном давлении, перекристаллизацию [200]. Гидрофильные растворители перед использованием хранились над молекулярными ситами. Стоит упомянуть, что используемые методы измерения давления насыщенного пара включают предварительное выдерживание образца при повышенной температуре, способствующее удалению легколетучих примесей.

Чистота очищенных и синтезированных соединений подтверждалась с использованием методов газовой хроматографии (газовый хроматограф Agilent 7890В (США) с пламенно-ионизационным детектором), высокоэффективной жидкостной хроматографии (высокоэффективный жидкостный хроматограф Dionex Ultimate 3000 (США-Германия) с УФ-детектором на длине волны 254 нм, колонка Dionex Acclaim 120 C18, растворители: 100 % ацетонитрил) и титрования по Фишеру (автоматический титратор C20 (Mettler Toledo, Швейцария), реагент HYDRANAL™).

**Таблица 4.** Характеристики соединений, изученных в этой работе.

№	Вещество	CAS №	Брутто-формула	Производитель	Чистота (масс. доля)
1	Анизол	100–66-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Sigma Aldrich	>0,995 <sup>a</sup>
2	1,2-дибромбензол	583–53-9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	0,98 <sup>a</sup>
3	1,6-диметилнафталин	575–43-9	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Sigma Aldrich	0,99 <sup>a</sup>
4	1-иоднафталин	90–14-2	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> I	Alfa Aesar	0,98 <sup>a</sup> 0,99 <sup>б</sup>
5	1-нитропирен	5522–43-0	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	0,994 <sup>a</sup>
6	Бензантрон	82–05-3	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	Acros Organics	0,99 <sup>a</sup> 0,99 <sup>б, в</sup>
7	4-метокси-нафтонитрил	5961–55-7	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO	Sigma Aldrich	0,996 <sup>a</sup>
8	н-Пентадецил бензоат	-	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	синтез	0,996 <sup>г</sup>
9	н-Гексадецил бензоат	-	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	синтез	0,996 <sup>г</sup>
10	н-Гептадецил бензоат	-	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	синтез	0,995 <sup>г</sup>

№	Вещество	CAS №	Брутто-формула	Производитель	Чистота (масс. доля)
11	М-24 <sup>д</sup>	52364-73-5	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> NO	Merck	0,9986 <sup>г</sup>
12	ВСН-52 <sup>е</sup>	79709-85-6	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub>	Merck	0,9988 <sup>г</sup>
13	НР-53 <sup>ж</sup>	85005-66-9	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Merck	0,9985 <sup>г</sup>
14	н-Гексанофенон	942-92-7	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	TCI Chemicals	>0,998 <sup>а</sup>
15	н-Октанофенон	1674-37-9	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	TCI Chemicals	>0,997 <sup>а</sup>
16	н-Октадеканофенон	6786-36-3	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O	Alfa Aesar	>0,99 <sup>а</sup>
17	Лейкокристаллический фиолетовый	603-48-5	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub>	Acros Organics	0,99 <sup>а</sup> 0,999 <sup>в, г</sup>
18	Лейкомалахитовый зелёный	129-73-7	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	Acros Organics	0,99 <sup>а</sup> 0,999 <sup>в, г</sup>
19	4,4'-Метиленбис (N,N-диметиланилин)	101-61-1	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	Acros Organics	0,99 <sup>а</sup> 0,999 <sup>в, г</sup>
20	4-этилфенол	123-07-9	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	Sigma Aldrich	0,99 <sup>а</sup> 0,995 <sup>б, з</sup> 0,0004 <sup>и</sup>
21	3-метоксифенол	150-19-6	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	TCI America	> 0,98 <sup>а</sup> 0,997 <sup>б, к</sup> 0,0003 <sup>и</sup>
22	4-метоксифенол	150-76-5	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Acros Organics	0,99 <sup>а</sup> 0,997 <sup>б, к</sup> 0,0003 <sup>и</sup>

<sup>а</sup> чистота, заявленная производителем;

<sup>б</sup> чистота, определённая методом газовой хроматографии;

<sup>в</sup> метод очистки – вакуумная сублимация;

<sup>г</sup> чистота, определённая методов ВЭЖХ;

<sup>д</sup> 4-октилокси-4'-цианобифенил;

<sup>е</sup> 4-этил-4'-(транс-4-пентилциклогексил)бифенил;

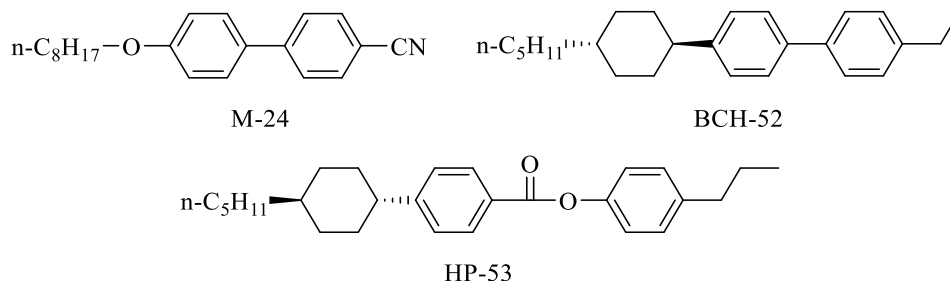
<sup>ж</sup> 4'-пропилфенил-4-(транс-4'-пентилциклогексил) бензоат;

<sup>з</sup> метод очистки – перекристаллизация из толуола;

<sup>и</sup> содержание воды, определённое методом титрования по Фишеру;

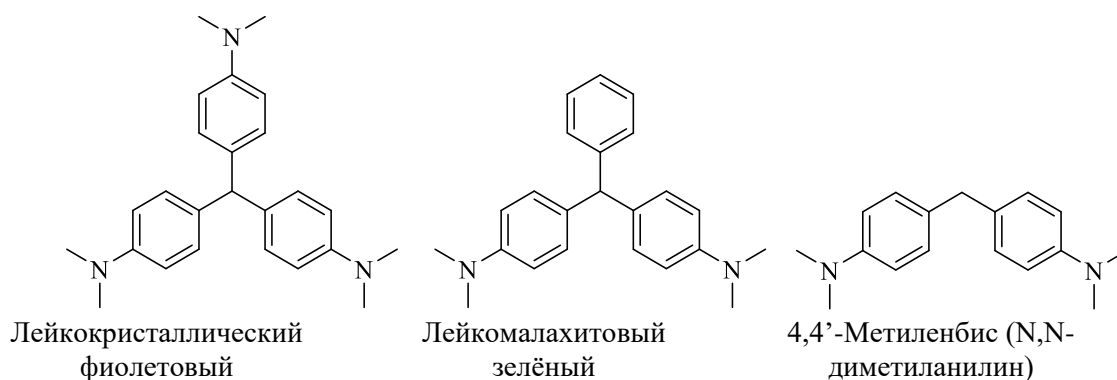
<sup>к</sup> метод очистки – вакуумная перегонка.

Структурные жидких кристаллов М-24, ВСН-52 и НР-53, а также лейко форм красителей приведены на рисунках 2 и 3.



**Рис. 2.** Структурные формулы жидких кристаллов М-24, ВСН-52 и НР-53.

В таблице 5 перечислены вспомогательные соединения, используемые для калибровки приборов, в качестве реагентов для синтеза, в качестве растворителей для синтеза и очистки.



**Рис. 3.** Структурные формулы лейко форм красителей.

**Таблица 5.** Характеристики вспомогательных соединений и растворителей.

№	Вещество	CAS №	Брутто-формула	Производитель	Чистота (масс. доля)
1	н-Додекан	112-40-3	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Alfa Aesar	0,99 <sup>a</sup>
2	Бензойная кислота	65-85-0	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	> 0,995 <sup>a</sup>
3	1-бромпентадекан	629-72-1	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> Br	Fisher Scientific	> 0,990 <sup>a</sup>
4	1-бромгексадекан	112-82-3	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Br	Fisher Scientific	> 0,992 <sup>a</sup>
5	1-бромгептадекан	3508-00-7	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> Br	TCI America	> 0,993 <sup>a</sup>
6	N,N-диметилформамид	68-12-2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Sigma Aldrich	> 0,998 <sup>a</sup>
7	Антрацен	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Sigma Aldrich	> 0,999 <sup>a</sup>
8	Бифенил	92-52-4	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Sigma Aldrich	> 0,999 <sup>a</sup>
9	Толуол	108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Экос-1	0,993 <sup>a</sup>
10	Этанол	64-17-5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Экос-1	0,95 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> чистота, заявленная производителем.

Для синтеза исследуемых в настоящей работе длинноцепочечных эфиров бензойной кислоты использовалась литературная методика [201, 202]. 0,97 г карбоната калия (7 ммоль), 0,43 г бензойной кислоты (3,5 ммоль) и 1,02-1,12 г соответствующего н-алкил бромида (3,5 ммоль) смешивались в 6 мл сухого N,N-диметилформамида. Полученный раствор выдерживался при 80 °С в течение 12 часов. Далее охлаждённая реакционная смесь была смешана с 250 мл воды; органическая фаза экстрагировалась хлороформом и выпаривалась. Полученный белый осадок был дополнительно очищен перекристаллизацией из этанола. Целевые н-алкил бензоаты были дополнительно высушены под вакуумом. Выход каждого вещества составил около 90%. Чистота объектов была подтверждена методом ВЭЖХ. Структура синтезированных пентадецил-, гексадецил- и гептадецил бензоатов была подтверждена методом <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии (ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE III (Германия) с рабочей частотой 600,13 МГц) в дейтерированном хлороформе. Расшифровка спектров приведена ниже (d – дублет, t – триплет, m – мультиплет):

Пентадецил бензоат: 8.06-8.05 (d, 2H, Ar-H), 7.57-7.54 (t, 1H, Ar-H), 7.46-7.42 (t, 2H, Ar-H), 4.33-4.29 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 1.8-1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.11 (m, 24H, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 0.89-0.86 (t, 3H, CH<sub>3</sub>);

Гексадецил бензоат: 8.06-8.05 (d, 2H, Ar-H), 7.57-7.54 (t, 1H, Ar-H), 7.46-7.42 (t, 2H, Ar-H), 4.33-4.29 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 1.8-1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.10 (m, 26H, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 0.89-0.86 (t, 3H, CH<sub>3</sub>);

Гептадецил бензоат: 8.06-8.04 (d, 2H, Ar-H), 7.57-7.54 (t, 1H, Ar-H), 7.46-7.42 (t, 2H, Ar-H), 4.33-4.29 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 1.8-1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.15 (m, 28H, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 0.89-0.86 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

Измеренные методом ДСК температуры плавления длинноцепочечных n-алкилбензоатов были сопоставлены с литературными и составили 308,4±0,4 К (лит. 308 К [203]) для пентадецил, 307,5±0,4 К (лит. 308 К [203]) для гексадецил- и 316,3±0,4 К (лит. 317 К [203]) для гептадецил бензоата.

## 2.2 Измерение теплоёмкости конденсированных фаз методом ДСК

Для измерения теплоёмкости изученных соединений в жидкой и кристаллической фазе использовались дифференциальные сканирующие калориметры DSC214 Polyma (Netzsch, Германия), DSC204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) и DSC 8500 (Perkin Elmer, США). Калибровка калориметров проводилась согласно рекомендациям производителя с использованием стандартных образцов Hg, In, Sn, Bi, Zn и CsCl. Температура начала пика и его площадь определялись по три раза для каждого из веществ. Установленные воспроизводимости теплового потока и температуры составили 1% и 0,2 К, соответственно, при доверительном интервале 95 %. Обработка результатов проводилась при помощи программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis 7.0 в случае калориметров фирмы Netzsch и Pyris 13 в случае калориметра фирмы Perkin Elmer.

Эксперименты проводились с использованием алюминиевых тиглей объёмом 40 мкл, которые перед экспериментом отжигались при температуре 200 °С в течение одной минуты. В ходе эксперимента осуществлялась продувка инертными газами азотом (Нургаз, Россия, >0.99999) и аргоном (Нургаз, Россия, >0.99999) со скоростями потока от 30 до 150 мл мин<sup>-1</sup>, в зависимости от прибора.

Измерение теплоёмкости осуществлялось с использованием двух методик в зависимости от выбранного температурного интервала. Для измерения теплоёмкости вблизи 298,15 К использовался изотермический степ-метод [204]. Измерение теплоёмкости в широком интервале температур осуществлялось с использованием стандартного трёхстадийного метода [204]. Проверка методики измерения теплоёмкости осуществлялась путём изучения



стандартных образцов жидкого *n*-додекана и кристаллического антрацена. Измеренные значения сопоставлялись с рекомендованными литературными значениям из источников [205] (*n*-додекан) и [206] (антрацен); во всех случаях отклонение не превышало 1,5 %.

В ходе изотермического степ-метода образец нагревался с 296 до 301 К с изотермическим выдерживанием до и после нагрева [204]. Процедура повторялась для пустого тигля, синтетического сапфира и исследуемого образца. Теплоёмкость образца определялась из величины площади под кривой нагрева согласно [204]. Измерения повторялись два раза для каждого образца; результаты измерений были усреднены.

Теплоёмкости соединений, измеренных с использованием изотермического степ-метода, приведены в таблице 5.

**Таблица 6.** Теплоёмкости жидких соединений, измеренных с использованием изотермического степ-метода при 298,15 К и давлении 0,1 МПа.

Соединение	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$ (эксп.)	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$ (лит.)
1,2-дибромбензол	180,6±5,0	180,0±0,4 [207] 196,8 [208]
1,6-диметилнафталин	250,5±7,5	-
анизол	188,3±6,1	191,5 [209] 199,0 [210]
1-иоднафталин	216,4±6,4	-

В классическом трёхстадийном методе температурная программа включает три сегмента: изотерму при стартовой температуре  $T_1$  продолжительностью несколько минут, нагрев от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$  с постоянной скоростью и изотерму при температуре  $T_2$ . Данная температурная программа повторяется три раза: первое измерение проводится с пустым тиглем, второе – с диском из синтетического сапфира известной массы, третье – с исследуемым образцом. Далее удельная теплоёмкость образца  $c_s$  вычисляется согласно уравнению 2.2.1:

$$C_s = \frac{\Phi_s - \Phi_0}{\Phi_{\text{сапф.}} - \Phi_0} \cdot \frac{m_{\text{сапф.}}}{m_s} C_{\text{сапф.}} \quad (2.1),$$

где  $\Phi$  – тепловой поток. Требованием к данному методу измерения является отсутствие фазовых переходов на участке температур от  $T_1$  от  $T_2$ . В ходе измерения на динамическом сегменте использовалась рекомендуемая скорость нагрева 10 К мин<sup>-1</sup> [204], продолжительность изотерм до и после составила 5 минут. Стартовые и конечные температуры, соответствующие температурным интервалам измерений, для изученных трёхстадийным методом соединений приведены в таблице 6. В ходе измерения теплоёмкости лейко форм красителей в переохлаждённом жидком состоянии образца нагревались до температуры на 20 К выше температуры плавления и охлаждались до температуры  $T_1$ . Отсутствие кристаллизации было

подтверждено анализом кривой нагрева, не содержащей на всём протяжении экзо- и эндотермических пиков.

Измерения для каждого вещества были повторены два-три раза; результаты измерений усреднялись. Усреднённые величины приведены в таблицах П1-П5 Приложения.

Полученные экспериментальные данные были сглажены полиномиальными функциями температуры первой и второй степени следующего вида:

$$C_{p,m} / (\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}) = a + b \cdot (T/\text{К}) + c \cdot (T/\text{К})^2 \quad (2.2)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – параметры уравнения. Коэффициенты полиномиальных зависимостей приведены в таблице 6. Измеренные методом ДСК теплоёмкости в дальнейшем использовались для вычисления температурных интегралов Кирхгофа и для определения массы вещества в ходе измерения давления пара методом термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии (см. далее).

**Таблица 7.** Температурные интервалы измерения теплоёмкостей и коэффициенты уравнения 2.2 для соединений, изученных трёхстадийным методом. Общая погрешность расчёта с учётом экспериментальных погрешностей измеренных величин не превышает 3%.

Вещество	Фаза	$a$	$b$	$c$	$T_1 / \text{К}$	$T_2 / \text{К}$
1-нитропирен	Кристалл	-33,7	1,017	0	330	400
Бензантрон	Кристалл	-49,4	1,050	0	330	400
4-метокси-нафтонитрил	Кристалл	-7,0	0,733	0	335	365
н-Пентадецил бензоат	Жидкость	237,7	1,255	0	330	390
н-Гексадецил бензоат	Жидкость	313,7	1,128	0	330	390
н-Гептадецил бензоат	Жидкость	343,4	1,129	0	330	390
М-24	Изотропная жидкость	407,2	0,621	0	393	463
ВСН-52	Смектическая	99,6	1,435	0	337	407
НР-53	Нематическая	4411,5	-18,704	0,0243	405	440
н-Октадеканофенон	Жидкость	297,5	1,238	0	373	418
Лейкокристаллический фиолетовый	Жидкость и переохлаждённая жидкость	301,8	1,093	0	430	470
Лейкомалахитовый зелёный	Жидкость и переохлаждённая жидкость	226,5	1,049	0	340	420
4,4'-Метиленбис (N,N-диметиланилин)	Жидкость и переохлаждённая жидкость	181,6	0,824	0	350	420
4-этилфенол	Кристалл	2009,5	-13,787	0,0260	270	300
	Жидкость	162,1	0,339	0	345	400
3-метоксифенол	Жидкость	117,1	0,415	0	263	372
4-метоксифенол	Кристалл	202,0	-0,805	0,0023	270	312
	Жидкость	135,3	0,350	0	340	402

### 2.3 Измерение энтальпий фазовых переходов

Измерение энтальпий фазовых переходов, включая энтальпии плавления и энтальпии переходов между различными жидкими фазами жидких кристаллов, осуществлялось с использованием метода ДСК на скорости нагрева 10 К мин<sup>-1</sup>. Результаты измерений повторялись дважды и затем усреднялись. Результаты измерений приведены в таблице 8.

В случае 1-нитропирена, 4-метокси-1-нафтонитрила и бензантрона измерения энтальпии плавления проводились трижды для каждого образца: первое измерение включало плавление коммерческого образца, два последующих – плавление вещества, полученного кристаллизацией в тигле (Таблица 9). В случае 1-нитропирена было зафиксировано расхождение температуры и энтальпии плавления, полученных в ходе первого нагрева, с температурами и энтальпиями плавления, зарегистрированными после кристаллизации в тигле, что может быть связано с наличием в коммерческом образце другого полиморфа.

**Таблица 8.** Температуры и энтальпии плавления 1-нитропирена, 4-метокси-1-нафтонитрила и бензантрона, измеренные методом ДСК в этой работе при давлении 0,1 МПа.

Соединение	<i>m</i> / мг	<i>T</i> / К	$\Delta_{кр}^* H(T)$ / кДж моль <sup>-1</sup>
1-нитропирен	6,41	428,6 <sup>а,б</sup>	23,6
		425,6 <sup>б</sup>	14,6
		425,6 <sup>б</sup>	14,6
	8,25	429,2 <sup>а,б</sup>	23,5
		425,4 <sup>б</sup>	14,8
		425,4 <sup>б</sup>	14,8
	Среднее	428,9±0,4 <sup>а,б</sup>	23,6±0,3 <sup>а,б</sup>
		425,5±0,2 <sup>б</sup>	14,7±0,2 <sup>б</sup>
4-метокси-1-нафтонитрил	7,05	374,9 <sup>а</sup>	19,4
		374,5 <sup>б</sup>	19,0
		374,5 <sup>б</sup>	18,9
	6,51	375,1 <sup>а</sup>	18,5
		374,7 <sup>б</sup>	17,9
		374,7 <sup>б</sup>	17,8
	Среднее	374,7±0,2	18,6±0,5
бензантрон	5,70	445,0 <sup>а</sup>	28,1
		443,6 <sup>б</sup>	26,9
		443,6 <sup>б</sup>	27,0
	6,11	444,8 <sup>а</sup>	27,7
		443,9 <sup>б</sup>	26,8
		443,8 <sup>б</sup>	26,6
	Среднее	444,1±0,5	27,2±0,6

<sup>а</sup> Первый нагрев;

<sup>б</sup> Второй и третий нагрев;

<sup>в</sup> Наблюдался двойной пик, вероятно, обусловленный наличием смеси полиморфов. Приведены характеристики второго пика.

**Таблица 9.** Температуры и энтальпии фазовых переходов жидких кристаллов, измеренные методом ДСК в этой работе при давлении 0,1 МПа.

Соединение	Переход	$m$ / мг	$T$ / К	$\Delta H(T)$ / кДж моль <sup>-1</sup>
ВСН-52	SmB → N	16,48	420,1	7,64
		12,63	420,2	7,59
		<b>Среднее</b>	<b>420,2±0,2</b>	<b>7,6±0,1</b>
	N → I	16,48	437,6	0,48
		12,63	437,6	0,53
		<b>Среднее</b>	<b>437,6±0,2</b>	<b>0,5±0,1</b>
НР-53	N → I	6,29	454,1	0,68
		10,17	453,8	0,7
		<b>Среднее</b>	<b>454,0±0,4</b>	<b>0,7±0,2</b>

## 2.4 Измерение давления насыщенного пара

Энтальпии испарения изученных в настоящей работе объектов были определены из температурной зависимости давления насыщенного пара в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона в предположении о идеальном поведении газовой фазы [211]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(T) = -R \frac{d \ln p}{dT^{-1}} \quad (2.3)$$

Для измерения давления насыщенного пара использовались методы термогравиметрии-сверхбыстрой сканирующей калориметрии [44] и транспирации [18].

### 2.4.1 Термогравиметрия – сверхбыстрая сканирующая калориметрия

Для измерения давления насыщенного пара использовался метод термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии, предложенный Айренбергом [20] и адаптированный для использования на коммерческих калориметрах Бузюровым и коллегами [44]. В рамках данного метода давление насыщенного пара  $p$  определяется как функция потери массы образца при испарении вещества с поверхности сенсора в атмосферу инертного газа:

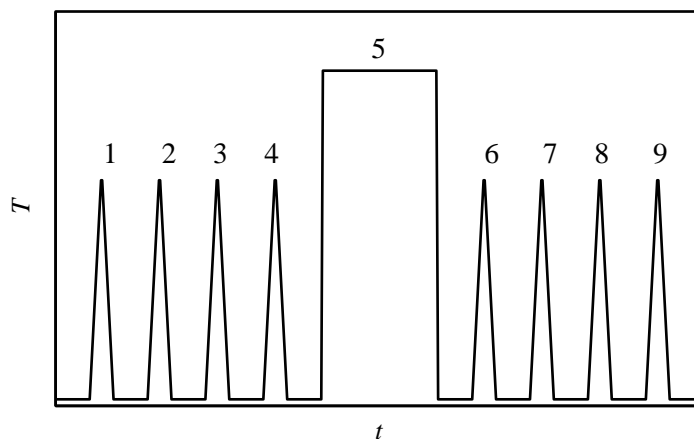
$$p = -\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{RT}{sM\beta} \quad (2.4)$$

где  $\Delta m$  – потеря массы в ходе изотермы,  $\Delta t$  – продолжительность изотермы,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $s$  – площадь поверхности испарения,  $M$  – молярная масса испаряемого вещества,  $\beta$  – коэффициент массопереноса.

Эксперимент проводился с использованием коммерческого калориметра Flash DSC1 (Mettler Toledo, Швейцария) на сенсорах серии UFS с диаметром рабочей области 500 мкм. Перед использованием сенсоры были подвергнуты процедурам отжига и коррекции в соответствии с рекомендациями производителя. Нанесение образца массой 20-150 нг на поверхность чип-сенсора осуществлялось при помощи тонкой медной проволоки; для

обеспечения хорошего термического контакта перед каждым измерением проводилась приплавка образца. Эксперименты проводились в динамической атмосфере азота с расходом 40 мл мин<sup>-1</sup> (Нургаз, Россия, >0.99999) от комнатной температуры. Для калибровки сенсоров по температуре использовались стандартные образцы бифенила, бензойной кислоты и антрацена. Температуры плавления стандартных соединений измерялись на скоростях 500, 1000 и 2000 К с<sup>-1</sup> и экстраполировались на нулевую скорость нагрева. Смещение измеренных таким образом температур плавления относительно литературных значений использовалось для построения калибровочной кривой.

Температурная программа, используемая в ходе эксперимента, приведена на Рис. 4. Ключевым сегментом программы является изотерма продолжительностью  $\Delta t$ . Наборы участков нагрева и охлаждения 1-4 и 6-9 до и после изотермы необходимы для регистрации абсолютной теплоёмкости образца, используемой для вычисления потери массы (см. далее). Верхняя температура сегментов 1-4 и 6-9 и скорость сканирования на этих участках подбирается таким образом, чтобы минимизировать испарение образца за время регистрации его теплоёмкости. В ходе эксперимента на этих участках использовались скорости сканирования  $\pm 500$  и  $\pm 1000$  К с<sup>-1</sup>. Перенос на стадию испарения осуществлялся с использованием скорости сканирования  $\pm 10\,000$  К с<sup>-1</sup>.



**Рис. 4.** Температурная программа, используемая в ходе измерения давления пара методом термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии.

На участках 1-4 и 6-9 регистрировалась теплоёмкость жидкого или кристаллического вещества. Для соединений с высокой склонностью к кристаллизации, а именно, 1-нитропирена, бензантрона и 4-метокси-1-нафтонитрила, полная кристаллизация образца осуществлялась за счёт дополнительных циклов нагревания и охлаждения в области низких температур; полнота кристаллизации отслеживалась при помощи оптической микроскопии в плоскополяризованном свете и подтверждалась отсутствием стеклообразного перехода на калориметрической кривой.

Линейные алкил бензоаты, н-октадеканофенон и лейко формы красителей не показывали тенденции к кристаллизации при умеренном переохлаждении, поэтому для этих соединений проводилась регистрация теплоёмкости нормальной и переохлаждённой жидкости.

В случае жидких кристаллов проводилась регистрация теплоёмкости фазы, существующей в широком температурном интервале: М-24 – изотропная жидкость; ВСН-52 – смектическая фаза; НР-53 – нематическая фаза.

Абсолютные теплоёмкости ( $c_p$ , Дж К<sup>-1</sup>) определялись из тепловых потоков ( $\Phi$ , Вт) на участках 1-4 и 6-9 с использованием метода линии симметрии [67]. Полуразность тепловых потоков на охлаждении и нагревании делилась на удвоенную скорость нагрева:

$$c_p(T) = \frac{\Phi_{\text{охл.}}^{\text{сп.}}(T) - \Phi_{\text{нагр.}}^{\text{сп.}}(T)}{2\nu} \quad (2.5),$$

где  $\nu$  – скорость сканирования (К с<sup>-1</sup>). Для определения массы вещества использовались мольные теплоёмкости соединений, ранее определённые методом ДСК:

$$m = M \cdot \frac{c_p(T)}{C_{p,m}(T)} \quad (2.6)$$

Потеря массы в ходе изотермы  $\Delta m$  вычислялась как разница масс, определённых после (6-9) и до испарения (1-4).

Для определения геометрических характеристик образца на поверхности чип-сенсора, а именно высоты и площади поверхности, образец фотографировался после каждого испарения с использованием оптического микроскопа ВХЗМ (Olympus, Япония) и сопутствующего программного обеспечения.

Методика определения коэффициента массопереноса  $\beta$  подробно описана в [44]. Для расчёта этой величины необходимо определение диффузионного объёма исследуемого соединения, для нахождения которого использовалась аддитивная схема [212]. Аддитивно вычисленные диффузионные объёмы исследованных соединений приведены в таблице 9. Диффузионный объём газа-носителя (азота) равен 17,9 см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> [213].

Перед проведением измерения образцы выдерживались при повышенной температуре до потери около 10% массы для удаления летучих примесей. В ходе измерения было изучено от 5 до 10 образцов каждого соединения. Испарение при каждой температуре повторялось 5-10 раз; результаты измерений усреднялись. Измеренные величины давления пара приведены в Приложении (Таблицы П6-П10).

**Таблица 10.** Диффузионные объёмы соединений, изученных в данной работе методом термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии.

Соединение	Брутто-формула	Диффузионный объём <sup>a</sup> / см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>
1-нитропирен	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	218,8
бензантрон	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	262,9
4-метокси-нафтонитрил	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	185,6
н-Пентадецил бензоат	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO	426,9
н-Гексадецил бензоат	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	447,4
н-Гептадецил бензоат	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	467,9
М-24	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	371,8
ВСН-52	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> NO	439,4
НР-53	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub>	488,1
н-Октадеканофенон	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O	461,8
Лейкокристаллический фиолетовый	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub>	427,8
Лейкомалахитовый зелёный	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	379,9
4,4'-Метиленбис (N,N-диметиланилин)	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	293,6

<sup>a</sup> Неопределённость около 10 % [214].

#### 2.4.2 Транспирация

Для измерения давления пара гексано- и октанофенона использовался метод транспирации, подробно описанный в [215], с использованием самодельной лабораторной установки. Исследуемое вещество наносилось на поверхность стеклянных шариков, которые помещались в термостатируемый сатуратор, через который пропусклся азот (Нургаз, Россия, >0.99999) со скоростью потока от 1,5 до 5 л ч<sup>-1</sup>, регистрируемой электронным расходомером. Вещество, покинувшее сатуратор, конденсировалось в холодной ловушке. Для определения массы вещества использовался газовый хроматограф Agilent 7820 А (США) с капиллярной колонкой 30 м · 0,320 мм. В качестве внутреннего стандарта использовались нормальные алканы. Давление пара вещества определялось согласно следующему выражению:

$$p = \frac{mRT}{MV} \quad (2.7),$$

где  $m$  – масса перенесённого вещества,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура газа-носителя,  $M$  – молярная масса исследуемого соединения,  $V$  – объём газовой фазы, приблизительно равный объёму газа-носителя  $V_{N_2}$ .

#### 2.4.3 Расчёт погрешностей экспериментально определённых энтальпий испарения

Детальный анализ погрешностей отдельных величин и общей погрешности измеренного давления пара с использованием метода термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей

калориметрии подробно описан в [44]. Суммарная погрешность определяется погрешностью определения потери массы (стандартное отклонение 2-3 %), погрешностью определения площади поверхности (5 %), погрешностью определения температуры поверхности сенсора (до  $\pm 2$  К), погрешностью определения краевого угла (10 %) и погрешностью расчёта коэффициента диффузии. Относительная ошибка в оценке коэффициента диффузии с использованием подхода Фуллера, Шетлера и Гиддингса [213] составляет 10% [214]. В зависимости от температурного диапазона измерений, массы образца и ошибки мольной теплоёмкости кристалла/жидкости, используемой для расчёта потери массы, стандартное отклонение измеряемых давлений пара находится в пределах 10-27 % (доверительный интервал 68 %)[44]. Стоит отметить, что многие вклады в ошибку измеренного давления пара не зависят от температуры и таким образом не влияют на ошибку расчёта энтальпии испарения из температурной зависимости давления пара.

Основным источником погрешности давлений пара, измеренных методом транспирации, является неопределённость определения массы перенесённого вещества с использованием метода газовой хроматографии, равная 2,6 % (доверительный интервал 95 %) [216].

Для расчёта погрешности энтальпий испарения использовалась процедура, предложенная Чебе и коллегами [217]. Для зависимостей  $\ln p - 1/T$  генерировалось облако точек, соответствующих нормальному распределению величин  $p$  и  $T$  с учётом погрешности их определения. Полученные наборы значений обрабатывались и усреднялись для получения стандартного отклонения наклона зависимости  $\ln p - 1/T$ . В большинстве случаев ошибка определённых таким образом энтальпий испарения находилась в пределах от 1,5 до 3,0 кДж моль<sup>-1</sup> при использовании метода термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии и около 1,0 кДж моль<sup>-1</sup> при использовании метода транспирации.

## 2.5 Расчёт теплоёмкостей идеального газа

Расчёт теплоёмкостей идеального газа проводился с использованием модели «жёсткий ротатор – гармонический осциллятор» [79]. Оптимизация геометрии и расчёт колебательных частот проводился в программе Gaussian 09 с использованием DFT функционала B3LYP с расширенным базисным набором 6-31+G(d,p); для описания тяжёлых атомов (Br, I) использовался базис LANL2DZ. Полученные частоты умножались на поправочные факторы 0,9795 ниже 2000 см<sup>-1</sup> и 0,9566 выше 2000 см<sup>-1</sup> в случае базисного набора 6-31 + G(d,p) [79] и на поправочный фактор 0,961 в случае базиса LANL2DZ [218].

Для обработки внутренних вращений использовалось приближение 1-D затруднённого ротатора [85]. Частоты, соответствующие внутренним вращениям, и величины барьеров внутреннего вращения с шагом в 30 ° определялись в программе Gaussian. Обработка полученных зависимостей проводилась с использованием метода Fourier Grid Hamiltonian [219]



в программе FGH1D (NIST). Для расчёта приведённых моментов инерции вращающихся фрагментов использовалась процедура, предложенная Килпатриком и Питцером [220].

Ошибка расчёта теплоёмкости идеального газа с использованием обозначенного подхода для жёстких молекул в среднем составляла 1.0 %; для молекул, имеющих внутренние вращения, ошибка, связанная с использованием приближения 1-D затруднённого ротора, составляет до 1.5 % при 300 К и 1.0 % при 500 К [79].

Теплоёмкости ряда ароматических молекул в идеальной газовой фазе приведены в таблице 10. Рассчитанные значения для 1-хлорнафталина, 2-хлорнафталина и дибензотиофена согласуются с литературными в пределах 1,5-2,0 %.

$C_{p,m}$  (г) для ряда фенолов, анилинов и лейко форм красителей, вычисленные в интервале температур от 300 до 500 К, приведены в таблице П11 Приложения.

**Таблица 11.** Теплоёмкости ряда ароматических соединений в идеальной газовой фазе, вычисленные в этой работе.

Соединение	$C_{p,m}$ (г) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> , эта работа	$C_{p,m}$ (г) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> , лит.
1-хлорнафталин	147,8	149,4 [221]
2-хлорнафталин	148,2	149,4 [221]
1-бром-2-хлорбензол	115,1	-
1-бром-3-хлорбензол	115,6	-
дибензотиофен	171,8	168,9 [222]

## Глава 3. Обсуждение результатов

### 3.1 Постановка проблемы

Температурная зависимость энтальпии испарения задаётся термодинамическим законом Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_2) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(T) dT \quad (3.1)$$

На использовании этого закона основано большинство известных способов расчёта температурной зависимости энтальпии испарения, описанных в части 1.3 литературного обзора [54, 128, 137, 140]. Там же приведены достоинства и недостатки предложенных схем. Большинство изложенных в литературном обзоре подходов основаны исключительно на эмпирических соотношениях и не имеют физических предпосылок. Как результат, все эти подходы приводят к неконтролируемым ошибкам, что особенно проявляется в случае широких температурных интервалов и для больших по размерам молекул. Это вызывает необходимость разработки нового подхода к исследованию температурных зависимостей энтальпии испарения. На наш взгляд, этот подход должен быть не менее простым в использовании и универсальным в смысле применимости, чем предыдущие, с одной стороны. С другой стороны, он должен давать результаты, которые, во-первых, намного превосходят предыдущие по точности, во-вторых, имеют достаточно ясный физический смысл. Как будет показано ниже, все эти задачи были решены и отражены в главе «обсуждение результатов».

Главным результатом исследования явилась совокупность уравнений, связывающих разность теплоёмкости идеального газа и жидкости, с одной стороны, с энтальпией испарения жидкости, с другой. Корректность полученных соотношений сильно зависит от качества экспериментальных данных по теплоемкостям и энтальпиям испарения. Поэтому первые главы обсуждения посвящены анализу этих данных. Прежде чем использовать полученные соотношения между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения, была проведена классификация органических неэлектролитов по структурному типу. В последующих главах проведена экспериментальная проверка выведенных соотношений, которая продемонстрировала работоспособность предлагаемого метода.

### 3.2 Соотношение между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К

Теплоёмкость жидкости может быть условно представлена как сумма внутримолекулярной и межмолекулярной составляющих, как уже упоминалось ранее в литературном обзоре (часть 1.3). Первая включает главным образом вклады колебаний и

внутренних вращений и равна теплоёмкости идеального газа за вычетом поступательной ( $3/2R$ ) и вращательной ( $3/2R$  в случае нелинейной молекулы) составляющих:

$$C_{p,m}(\text{ж}) = C_{p,m}(\text{внутримол.}) + C_{p,m}(\text{межмол.}) = C_{p,m}(\text{г}) - 3R + C_{p,m}(\text{межмол.}) \quad (3.2)$$

Таким образом, величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  может быть связана с вкладом межмолекулярных взаимодействий  $C_{p,m}(\text{межмол.})$ :

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m} = C_{p,m}(\text{г}) - C_{p,m}(\text{ж}) = 3R - C_{p,m}(\text{межмол.}) \quad (3.3)$$

Нагревание жидкого вещества приводит к разрыву части взаимодействий и повышению скорости движения молекул. По этой причине  $C_{p,m}(\text{межмол.})$  должна быть связана с энергией межмолекулярных взаимодействий. То же справедливо и для  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$ . Совокупной мерой всех межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе является изменение внутренней энергии испарения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} U$ , соответствующее переходу жидкости в идеальный газ при том же объёме; последний процесс связан с разрывом межмолекулярных взаимодействий в жидкости. В практическом отношении, однако, более удобной для анализа величиной является энтальпия испарения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ , отличающаяся от  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} U$  на величину работы расширения идеального газа. Эти рассуждения показывают, что должна существовать взаимосвязь между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ . Поскольку обе величины существенно зависят от температуры, разумным является поиск взаимоотношения при некоторой единой температуре, в частности, 298,15 К.

Стоит выделить две структурные особенности, которые могут влиять на характер взаимосвязи между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К) и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$  (298,15 К).

Во-первых, это наличие в молекуле большого числа внутренних вращений, иначе говоря, конформационная подвижность. Возможность вращения одной группы относительно другой для молекулы в газовой фазе определяется исключительно высотой барьера внутреннего вращения. В жидкой фазе такое вращение подвержено влиянию окружающих молекул, в результате чего форма зависимости потенциальной энергии внутреннего вращения от угла и, как следствие, вклад этого вращения в теплоёмкость может быть различен в газовой и жидкой фазе. Наличие взаимосвязи между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  и индексом гибкости  $\tau$ , связанным с числом внутренних вращений, подчёркивалось ещё Сангви и Ялковским [137].

Во-вторых, на характер взаимосвязи  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К) и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$  (298,15 К) может влиять наличие специфических межмолекулярных взаимодействий. В контексте настоящей работы под такими взаимодействиями понимаются водородные связи, хотя в общем смысле это могут быть

и другие виды взаимодействий, например, ионные взаимодействия в ионных жидкостях и других электролитах. При нагреве самоассоциированных соединений происходит не только ускорение движения молекул, но и смещение равновесия мономер  $\rightleftharpoons$  ассоциат, связанный с разрывом части специфических взаимодействий. Вклад этой величины в теплоёмкость может быть количественно связан с термодинамическими параметрами равновесия мономер  $\rightleftharpoons$  ассоциат, в частности, константой равновесия и энтальпией разрыва водородной связи [116]. Последняя при этом является составляющей  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К). По этой причине стоит ожидать иного характера взаимосвязи между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К) в случае самоассоциированных соединений.

Эти предпосылки обусловили классификацию изучаемых систем на группы по двум признакам:

I. «Гибкость» молекулы:

- а) Ароматические (жёсткие) соединения;
- б) Алифатические (гибкие) соединения;
- в) Алкилароматические (смешанные) соединения;

II. Способность к самоассоциации за счёт водородного связывания:

- а) Несамассоциированные соединения;
- б) Самассоциированные соединения.

### ***3.2.1 Сбор и анализ теплоёмкостей жидкости и идеального газа***

Табулированные значения разности изобарных теплоёмкостей идеального газа и жидкости не приводятся в физико-химических справочниках и редко встречаются даже в работах, посвящённых анализу или предсказанию этой величины. Поэтому на первом этапе исследования был проведён сбор и анализ изобарных теплоёмкостей идеального газа и жидкости для последующего вычисления  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ . В случае групп соединений, для которых литературных данных оказалось недостаточно, недостающие данные были получены экспериментальным (в случае теплоёмкости жидкости) или расчётным (в случае теплоёмкости идеального газа) способами. Последнее относится главным образом к производным фенола и анилина.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по теплоёмкостям органических неэлектролитов в жидкой фазе представлены в широком диапазоне температур приблизительно от 100 до 700 К; большая часть доступных данных соответствует измерениям при комнатной температуре, а ряд некоторых исследовательских групп, в частности, группа Вадсо [223, 224], проводят измерения теплоёмкости при единственной температуре 298,15 К. Поскольку

основным источником теплоёмкости соединений в идеальной газовой фазе являются квантово-химические расчёты, соответствующие величины доступны в широком интервале температур; табличные данные обычно включают  $C_{p,m}(г)$  от 0 до 1500 К с шагом в 50-100 К [218].

В настоящее время в экспериментальной и теоретической термодинамике в качестве температуры отсчёта используется величина 298,15 К. Именно к этой температуре приводятся основные термодинамические функции: энтальпии реакций, энтальпии образования, стандартные энтропии, давления пара, энтальпии и энтропии фазовых переходов. Необходимость наличия такой точки отсчёта связано с выраженной температурной зависимостью большей части физико-химических характеристик вещества. Анализ взаимоотношений между различными физико-химическими и/или структурными параметрами обычно проводится при 298,15 К. Кроме того, пересчёт к единой температуре необходим для сопоставления и критического анализа экспериментальных величин, полученных в различных условиях [54].

В силу обозначенных причин, а также большей доступности экспериментальных данных по теплоёмкостям при 298,15 К, на первом этапе исследования было решено провести сбор и анализ данных по  $\Delta_{ж}^r C_{p,m}(298,15 \text{ К})$  и разработать подход для расчёта этой величины, а уже в дальнейшем распространять его на широкий температурный интервал. Последнее необходимо ввиду выраженной температурной зависимости разности теплоёмкостей для некоторых групп органических соединений.

Теплоёмкости многих органических соединений были собраны и критически проанализированы Забранским [57, 69]; в этих справочниках экспериментальные данные представлены в виде полиномиальных функций температуры следующего вида:

$$C_{p,m}(ж) / R = \sum_{i=0}^n A_{i+1} (T / 100)^i \quad (3.4)$$

В отсутствие прямых данных по  $C_{p,m}(ж)(298,15 \text{ К})$  использовалась линейная экстраполяция высокотемпературных экспериментальных данных к 298,15 К. Ранее было показано, что для многих органических соединений поведение теплоёмкости жидкости выше 298,15 К линейно; экстраполяция из области высоких температур к 298,15 К возможна в том числе и в область переохлаждённого жидкого состояния [225, 226]. Для ряда крупных тугоплавких ароматических молекул теплоёмкость жидкости при 298,15 К была оценена с использованием аддитивной схемы [56]. Ожидаемая ошибка такого расчёта не превышает 2%.

Данные по теплоёмкостям органических соединений в идеальной газовой фазе систематизированы и проанализированы в сборниках [227, 228] и электронной базе данных Национального института стандартов и технологий США [218].

### 3.2.2 Способы определения энтальпий испарения при 298,15 К

Для анализа соотношения между  $\Delta_{\text{ж},\text{р,м}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К) необходимы надёжные данные по величинам  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К). Последние могут быть найдены в справочниках [46-48] и электронных базах данных [218], однако эти данные не всегда достоверны; в ряде случаев наблюдается существенное противоречие между величинами, полученными с использованием разных методов [46-48]. Такое несоответствие, обусловленное погрешностями экспериментальных методов и особенностями поведения конкретных веществ (например, разложением) требуют проведения критического анализа при выборе каждой отдельной величины.

Рекомендованные значения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К) могут быть найдены в критических обзорах [49] и исследовательских работах [29, 51, 229, 230], однако такие данные доступны далеко не для всех соединений.

Сбор и критический анализ энтальпий испарения при 298,15 К представляет собой отдельное самостоятельное исследование. По этой причине в качестве источника  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К) были выбраны расчётные схемы Соломонова и коллег, основанные на аддитивности энтальпий сольватации и подробно описанные в части 4.4 литературного обзора [163, 192, 193]. Преимуществом подобного подхода являются небольшие контролируемые ошибки, не зависящие от размера молекулы, а также возможность рассчитывать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К) для веществ, твёрдых при комнатной температуре, снимая ограничения на фазовое состояние вещества при 298,15 К. В перспективе такой подход позволяет использовать установленные соотношения между  $\Delta_{\text{ж},\text{р,м}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К) для соединений, рекомендованные величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К) которых отсутствуют в литературе (см. далее).

Кратко напомним принципиальные отличия подхода Соломонова и коллег от традиционных аддитивных схем для расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$  (298,15 К). В основе подхода данного лежит термодимический закон Гесса, связывающий энтальпию испарения вещества А с энтальпиями его растворения (начальное состояние – жидкость) и сольватации в одном и том же растворителе S:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\text{A}}(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{раств.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К}) - \Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К}) \quad (3.5)$$

Величина  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  рассчитывается аддитивно на основе структуры молекулы [163, 192, 193]. Величина  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{\text{A/S}}(298,15 \text{ К})$  для несомоассоциированных ароматических соединений (S = бензол) составляет  $1 \pm 1 \text{ кДж моль}^{-1}$  [193] и при необходимости

может быть определена с использованием калориметрии растворения. Источником для  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{A/S}(298,15 \text{ K})$  в случае несамоассоциированных алифатических соединений (S = н-гептан) служат калориметрические эксперименты, однако в ряде случаев величина  $\Delta_{\text{сольв.}} H^{A/S}(298,15 \text{ K})$  может быть определена на основании данных для ближайших гомологов [163, 192].  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K})$  алифатических и ароматических соединений могут затем быть скомбинированы для вычисления  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K})$  алкилароматического производного [198].

В небольшом числе случаев, когда отсутствовала возможность рассчитать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K})$  с использованием подхода Соломонова и коллег, рекомендованные значения брались из критических обзоров [29, 49, 51, 229, 230].

Для самоассоциированных ароматических соединений – фенолов и анилинов – был проведён подробный анализ литературных данных по теплоёмкостям кристаллической, жидкой и газовой фаз и энтальпиям плавления, испарения и сублимации для получения надёжных величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K})$ ; детали этого анализа будут описаны далее.

### ***3.2.3 Анализ соотношения между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения для несамоассоциированных соединений***

По причине большей доступности экспериментальных данных и меньшей сложности в природе межмолекулярных взаимодействий анализ был начат с несамоассоциированных систем.

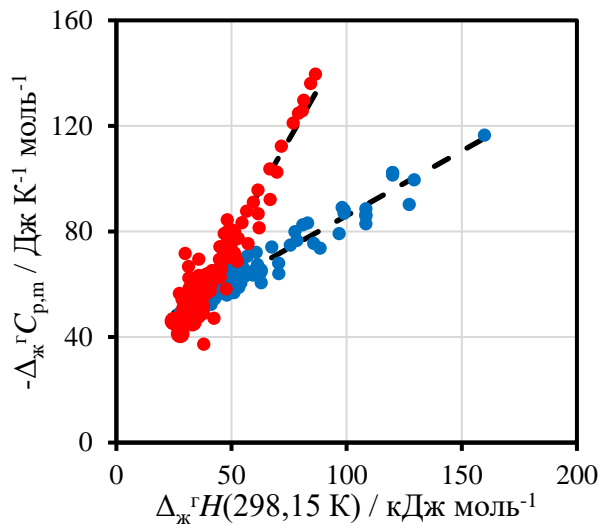
#### ***3.2.3.1 Ароматические соединения***

Среди выделенных ранее групп первая включает несамоассоциированные органические соединения. Графическое сопоставление величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K})$  для этих соединений приведено на Рисунке 5. Видно, что величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$ , взятая с обратным знаком, линейно растёт с ростом  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K})$ . Методом наименьших квадратов было получено уравнение:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ K}) / (\text{кДж моль}^{-1}) + 37,0 \quad (3.6),$$

характеризующееся квадратом коэффициента корреляции 0,923 и среднеквадратичным отклонением 3,7 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Статистические характеристики установленной корреляции показывают, что результат расчёта величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  по уравнению 3.6 имеет ошибку, сопоставимую с ошибкой расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  по экспериментальным теплоёмкостям жидкости. Максимальное отклонение расчёта по уравнению 3.6 от

экспериментальной величины для имеющихся в выборке соединений составило  $9,1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .



**Рис. 5.** Эмпирически установленные корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения при 298,15 К для ароматических (синим) и алифатических (красным) соединений. Результаты опубликованы в [231-233].

Вследствие ограниченности экспериментальных данных по теплоёмкостям крупных ароматических соединений в жидкой фазе большая часть доступных точек сгруппирована вблизи  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) \approx -60 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Это объясняет постоянное значение величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$  для ароматических соединений, предсказываемое по схеме Сангви и Ялковского [137], однако рассмотрение более широкого круга соединений показывает, что разность теплоёмкостей не может быть принята постоянной.

Схема Чикоса и коллег, подробно описанной ранее в части 1.3.6 литературного обзора, подразумевает оценку  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$  с использованием линейной корреляции с теплоёмкостью жидкости [54]:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 10,58 + 0,26 \cdot C_{\text{p,m}}(\text{ж}, 298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) \quad (3.7)$$

Для большей части рассмотренных в выборке соединений расчёт по уравнению 3.7 предсказывает величину  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ , сопоставимую с экспериментальной, однако в случае немногочисленных крупных молекул использование схемы Чикоса и коллег ведёт к существенной переоценке  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ . К числу таких соединений можно отнести дибенз[fg,ор]нафтацен (эксп.  $-99,6$ ; ур. 3.2.3.1.1  $-100,4$ ; Чикос и коллеги  $-115,6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ), пирантрен (эксп.  $-116,5$ ; ур. 3.2.3.1.1  $-115,4$ ; Чикос и коллеги  $-136,6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ), бенз[k]флуорантен (эксп.  $-88,6$ ; ур. 3.2.3.1.1  $-90,1$ ; Чикос и коллеги  $-99,3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ). Среднеквадратичное отклонение уравнения Чикоса в случае предсказания  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$



составляет 20,4 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Подробнее возможности этой и других схем применительно к оценке температурного интеграла Кирхгофа будут рассмотрены далее.

**Таблица 12.** Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения для несомоассоциированных ароматических соединений. Результаты опубликованы в [231].

Соединение	$C_{p,m}$ (ж) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ (г) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{ж}^{\Gamma} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
незамещённые полиароматические углеводороды				
бензол	135,7	82,4	53,3	34,8
нафталин	196,1	133	63,1	55,9
фенантрен	260,5	185,7	74,8	75,6
антрацен	261,3	184,7	76,6	78,4
пирен	277,9	204,2	73,7	88,5
перилен	338,3	255,4	82,9	108,4
флуорантен	279,1	203,6	75,5	85,7
аценафтен	230,2	162,2	68,0	70,5
1,2-бензантрацен	323,4	234,3	89,1	98,1
бенз[а]пирен	341,2	254,8	86,4	108,4
трифенилен	323,4	236,5	86,9	98,9
коронен	376,8	286,6	90,2	127,2
хризен	323,4	235,3	88,1	98,9
бенз[с]фенантрен	323,4	235,3	88,1	98,9
бенз[е]пирен	341,2	255,4	85,8	108,4
дибенз[а,h]антрацен	386,2	283,9	102,3	120,0
пицен	386,2	284,8	101,4	120,0
бенз[b]хризен	386,2	283,9	102,3	120,0
дибенз[fg,op]нафтацен	404,0	304,4	99,6	129,4
пирантрен	484,6	368,1	116,5	159,9
бенз[k]флуорантен	341,2	252,6	88,6	108,4
бенз[ghi]флуорантен	296,2	217	79,2	96,8
незамещённые гетероароматические соединения				
фуран	114,6	65,4	49,2	27,7
пиридин	132,8	78,0	54,8	40,2
тиофен	123,2	72,9	50,3	34,6
тиазол	121,0	68,1	52,9	40,9
хинолин	194,9	129,1	65,8	61,3
изохинолин	196,2	128,8	67,4	61,3
фенантридин	266,7	184,2	82,5	81
бензофуран	178,7	112,8	65,9	49,3
дибензофуран	237,6	163,5	74,1	67,5
бензо[b]тиофен	188,2	122,2	66	60,8
дибензотиофен	250,3	170,4 <sup>a</sup>	79,9	77,6
бензоксазол	178,5	109,3	69,2	52,9
бензотиазол	189,3	117,2	72,1	60,8
замещённые ароматические соединения				
толуол	157,2	103,6	53,6	38,6
о-ксилол	187,8	133,3	54,5	42,8
м-ксилол	183,2	127,6	55,6	42,8
п-ксилол	183,8	126,9	56,9	42,8
1,2,4-триметилбензол	215	154	61	46,3
1,3,5-триметилбензол	209,5	150,3	59,2	46,3

Соединение	$C_{p,m}$ (ж) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ (г) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta^{\circ}_{ж} C_{p,m}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta^{\circ}_{ж} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
1,2,3-триметилбензол	216,4	154,2	62,2	46,3
этилбензол	185,8	127,4	58,4	42,3
1-метилнафталин	224,4	159,5	64,9	59,4
2-метилнафталин	223,3	159,8	63,5	59,4
2,7-диметилнафталин	251,8	187,1	64,8	62,9
2,6-диметилнафталин	247,7	187,1	60,6	62,9
1,6-диметилнафталин	250,5 <sup>a</sup>	185,1	65,4	62,9
стирол	182,9	120,2	62,7	43,5
фенилацетилен	180,1	114,9	65,2	43,8
$\alpha$ -метилстирол	202,2	140,5	61,7	48,6
н-пропилбензол	214,7	154,2	60,6	46,2
изопропилбензол	215,4	151,7	63,7	45,1
1,3,5-триэтилбензол	294,8	224,2	70,6	56,8
инден	186,1	123,1	63,0	50,3
индан	189,5	130,7	58,8	48,9
бензонитрил	166,0	109,2	56,8	51,1
анизол	189,9 <sup>a</sup>	124,1	65,8	46,6
трифторметилбензол	188,5	130,4	58,1	37,1
4-фтортолуол	171,2	116,1	55,1	39,3
бензальдегид	172,0	111,7	60,3	51,2
фторбензол	146,4	94,4	52,0	34,5
1,2-дифторбензол	159,1	106,5	52,6	35,8
1,3-дифторбензол	159,1	106,3	52,8	35,8
1,4-дифторбензол	158,3	106,5	51,4	35,8
1,2,3,4-тетрафторбензол	189,9	131,2	58,7	35,8
1,2,3,5-тетрафторбензол	190,3	131,4	58,9	35,8
1,2,4,5-тетрафторбензол	192,2	131,7	60,5	35,8
хлорбензол	151,0	98,6	52,4	41,2
1,2-дихлорбензол	170,7	113,5	57,2	48,0
1,3-дихлорбензол	170,2	113,8	56,4	48,0
1,4-дихлорбензол	169,8	113,9	55,9	48,0
1,2,3-трихлорбензол	196,5	130,0	66,5	54,1
1,2,4-трихлорбензол	194,7	129,7	65	54,1
1,3,5-трихлорбензол	190,3	129,8	60,5	54,1
бромбензол	154,5	98,7	55,8	43,7
1,2-дибромбензол	180,3 <sup>a</sup>	117,7	62,6	53,2
1,3-дибромбензол	178,7	117,9	60,8	53,2
1,4-дибромбензол	177,0	118,2	58,8	53,2
1-бром-2-хлорбензол	175,0	115,1 <sup>a</sup>	59,9	50,6
1-бром-3-хлорбензол	174,1	115,6 <sup>a</sup>	58,5	50,6
иодбензол	158,4	100,8	57,8	48,5
нитробензол	183,9	117,5	66,4	55,0
1-хлорнафталин	211,8	148,6 <sup>a</sup>	63,2	62,0
2-хлорнафталин	213,1	148,8 <sup>a</sup>	64,3	62,0
1-иоднафталин	216,4 <sup>a</sup>	152,4	64,0	70,6
замещённые гетероароматические соединения				
2-метилпиридин	158,4	99,9	58,5	44,7
3-метилпиридин	158,7	100,0	58,7	44,7
4-метилпиридин	159,0	99,9	59,1	44,7
N-метилпиррол	150,1	90,9	59,2	40,3

Продолжение таблицы 12

Соединение	$C_{p,m}(\text{ж})$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{p,m}(\text{г})$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
N-метилкарбазол	282,6	199,4	83,2	83,1
2,3-диметилпиридин	189,6	128,4	61,2	48,2
2,4-диметилпиридин	184,7	121,1	63,6	48,2
2,5-диметилпиридин	184,7	122,0	62,7	48,2
2,6-диметилпиридин	185,2	122,1	63,1	48,2
3,4-диметилпиридин	191,9	128,4	63,5	48,2
3,5-диметилпиридин	184,6	121,2	63,4	48,2
2-метилфуран	143,7	89,7	54,0	31,9
2-метилтиофен	149,8	95,4	54,4	39,0

<sup>a</sup> Величина, экспериментально определённая или рассчитанная в настоящей работе.

### 3.2.3.2 Алифатические соединения

Анализ взаимоотношения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К) -  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$  (298,15 К) для гибких алифатических молекул (Рис. 5) показывает, что разность теплоёмкостей, взятая с обратным знаком, растёт с энтальпией существенно быстрее, чем в случае ароматических соединений, что можно связать с большей молекулярной гибкостью, как подчёркивалось Сангви и Ялковским, чей способ оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  был упомянут в литературном обзоре [137]. Наиболее чётко этот рост виден для нормальных алканов, в случае которых накопленные данные по  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К) и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$  (298,15 К) имеют широкую амплитуду. С использованием этих величин было получено уравнение для алифатических систем:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m} (298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (298,15 \text{ К}) / (\text{кДж моль}^{-1}) + 0,9 \quad (3.8),$$

которое характеризуется среднеквадратичным отклонением 3,6 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

Выше уже подчёркивалось, что факт роста величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К) с ростом размера молекулы обуславливает существование ложных корреляций  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К) с различными физико-химическими и структурными характеристиками молекулы, также растущими с молекулярным размером. Для проверки того, являются ли корреляции случайной или имеет физический смысл, могут быть использованы данные об изомерных молекулах. Для таких молекул ряд физико-химических свойств может оказаться близким, в то время как для ряда других характеристик влияние изомерии будет наблюдаться в меньшей степени. В этом плане удобным является использование данных об энтальпиях испарения и теплоёмкостях линейных и разветвлённых алканов (Таблица 13).

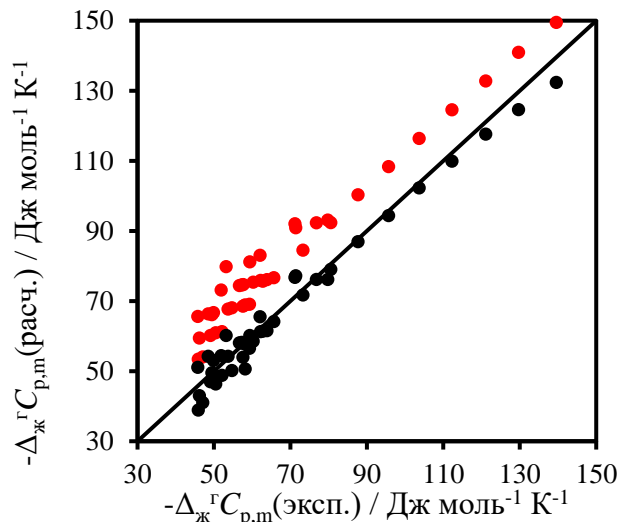
**Таблица 13.** Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения для нормальных и разветвлённых алканов. Результаты опубликованы в [232].

Соединение	$C_{p,m}$ (ж) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ (г) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{ж}^r C_{p,m}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{ж}^r H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
линейные алканы				
н-пентан	167,2	120,1	47,1	26,4
н-гексан	195	142,9	52,1	31,5
н-гептан	224,9	165,6	59,3	36,6
н-октан	254,1	188,4	65,7	41,6
н-нонан	284,4	211,1	73,3	46,6
н-декан	314,5	233,9	80,6	51,4
н-ундекан	345,1	257,4	87,7	56,6
н-додекан	376	280,3	95,7	61,5
н-тридекан	406,9	303,2	103,7	66,7
н-тетрадекан	438,4	326,1	112,3	71,7
н-пентадекан	470,1	349	121,1	76,8
н-гексадекан	501,5	371,8	129,7	81,4
н-гептадекан	534,3	394,7	139,6	86,5
разветвлённые алканы				
2-метилбутан	164,8	118,9	45,9	25,0
2-метилпентан	193,7	143,2	50,5	29,9
2-метилгексан	222,9	165,3	57,6	34,9
2-метилгептан	252,0	188,1	63,9	39,9
2-метилюнонан	313,3	242,1	71,2	49,9
3-метилпентан	190,7	141,6	49,1	30,3
3-метилгексан	214,5	166,0	48,5	35,1
3-метилгептан	250,2	187,4	62,8	39,8
3-метилюнонан	309,0	237,6	71,4	50,2
4-метилгептан	251,1	188,9	62,2	39,7
4-метилюнонан	317,4	237,6	79,8	49,5
5-метилюнонан	314,4	237,6	76,8	49,5
3-этилпентан	219,7	166,0	53,7	35,1
2,4-диметилпентан	224,2	166,0	58,2	32,7
2,5-диметилгексан	249,2	188,9	60,3	37,9
2,3-диметилпентан	215,9	166,0	49,9	34,3
2,3,4-триметилпентан	246,2	188,9	57,3	37,7
2,2-диметилбутан	187,9	141,7	46,2	27,7
2,2-диметилпентан	221,1	166,4	54,7	32,4
3,3-диметилпентан	211,7	165,9	45,8	33,0
3,3-диметилгексан	246,6	188,9	57,7	37,5
3,3-диэтилпентан	278,8	216,7	62,1	42,5
2,2,3-триметилбутан	213,5	164,0	49,5	32,0
2,2,4-триметилпентан	240,6	188,7	51,9	35,2
2,3,3-триметилпентан	245,6	188,9	56,7	37,6
2,2,3,3-тетраметилпентан	271,5	212,1	59,4	39,0
2,2,4,4-тетраметилпентан	266,3	213,1	53,2	39,0

Анализ изомеров алканов, насчитывающих от 5 до 9 атомов углерода, показывает, что при разветвлении углеродного скелета существенно уменьшаются величины  $C_{p,m}$  (ж) и  $\Delta_{ж}^r H$ .

При этом  $C_{p,m}(\text{г})$  оказывается практически нечувствительной к разветвлению. Как результат,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}$  и  $C_{p,m}(\text{ж})$  при разветвлении уменьшаются на одинаковую величину. Этот экспериментальный факт противоречит корреляции, установленной Чикосом и соавторами, в которой  $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}$  пропорциональна  $C_{p,m}(\text{ж})$  с угловым коэффициентом 0,26. Как результат, рассчитанная величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}$  при разветвлении меняется существенно меньше, чем в эксперименте.

Сложнее провести количественный анализ влияния разветвления на взаимоотношения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}(298,15 \text{ К})$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ . Для этого было проведено сравнение экспериментальных значений  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}(298,15 \text{ К})$  с величинами, рассчитанными по уравнениям 3.7 и 3.8. Графическое сопоставление расчёта и эксперимента приведено на Рис. 6. Для сравнения используется график зависимости рассчитанной величины от экспериментальной, где диагональная линия  $y = x$  показывает область полного совпадения расчёта и эксперимента; похожие графики будут использоваться в работе и в дальнейшем. Эти данные явно демонстрируют, что ошибка предсказания разности теплоёмкостей по уравнению 3.8 невелика и приблизительно постоянна для всех рассмотренных в выборке линейных и разветвлённых алканов, в то время  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}(298,15 \text{ К})$ , рассчитанная по уравнению Чикоса и коллег, систематически завышена и больше в случае разветвлённых алканов.



**Рис. 6.** Сопоставление результатов расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости по уравнениям 3.8 (чёрным) и 3.7 (красным) [54]. Диагональная чёрная линия соответствует равенству экспериментальных и расчётных величин. Результаты опубликованы в [232].

Применение уравнения 3.8 к функционализированным несамоассоциированным алифатическим соединениям, экспериментальные данные по теплоёмкостям которых также имелись в нашем распоряжении (таблица 14), показывает, что среднеквадратичное отклонение

рассчитанной  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) от экспериментальной составляет 4,9 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>; эта величина незначительно превышает среднеквадратичное отклонение для алканов и остаётся сопоставимой с экспериментальной ошибкой определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$  (298,15 К).

**Таблица 14.** Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения для несамоассоциированных алифатических соединений. Результаты опубликованы в [233].

Соединение	$C_{\text{p,m}}$ (ж) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{\text{p,m}}$ (г) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
алкены				
1-пентен	154,9	109,6	45,3	25,1
1-гексен	183,3	132,3	51	30
1-гептен	211,8	155,2	56,6	34,9
1-октен	241,2	178,1	63,1	39,9
1-нонен	270,4	201	69,4	44,8
1-децен	300,8	223,8	77	49,7
1-ундецен	330	246,7	83,3	54,6
1-додэцен	360,7	269,6	91,1	59,5
1-гексадецен	485,8	361	124,8	79,1
кетоны				
пропанон	123,8	75,0	51,6	31,3
бутанон	158,9	102,3	56,6	34,3
пентанон-2	184,4	121,0	63,4	38,3
альдегиды				
бутаналь	(164,7)	102,6	62,1	33,2
пентаналь	(174,4)	125,4	49	37,9
гексаналь	210,4	148,2	62,2	43,5
гептаналь	250,3	171,1	79,2	46,9
сложные эфиры				
метил формиат	119,7	65,5	54,2	28,6
метил ацетат	140,6	86,0	54,6	32,4
этил ацетат	170,6	113,6	57,0	35,6
простые эфиры				
диэтиловый эфир	172,5	116	56,5	27,4
ди-н-пропиловый эфир	221,6	158,3	63,3	35,8
диизопропиловый эфир	216,1	158,3	57,8	32,3
н-дибутиловый эфир	278,2	204,0	74,2	45,0
галогеналканы				
дихлорметан	102,3	51,1	51,2	29,0
1,1-дихлорэтан	126,3	76,2	50,1	30,8
1,2-дихлорэтан	128,6	78,7	49,9	35,2
1,1,2,2-тетрахлорэтан	168,0	100,8	67,2	45,7
1-хлорпропан	131,4	84,7	46,7	28,6
хлороформ	115,5	65,7	49,8	31,4
тетрахлорметан	133,0	83,8	49,2	32,5
1,1,1-трихлорэтан	144,4	92,5	51,9	32,6
1,3-дихлорпропан	157,0	99,6	57,4	40,8
1-хлорбутан	159,5	107,6	51,9	33,6
сераорганические соединения				
диметилсульфид	118,1	74,1	44,0	28,0

Продолжение таблицы 14

Соединение	$C_{p,m}$ (ж) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ (г) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{ж}^{\Gamma} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
метилэтилсульфид	144,6	95,1	49,5	32,0
метил-н-пропилсульфид	171,6	117,4	54,2	36,3
метил-н-бутилсульфид	200,9	140,7	60,2	40,5
диэтилсульфид	171,4	117,0	54,4	35,9
этил-н-пропилсульфид	198,4	139,1	59,3	40,0
ди-н-пропилсульфид	225,5	161,2	64,3	44,2
ди-н-бутилсульфид	284,3	206,9	77,4	53,0
метилизопропилсульфид	172,4	117,2	55,2	34,2
этилмеркаптан	118,0	72,7	45,3	27,5
изопропилмеркаптан	145,4	96,0	49,4	29,6
н-бутилмеркаптан	172,3	118,2	54,1	36,7
изобутилмеркаптан	171,9	118,3	53,6	34,7
втор-бутилмеркаптан	171,2	119,3	51,9	34,1
трет-бутилмеркаптан	175,1	121,0	54,1	30,9
н-пентилмеркаптан	201,2	141,2	60,0	41,3
диметилдисульфид	146,1	94,3	51,8	37,9
диэтилдисульфид	204,0	141,3	62,7	45,2

### 3.2.3.3 Алкилароматические соединения

Уравнение 3.6, полученное для жёстких ароматических соединений, с достаточной точностью позволяет предсказывать разность теплоёмкостей для ароматических молекул, содержащих небольшие конформационно подвижные фрагменты, например, метильные группы. В то же время качество предсказания  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$  (298,15 К) для алкилароматических молекул, содержащих длинный алкильный фрагмент, оказалось неудовлетворительным.

Для решения этой проблемы было предложено разбить разность теплоёмкостей на условные составляющие, соответствующие алифатическому и ароматическому фрагментам. Такое разбиение позволяет вычислить разность теплоёмкостей алкилароматического соединения путём взвешенного суммирования ранее полученных уравнений 3.6 и 3.8, описывающих каждый из фрагментов.

Так как  $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$  (298,15 К) в рамках предложенного подхода вычисляется как функция  $\Delta_{ж}^{\Gamma} H$  (298,15 К), в качестве взвешивающего фактора (или веса) каждого из фрагментов было выбрано отношение энтальпии испарения фрагмента R или Ar к энтальпии испарения алкилароматического соединения ArR.

В работе Соломонова и соавторов было показано, что энтальпии испарения ароматического и алифатического соединений при 298,15 К (в кДж моль<sup>-1</sup>) могут быть суммированы для получения энтальпии испарения алкилароматического соединения [198]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RAr}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RH}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{ArH}) - 6,8 \quad (3.9)$$

При этом остаток 6,8 кДж моль<sup>-1</sup> постоянен для различных комбинаций RH и ArH в отсутствие значительного изменения в сопряжении и/или специфическом взаимодействии исходных (RH и ArH) и конечной (RAr) молекул. В случае однократного суммирования этот остаток может быть разделён поровну между энтальпиями испарения исходных молекул RH и ArH для получения условных энтальпий испарения фрагментов R или Ar:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RH}) - 3,4 \quad (3.10)$$

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{ArH}) - 3,4 \quad (3.11)$$

В этом случае отношения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R})/\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RAr})$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar})/\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RAr})$  могут выступать в качестве весов алифатического и ароматического фрагментов молекулы.

Использование полученных таким образом весов в комбинации с уравнениями 3.6 и 3.8 позволяет получить следующее выражения для вычисления  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  (в Дж моль<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) алкилароматического соединения RAr:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) = 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R}) + 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar}) + 37,0 \cdot \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar})}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{ArR})} \quad (3.12)$$

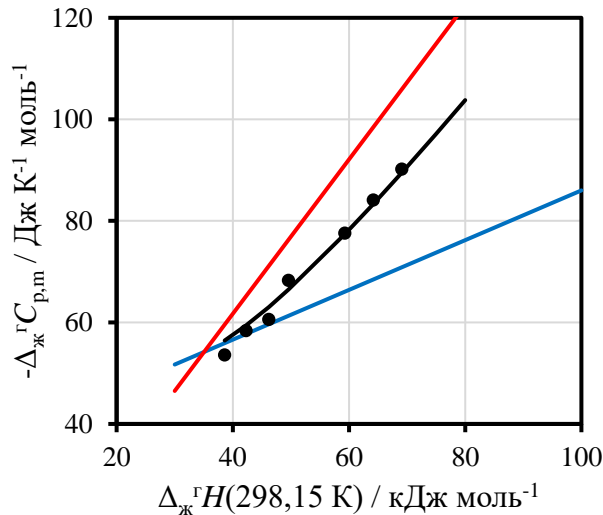
( $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$  в кДж моль<sup>-1</sup>).

В силу своей малости величина  $0,9 \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R})/\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RAr})$ , представляющая собой свободный член уравнения 3.8, не была включена в итоговое выражение.

Полученное уравнение 3.12 представляет собой кривую, лежащую между прямыми, описываемыми уравнениями 3.6 и 3.8 и в пределе ( $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R})/\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RAr}) \rightarrow 0$  или  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R})/\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{RAr}) \rightarrow 1$ ) стремящуюся к одной из них.

Разница в предсказании  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  по уравнениям 3.6 и 3.12 в случае ароматических соединений, содержащих небольшой алкильный фрагмент, таких, например, как толуол или ксилол, невелика. Существенное различие заметно лишь для соединений, насчитывающих 3 и более атомов углерода в алифатическом радикале. В литературе имелись лишь ограниченные сведения по данным теплоёмкости жидкости и газа таких алкилароматических соединений (Таблица 14). Прямая проверка работоспособности уравнения 3.12 была осуществлена с использованием величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  для 1-фенилалканов (Рис. 7). В этом случае вклад ароматического фрагмента постоянен и равен  $34,8 - 3,4 = 31,4$  кДж моль<sup>-1</sup>, а вклад алифатического фрагмента растёт с размером молекулы. Теоретическая зависимость, задаваемая уравнением 3.2.3.3.4, показана на Рис. 7 чёрным цветом.





**Рис. 7.** Взаимосвязь между разностью теплоёмкостей и энтальпией испарения алкилароматических соединений на примере 1-фенилалканов. Синяя линия – линия ароматических соединений (ур. 3.6), красная линия – линия алифатических соединений (ур. 3.8), чёрная линия – 1-фенилалканы (ур. 3.12). Чёрные точки – экспериментальные данные для толуола, этилфенола, н-пропилбензола, н-бутилбензола, н-гексилбензола и н-октилбензола (Табл. 15). Результаты опубликованы в [234].

Имеющихся в распоряжении точек недостаточно для получения достоверных статистических характеристик предсказательной способности уравнения 3.12, однако хорошо видно, что предсказанные величины незначительно отличаются от экспериментальных. О результатах не прямой проверки предложенного подхода для оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(298,15 \text{ К})$  алкилароматических соединений речь пойдёт в следующих частях.

**Таблица 15.** Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения для несамоассоциированных алкилароматических соединений. Результаты опубликованы в [234].

Соединение	$C_{\text{р,м}}(\text{ж})$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{\text{р,м}}(\text{г})$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
толуол	157,2	103,6	53,6	38,6
этилбензол	185,8	127,4	58,4	42,3
н-пропилбензол	214,7	154,2	60,6	46,2
н-бутилбензол	243,2	174,9	68,3	49,6
н-гексилбензол	298,3	220,7	77,6	59,3
н-гептилбензол	327,7	243,6	84,1	64,2
н-октилбензол	356,7	265,5	90,2	69,1

### 3.2.4 Особенности применения установленных соотношений к самоассоциированным системам

В литературном обзоре подчёркивалось, что существующие модели для учёта вклада водородного связывания в теплоёмкости жидкости (и, как следствие, в  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ ) в настоящий момент не обладают достаточной предсказательной силой. Стремясь сохранить простоту

подхода и его независимость от параметров специфического взаимодействия, то есть энтальпии водородного связывания и степени самоассоциации, мы сосредоточились на поиске эмпирических модификаций установленных ранее соотношений для создания сопоставимых по точности способов расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р,м}} C_p$  (298,15 К) в случае самоассоциированных систем.

#### 3.2.4.1 Ароматические самоассоциированные соединения

Как и ранее, на первом этапе анализа были собраны доступные данные по теплоёмкостям идеальной газовой и жидкой фаз и энтальпиям испарения самоассоциированных ароматических соединений: фенолов и анилинов. В силу меньшей изученности этих соединений дополнительно были проведены измерения теплоёмкостей трёх фенолов в жидкой фазе и расчёт теплоёмкостей 10 фенолов и 8 анилинов в идеальной газовой фазе. Литературные и наши собственные данные позволили вычислить величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р,м}} C_p$  (298,15 К) 14 фенолов и 15 анилинов.

Особого внимания требовали также величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H$  (298,15 К). Для ряда соединений эти величины могут быть оценены с использованием подхода Соломонова [55], однако тщательный анализ показал, что точность этого подхода в данном случае ограничена. Для получения надёжных значений  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H$  (298,15 К) был проведён анализ данных по энтальпиям испарения, плавления и сублимации в широком интервале температур. Для пересчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H(T)$  к 298,15 К согласно закону Кирхгофа использовались экспериментально установленные величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р,м}} C_p$ .  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H$  (298,15 К) была также получена косвенно из данных об энтальпиях сублимации и плавления при 298,15 К согласно уравнению (3.2.4.1.1):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{р}} H(298,15 \text{ К}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{кр}} H(298,15 \text{ К}) \quad (3.13)$$

В этом случае для приведения энтальпий фазовых переходов к 298,15 К также использовались экспериментальные теплоёмкости кристалла, жидкости и газа. Величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H$  (298,15 К), полученные из прямых измерений при 298,15 К, из высокотемпературных измерений с использованием закона Кирхгофа и из разности энтальпий сублимации и плавления в соответствии с уравнением 3.13 затем анализировались на предмет согласованности и усреднялись.

Стоит отметить, что разброс литературных величин по энтальпиям фазовых переходов и давлению пара в случае фенолов и анилинов в общем случае превышает типичный разброс для других классов органических соединений. Причинами тому служат высокая чувствительность этих веществ к влаге и их химическая активность по отношению к кислороду воздуха. Оба этих

фактора способствуют быстрому накоплению примесей – воды и продуктов окисления и полимеризации, - что требует тщательного контроля со стороны оператора на этапе пробоподготовки. Дополнительным источником экспериментальной ошибки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$  при её расчёте из температурной зависимости давления пара является заметное отклонение поведения газовой фазы от идеального. Для введения соответствующих поправок использовалась эмпирическая процедура, описанная Ружичкой [29] и основанная на оценке второго вириального коэффициента реального газа по критическим параметрам, дипольному моменту и ацентрическому фактору [30]. Детально данная процедура и необходимые для расчётов поправок параметры описаны в [235].

Полученные в результате анализа теплоёмкости жидкости, идеального газа, их разности и энтальпии испарения при 298,15 К приведены в таблице 15. В столбцах 6 и 7 таблицы приведены величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ , рассчитанные по уравнению 3.6 для несамоассоциированных ароматических систем и согласно подходу Чикоса (уравнение 3.7). Хорошо видно, что оценённые таким образом величины существенно занижены по сравнению с экспериментальными. Однако внутри серии фенолов и внутри серии анилинов наблюдаемая разница между экспериментальными величинами и величинами, предсказанными по уравнению 3.6, приблизительно постоянна и равна 30 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для фенолов (единственное исключение – пентафторфенол) и 17 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для анилинов (единственное исключение – метил 4-аминобензоат). Эта разница не зависит от размера ароматического радикала (фенил или нафтил) и наличия/отсутствия внутримолекулярных водородных контактов (например, в изомерных хлорфенолах или хлоранилинах). Это позволило модифицировать уравнение 3.6 для несамоассоциированных ароматических систем, получив новые уравнения для фенолов:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К}) / (\text{кДж моль}^{-1}) + 67,0 \quad (3.14)$$

и анилинов:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К}) / (\text{кДж моль}^{-1}) + 54,0 \quad (3.15)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных величин от  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ , предсказанных по уравнениям 3.14 и 3.15, составило 8 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> в каждом случае; эта величина сопоставима с экспериментальной ошибкой определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ , главным источником которой служит ошибка измерения теплоёмкости жидкости методом ДСК (типичная ошибка метода 3%, типичная величина  $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$  более 200 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>; в ряде случаев для получения  $C_{\text{p,m}}(\text{ж})(298,15 \text{ К})$  использовалась экстраполяция).

**Таблица 16.** Сопоставление экспериментальных значений  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) (столбец 5) с величинами, рассчитанными с использованием уравнений 3.6 [235] (столбец 6) и 3.7 (столбец 7) [54]. Результаты опубликованы в [235, 236].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$C_{\text{p,m}}$ (ж) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{\text{p,m}}$ (г) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
фенолы						
фенол	58,6	197,4	103,2	94,2	65,7	61,9
1-нафтол	74,6	258,3	157,9 <sup>a</sup>	100,4	73,6	77,7
2-нафтол	73,5	252,8	155,5 <sup>a</sup>	97,3	73,0	76,3
4-этилфенол	69,2	263,1 <sup>a</sup>	151,2 <sup>a</sup>	111,9	70,9	79,0
о-крезол	60,3	231,7	127,3	104,4	66,5	70,8
м-крезол	64,2	224,9	124,7	100,2	68,5	69,1
п-крезол	63,6	223,8	125,0	98,8	68,2	68,8
3-метоксифенол	75,2	241,0 <sup>a</sup>	150,2 <sup>a</sup>	90,8	73,8	73,2
4-метоксифенол	73,9	239,8 <sup>a</sup>	148,2 <sup>a</sup>	91,6	73,1	72,9
2-хлорфенол	52,7	217,4	120,4 <sup>a</sup>	97,1	62,8	67,1
3-хлорфенол	63,5	224,1	120,1 <sup>a</sup>	104,0	68,1	68,8
4-хлорфенол	65,7	228,3	120,1 <sup>a</sup>	108,2	69,2	69,9
4-фторфенол	61,0	215,1	116,8 <sup>a</sup>	98,3	66,9	66,5
пентафторфенол	52,2	280,0	166,4 <sup>a</sup>	113,6	62,6	83,4
анилины						
анилин	55,8	191,4	107,0	84,4	64,3	60,4
о-толуидин	57,6	218,5	134,9	83,6	65,2	67,4
м-толуидин	59,2	218,8	130,0	88,8	66,0	67,5
п-толуидин	59,1	217,5	130,8	86,7	66,0	67,1
2-хлоранилин	57,0	199,8	123,8 <sup>a</sup>	76,0	64,9	62,5
3-хлоранилин	60,6	203,5	124,0 <sup>a</sup>	79,5	66,7	63,5
4-хлоранилин	61,8	203,5	124,4 <sup>a</sup>	79,1	67,3	63,5
4-фторанилин	54,8	195,2	120,7	74,5	63,9	61,3
N-метиланилин	55,2	207,1	130,6	76,6	64,0	64,4
2,6- диметиланилин	59,5	238,9	160,3 <sup>a</sup>	78,6	66,2	72,7
метил 4- аминобензоат	83,5	253,9	174,0 <sup>a</sup>	79,9	77,9	94,1
этил 4- аминобензоат (бензокаин)	86,3	299,9	192,5	107,4	79,3	87,4
2-нитроанилин	77,1	240,8	146,4 <sup>a</sup>	94,4	74,8	73,2
3-нитроанилин	76,6	235,1	144,2 <sup>a</sup>	90,9	74,5	71,7
4-нитроанилин	85,5	251,9	146,0 <sup>a</sup>	105,9	78,9	76,1

<sup>a</sup> Величина, экспериментально определённая или рассчитанная в настоящей работе.

Введение в уравнения для фенолов и анилинов постоянной поправки, учитывающий вклад водородного связывания, является компромиссным решением, сочетающим простоту и умеренную точность. В общем случае стоит ожидать, что теплоёмкость водородного связывания задаётся более сложными зависимостями. Как будет показано далее, решение, предложенное в настоящей работе, достаточно для оценки температурного интеграла с точностью, значительно превосходящей альтернативные подходы.

Чикос и коллеги в оригинальной работе подчёркивали, что их способ оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) существенно недооценивает экспериментальные величины в случае самоассоциированных соединений [54]. Накопленные нами данные (Таблица 15) также свидетельствуют о систематическом занижении предсказаний в соответствии с подходом Чикоса. Тем не менее, в ряде работ, посвящённых термодинамике испарения самоассоциированных ароматических соединений, для приведения данных в 298,15 К использовалась схема Чикоса [55, 237-239]. По этой причине стоит ожидать, что величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К), полученные в этих и других работах, использующих схему Чикоса, недооценены.

### 3.2.4.2 Алифатические самоассоциированные соединения

#### 3.2.4.2.1 Алифатические амины

Калориметрические данные свидетельствуют о слабо выраженной самоассоциации в алифатических аминах по сравнению с другими выделенными группами [163], а методы молекулярной динамики не позволяют выявить образования явных ассоциатов даже в жидком аммиаке [240], поэтому в общем случае для алифатических аминов стоит ожидать меньшего влияния самоассоциации на установленные соотношения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) -  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К).

**Таблица 17.** Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения для алифатических аминов. Результаты опубликованы в [233].

Соединение	$C_{\text{p,m}}$ (ж) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{\text{p,m}}$ (г) (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
пропиламин	162,5	95,8	66,7	31,4
бутиламин	188,0	118,5	69,5	35,8
трет-бутиламин	191,7	120,0	71,7	29,9
диэтиламин	178,1	115,7	62,4	31,5

Величины разности теплоёмкостей и энтальпий испарения четырёх алифатических аминов приведены в таблице 17. Эти немногочисленные данные не позволяют однозначно судить о применимости уравнения 3.8 для несамоассоциированных систем к самоассоциированным алифатическим аминам. Однако слабо выраженная самоассоциация, экспериментально наблюдаемая для аминов, позволяет предположить, что они будут подчиняться закономерностям, установленным для несамоассоциированных алифатических соединений. Эта гипотеза подтверждается позже при расчёте температурной зависимости энтальпии испарения алифатических аминов (раздел 3.3.2.5).

### 3.2.4.2.2 Алифатические спирты

1-алканола наряду с алканами представляют собой один из наиболее изученных классов органических соединений. Изомерные им вторичные и третичные спирты с небольшим числом атомов углерода также исследовались достаточно подробно. Полный набор термодинамических характеристик жидкого и газообразного метанола представлен в NIST Fluid Database [211]; для этанола [241], пропанола [242] и серий алифатических спиртов [243-251] термодинамические характеристики испарения, включая давление пара, энтальпию испарения, теплоёмкости жидкости и идеального газа представлены в критических и обзорных работах, выполненных главным образом группой Майера и Ружички; в части этих работ энтальпии испарения приведены с поправкой на неидеальность газовой фазы.

Проверка работоспособности выражения 3.8, полученного для несамоассоциированных ароматических соединений, для расчёта  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  показывает, что ошибка такого расчёта составляет около  $\pm 10 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Значительное отклонение наблюдается в случае небольших спиртов – метанола, этанола и пропанола-1, - а также в случае двух третичных спиртов, присутствующих в выборке. В случае последних величина  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  практически вдвое превышает такую для изомеров, в то время как энтальпия испарения оказывается значительно ниже. Это факт, предположительно, связан со смещением области резкого роста  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ , речь о котором пойдёт ниже, в низкотемпературную область, что предположительно обусловлено частичным экранированием гидроксильной группы третичным углеводородным радикалом. По причине небольшой распространённости подобных соединений и их малой изученности на данном этапе исследования третичные спирты были исключены из рассмотрения.

Отклонения от предсказанной величины  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  в случае оставшихся первичных и вторичных спиртов не являются систематическими, как это было в случае фенолов и анилинов, что исключает введение постоянной по величине поправки. Проведённый нами анализ не позволил выявить явной взаимосвязи между отклонением и структурой вещества. Поскольку для большинства оставшихся в выборке спиртов величина отклонения предсказанной величины от экспериментальной всё ещё оставалась сопоставима с экспериментальной ошибкой определения  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ , было решено использовать уравнение 3.8 без дополнительных модификаций. Такое решение является компромиссным вариантом для сохранения простоты и точности разрабатываемого подхода. Как будет показано далее, такой

подход позволяет с высокой точностью предсказывать характер температурной зависимости энтальпии испарения и для небольших спиртов.

**Таблица 18.** Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения для алифатических спиртов. Результаты опубликованы в [233].

Соединение	$C_{p,m}(\text{ж})$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_{p,m}(\text{г})$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$ (298,15 К) / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>
метанол	81,3	44,0	37,3	38,0
этанол	112,4	65,3	47,1	42,4
1-пропанол	144,6	86,4	58,2	47,7
1-бутанол	177,7	109,0	68,7	52,6
2-пропанол	154,8	89,0	65,8	45,6
2-бутанол	197,4	113,0	84,4	48,2
циклогексанол	214,1	132,7	81,4	62,0
1-пентанол	208,3	132,9	75,4	57,2
1-гексанол	242,5	155,8	86,7	61,6
1-гептанол	270,8	178,7	92,1	66,8
1-октанол	304	201,5	102,5	69,7
1-деканол	373	247,3	125,7	80,8
1-ундеканол	406,3	270,2	136,1	84,4
2-метил-2-бутанол	248,9	131,7	117,2	50,2
трет-бутанол	221,9	113,5	108,4	45,3

### 3.2.5 Дополнительные приложения установленных соотношений

Установленная корреляция между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К) и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$  (298,15 К) была выявлена в ходе решения проблемы расчёта температурной зависимости энтальпии испарения. В то же время полученная зависимость может быть полезна и в ряде других случаев, которые кратко будут перечислены здесь.

В литературном обзоре упоминались трудности, связанные с определением  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  с использованием экспериментальных теплоёмкостей жидкости и газа. При наличии одной из этих величин -  $C_{p,m}(\text{ж})$  или  $C_{p,m}(\text{г})$  - уравнения 3.6, 3.8 и 3.12 могут быть использованы для расчёта второй неизвестной величины. Так, многие полиароматические соединения имеют температуры плавления, превышающие 298,15 К, в то время как  $C_{p,m}(\text{г})$  таких молекул при любой температуре может быть относительно легко рассчитана с использованием методов квантовой химии и статистической термодинамики. Комбинирование полученной таким образом величины  $C_{p,m}(\text{г})$  с величиной  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}$  (298,15 К), найденной при помощи уравнений 3.6, 3.8 и 3.12, позволяет оценить теплоёмкость  $C_{p,m}(\text{ж})$ .

С другой стороны, в случае труднолетучих алифатических молекул особую трудность представляет определение теплоёмкости газа. Экспериментальное определение  $C_{p,m}(\text{г})$

невозможно по причине низкой летучести, а расчёт статистических сумм конформационно подвижных молекул требует больших вычислительных мощностей и использования приближений, ошибку которых не всегда получается контролировать. В этом случае удобным будет комбинация экспериментальных (или аддитивно оценённых, см. раздел 1.3.4) величин  $C_{p,m}(\text{ж})$  с  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}(298,15 \text{ К})$ .

Статистические характеристики подобных способов расчёта  $C_{p,m}(\text{г})$  и  $C_{p,m}(\text{ж})$  не будут обсуждаться в настоящей диссертационной работе, однако дополнительные возможности установленных корреляций заслуживают упоминания.

### **3.3 Вычисление температурной зависимости энтальпии испарения с использованием установленных соотношений**

Полученные в настоящей работе соотношения между  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}(298,15 \text{ К})$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H(298,15 \text{ К})$  позволяют с высокой точностью рассчитывать  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}(298,15 \text{ К})$  для всех групп органических неэлектролитов. Однако применимость этих соотношений к расчёту температурной зависимости энтальпии испарения требуют дополнительной проверки, о которой пойдёт речь в этой части обсуждения. В дальнейшем обсуждении мы будем придерживаться разделения органических соединений на группы по уже обозначенным выше признакам: природе радикала и способности к самоассоциации за счёт водородного связывания.

#### ***3.3.1 Методика расчёта температурного интеграла Кирхгофа***

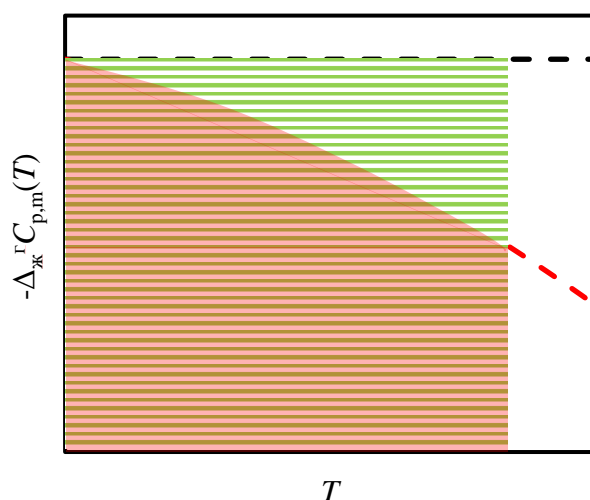
Расчёт температурного интеграла Кирхгофа требует знания  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$  в широком температурном интервале. Принципиально возможны два решения данной проблемы. Во-первых, это поиск корреляции  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H$  при других температурах (например, с шагом в 50 или 100 К). Во-вторых, это использование для расчёта температурного интеграла величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}(298,15 \text{ К})$  вместе с эмпирическими поправками. Первый вариант является более трудоёмким, так как его реализация требует критического анализа теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпий испарения в широком интервале температур. Реализация второго варианта не требует информации о высокотемпературных энтальпиях испарения.

В серии предложенных ранее подходов [54, 128] величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}$ , вычисленная при 298,15 К, принималась постоянной на протяжении широкого температурного интервала. В этом случае температурный интеграл Кирхгофа оценивался следующим образом:



$$\int_{298,15 \text{ K}}^T \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T) dT \approx \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) \cdot ((T / \text{K}) - 298,15) \quad (3.16)$$

Между тем, разность теплоёмкостей может иметь выраженную температурную зависимость. В этом случае расчёт по уравнению 3.16 будет вести к существенной недооценке или переоценке температурного интеграла, причём величина ошибки будет расти с увеличением температурного интервала, на котором производится расчёт. Эта идея схематично отражена на Рисунке 7, где площадь зелёной фигуры соответствует оценённому температурному интегралу, а площадь красной фигуры – фактическому интегралу.



**Рис. 7.** Иллюстрация разницы между величинами интегралов Кирхгофа, оценёнными в предположении постоянства  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  (чёрная линия и зелёный квадрат) и при учёте температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  (красная линия и красная трапеция).

Повышение точности оценки температурного интеграла в этом случае может быть достигнуто введением эмпирического множителя  $k$ , учитывающего вариацию  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  с температурой и равному отношению фактического интеграла к  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) \cdot ((T / \text{K}) - 298,15)$ :

$$k = \frac{\int_{298,15 \text{ K}}^T \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T) dT}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) \cdot ((T / \text{K}) - 298,15)} = \frac{\int_{298,15 \text{ K}}^T \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T)}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})} dT}{(T / \text{K}) - 298,15} \quad (3.17)$$

Для проверки факта температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  и вычисления температурных поправок  $k$  согласно уравнению 3.17 был проведён сбор и анализ данных по высокотемпературным теплоёмкостям жидкости и идеального газа для всех рассмотренных выше групп органических неэлектролитов.

## 3.3.1.1 Несамосоцированные соединения

Величины  $k$  для некоторых ароматических соединений приведены в таблице 19. Из этих данных следует, что величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  незначительно убывает на интервале от 298 до 350 К и далее остаётся практически постоянной для большинства соединений. Хотя полученные значения  $k$  свидетельствуют, что температурный интеграл, оценённый как  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) \cdot ((T / \text{К}) - 298,15)$ , несколько выше фактического, величина ошибки составляет не более 5 % от значения температурного интеграла. В силу малости величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  ароматических соединений ожидаемый вклад пренебрежения температурной зависимостью  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  в ошибку расчёта температурного интеграла составляет около 0,5 кДж моль<sup>-1</sup> на 100 К. Поэтому в дальнейших расчётах величина  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  была принята не зависящей от температуры при расчёте интеграла Кирхгофа; как будет показано в дальнейшем, такое приближение не оказывает существенного влияния на качество расчётов.

**Таблица 19.** Величины отношений фактического температурного интеграла к  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) \cdot ((T / \text{К}) - 298,15)$   $k$  согласно уравнению 3.17 для некоторых ароматических соединений.

$T / \text{К}$	бензол	толуол	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол	нафталин	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}^{\text{a}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}^{\text{б}}$
300	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
320	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
340	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97
360	0,95	0,98	0,98	0,97	0,98	0,95	0,96	0,96
380	0,94	0,98	0,97	0,97	0,97	0,94	0,96	0,96
400	0,93	0,97	0,97	0,96	0,97	0,93	0,95	0,95
420		0,97	0,97	0,96	0,97	0,93	0,95	0,95
440		0,97	0,96	0,96	0,96	0,93	0,95	0,95
460						0,93	0,95	0,95
480						0,93	0,95	0,96
500						0,93	0,95	0,97

<sup>a</sup> 2,6-диметилнафталин;

<sup>б</sup> 1,8-диметилнафталин.

Величины  $k$  для некоторых  $n$ -алканов в температурном интервале от 300 до 480 К приведены в таблице 19. Для расширения температурного интервала расчёта  $k$  использовался вклад метиленовой группы в теплоёмкость жидкости и газа. Джин и Вандерлих на основе анализа экспериментальных данных по полиэтилену и большому числу нормальных алканов установили, что вклад метиленовой группы в мольную теплоёмкость вещества хорошо описывается линейной функцией температуры [252]:

$$C_{\text{p,m}}(-\text{CH}_2-, \text{ж}) / (\text{Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}) = 17,33 + 0,04551 \cdot (T / \text{К}) \quad (3.18)$$

Скоттом на основе анализа теплоёмкостей нормальных алканов в газовой фазе был получен вклад метиленового звена в теплоёмкость идеального газа, который может быть описан квадратичной функцией температуры ( $200 < (T/K) < 600$ ) [253]:

$$C_{p,m}(-CH_2-, \gamma) / (\text{Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}) = 3,34 + 0,07134 \cdot (T / \text{К}) - 1,853 \cdot 10^{-5} \cdot (T / \text{К})^2 \quad (3.19)$$

Эти зависимости были использованы для расчёта поправки  $k$  применительно к метиленовому фрагменту, величины которой также приведены в таблице 20.

**Таблица 20.** Величины отношений фактического температурного интеграла к  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{p,m}(298,15 \text{ К}) \cdot ((T / \text{К}) - 298,15)$   $k$  согласно уравнению 3.17 для некоторых нормальных алканов и метиленового фрагмента (см. пояснения в тексте).

$T / \text{К}$	$C_8H_{18}$	$C_9H_{20}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$	$-CH_2-$
300	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
320	0,99	0,99	0,99	0,99	0,96	0,97	0,98
340	0,98	0,98	0,98	0,98	0,94	0,94	0,96
360	0,97	0,97	0,97	0,96	0,91	0,92	0,95
380	0,97	0,96	0,96	0,95	0,89	0,90	0,93
400	0,96	0,96	0,95	0,92	0,88	0,88	0,91
420		0,95	0,95	0,91	0,86	0,86	0,90
440			0,95	0,91	0,85		0,88
460				0,90			0,87
480				0,90			0,85
500							0,84
520							0,83
540							0,81
560							0,80
580							0,79
600							0,78

Накопленные данные показывают, что  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{p,m}$  алканов (и, предположительно, их производных) убывает с температурой существенно быстрее, чем в случае ароматических соединений. На небольшом температурном интервале этим убыванием можно пренебречь, в то время как в области высоких температур игнорирование температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{p,m}$  может привести к большим ошибкам при оценке температурного интеграла. Это также связано с куда большей по амплитуде величиной  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{p,m}$  алканов и их производных по сравнению с ароматическими соединениями.

Как видно из таблицы 19, величина  $k$  также растёт с размером молекулы. При выборе универсальной температурной поправки в большей степени стоит ориентироваться на данные для крупных молекул, поскольку для небольших молекул недооценка или переоценка  $k$  ведёт к

незначительной ошибке в оценке температурного интеграла вследствие малости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ , и, как следствие, малости  $k \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) \cdot ((T / \text{K}) - 298,15)$ .

По этой причине для оценки температурного интеграла в низкотемпературной области ( $T < 400 \text{ K}$ ) было решено пренебречь падением  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  и использовать  $k = 1$ . При температурах выше 400 К была выбрана усреднённая величина  $k = 0,85 \pm 0,10$ , обеспечивающая наилучшее соответствие экспериментальных и оценённых температурных интегралов. В дальнейшем будет показано, что такой выбор является оптимальным для расчёта температурной зависимости энтальпии испарения как алканов, так и других алифатических соединений.

Как было показано выше,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  алкилароматических соединений вычисляется посредством комбинирования вкладов ароматического и алифатического фрагментов. Полагая, что вклад каждого из фрагментов подчиняется температурным зависимостям, установленным выше, можно получить следующее выражение для «эффективной» разности теплоёмкостей алкилароматических соединений:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(\text{эфф.}) = k \cdot 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{R}) + 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar}) + 37,0 \cdot \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{Ar})}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(\text{ArR})} \quad (3.20)$$

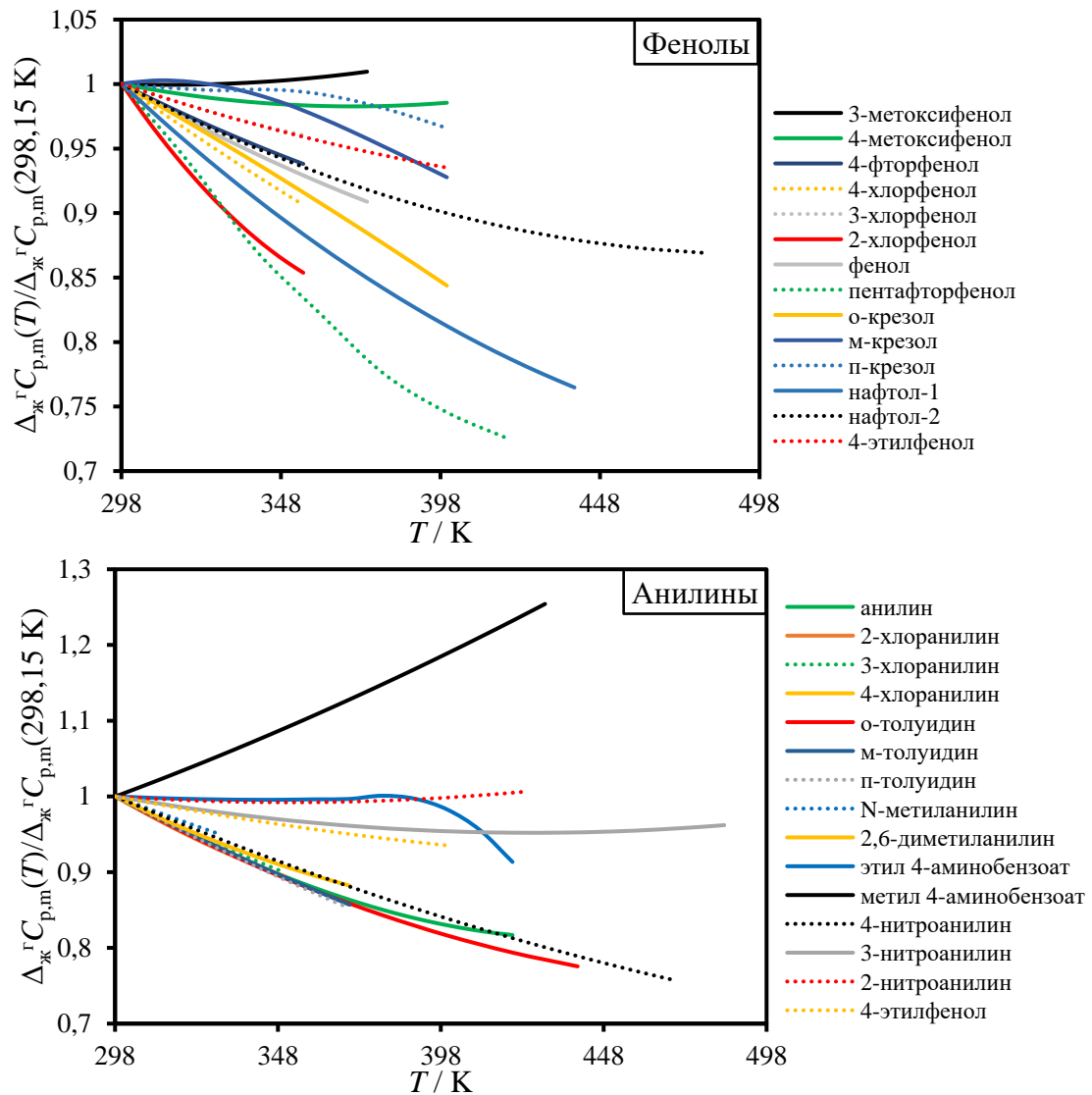
где коэффициент  $k$ , стоящий перед членом, соответствующим алифатическому фрагменту, равен 1 при расчётах ниже 400 К и 0,85 при расчётах выше 400 К. Величины энтальпий испарения молекулы и её фрагментов определяются при 298,15 К.

Проверка данного способа оценки температурного интеграла описана далее.

### 3.3.1.2 Самоассоциированные соединения

#### 3.3.1.2.1 Фенолы и анилины

Накопленные данные по теплоёмкостям жидкости и идеального газа фенолов и анилинов в широком температурном интервале позволили также вычислить температурную поправку  $k$ , учитывающую изменение  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  с температурой и необходимую для последующего вычисления температурного интеграла. Графики зависимости отношения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(T) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  от температуры приведены на рисунке 8. Верхняя граница температур в каждом случае соответствовала максимальной температуре измерений, низкотемпературные данные в ряде случаев были получены экстраполяцией.



**Рис. 8.** Температурные зависимости отношения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(T)/\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(298,15 \text{ K})$  для фенолов и анилинов. Результаты опубликованы в [235, 236].

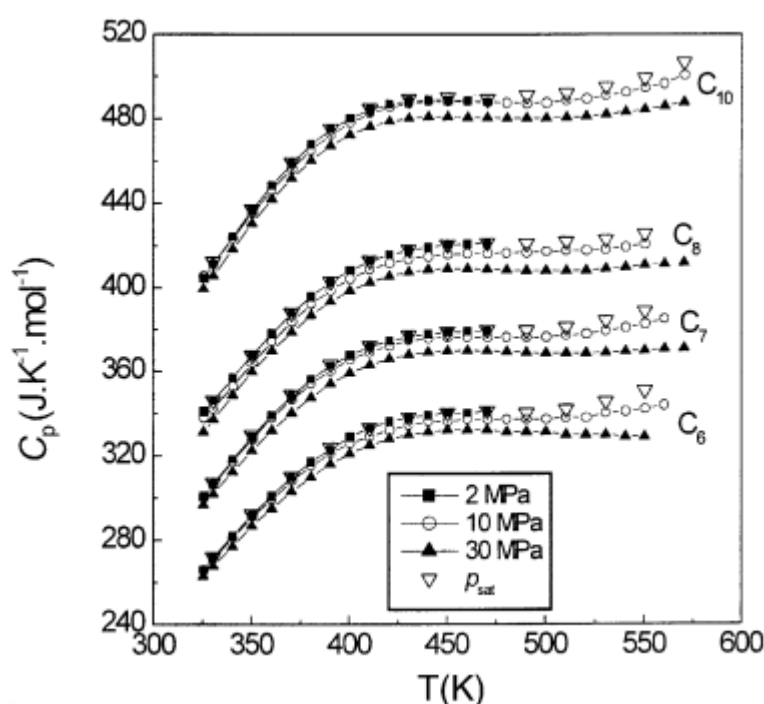
Полученные данные позволяют судить о том, что для большинства соединений разность теплоёмкостей убывает с температурой. Единственным исключением является метил 4-аминобензоат, не подчиняющийся полученному уравнению 3.15. Экспериментальная теплоёмкость жидкости данного вещества была доступна в узком интервале температур от 400 до 430 K [254]; в связи с этим мы полагаем, что значительные отклонения от общего тренда как при 298,15 K, так и в области высоких температур сопряжены с ошибками экстраполяции. Ближайший гомолог этил 4-аминобензоат (бензокаин), изученный в том числе в переохлаждённой жидкой фазе [255, 256], в большей степени подчиняется общим закономерностям.

При анализе характера изменения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(T)/\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(298,15 \text{ K})$  с температурой и структурных особенностей (наличия внутримолекулярного водородного связывания, донорных или акцепторных заместителей в кольце, размера ароматического радикала) не было выявлено

явной закономерности, поэтому температурная поправка  $k$  была получена усреднением имеющихся данных и составила  $0,95 \pm 0,05$ . Поскольку падение  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  в большей степени выражено на участке между 298 и 350 К, было решено использовать данную поправку для расчётов температурного интеграла на произвольном участке температур от 298 К до  $T$ . Сопоставление температурных интегралов, вычисленных с использованием данной поправки и с использованием экспериментальных данных, показало, что такой подход обеспечивает наилучшее соответствие оценённых интегралов экспериментальным. Ожидаемая ошибка оценки температурного интеграла с учётом погрешностей уравнений 3.15-3.15 и неопределённости температурной поправки  $k$  составляет  $1,2 \text{ кДж моль}^{-1}$  на каждый 100 К; при проверке в большинстве случаев наблюдаемая разница была существенно ниже.

### 3.3.1.2.2 Алифатические спирты и амины

Имеющиеся в распоряжение малочисленные данные по алифатическим аминам не позволили определить величину температурной поправки, вследствие чего в дальнейшем она полагалась аналогичной поправке для несамоассоциированных алифатических соединений. Справедливость такого допущения будет проверена далее.



**Рис. 9.** Температурная зависимость изобарной теплоёмкости жидкости для гептанола-1, октанола-1, нонанола-1 и деканола-1. Источник [243].

Характерной особенностью спиртов является резкое возрастание теплоёмкости жидкости между 298 и 400 К и наличие максимума в высокотемпературной области (450-500 К). Напрямую этот максимум удаётся наблюдать только для длинных спиртов [248]; для более

коротких гомологов его наблюдение возможно только при повышенном давлении [243]; в ряде случаев на зависимости  $C_{p,m}(\text{ж}) - T$  удаётся наблюдать плато (Рис. 9). Как уже упоминалось ранее, такое поведение может быть объяснено разрывом водородных связей при нагреве жидкости [116, 117].

В идеальном газе эффект самоассоциации отсутствует, поэтому  $C_{p,m}(\text{г})$  алифатических спиртов монотонно растёт, как и в случае других соединений. В совокупности такая картина приводит к резкому возрастанию величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}$  с температурой (Таблица 21).

Такая ситуация выделяет алифатические спирты на фоне всех других органических электролитов, рассмотренных в настоящей работе; как ранее подчёркивалось, для всех рассмотренных до этого соединений, включая как несамоассоциированные системы, так и фенолы и анилины,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}$  незначительно или выражено убывала с температурой. Эффект роста в большей степени выражен для коротких спиртов; например, для метанола отношение  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}(T)/\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}(298,15\text{ К})$  достигает 2; для спиртов C8-C10 это отношение доходит до меньших значений.

Последний факт затрудняет введение универсальной температурной поправки, как это было в случае с ранее рассмотренными группами органических соединений. В общем случае стоит ожидать, что величина поправки должна коррелировать с условным «весом» водородного связывания, который велик для метанола и мал для крупных спиртов. Применение подобного подхода в большей степени оправдано теоретически, но делает расчётную схему для оценки температурных поправок к энтальпии испарения более сложной в использовании и менее универсальной. При анализе имеющихся в распоряжении данных (в Таблице 20 указана только часть рассмотренных экспериментальных величин) не было обнаружено простого решения данной проблемы, однако было установлено, что температурная поправка  $k$ , равна 1,25 при расчётах выше 350 К, позволяет с приемлемой точностью учесть характер изменения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}$  с температурой.

**Таблица 21.** Зависимость отношения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}(T)/\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{p,m}(298,15\text{ К})$  от температуры для некоторых алифатических спиртов.

$T / \text{К}$	Метанол	Этанол	Пропанол-2	Октанол-1	Деканол-1
300	1,00	1,01	1,02	1,00	1,00
350	1,24	1,37	1,48	1,12	1,23
400	1,59	1,91	1,80	1,24	1,28
450	2,11		2,11	1,20	1,15

Как уже говорилось выше, уравнение 3.8 несколько переоценивает  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$  для небольших спиртов. В то же время предложенная температурная поправка  $k$  недооценивает рост  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  для этих молекул, в силу чего происходит взаимная компенсация ошибок.

Таким образом, для оценки температурного интеграла в случае алифатических спиртов, исключая третичные, было предложено использовать немодифицированное уравнение 3.8 и температурную поправку  $k = 1,25$  при расчётах выше 350 К. Установленные закономерности не проверялись при температурах выше 500 К в силу ограниченности данных при таких температурах.

### ***3.3.2 Расчёт температурной зависимости энтальпии испарения***

Полученные в настоящей работе соотношения  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$  в совокупности с температурными поправками  $k$  позволяют рассчитывать температурный интеграл Кирхгофа для несамоассоциированных органических неэлектролитов с использованием величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$ . В качестве источника последней выступают расчётные схемы Соломонова и коллег [163, 192, 193, 198]. Сочетание этих подходов позволяет рассчитывать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  при произвольной температуре на основе структуры молекулы.

Поскольку предсказательная способность подхода Соломонова применительно к расчёту  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$  уже была продемонстрирована ранее [163], сопоставление предсказанных таким образом высокотемпературных энтальпий испарения с экспериментальными может служить для проверки предложенного в настоящей работе способа расчёта температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ . Далее такая проверка будет осуществлена для несамоассоциированных ароматических, алифатических и алкилароматических соединений и самоассоциированных алифатических соединений. Вместе с тем рассчитанные согласно подходу Соломонова  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$  и экспериментальные высокотемпературные энтальпии испарения будут использованы для проверки работоспособности других способов расчёта температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ . Несколько другой подход, подробно описанный далее, будет использован в случае самоассоциированных ароматических соединений: фенолов и анилинов.

Высокотемпературные энтальпии испарения большого числа органических соединений могут быть найдены в справочниках [46-48] и электронных базах данных [218]. В справочниках [257-259] приведены температурные зависимости давления насыщенного пара в виде параметров уравнения Антуана:



$$\lg(P / \text{Па}) = A - \frac{B}{C + (T / \text{К})} \quad (3.21)$$

Эти данные были использованы для вычисления энтальпий испарения на середине температурного интервала измерений в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона в предположении об идеальном поведении газовой фазы:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T) / (\text{Дж моль}^{-1}) = 2,303 \cdot (R / (\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1})) \cdot \frac{B(T / \text{К})^2}{(C + (T / \text{К}))^2} \quad (3.22)$$

В ходе такого анализа были исключены данные по давлениям, превышающим 1 бар, вследствие значительного отклонения поведения газа от идеального в этой области [211].

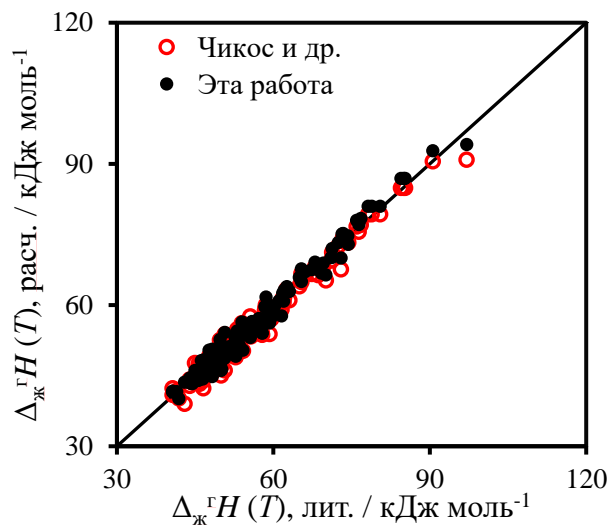
### 3.3.2.1 Несамоассоциированные ароматические соединения

134 высокотемпературные энтальпии испарения 80 ароматических соединений при 298,15 К были вычислены на основе структуры молекулы с использованием аддитивной схемы Соломонова [193] и далее пересчитаны на температуру эксперимента с использованием разработанного в этой работе подхода (Таблица П13 Приложения). В ходе анализа использовались экспериментальные данные в диапазоне температур от 350 до 650 К. Нижняя граница обусловлена близостью к 298,15 К и, как следствие, небольшой величиной температурного интеграла. Верхняя граница обусловлена как доступностью экспериментальных данных, так и величиной диапазона, на котором была определена температурная поправка  $k$ .

Графическое сопоставление экспериментальных и рассчитанных величин приведено на Рис. 10. Хорошо видно, что предсказанные значения практически не отклоняются от прямой  $y = x$ , соответствующей точному совпадению результатов эксперимента и расчёта. В случае наиболее заметных отклонений был проведён дополнительный анализ литературных значений.

В случае 2-нитротолуола литературные значения 52,0 кДж моль<sup>-1</sup> при 403 К [260] и 48,1 кДж моль<sup>-1</sup> при 406 К [261] находятся в явном противоречии друг с другом, в то время как предсказанная величина 50,3 кДж моль<sup>-1</sup> занимает промежуточное значение. Аналогичное несоответствие величин из упомянутых источников наблюдается и для изомерных 3-нитротолуола и 4-нитротолуола. Для 4'-хлорацетофенона заметно различаются величины 54,0 кДж моль<sup>-1</sup> при 419 К [258] и 50,7 кДж моль<sup>-1</sup> при 410 К [262], полученные при близких температурах. Предсказанная величина ближе к первому значению. В случае 1-метилнафталина, напротив, близкие энтальпии испарения 50,0 [263] и 49,6 [264] кДж моль<sup>-1</sup> сообщаются в литературе для существенно различающихся температур 500 и 455 К, соответственно; расчёт показывает, что температуре 500 К соответствует значение 46,1 кДж моль<sup>-1</sup>, а температуре 455 – 49,0 кДж моль<sup>-1</sup>. В значительном противоречии друг с другом также

находятся экспериментальные данные для антрацена (62,1 кДж моль<sup>-1</sup> при 500 К [265] и 58,6 кДж моль<sup>-1</sup> при 519 К [257]) и фенантрена (близкие значения 71,1 [266] и 70,1 [267] кДж моль<sup>-1</sup> при существенно различных температурах 372 и 423 К, соответственно, а также существенно различные значения 57,2 [268] и 59,3 [269] кДж моль<sup>-1</sup> при близких температурах 548 и 560 К, соответственно) и некоторых других соединений. Эти данные вновь подчёркивают, что экспериментальные методы определения энтальпий испарения в высокотемпературной области не всегда гарантируют высокую точность. В этом случае разработанный в настоящей работе подход для предсказания  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$  по молекулярной структуре может быть использован в качестве способа проверки спорных экспериментальных данных.



**Рис. 10.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения ароматических соединений с величинами, рассчитанными согласно предложенному в работе подходу (чёрным) и схеме Чикоса и коллег (красным) [98]. Результаты опубликованы в [231].

Исключение 14 спорных экспериментальных значений ведёт к среднеквадратичному отклонению 1,5 кДж моль<sup>-1</sup> и среднему отклонению -0,2 кДж моль<sup>-1</sup>, что сопоставимо с экспериментальными ошибками определения энтальпии испарения; как показывает проведённый выше анализ, зачастую разница между результатами, полученными в разных лабораториях, существенно выше.

На Рис. 10 также приведено сравнение высокотемпературных энтальпий испарения, вычисленных с использованием схемы Чикоса и коллег [54], в рамках которой  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$  оценивается из линейной корреляции с теплоёмкостью жидкости (ур. 3.7). Последняя, в свою очередь, может быть вычислена с использованием аддитивной схемы [98], предложенной теми же авторами. Графическое сопоставление показывает, что для рассмотренного набора соединений этот подход также позволяет оценивать температурный интеграл с достаточной точностью, лишь незначительно уступая по статистическим характеристикам

(среднеквадратичное отклонение  $1,8 \text{ кДж моль}^{-1}$ ). Наибольшие ошибки в данном случае соответствуют крупным молекулам, так как выше было показано, что схема Чикоса и коллег существенно переоценивает  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) для таких соединений. Далее будет показано, что для других групп соединений разница в статистических характеристиках предложенного в этой работе подхода и схемы Чикоса и других существенно выше.

### 3.3.2.2 *Несамоассоциированные алифатические соединения*

При анализе несамоассоциированных алифатических соединений в отдельную категорию были выделены линейные и разветвлённые алканы. Такое выделение обусловлено большей изученностью этого класса органических соединения и наличием большого числа методов расчёта температурной зависимости их энтальпии испарения, результаты которых будут сопоставлены с результатами настоящей работы.

#### 3.3.2.2.1 *Нормальные и разветвлённые алканы*

Как было показано выше, процедура оценки температурного интеграла алканов отличается от процедуры расчёта температурного интеграла в случае ароматических соединений наличием температурного коэффициента  $k$  при расчётах выше 400 К, что обусловлено более резким падением  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  с температурой. При этом ожидается, что расчёт в случае алканов и функционализированных алифатических соединений не имеет принципиальных различий. Однако для упрощения восприятия алканы и их производные будут рассмотрены отдельно. Вторая причина для такого разделения – наличие большого числа альтернативных способов оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  в случае алканов, представляющих собой наиболее экспериментально изученный и теоретически охарактеризованный класс органических соединений.

Энтальпии испарения нормальных и разветвлённых алканов при 298,15 К рассчитывались с использованием схемы [192] и использовались для предсказания  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) по уравнению 3.8 и расчёта температурного интеграла согласно процедуре, описанной выше. Посредством комбинации полученных величин получались высокотемпературные энтальпии испарения, которые сравнивались с величинами, доступными из литературы. Всего было рассмотрено 317 энтальпий испарения 192 алканов, содержащих от 6 до 30 атомов углерода, в интервале температур от 350 до 650 К (Таблица П14 Приложения).

Графическое сопоставление результатов предсказания с экспериментальными данными приведено на рисунке 11. Как и ранее, наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и

экспериментальных значений. Некоторые экспериментальные значения, находящиеся в заметном противоречии с результатами предсказания, были проанализированы дополнительно. Например, энтальпии испарения гексадекана, равные 64,2 и 64,9 [258] кДж моль<sup>-1</sup> при 383 и 373 К, соответственно, значительно ниже величины 70,7 [257] кДж моль<sup>-1</sup> при 373 К и некоторых значений при более высокой температуре. Единичные несоответствия наблюдались также для хорошо изученных гептадекана, октадекана, эйкозана, генэйкозана, докозана, трикозана и некоторых других алканов; во всех случаях экспериментальные данные из нескольких независимых источников свидетельствовали о низком качестве подозрительной величины и хорошем соответствии результатов предсказаний экспериментальным данным. После исключения 37 спорных значений из 317 имеющихся среднее квадратичное отклонение предложенного способа расчёта составило 1,7 кДж моль<sup>-1</sup>, а среднее отклонение -0,4 кДж моль<sup>-1</sup>, что свидетельствует о практически полном отсутствии систематической ошибки.

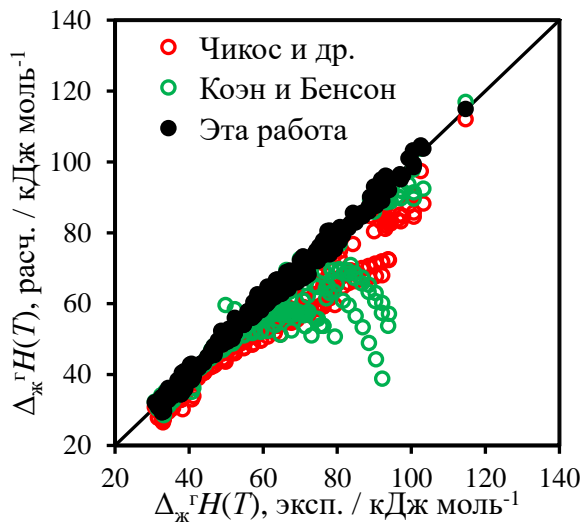
В случае алканов нами также были проанализированы возможности двух литературных подходов для расчёта температурной зависимости энтальпии испарения. Первый подход – уже упоминавшаяся ранее схема Чикоса и коллег [54]. В рамках второго для вычисления  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(T)$  использовались аддитивные схемы, предложенные Коэном и Бенсоном [270]. Вклад каждой из групп в теплоёмкость жидкости или газа в этих схемах задан кубической функцией температуры. Оценённые таким образом величины  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(T)$  далее использовались для расчёта температурного интеграла.

Сопоставление найденных с использованием этих схем высокотемпературных энтальпий испарения с экспериментальными значениями также приведено на рисунке 11. Для коротких алканов и на небольшом температурном интервале оба способа расчёта показывают точность, сопоставимую с подходом, предложенном в настоящей работе. Однако при увеличении размера молекулы и температурного диапазоне коррекции ошибка схемы Чикоса достигает значений порядка 25 кДж моль<sup>-1</sup>, а подхода Коэна и Бенсона – 50 кДж моль<sup>-1</sup>.

Схема Чикоса подразумевает оценку  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(298,15 \text{ К})$  из эмпирической корреляции с теплоёмкостью жидкости и последующий расчёт температурного интеграла как  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(298,15 \text{ К}) \cdot ((T / \text{К}) - 298,15)$ . Выше уже подчёркивалось, что величины  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(298,15 \text{ К})$  для алканов, оценённые согласно схеме Чикоса, значительно выше по сравнению с экспериментальными. Также подчёркивалось, что  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}$  алканов резко убывает с ростом температуры, что приводит к большой переоценке температурного интеграла в предположении постоянной величины  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}$ , равной  $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(298,15 \text{ К})$ . Вследствие двух этих факторов схема

Чикоса в данном случае характеризуется огромным среднеквадратичным отклонением 9,2 кДж моль<sup>-1</sup> и средним отклонением – 7,3 кДж моль<sup>-1</sup>, свидетельствующем о систематическом занижении предсказанных величин относительно экспериментальных.

В подходе, предложенном Коэном и Бенсоном, разность теплоёмкости описывается квадратичной функцией температуры. Квадратичная функция хорошо описывает криволинейные зависимости внутри диапазона, где доступны экспериментальные данные, однако экстраполяция таких зависимостей с использованием полинома второй степени может вести к значительным ошибкам. По-видимому, этот факт объясняет значительное ухудшений предсказаний по схеме Коэна и Бенсона в высокотемпературной области. Для имеющихся в выборке значений схема показывает среднеквадратичное отклонение 10,5 кДж моль<sup>-1</sup> и среднее отклонение -5,6 кДж моль<sup>-1</sup>.



**Рис. 11.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения нормальных и разветвлённых алканов с величинами, рассчитанными согласно предложенному в работе подходу (чёрным), схеме Чикоса и коллег (красным) [98] и подходу Коэна и Бенсона [270]. Результаты опубликованы в [232].

#### 3.3.2.2 Функционализированные алифатические соединения

Ранее было установлено, что  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) несамассоциированных алифатических соединений хорошо предсказывается по уравнению 3.8, найденному для алканов. Величина температурной поправки  $k$  не была установлена на основе прямых данных для замещённых алифатических соединений, однако предполагается, что, как и для алканов,  $k$  может быть принятой единице при расчётах ниже 400 К и равной 0,85 при расчётах выше 400 К. В данной части будет проверена справедливость этого допущения.

На данном этапе из рассмотрения были исключены соединения, содержащие ОН, NH<sub>2</sub> и СООН группы, так как эти вещества подвержены самоассоциации в растворе. Как и ранее,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К) вычислялись на основе структуры молекулы с использованием подхода

Соломонова [192]; в ряде случаев использовались рекомендованные величины из критических обзоров [49, 229]. Для пересчёта энтальпий испарения на температуру эксперимента использовалась предложенная в настоящей диссертационной работе процедура. В данном случае были проанализированы 667 энтальпий испарения 256 алифатических соединений в интервале температур от 220 до 650 К. Расширение интервала в низкотемпературную область было обусловлено наличием большого числа экспериментальных данных по энтальпиям испарения ряда веществ в области низких температур. Проверка работоспособности предложенного метода расчёта температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  в низкотемпературной области также представляет большой теоретический и практический интерес. Рассматриваемые в данной работе соединения содержали двойные и тройные связи, атомы галогенов, карбонильные, простые эфирные и сложноэфирные фрагменты, атомы серы в составе сульфидных, бисульфидных и гидросульфидных группировок (Таблица П15 Приложения).

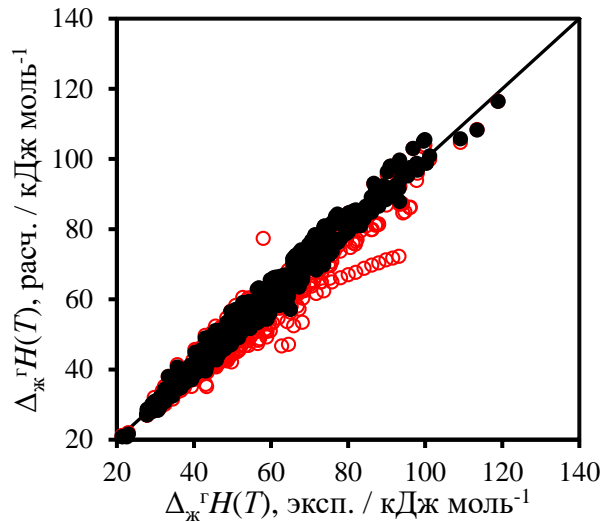
Графическое сопоставление экспериментальных и рассчитанных величин приведено на Рисунке 12. Предложенный в настоящей работе подход показывает высокую точность для всех рассмотренных функционализированных алифатических соединений, характеризуясь среднеквадратичным отклонением 1,4 кДж моль<sup>-1</sup> и средним отклонением -0,2 кДж моль<sup>-1</sup>.

Как и ранее, в ряде случаев были обнаружены значения, в случае которых разница между предсказанной и экспериментальной величиной была существенно выше средней.

Например, для ряда алкенов, включая 4-пропил-3-гептен, 1-нонадецен, 1-эйкозен и 9-октил-8-гептадецен, наблюдалось отклонение около 4 кДж моль<sup>-1</sup>. В то же время для ближайших гомологов и незначительно отличающиеся структурой изомеров было обнаружено хорошее соответствие результатов предсказаний и эксперимента. Экспериментальное значение 33,4 кДж моль<sup>-1</sup> при 402 К [271] для пентанонитрила, значительно отличающееся от результатов предсказаний, в то же время находится в сильном противоречии с экспериментальной величиной 36,1 кДж моль<sup>-1</sup> при 414 К [49]. Экспериментальная величина 45,6 кДж моль<sup>-1</sup> для 2-метилпропаналя при 355 К [257] существенно превышает величину 32,1 кДж моль<sup>-1</sup> при 298,15 К. Аналогичное несоответствие высокотемпературных величин и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  (298,15 К) наблюдалось и для гексанонона-2 и гептанона-2. Для ряда высокотемпературных энтальпий испарения простых и сложных эфиров также было обнаружено противоречие с результатами предсказания, другими экспериментальными данными, энтальпиями испарения гомологов и величинами  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  (298,15 К).

Всего критический анализ позволил исключить 18 спорных экспериментальных значений. Указанные выше статистические характеристики соответствуют предсказательной способности без учёта выбивающихся точек.

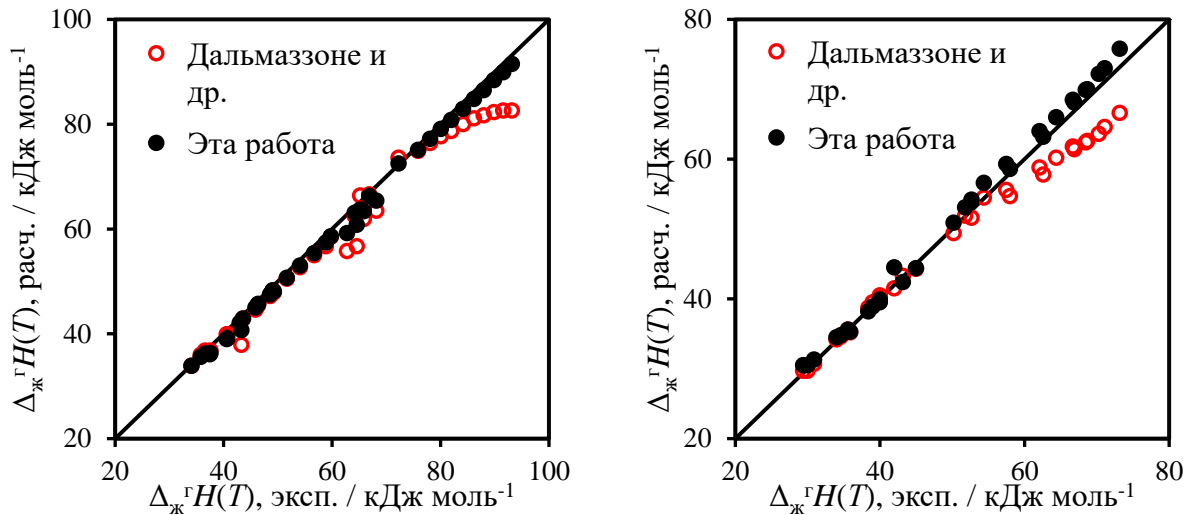
Красным цветом на рисунке 12 приведены величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , пересчитанные на экспериментальные температуры с использованием схемы Чикоса и коллег [54]. Как и ранее, существенная недооценка наблюдалась в случае высокотемпературных энтальпий испарения. Среднеквадратичное отклонение данного подхода составило  $3,9 \text{ кДж моль}^{-1}$ .



**Рис. 12.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения алифатических соединений с величинами, рассчитанными согласно предложенному в работе подходу (чёрным) и схеме Чикоса и коллег (красным) [98]. Результаты опубликованы в [233].

В случае функционализированных алифатических соединений была проверена работоспособность ещё одного способа оценки высокотемпературных энтальпий испарения по молекулярной структуре. Дальмазоне и коллегами была предложена аддитивная схема, позволяющая вычислять энтальпию испарения при произвольной температуре на основе структуры молекулы [149]. Применение этой схемы подразумевает трудоёмкий расчёт ряда промежуточных значений, поэтому её способность была проверена только для гомологических серий 1-алкенов и 1-хлоралканов.

Сопоставление экспериментальных и расчётных величин как при  $298,15 \text{ К}$ , так и при повышенных температурах приведено в Таблице П16 Приложения. Графическое сопоставление высокотемпературных энтальпий испарения приведено на Рис. 13. Схема Дальмазоне и коллег с высокой точностью предсказывает небольшие по величине энтальпии испарения, соответствующие, как правило, коротким молекулам. С ростом длины цепи схема начинает заметно переоценивать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , в то время предложенный в настоящей работе подход даёт сопоставимые ошибки для небольших и крупных молекул. Результаты, полученные для гомологических серий 1-алкенов и 1-хлоралканов, могут быть экстраполированы и на другие серии; стоит ожидать, что расчёты с использованием схемы Дальмазоне и коллег с большой вероятностью дадут большую ошибку и для других крупных алифатических молекул.



**Рис. 13.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения 1-алкенов (слева) и 1-хлоралканов (справа) с величинами, рассчитанными согласно предложенному в работе подходу (чёрным) и схеме Дальмаззоне и коллег (красным) [149]. Результаты опубликованы в [233].

Полученный результат свидетельствует о возможности рассчитывать температурную зависимость энтальпии испарения алифатических соединений как ниже, так и существенно выше 298,15 К, причём температурная поправка  $k$ , найденная для алканов и равная 0,85 при оценке температурного интеграла выше 400 К, хорошо подходит и для описания их производных. Альтернативные методы расчёта значительно хуже подходят для предсказания высокотемпературных энтальпий испарения крупных молекул.

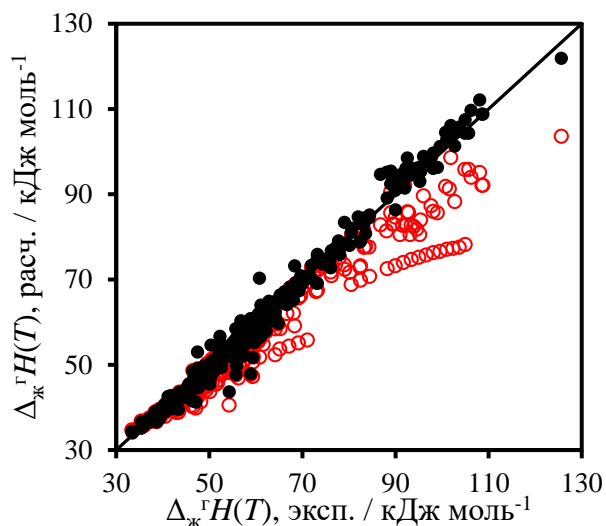
### 3.3.2.3 Алкилароматические соединения

Для проверки предложенного в этой работе способа расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) и температурного интеграла Кирхгофа алкилароматических соединений были выбраны алкилароматические углеводороды в силу простоты расчёта их энтальпий испарения при 298,15 К согласно [198] и широкой доступности экспериментальных данных. Проверка применимости подхода в случае соединений более сложной структуры с использованием экспериментальных данных, полученных в этой работе, будет описана далее.

Как и ранее, высокотемпературные энтальпии испарения алкилароматических соединений предсказывались по молекулярной структуре и сопоставлялись с доступными литературными значениями. Для расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) использовалось полученное ранее комбинированное уравнение 3.12, а для учёта температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$  - описанная выше процедура, основанная на использовании температурной поправки  $k$  (уравнение 3.20). Всего было рассмотрено 314 высокотемпературных энтальпий испарения 155



алкилароматических углеводородов (Таблица П17 Приложения). В выборке имелись соединения, содержащие ароматические фрагменты различного размера (бензол, антрацен, нафталин, фенантрен) и алифатические фрагменты различной длины и степени разветвления, включая множественно замещённые ароматические соединения и полифенилалканы, что обеспечивало достаточную репрезентативность.



**Рис. 14.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения алкилароматических углеводородов с величинами, рассчитанными согласно предложенному в работе подходу (чёрным) и схеме Чикоса и коллег (красным) [98]. Результаты опубликованы в [234].

Графическое сопоставление результатов расчёта и экспериментальных данных приведено на Рисунке 14. Высокотемпературные энтальпии испарения, предсказанные на основе структуры молекулы, хорошо согласуются с литературными величинами. Как и ранее, критический анализ точек, показывающих значительную ошибку предсказания, свидетельствует о низком качестве исходных экспериментальных данных. Так, параметры уравнения Антуана для 1,2,3,4- и 1,2,3,5-тетраметилбензолов, взятые из [258] и использованные для вычисления энтальпий испарения, свидетельствуют об аномально большой кривизне зависимости  $\ln p - 1/T$  ( $B/C \approx -4$ ; для большинства соединений  $B/C$  имеет величину около -50). Всего было исключено 16 значений из исходных 324. Среднеквадратичное отклонение предложенного подхода равно  $1,9 \text{ кДж моль}^{-1}$ , а среднее отклонение величиной  $-0,2 \text{ кДж моль}^{-1}$  свидетельствует об отсутствии систематической ошибки предсказания.

Ранее уже было показано, что подход Чикоса и коллег [54] с достаточной точностью описывает температурную зависимость энтальпии испарения ароматических молекул, но существенно недооценивает высокотемпературные энтальпии испарения алифатических молекул. По этой причине ожидаемо было увидеть значительную недооценку высокотемпературных энтальпий испарения алкилароматических молекул. Рис. 14 и статистические характеристики расчёта по схеме Чикоса (стандартное отклонение  $6,1 \text{ кДж}$

моль<sup>-1</sup>, среднее отклонение -3,7 кДж моль<sup>-1</sup>) свидетельствуют о справедливости такого предположения.

Хорошее соответствие результатов предсказаний и эксперимента свидетельствует о работоспособности комбинированного уравнения 3.12, а также температурной поправки  $k$  применительно к алкилароматическим углеводородам. Экстраполяция этих наблюдений позволяет предположить, что сопоставимую предсказательную способность предложенный способ расчёта будет иметь в случае функционализированных алкилароматических соединений. Проверка этой гипотезы с использованием собственных экспериментальных данных будет описана далее.

#### 3.3.2.4 Самоассоциированные ароматические соединения

Выше уже подчёркивалось, что возможности имеющихся в распоряжении подходов к оценке  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$  для фенолов и анилинов ограничены, поэтому проверка предложенного способа расчёта температурных поправок с использованием того же подхода, что и ранее, то есть подразумевающего расчёт  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$  и последующее предсказание высокотемпературных энтальпий испарения, оказалась невозможна. По этой причине была предложена другая процедура валидации полученных соотношений. Объединение термодинамического закона Кирхгофа и уравнений 3.15, 3.15 и 3.17 даёт:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T) + k \cdot (a \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К}) + b) \cdot ((T / \text{К}) - 298,15) \quad (3.23)$$

Вторая часть этого выражения – температурный интеграл Кирхгофа, включающий оценённую из корреляции с энтальпией испарения величину  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$  ( $a$  и  $b$  – коэффициенты уравнений 3.14 и 3.15) и температурную поправку  $k$ . Решение полученного уравнения относительно  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$  с использованием высокотемпературных экспериментальных данных позволяет установить энтальпию испарения при 298,15 К, не требуя её априорного знания или оценки.

С использованием уравнения 3.23 были вычислены  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$  для ряда ранее не рассмотренных фенолов и анилинов. В выборку вошли соединения, для которых имелись высокотемпературные данные из нескольких независимых источников, прямые измерения при 298,15, информация по изомерным соединениям и/или величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ , полученные из разности энтальпий сублимации и плавления. В этом случае сопоставление  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ , полученных разными способами, давало возможность судить о работоспособности предложенного способа оценки температурного интеграла.

Данные для некоторых из рассмотренных таким образом соединений приведены в таблице 22. Полный список веществ, для которых  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К) были вычислены с использованием разработанного подхода, насчитывающий 37 соединений, приведён в таблице П18 Приложения.

**Таблица 22.** Энтальпии испарения некоторых фенолов и анилинов при 298,15 К, полученных с использованием предложенной в настоящей работе процедуры расчёта температурных поправок. Результаты опубликованы в [235-236].

2,4-диметилфенол				
Диапазон / К	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) / \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298.15 \text{ К}) / \text{кДж моль}^{-1}$	Источник
282 – 318	300	65,9	66,1	[272]
			$65,9 \pm 0,2^{\text{a,b}}$	
393 – 433			$64,6^{\text{a}}$	[21]
429 – 486	458	49,9	$64,9 \pm 1,9^{\text{b}}$	[272]
	484	$47,1 \pm 0,1^{\text{b}}$	$64,5 \pm 2,2^{\text{b}}$	
495 – 697	534	45,6	$68,1 \pm 2,8^{\text{b}}$	[273]
			<b><math>65,7 \pm 1,4</math></b>	<b>Среднее</b>
4-этилфенол				
Диапазон / К	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) / \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298.15 \text{ К}) / \text{кДж моль}^{-1}$	Источник
277 – 318	298		63,5	[274]
			$63,6^{\text{a}}$	
321 – 492	410	47,5	$57,6 \pm 1,3^{\text{b}}$	[275]
359 – 481	420	50,7	$62,0 \pm 1,5^{\text{b}}$	[276]
393 – 433			$64,5^{\text{a}}$	[21]
423 – 491	457	47,5	$62,2 \pm 1,9^{\text{b}}$	[274]
	478	45,6	$62,3 \pm 2,2^{\text{b}}$	
			<b><math>63,0 \pm 1,0</math></b>	<b>Среднее</b>
2,4-дихлорфенол				
Диапазон / К	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) / \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298.15 \text{ К}) / \text{кДж моль}^{-1}$	Источник
317 – 344	331	56,6	$59,6 \pm 0,6^{\text{b}}$	[277]
			$58,97 \pm 0,42^{\text{a,b}}$	
323 – 443	383	52,1	$59,9 \pm 1,0^{\text{b}}$	[278]
326 – 483	405	55,2	$65,2 \pm 1,3^{\text{b}}$	[257]
391 – 474	433	48,0	$60,3 \pm 1,6^{\text{b}}$	[257]
			<b><math>59,9 \pm 0,4</math></b>	<b>Среднее</b>
4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)				
Диапазон / К	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) / \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298.15 \text{ К}) / \text{кДж моль}^{-1}$	Источник
325 – 382	354	$75,2 \pm 0,1^{\text{b}}$	$80,9 \pm 0,7^{\text{b}}$	[12]
			$79,3 \pm 0,3^{\text{a,b}}$	
			$79,3 \pm 2,4^{\text{a,b}}$	
362 – 374	368	$74,0 \pm 1,3^{\text{b}}$	$81,0 \pm 0,8^{\text{b}}$	[279]
			$80,3 \pm 1,6^{\text{a,b}}$	
353 – 463	408	54,5	$64,8 \pm 1,3^{\text{b}}$	[280]
			$66,92^{\text{a}}$	
380 – 558	469	65,5	$83,0 \pm 2,1^{\text{b}}$	[257]

Продолжение таблицы 22

355 – 777	461	69,5	86,4±2,0 <sup>в</sup>	[12, 281]
			<b>80,6±1,4</b>	<b>Среднее</b>
2,4-диметиланилин				
Диапазон / К	<i>T</i> / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	Источник
295 – 339	317	61,3	62,7±0,2 <sup>в</sup>	[282]
			62,36±0,59 <sup>а,б</sup>	
326 – 485	406	54,4	62,6±1,3 <sup>в</sup>	[228]
383 – 485	434	53,4	63,8±1,6 <sup>в</sup>	[257]
			<b>62,9±0,7</b>	<b>Среднее</b>
дифениламин				
Диапазон / К	<i>T</i> / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	Источник
328 – 372	350	74,9	79,2±0,6 <sup>в</sup>	[283]
			79,5±0,4 <sup>а,б</sup>	
381 – 575	478	61,7	76,5±2,2 <sup>в</sup>	[257]
573 – 673	623	51,5	78,5±3,9 <sup>в</sup>	[257]
575 – 772	674	52,3	84,6±4,5 <sup>в</sup>	[273]
			<b>78,1±1,4</b>	<b>Среднее</b>

<sup>а</sup> Значение, приведённое авторами для температуры 298,15 К;

<sup>б</sup> Погрешность, заявленная авторами;

<sup>в</sup> Ошибка оценки температурного интеграла.

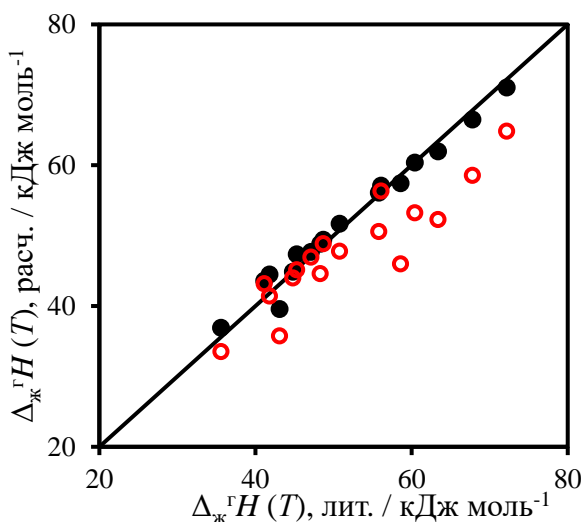
Сопоставление результатов прямых измерений с величинами, пересчитанными из области высоких температур, демонстрирует хорошую работоспособность предложенного подхода. Выбывающиеся точки в большинстве своём могут быть связаны с низким качеством исходных экспериментальных данных. Так, энтальпия испарения 4-этилфенола при 410 К, равная 47,5 кДж моль<sup>-1</sup> [275], существенно ниже величины 50,7 кДж моль<sup>-1</sup> при более высокой температуре 420 К [276]. Для 2,4-дихлорфенола существенно выбивается из общего тренда величина 55,2 кДж моль<sup>-1</sup> при 405 К [257], для ванилина значительно ниже относительно других измерений величина 54,5 кДж моль<sup>-1</sup> при 408 К [280], а также плохо согласованы между собой высокотемпературные энтальпии испарения 65,5 [257] и 65,9 [12, 281] кДж моль<sup>-1</sup> при 469 и 461 К, соответственно. Подробное обсуждение этих несоответствий приведено в [235, 236].

Таким образом, полученные данные демонстрируют, что предложенная процедура оценки температурных поправок позволяет проводить температурную коррекцию энтальпии испарения фенолов и анилинов даже в отсутствие прямых данных о  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ . Кроме того, полученное в этой части уравнение 3.23 может быть использовано и для несамоассоциированных систем при наличии затруднений с оценкой  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ .

### 3.3.2.5 Самоассоциированные алифатические соединения

#### 3.3.2.5.1 Алифатические амины

Как и ранее, высокотемпературные энтальпии испарения алифатических аминов предсказывались с использованием доступных величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К) и температурных поправок, разработанных для несамоассоциированных алифатических соединений (включая температурную поправку  $k = 0,85$  при расчётах выше 400 К), и затем сопоставлялись с литературными величинами (Таблица П19 Приложения). Графическое сопоставление предсказанных и экспериментальных величин приведено на Рис. 15.



**Рис. 15.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения алифатических аминов с величинами, рассчитанными согласно предложенному в работе подходу (чёрным) и схеме Чикоса и коллег (красным) [98]. Результаты опубликованы в [233].

Анализ полученных данных свидетельствует о хорошем согласии результатов предсказаний и эксперимента (среднеквадратичное отклонение  $1,4 \text{ кДж моль}^{-1}$ , среднее отклонение  $0,0 \text{ кДж моль}^{-1}$ ).

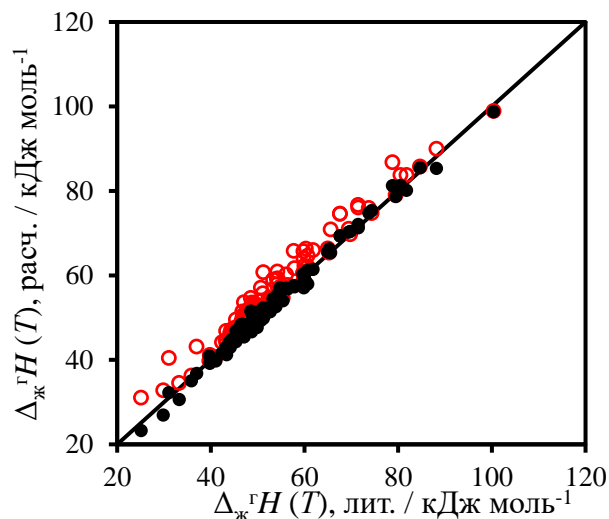
Применимость подхода, разработанного для несамоассоциированных алифатических соединений, к аминам, по-видимому, возрастанием как  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$  (298,15 К), так и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  (298,15 К) в результате самоассоциации. Второй причиной, как уже упоминалось выше, может служить тот факт, что в случае аминов водородное связывание выражено гораздо слабее, чем в случае спиртов; об этом свидетельствуют небольшие величины растворения алифатических аминов в *n*-гептане [163]. Таким образом, для описания температурной зависимости энтальпии испарения алифатических аминов полученные ранее подходы могут быть использованы без существенной модификации.

Красным цветом на Рис. 15 показаны энтальпии испарения, пересчитанные на высокую температуру с использованием схемы Чикоса. Как и в случае несамоассоциированных

алифатических соединений, эти энтальпии систематически занижены по сравнению с экспериментальными. Среднеквадратичное и среднее отклонение равны 5,8 и -4,2 кДж моль<sup>-1</sup>, соответственно.

### 3.3.2.5.2 Алифатические спирты

Для проверки разработанного способа расчёта использовались литературные величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ ; как и ранее, высокотемпературные энтальпии испарения рассчитывались с использованием предложенного подхода и сопоставлялись с экспериментальными. Критичным при сопоставлении экспериментальных данных и результатов предсказаний является вклад неидеальности газовой фазы, поскольку экспериментальные энтальпии испарения, как правило, находятся путём дифференцирования логарифма давления пара по обратной температуре. В ряде источников [211, 249-251] энтальпии испарения приведены с поправкой на неидеальность. Посредством анализа данных по метанолу из NIST Fluid Database [211] было установлено, что величина поправки составляет около 1,0 кДж моль<sup>-1</sup> при нормальной температуре кипения. Предполагая, что сопоставимая поправка будет наблюдаться и в случае других спиртов, мы ограничили рассматриваемые экспериментальные данные давлениями не более 100 кПа, исключая спирты, для которых имелись энтальпии испарения в идеальную газовую фазу. Для последних (метанол, 1-бутанол, 1-гексанол, 1-гептанол, 1-октанол, 1-нонанол и 1-деканол) был рассмотрен более широкий диапазон давлений.



**Рис. 16.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения алифатических спиртов (исключая третичные) с величинами, рассчитанными согласно предложенному в работе подходу (чёрным) и схеме Чикоса и коллег (красным) [98]. Результаты опубликованы в [233].

Сопоставление велось в диапазоне температур от 250 до 500 К. 101 энтальпия испарения 36 спиртов, исключая третичные, приведены в Таблице П20 Приложения. Графическое сопоставление между результатами предсказаний и эксперимента приведено на Рисунке 16.

Рассмотрение полученных данных свидетельствует о хорошем соответствии результатов предсказаний и эксперимента. 5 экспериментальных значений были исключены в результате критического анализа. Например, заявленная энтальпия испарения 3-метил-1-бутанола при 358 К, равная  $39,7 \text{ кДж моль}^{-1}$ , находится в явном противоречии с величинами  $51,4 \text{ кДж моль}^{-1}$  при 343 К и  $50,4 \text{ кДж моль}^{-1}$  при 358 К. Энтальпия испарения 2-гептанола  $55,2 \text{ кДж моль}^{-1}$  при 393 К выше таковой при 366 К; последняя хорошо согласуется с экспериментом. По одной точке было также исключено в случае 2-этил-1-гексанола, 1-ундеканола и 1-тетрадеканола. Для оставшихся 96 точек среднее квадратичное отклонение составило  $1,3 \text{ кДж моль}^{-1}$ , среднее отклонение  $0,1 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

Красным цветом на графике 16 показаны энтальпии испарения, пересчитанные от 298,15 К согласно схеме Чикоса [54]. Хорошее согласие наблюдается только в узком диапазоне температур; в общем случае высокотемпературные энтальпии испарения оказываются завышены по сравнению с экспериментом, что свидетельствует о недооценке температурного интеграла. Об этом свидетельствуют также величины среднего ( $-3,0 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) и среднее квадратичного ( $3,8 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) отклонений.

### 3.3.3 Промежуточные результаты

Анализ как прямых (теплоёмкостей жидкости и газа), так и непрямых (высокотемпературных энтальпий испарения) литературных данных для более чем 700 органических неэлектролитов показывает, что установленные в настоящей работе эмпирические зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ К})$  вместе с температурными поправками и предложенными ранее способами оценки  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298,15 \text{ К})$  позволяют с высокой точностью рассчитывать температурный интеграл Кирхгофа и предсказывать высокотемпературные энтальпии испарения с точностью, сопоставимой с экспериментальной, опираясь исключительно на структуру молекулы. Ошибка предсказания не показывает систематической зависимости от интервала температурной коррекции и размера молекулы. Сопоставление предложенного в настоящей работе подхода с имеющимися в литературе аналогами демонстрирует существенное превосходство нового метода, что особенно сильно выражено в случае крупных алифатических молекул и самоассоциированных соединений на широком температурном интервале.

Самоассоциированные ароматические соединения – фенолы и анилины – не были включены в итоговую таблицу по причине принципиально иного способа проверки расчёта температурной зависимости энтальпии испарения.

**Таблица 23.** Статистические характеристики предложенного в настоящей работе способа предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов (столбцы 3 и 4) и схемы Чикоса и коллег (столбцы 5 и 6) [54]. СКО – среднее квадратичное отклонение, СО – среднее отклонение. Результаты опубликованы в [231-233].

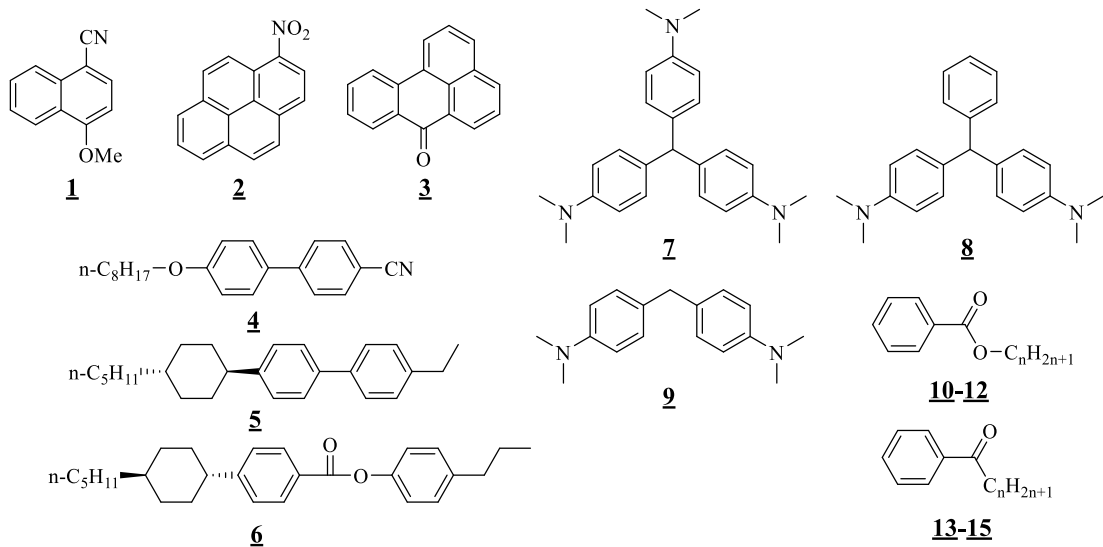
Группа соединений	Число соединений/ число точек	СКО, эта работа / кДж моль <sup>-1</sup>	СО, эта работа / кДж моль <sup>-1</sup>	СКО, Чикос и др. / кДж моль <sup>-1</sup>	СО, Чикос и др. / кДж моль <sup>-1</sup>
Ароматические соединения	80/134	1,5	-0,2	1,8	1,1
Алканы	192/317	1,7	-0,4	9,2	-7,3
Алифатические соединения	256/667	1,4	-0,2	3,9	-1,2
Алкилароматические углеводороды	155/324	1,9	-0,2	6,1	-3,7
Алифатические амины	9/18	1,4	0,0	5,8	-4,2
Алифатические спирты	36/101	1,3	0,1	3,8	-3,0
<b>Итого</b>	<b>728/1558</b>	<b>1,6</b>	<b>-0,2</b>	<b>5,7</b>	<b>-2,9</b>

### 3.4 Проверка полученных соотношений с использованием собственных экспериментальных данных

#### 3.4.1 Объекты и методы исследования

В ходе анализа литературных данных было рассмотрено значительное количество литературных данных по высокотемпературным энтальпиям испарения алканов и алифатических молекул. Число рассмотренных ароматических соединений было несколько меньше. Кроме того, работоспособность комбинированного уравнения 3.12, предсказывающего разность теплоёмкостей для алкилароматических соединений, была проверена только с использованием данных по алкилароматическим углеводородам. Поэтому для экспериментальной проверки предложенного в настоящей работе подхода для расчёта температурной зависимости энтальпии испарения были выбраны а) труднолетучие ароматические молекулы и б) труднолетучие алкилароматические соединения, содержащие различные функциональные группы. Дополнительными критериями выбора служили коммерческая доступность соединений и возможность их изучения имеющимися в распоряжении методами: термогравиметрией – сверхбыстрой сканирующей калориметрией и транспирацией. Исключением стали длинноцепочечные *n*-алкил бензоаты, синтезированные нами самостоятельно. Структурные формулы объектов исследования приведены на Рисунке 17.





**Рис. 17.** Структурные формулы объектов исследования. **1** – 4-метокси-1-нафтонитрил, **2** – 1-нитропирен, **3** – бензантрон; **4-6** – жидкие кристаллы М-24, ВСН-52 и НР-53, соответственно; **7-9** – лейкокрасители лейкокристаллический фиолетовый, лейкомалахитовый зелёный и 4,4'-метиленбис(N,N-диметиланилин), соответственно; **10-12** – пентадецил ( $n = 15$ ), гексадецил ( $n = 16$ ) и гептадецилбензоат ( $n = 17$ ); **13-15** – гексано ( $n = 5$ ), октано ( $n = 7$ ) и октадеканофенон ( $n = 17$ ).

Прямые calorиметрические методы не позволяют измерять теплоты испарения труднолетучих соединений с давлением насыщенного пара менее 1 Па напрямую. По этой причине энтальпии испарения были получены из экспериментальной зависимости давления насыщенного пара в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) = -R \frac{d \ln p}{dT^{-1}} \quad (3.24)$$

В силу того, что измеренные давления были ниже  $10^3$  Па, поведение газа рассматривалось как идеальное [211]. Полученные экспериментальные  $p$ - $T$  зависимости были сглажены уравнением Антуана:

$$\lg(P / \text{Па}) = A - \frac{B}{C + (T / \text{K})} \quad (3.25)$$

В случае узкого температурного интервала ( $< 50$  К) константа  $C$  принималась равной 0, а  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$  определялась на середине температурного интервала как наклон зависимости  $\ln p$  от  $1/RT$ . В случае  $C \neq 0$   $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$  определялась из параметров уравнения Антуана следующим образом:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) / (\text{Дж моль}^{-1}) = 2,303 \cdot (R / (\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1})) \cdot \frac{B(T / \text{K})^2}{(C + (T / \text{K}))^2} \quad (3.26)$$

С другой стороны,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$  рассчитывались на основе структуры молекулы с использованием рассчитанных величин  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$  и подхода, предложенного в настоящей работе. Для

сопоставления с литературными способами расчёта температурной зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$  энтальпии испарения были также пересчитаны с 298,15 К на температуру эксперимента с использованием схемы Чикоса [54].

### 3.4.1.1 Функционализированные полиароматические соединения

Температурные зависимости давления пара 4-метокси-1-нафтонитрила, 1-нитропирена и бензантрона приведены на рисунке 18. Для 1-нитропирена и бензантрона в литературе имелись данные по давлению пара над кристаллическими веществами; для бензантрона - данные по температурной зависимости давления пара над жидкостью.

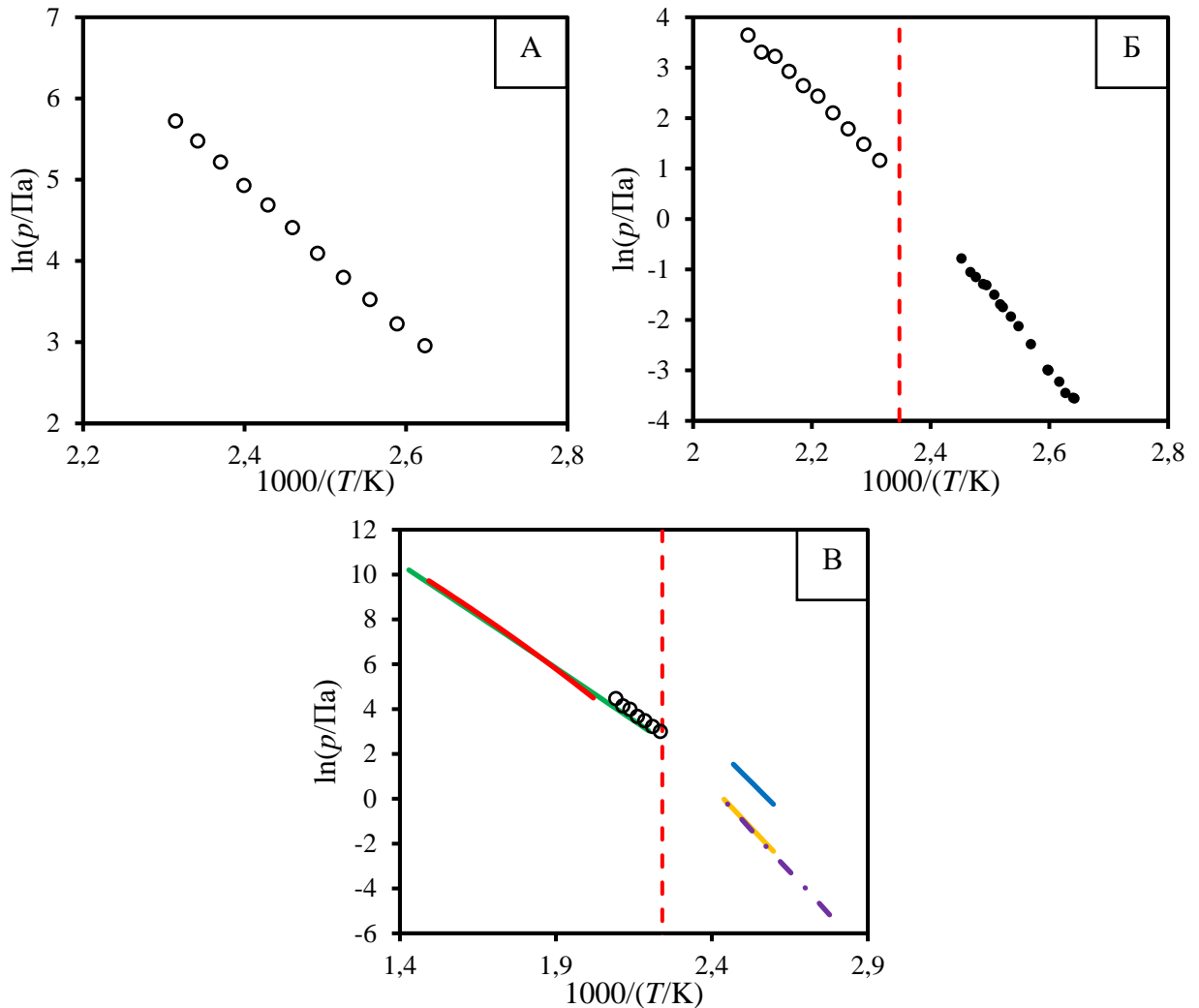
**Таблица 24.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения ароматических соединений (столбец 4) с величинами, рассчитанными с использованием предложенного в этой работе подхода (столбец 5) и согласно схеме Чикоса и коллег (столбец 6) [54]. Результаты опубликованы в [289].

Вещество	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ , эксп. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>
4-метокси-1- нафтонитрил ( <b>1</b> )	83,3	410	$75,3 \pm 2,2$	74,6	73,3
1-нитропирен ( <b>2</b> )	106,5	455	$92,1 \pm 2,1$	92,5	89,9
бензантрон ( <b>3</b> )	100,5	444	89,3 <sup>a</sup>	86,5	85,4
		460	$85,6 \pm 2,7$	85,0	86,5
			78,7 [288]		
		580	77,3 [288]	76,2	71,2
590	82,0 [257]	75,3	70,2		

<sup>a</sup> Энтальпия испарения, найденная как разность энтальпий сублимации [285, 286] и плавления при температуре плавления.

Измеренные давления пара над кристаллическим 1-нитропиреном, доступные из [284] и экстраполированные на температуру плавления, равную 425 К, хорошо согласуются с величинами, измеренными в данной работе. В случае бензантрона подобная экстраполяция для данных [285] и [286] также даёт величины, хорошо согласующиеся с измеренными. Давления пара над кристаллическим бензантроном из [287] систематически завышены. Прямое сопоставление давлений пара над жидким бензантроном с данными из источника [288] показывает, что измеренные в этой работе давления пара на 30-40% выше литературных.

Сопоставление энтальпий испарения, предсказанных с использованием предложенного в работе подхода, с экспериментальными величинами представлено в таблице 24. При температурах эксперимента наблюдаемое согласие между предсказанными и экспериментальными величинами существенно лучше экспериментальной погрешности, в то время как расчёт по схеме Чикоса даёт заниженные значения.



**Рис. 18.** Результаты измерений давления пара над 4-метокси-1-нафтонитрилом (А), 1-нитропиреном (Б) и бензантроном (В). Круги – эта работа [289]; чёрные точки (Б) – Голдфарб и Сууберг (кристалл) [284]; красная линия (В) – Стивенсон ([257], зелёная линия (В) – Вензель и Пирак [288], жёлтая линия (В) – Да Сильва и др. [285], синяя линия (В) – Инокучи и др. [287], фиолетовая штрих-пунктирная линия – Фонсека и др. [286]. Вертикальные красные линии обозначают температуры плавления 1-нитропирена (425 К) и бензантрона (444 К).

Для бензантрона было также проведено сопоставление результатов предсказаний с литературными данными. Во-первых, энтальпия испарения при температуре плавления, равной 444 К, была вычислена как разность энтальпий сублимации [285, 286] и плавления (эта работа). Полученная таким образом величина  $89,3 \text{ кДж моль}^{-1}$  находится в некотором противоречии с энтальпией испарения  $85,6$  при  $460 \text{ К}$ , что, по-видимому, связано с суммированием ошибок каждого из экспериментов. Предсказание даёт  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(444 \text{ К}) = 86,5 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Вычисление энтальпии испарения при  $460 \text{ К}$  из параметров уравнения Антуана [288] даёт заметно заниженную величину, однако подобный расчёт при средней температуре измерений из источника [288] –  $580 \text{ К}$  – даёт энтальпию, хорошо согласующуюся с результатами

предсказаний. Энтальпия испарения, полученная из источника [257] при 590 К, существенно выше и, по-видимому, ошибочна.

### 3.4.1.2 Жидкие кристаллы

Представители группы жидких кристаллов М-24 (4), ВСН-52 (5) и НР-53 (6) вследствие своих структурных особенностей способны к образованию как ориентированной (нематической и смектической), так и неупорядоченной (изотропной) жидкой фазы. В силу того, что рассмотренные ранее схемы для расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$  разрабатывались на основе данных для изотропных жидкостей, разумным будет допустить, что эти схемы применимы для предсказания высокотемпературных энтальпий испарения изотропных фаз жидких кристаллов; для их применения к ориентированным фазам необходима информация об энтальпиях фазовых переходов жидкость-жидкость.

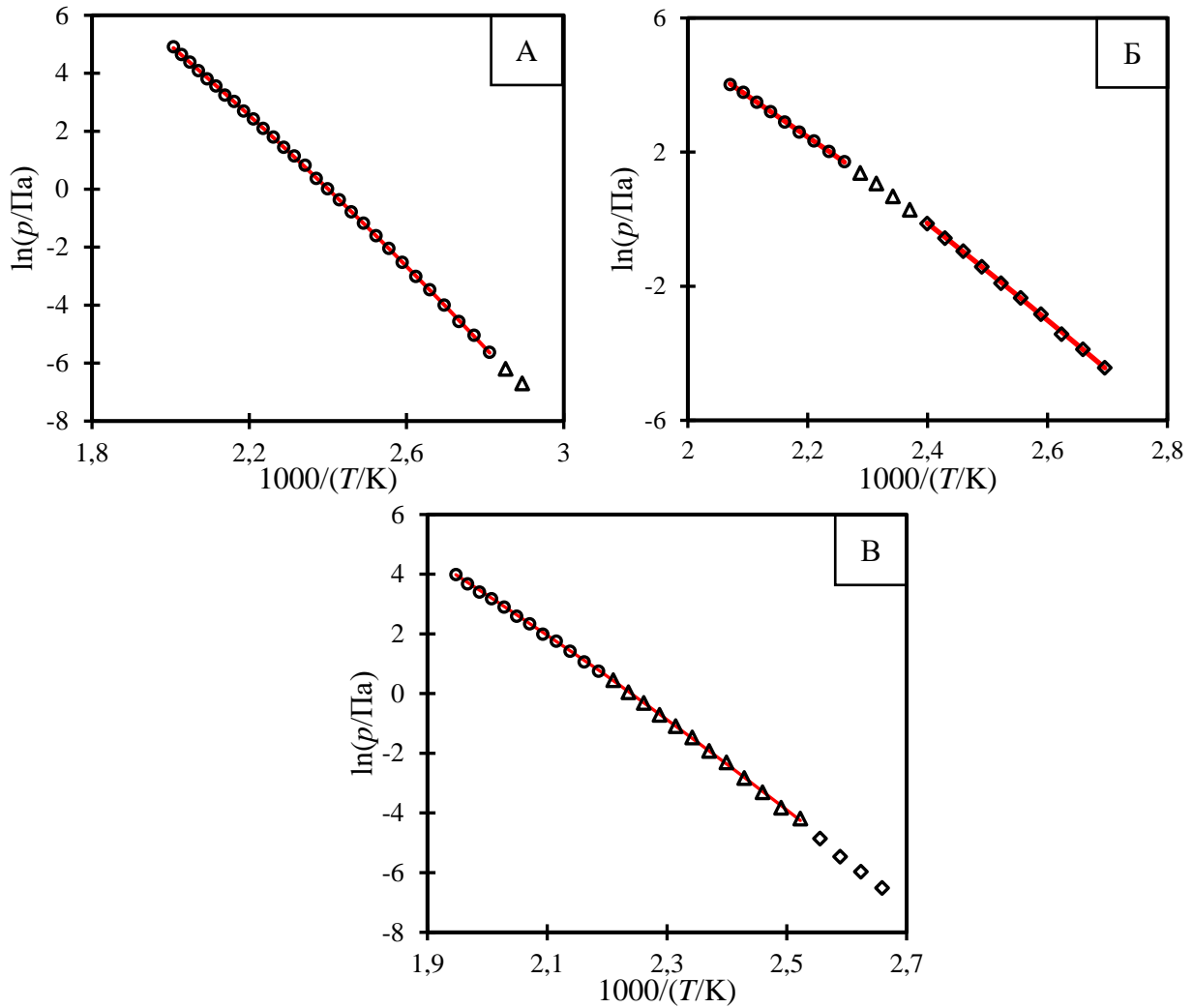
**Таблица 25.** Сопоставление экспериментальных энтальпий испарения жидких кристаллов (столбец 4) с величинами, рассчитанными с использованием предложенного в этой работе подхода (столбец 5) и согласно схеме Чикоса и коллег (столбец 6) [54]. Результаты опубликованы в [290].

Вещество	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(298,15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	$T /$ К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ , эксп. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>
М-24 (4)	123,0	427	$106,5 \pm 2,0$	105,5	103,4
ВСН-52 (5)	121,3	420	$108,9 \pm 3,0^{\text{a}}$	106,3	100,8
		463	$101,7 \pm 2,8$	100,1	93,4
НР-53 (6)	142,2	424	$123,7 \pm 2,5^{\text{б}}$	124,1	119,0
		486	$111,5 \pm 4,0$	115,2	107,5

<sup>a</sup> Область существования смектической фазы;

<sup>б</sup> Область существования нематической фазы.

Результаты измерений, полученные в этой работе, приведены на Рис. 19. В случае М-24 удалось зарегистрировать давления пара над изотропной жидкостью в широком температурном интервале; две точки, полученные в области существования нематической фазы, не дают возможности вычислить энтальпию перехода из нематической фазы в газ. В случае ВСН-52 и НР-53 удалось зарегистрировать достаточно точек для получения энтальпий испарения как минимум двух фаз. Для вычисления энтальпии испарения изотропной жидкости в области существования смектической и нематической фаз использовались энтальпии фазовых переходов, определённые в этой работе методом ДСК.



**Рис. 19.** Результаты измерений давления пара над жидкими кристаллами [290]. А – М-24: круги – изотропная жидкая фаза, треугольники – нематическая фаза, красная линия – результат описания данных уравнением Антуана; Б – ВСН-52: круги – изотропная жидкая фаза, треугольники – нематическая фаза, ромбы – смектическая фаза, красные линии – результат описания данных уравнением Антуана; В – НР-53: круги – изотропная жидкая фаза, треугольники – нематическая фаза, ромбы – смектическая фаза, красные линии – результат описания данных уравнением Антуана.

Сопоставление предсказанных с использованием разработанного подхода высокотемпературных энтальпий испарения жидких кристаллов приведено в Таблице 25. Во всех случаях предсказанные величины согласуются с результатами эксперимента в пределах экспериментальной погрешности. Последняя оказалась велика в случае НР-53 вследствие узости температурного диапазона измерений и большой чувствительности получаемых параметров Антуана к выбору исходных точек. Схема Чикоса показывает главным образом заниженные значения.

### 3.4.1.3 Лейко формы красителей

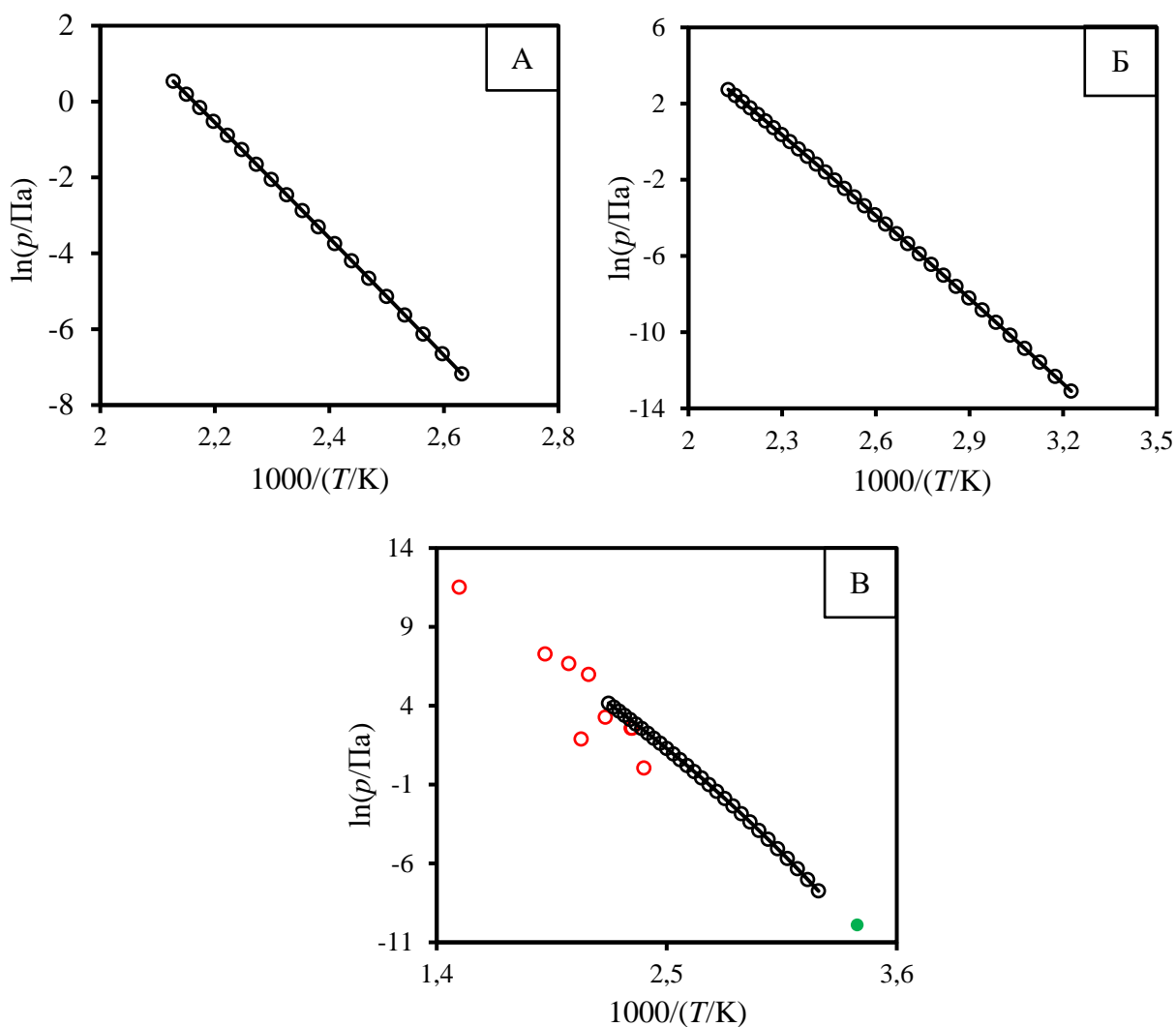
Ещё одной сложной группой функционализированных алкилароматических соединений, изученных в этой работе, являются лейко формы красителей: лейкокристаллический фиолетовый (7), лейкомалахитовый зелёный (8) и 4,4'-метиленис(N,N-диметиланилин) (9). Для этих соединений наблюдалась низкая склонность к кристаллизации, поэтому давления пара были измерены как выше, так и ниже температуры плавления. Во втором случае полученные значения соответствуют давлению пара над переохлаждённой жидкостью.

Давления пара лейкокристаллического фиолетового и лейкомалахитового зелёного были измерены впервые. Для метиленис(N,N-диметиланилина) в базе данных Reaxys были доступны температуры кипения при пониженном давлении, которые по большей части хорошо согласуются с величинами, измеренными в настоящей работе. Кроме того, Гуциным и коллегами [293] было сообщено давление пара при 298,15 К; экстраполированные на эту температуру экспериментальные данные находятся в умеренном согласии с этой величиной.

**Таблица 26.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения лейко форм красителей (столбец 4) с величинами, рассчитанными с использованием предложенного в этой работе подхода (столбец 5), экспериментальных данных по теплоёмкости жидкости и газа (столбец 6) и согласно схеме Чикоса и коллег (столбец 7) [54]. Источник данных [291].

Вещество	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , эксп. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>
Лейкокристаллический фиолетовый (7)	149,1	425	127,0± 2,2	130,6	128,9	126,3
Лейкомалахитовый зелёный (8)	130,5	390	118,6± 2,0	118,3	117,4	116,0
метиленис(N,N-диметиланилин) (9)	103,8	380	94,6± 2,1	94,0	94,4	93,3

Сопоставление энтальпий испарения, полученных в эксперименте, с величинами, пересчитанными с 298,15 К с использованием предложенного подхода, приведено в таблице 26. В случае лейкомалахитового зелёного и метиленис(N,N-диметиланилина) наблюдалось хорошее соответствие результатов предсказаний и эксперимента, разница между которыми была существенно ниже экспериментальной погрешности. Несколько большее отличие наблюдалось в случае лейкокристаллического фиолетового.



**Рис. 20.** Результаты измерений давления пара над лейко формами красителей [291]. А – лейкокристаллический фиолетовый; Б – лейкомалахитовый зелёный, В - 4,4'-метиленбис(N,N-диметиланилин). Чёрные круги – экспериментальные данные, чёрные линии – результат расчёта по уравнению Антуана. Красные круги (В) – температуры кипения при пониженном давлении из базы данных Reaxys [292], зелёная точка – давление пара над метиленбис(N,N-диметиланилином) при 298,15, приведённое Гущиным и коллегами [293].

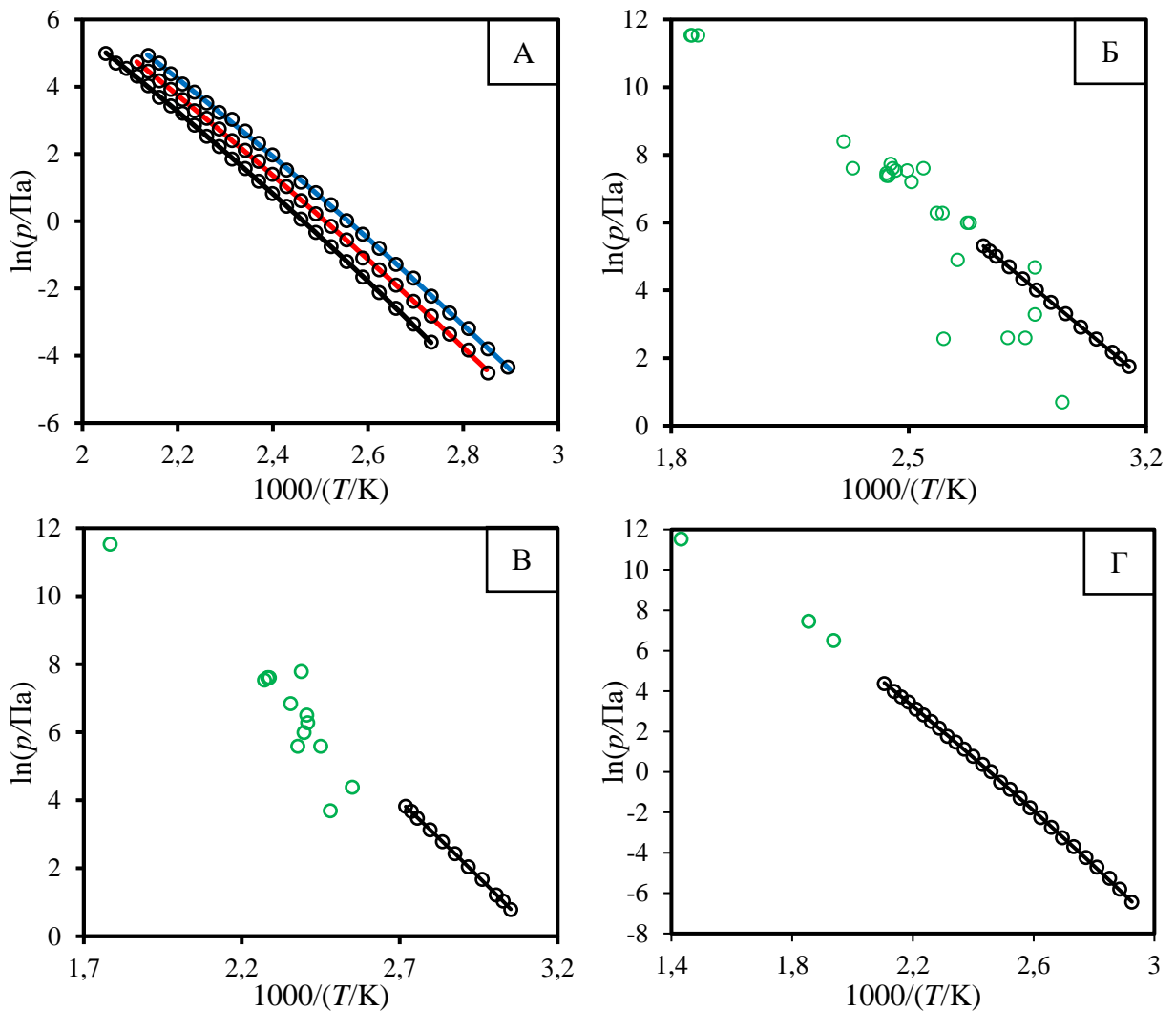
В силу низкой тенденции соединений к кристаллизации оказалось возможным измерить теплоёмкости жидкой и переохлаждённой жидкой фазы в широком температурном интервале. Эти данные были дополнены расчётом теплоёмкости идеального газа для строгого вычисления величин интеграла Кирхгофа при 298,15 до экспериментальной температуры. Рассчитанные таким образом высокотемпературные энтальпии испарения представлены в столбце 7 Таблицы 26. Полученные данные свидетельствуют, что ошибка оценки температурного интеграла с использованием разработанного в настоящей работе подхода укладывается в заявленные  $2 \text{ кДж моль}^{-1}$ , а наблюдаемое отличие экспериментальных энтальпий испарения от величин, предсказанных по молекулярной структуре, обусловлено суммированием ошибок оценки

температурного интеграла и расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ K})$  согласно схеме [198]. Применительно к данным объектам схема Чикоса оценивает температурный интеграл с сопоставимой точностью.

#### 3.4.1.4 Длинноцепочечные *n*-алкил бензоаты и *n*-алкил феноны

Давления пара пентадецил-, гексадецил- и гептадецил бензоатов, а также октадеканофенона были измерены с использованием метода термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии. Для изучения более летучих гексанофенона и октанофенона использовался метод транспирации.

Температурные зависимости давления насыщенного пара изученных соединений приведены на Рисунке 21. В случае фенонов измеренные в этой работе величины хорошо согласуются с большей частью температур кипения при пониженном давлении из базы данных Reaxys [292].



**Рис. 21.** Результаты измерений давления пара над алкилароматическими соединениями [294, 295]. А – пентадецил, гексадецил и гептадецил бензоаты; Б – гексанофенон; В – октанофенон; Г – октадеканофенон. Чёрные круги – экспериментальные данные, линии – результат расчёта по уравнению Антуана. Зелёные круги – температуры кипения при пониженном давлении из базы данных Reaxys [292].



Экспериментальные и предсказанные высокотемпературные энтальпии испарения фенонов и бензоатов сопоставлены в таблице 27. Как и ранее, для предложенного в настоящей работе подхода наблюдается хорошее согласие между результатами предсказаний и эксперимента; высокотемпературные энтальпии испарения, рассчитанные с использованием схемы Чикоса, согласуются с экспериментальными только в случае гексанофенона и октанофенона, что обусловлено малым размером этих молекул и узостью температурного интервала коррекции (порядка 50 К).

**Таблица 7.** Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения длинноцепочечных *n*-алкил бензоатов и *n*-алкил фенонов (столбец 4) с величинами, рассчитанными с использованием предложенного в этой работе подхода (столбец 5) и согласно схеме Чикоса и коллег (столбец 6) [54]. Результаты опубликованы в [294, 295].

Вещество	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ K})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , эксп. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T)$ , расч. / кДж моль <sup>-1</sup>
Пентадецил бензоат ( <b>10</b> )	115,8	407	100,3±2,2	101,0	95,7
Гексадецил бензоат ( <b>11</b> )	120,1	412	102,1±1,9	103,9	98,1
Гептадецил бензоат ( <b>12</b> )	124,3	427	103,0±2,0	105,4	98,4
Гексанофенон ( <b>13</b> )	73,1	343	68,9±0,8	68,9	68,7
Октанофенон ( <b>14</b> )	81,7	348	75,3±1,1	76,5	76,0
Октадеканофенон ( <b>15</b> )	124,9	409	108,3±1,3	108,8	103,0

#### *3.4.1.5 Обобщение экспериментальных данных по высокотемпературным энтальпиям испарения, измеренным в настоящей работе*

Проверка предложенного способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения на 14 объектах сложного строения показала, что разработанный подход позволяет легко оценивать температурный интеграл Кирхгофа на основе структуры молекулы и даёт ошибку, сопоставимую с экспериментальной. Существенные преимущества предложенного подхода по сравнению с альтернативными способами оценки температурной зависимости, в частности, схемы Чикоса и коллег, проявляются при увеличении температурного интервала коррекции и увеличении размера молекулы.

#### *3.4.2 Описание температурной зависимости давления насыщенного пара с использованием соотношений, полученных в настоящей работе*

Энтальпия испарения в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона определяет температурную зависимость давления насыщенного пара. В предположении, что температурная зависимость энтальпии испарения задаётся линейной функцией температуры с эффективной величиной  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ , равной  $k \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ K})$ , как было предложено в настоящей работе, для давления пара может быть получена следующая зависимость:

$$\ln(p/\text{Па}) = \ln(p_0/\text{Па}) - \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{k \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}^0}{R} \left( \frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right) \quad (3.27),$$

где индекс «0» относится к величине при 298,15 К. Данное уравнение называется уравнением Кларка-Глю [31].

Установленная в данной работе эмпирическая взаимосвязь между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$ , а также ранее предложенные способы расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$  позволяют оценивать два из трёх параметров уравнения по молекулярной структуре. В совокупности с небольшим числом экспериментальных давлений пара это позволяет предсказать  $p$ - $T$  зависимости в широком температурном диапазоне. В свою очередь, линейная зависимость величин  $\ln p^0$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$  от числа атомов углерода в гомологических сериях [162] позволяет распространить прогноз на всех представителей гомологической серии при наличии экспериментальных данных по нескольким представителям ряда.

Обозначенная идея была проверена применительно к гомологическим сериям  $n$ -алкил бензоатов и  $n$ -алкил фенонов. Некоторые представители этой серии были изучены в настоящей работе; для ряда других были проанализированы литературные данные (Таблица 28). Полученные зависимости логарифма давления пара при 298,15 К от числа атомов углерода были описаны линейными функциями следующего вида:

$$n\text{-алкил бензоаты: } \ln(P/\text{Па}) (298,15 \text{ К}) = 5,32 - 1,060 \cdot n \quad (3.28)$$

$$n\text{-алкил феноны: } \ln(P/\text{Па}) (298,15 \text{ К}) = 5,01 - 1,031 \cdot m \quad (3.29)$$

С использованием аддитивной схемы Соломонова [198] и экспериментальных данных по энтальпиям испарения  $n$ -алкил формиатов [296] и линейных алифатических альдегидов [297] и дополнительных поправок были также получены зависимости  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$  от числа атомов углерода внутри каждой серии:

$$n\text{-алкил бензоаты: } \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К}) = 52,2 + 4,24 \cdot n \quad (3.30)$$

$$n\text{-алкил феноны: } \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К}) = 51,5 + 4,32 \cdot m \quad (3.31)$$

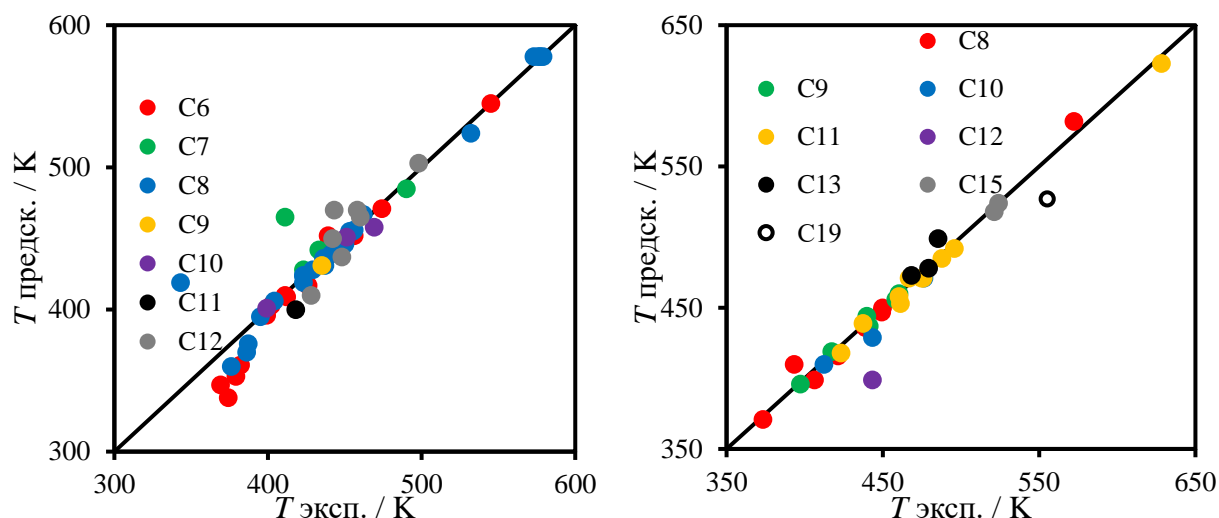
Полученные величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})$  позволяют рассчитывать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$  для любого представителя гомологического ряда согласно уравнению 3.27.

Проведённый анализ позволил получить зависимости всех трёх параметров уравнения Кларка-Глю (ур. 3.4.2.1) от числа атомов углерода ( $n$  или  $m$ ) в гомологических сериях  $n$ -алкил бензоатов и  $n$ -алкил фенонов. Как упоминалось выше, эти зависимости позволяют проводить предсказание зависимостей  $p$ - $T$  в широком диапазоне температур. Для проверки работоспособности этого подхода использовались данные для малоизученных представителей

каждой из гомологической серии, а именно температуры кипения при пониженном давлении из базы данных Reaxys [292]. Температуры кипения, соответствующие заявленным давлениям, рассчитывались с использованием набора уравнений 3.27-3.31 и 3.20 и сравнивались с литературными (Таблицы П21-П22 Приложения). Графическое сопоставление результатов предсказаний с экспериментом приведено на Рис. 22.

**Таблица 28.** Давления насыщенного пара представителей гомологических серий *n*-алкил бензоатов  $\text{PhCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$  [294] и *n*-алкил фенонов  $\text{PhCO}_m\text{H}_{2m+1}$  [295] при 298,15 К. Результаты опубликованы в [294, 295].

<i>n</i> -алкил бензоаты		<i>n</i> -алкил феноны	
Число атомов углерода <i>n</i>	$\ln(p/\text{Па}), 298,15 \text{ К}$	Число атомов углерода <i>m</i>	$\ln(p/\text{Па}), 298,15 \text{ К}$
1	3,89	1	3,90
2	3,18	2	2,86
3	2,16	5	-0,05
4	1,10	6	-1,29
15	-10,72	7	-2,09
16	-11,52	17	-12,59
17	-12,69		



**Рис. 22.** Сопоставление рассчитанных и экспериментальных температур кипения нормальных алкил бензоатов (слева) и нормальных алкил фенонов (справа). Источники данных [294, 295].

Предсказанные с использованием установленных зависимостей температуры кипения в большинстве случаев согласуются с экспериментальными в пределах 5 К. Наибольшее отклонение наблюдается в случае низкотемпературных точек, соответствующих низкому давлению пара, что, по-видимому, может быть связано с большой ошибкой измерения низких давлений пара в неспециализированных лабораториях (база данных Reaxys содержит информацию о величинах, полученных органиками-экспериментаторами в ходе перегонке при пониженном давлении).

Таким образом, данная часть работы демонстрирует, что подходы, предложенные для описания температурной зависимости энтальпии испарения, позволяют с высокой точностью описывать и температурную зависимость давления насыщенного пара, что критично для экстраполяции экспериментальных значений в область низких и высоких температур.

## Заключение

1. Установлена эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпий испарения органического соединения при 298,15 К и показана зависимость коэффициентов этой корреляции от структурных особенностей молекулы.

2. На основе полученных соотношений между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения, а также существующих способов расчёта энтальпий испарения при 298,15 К предложен способ предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

3. Продемонстрирована возможность применения установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения для сравнительного анализа высокотемпературных энтальпий испарения и приведения их к одной температуре.

4. Показано, что эмпирически найденная зависимость между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения позволяет проводить высокоточную экстраполяцию экспериментальной температурной зависимости давлений пара в область низких или высоких температур.

5. Путём сопоставления с большим объёмом литературных (более 1500 экспериментальных значений) и собственных экспериментальных данных доказано, что статистические характеристики разработанного способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения значительно превосходят характеристики других подходов.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Установленные в настоящей диссертационной работе соотношения между разностью изобарных теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энергией межмолекулярных взаимодействий могут быть расширены на системы с принципиально иными типами взаимодействий, такие как ионные жидкости. Кроме того, эти соотношения представляют фундаментальную основу для анализа взаимосвязи теплоёмкости жидкости и её структурных характеристик и разработки физически обоснованных способов аддитивной оценки теплоёмкости жидкости.

### Список литературы

1. Solomonov, B.N. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems / B.N. Solomonov, M.I. Yagofarov // *J. Mol. Liq.* – 2023. – V. 372. – P. 121205.
2. Halvorsen, I. Theory of distillation / I. Halvorsen, S. Skogestad // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – V. 9, № 75. – P. 80.
3. Mulero, A. Vaporization Enthalpy of Pure Refrigerants: Comparative Study of Eighteen Correlations / A. Mulero, M.I. Parra, K.K. Park, F.L. Román // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – № 10. – P. 5018-5026.
4. Bilde, M. Saturation Vapor Pressures and Transition Enthalpies of Low-Volatility Organic Molecules of Atmospheric Relevance: From Dicarboxylic Acids to Complex Mixtures / M. Bilde, K. Barsanti, M. Booth, C.D. Cappa, N.M. Donahue, E.U. Emanuelsson, G. McFiggans, U.K. Krieger, C. Marcolli, D. Topping, P. Ziemann, M. Barley, S. Clegg, B. Dennis-Smith, M. Hallquist, Å.M. Hallquist, A. Khlystov, M. Kulmala, D. Mogensen, C.J. Percival, F. Pope, J.P. Reid, M.A.V. Ribeiro da Silva, T. Rosenoern, K. Salo, V.P. Soonsin, T. Yli-Juuti, N.L. Prisle, J. Pagels, J. Rarey, A.A. Zardini, I. Riipinen // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – № 10. – P. 4115-4156.
5. Mamy, L. Prediction of the Fate of Organic Compounds in the Environment From Their Molecular Properties: A Review / L. Mamy, D. Patureau, E. Barriuso, C. Bedos, F. Bessac, X. Louchart, F. Martin-laurent, C. Miege, P. Benoit // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2014. – V. 45. – № 12. – P. 1277-1377.
6. Gómez, J. Vapor deposition of a smectic liquid crystal: highly anisotropic, homogeneous glasses with tunable molecular orientation / J. Gómez, J. Jiang, A. Gujral, C. Huang, L. Yu, M.D. Ediger // *Soft Matter* – 2016. – V. 12. – № 11. – P. 2942-2947.
7. Ediger, M.D. Anisotropic Vapor-Deposited Glasses: Hybrid Organic Solids / M.D. Ediger, J. de Pablo, L. Yu // *Acc. Chem. Res.* – 2019. – V. 52. – № 2. – P. 407-414.
8. Garcia-Contreras, L. Inhalation drug delivery devices: technology update / L. Garcia-Contreras, M. Ibrahim, R. Verma // *Med. Devices: Evid. Res.* – 2015. – P. 131.
9. Irikura, K.K. Computational Thermochemistry / K.K. Irikura, D.J. Frurip // *ACS Symp. Ser.* – 1998. – P. 2-18.
10. Santos, R.C. A Review on Prediction Methods for Molar Enthalpies of Vaporization of Hydrocarbons: The ELBA Method as the Best Answer / R.C. Santos, J.P. Leal // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2012. – V. 41. – № 4. – P. 043101.
11. Almeida, A.R.R.P. Vapor Pressures and Gibbs Energies of Formation of the Three Hydroxybenzaldehydes / A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2017. – V. 62. – № 9. – P. 2982-2992.
12. Almeida, A.R.R.P. Volatility and thermodynamic stability of vanillin / A.R.R.P. Almeida, V.L.S. Freitas, J.I.S. Campos, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 128. – P. 45-54.
13. Verevkin, S.P. Thermochemistry of the lignin broken bits / S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, R. Siewert, A.A. Pimerzin // *Fluid Ph. Equilibria* – 2020. – V. 522. – P. 112751.
14. Scatchard, G. Equilibria in Non-electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components. / G. Scatchard // *Chem. Rev.* – 1931. – V. 8. – № 2. – P. 321-333.
15. Hildebrand, J. H. Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids / J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott – New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1970 – 228 P.
16. Siddiqui, S.A. Solubility Parameters / S.A. Siddiqui, H.L. Needles // *Text. Res. J.* – 1982. – V. 52. – № 9. – P. 570-579.
17. Monticelli, L. Force Fields for Classical Molecular Dynamics / L. Monticelli, D.P. Tieleman // *Methods Mol. Biol.* – 2012. – P. 197-213.
18. Verevkin, S.P. 2 Phase changes in purecomponent systems: Liquids and gases / S.P. Verevkin // *Meas. Thermodyn. Prop. of Multiple Ph.* – 2005. – P. 5-30.

19. Ludwig, R. Do We Understand the Volatility of Ionic Liquids? / R. Ludwig, U. Kragl // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – № 35. – P. 6582-6584.
20. Ahrenberg, M. Determination of volatility of ionic liquids at the nanoscale by means of ultra-fast scanning calorimetry / M. Ahrenberg, M. Brinckmann, J.W.P. Schmelzer, M. Beck, C. Schmidt, O. Keßler, U. Kragl, S.P. Verevkin, C. Schick // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – № 7. – P. 2971.
21. Chickos, J.S. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times / J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse // *Thermochim. Acta* – 1995. – V. 249. – P. 41-62.
22. da Silva, M.A.V.R. Standard enthalpies of combustion of the six dichlorophenols by rotating-bomb calorimetry / M.A.V.R. da Silva, M.L.C.C.H. Ferrão, F. Jiye // *J. Chem. Thermodyn.* – 1994. – V. 26. – № 8. – P. 839-846.
23. Kiyobayashi, T. The standard molar enthalpy of sublimation of  $\eta^5$ -bis-pentamethylcyclopentadienyl iron measured with an electrically calibrated vacuum-drop sublimation microcalorimetric apparatus / T. Kiyobayashi, M.E. Minas da Piedade // *J. Chem. Thermodyn.* – 2001. – V. 33. – № 1. – P. 11-21.
24. Sevruc, V. Calorimetric cell for enthalpies of vaporization and sublimation measurements in MID-200 calorimeter / V. Sevruc, V. Simirsky, G. Kabo, A. Kozyro, A. Krasulin // *Zh. Fiz. Khim.* – 1990. – V. 64. – P. 3402.
25. Mraw, S.C. Calvet-type calorimeter for the study of high-temperature processes II. New ballistic method for the enthalpy of vaporization of organic materials at high temperatures / S.C. Mraw, C.F. Keweshan // *J. Chem. Thermodyn.* – 1984. – V. 16. – № 9. – P. 873-883.
26. Almeida, A.R.R.P. A brief review of the methods used to evaluate vapour pressures and sublimation enthalpies / A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte // *Struct. Chem.* – 2013. – V. 24. – № 6. – P. 1993-1997.
27. Delle Site, A. The Vapor Pressure of Environmentally Significant Organic Chemicals: A Review of Methods and Data at Ambient Temperature / A. Delle Site // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1997. – V. 26. – № 1. – P. 157-193.
28. Poling, B. E. The properties of gases and liquids / B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'connell – New York: McGraw-Hill Education, 2001 – 803 P.
29. Růžička, K. Recommended vapor pressures for aniline, nitromethane, 2-aminoethanol, and 1-methyl-2-pyrrolidone / K. Růžička, M. Fulem, T. Mahnel, C. Červinka // *Fluid Ph. Equilibria* – 2015. – V. 406. – P. 34-46.
30. Tsonopoulos, C. An empirical correlation of second virial coefficients / C. Tsonopoulos // *AIChE J.* – 1974. – V. 20. – № 2. – P. 263-272.
31. Clarke, E.C.W. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants / E.C.W. Clarke, D.N. Glew // *Trans. Faraday Soc.* – 1966. – V. 62. – P. 539.
32. Růžička, K. Simple and controlled extrapolation of vapor pressures toward the triple point / K. Růžička, V. Majer // *AIChE J.* – 1996. – V. 42. – № 6. – P. 1723-1740.
33. Mokbel, I. Vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa. Experimental results, correlation and prediction by an equation of state / I. Mokbel, E. Rauzy, H. Loiseleur, C. Berro, J. Jose // *Fluid Ph. Equilibria* – 1995. – V. 108. – № 1-2. – P. 103-120.
34. Malanowski, S. Experimental methods for vapour-liquid equilibria. Part I. Circulation methods / S. Malanowski // *Fluid Ph. Equilibria* – 1982. – V. 8. – № 2. – P. 197-219.
35. Aim, K. A modified ebulliometric method for high-boiling substances: vapour pressures of 2-chlorobenzonitrile and 4-chlorobenzonitrile at temperatures from 380 K to 490 K / K. Aim // *J. Chem. Thermodyn.* – 1994. – V. 26. – № 9. – P. 977-986.
36. Zaitsau, D.H. Comprehensive Study of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Cyclohexyl Esters / D.H. Zaitsau, S.P. Verevkin, Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, V.M. Sevruc // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2003. – V. 48. – № 6. – P. 1393-1400.

37. Kaisersberger, E. Measurement of low vapour pressures according to the Knudsen effusion method / E. Kaisersberger, W. Hädrich, W.D. Emmerich // *Thermochim. Acta* – 1985. – V. 95. – № 2. – P. 331-336.
38. Oja, V. Development of a Nonisothermal Knudsen Effusion Method and Application to PAH and Cellulose Tar Vapor Pressure Measurement / V. Oja, E.M. Suuberg // *Anal. Chem.* – 1997. – V. 69. – № 22. – P. 4619-4626.
39. Offringa, J.C.A. Measurement of the evaporation coefficient and saturated vapour pressure of trans-diphenylethene using a temperature-controlled vacuum quartz-crystal microbalance / J.C.A. Offringa, C.G. de Kruijff, P.J. van Ekeren, M.H.G. Jacobs // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – V. 15. – № 7. – P. 681-690.
40. Price, D.M. Vapor pressure determination by thermogravimetry / D.M. Price // *Thermochim. Acta* – 2001. – V. 367-368. – P. 253-262.
41. Price, D.M. A fit of the vapours / D.M. Price // *Thermochim. Acta* – 2015. – V. 622. – P. 44-50.
42. Barontini, F. Assessment of systematic errors in measurement of vapor pressures by thermogravimetric analysis / F. Barontini, V. Cozzani // *Thermochim. Acta* – 2007. – V. 460. – № 1-2. – P. 15-21.
43. Schick, C. Fast scanning calorimetry / C. Schick, V. Mathot - New York: Springer International Publishing, 2016 – 800 P.
44. Buzyurov, A.V. Application of the Flash DSC 1 and 2+ for vapor pressure determination above solids and liquids / A.V. Buzyurov, R.N. Nagrimanov, D.H. Zaitsau, T.A. Mukhametzhanov, A. Abdelaziz, B.N. Solomonov, C. Schick // *Thermochim. Acta* – 2021. – V. 706. – P. 179067.
45. Koutek, B. Comparison of methods employing gas chromatography retention data to determine vapour pressures at 298 K / B. Koutek, J. Cvačka, L. Streinz, P. Vrkočová, J. Doubský, H. Šimonová, L. Feltl, V. Svoboda // *J. Chromatogr. A* – 2001. – V. 923. – № 1-2. – P. 137-152.
46. Acree, W. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2015. Part 1. C1– C10 / W. Acree, J.S. Chickos // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2016. – V. 45. – № 3. – P. 033101.
47. Acree, W. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds and Ionic Liquids. Sublimation, Vaporization, and Fusion Enthalpies from 1880 to 2015. Part 2. C11–C192 / W. Acree, J.S. Chickos // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2017. – V. 46. – № 1. – P. 013104.
48. Acree, W. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic Compounds. An Update of Sublimation, Vaporization, and Fusion Enthalpies from 2016 to 2021 / W. Acree, J.S. Chickos // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2022. – V. 51. – № 4. – P. 043101.
49. Majer, V. Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation / V. Majer, V. Svoboda. – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1986. – 300 P.
50. Steele, W.V. Vapor Pressure of Acetophenone, (±)-1,2-Butanediol, (±)-1,3-Butanediol, Diethylene Glycol Monopropyl Ether, 1,3-Dimethyladamantane, 2-Ethoxyethyl Acetate, Ethyl Octyl Sulfide, and Pentyl Acetate / W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. and Eng. Data* – 1996. – V. 41. – № 6. – P. 1255-1268.
51. Das, A. Thermodynamic and Thermophysical Properties of Organic Nitrogen Compounds. Part II. 1- and 2-Butanamine, 2-Methyl-1-Propanamine, 2-Methyl-2-Propanamine, Pyrrole, 1-, 2-, and 3-Methylpyrrole, Pyridine, 2-, 3-, and 4-Methylpyridine, Pyrrolidine, Piperidine, Indole, Quinoline, Isoquinoline, Acridine, Carbazole, Phenanthridine, 1- and 2-Naphthalenamine, and 9-Methylcarbazole / A. Das, M. Frenkel, N.A.M. Gadalla, S. Kudchadker, K.N. Marsh, A.S. Rodgers, R.C. Wilhoit // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1993. – V. 22. – № 3. – P. 659-782.
52. Almeida, A.R.R.P. Vapor Pressures and Phase Diagrams of Two Methyl Esters of Substituted Benzoic Acids / A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte // *J. Chem. and Eng. Data* – 2011. – V. 56. – № 12. – P. 4862-4867.
53. Chickos, J. S. Enthalpies of Sublimation after a Century of Measurement A View as Seen through the Eyes of a Collector / J.S. Chickos // *Netsu Sokutei* – 2003. – V. 30, № 3. – P. 116-124.



54. Chickos, J.S. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids / J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1993. – V. 4. – № 4. – P. 271-278.
55. Yagofarov, M.I. Relationships between fusion, solution, vaporization and sublimation enthalpies of substituted phenols / M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2017. – V. 105. – P. 50-57.
56. Yagofarov, M.I. Calculation of the fusion enthalpy temperature dependence of polyaromatic hydrocarbons from the molecular structure: Old and new approaches / M.I. Yagofarov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – V. 152. – P. 106278.
57. Zábbranský, M. Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement I / M. Zábbranský, V. Růžička, E.S. Domalski // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2001. – V. 30. – № 5. – P. 1199-1689.
58. Goodwin, A. Measurement of the thermodynamic properties of single phases / A. Goodwin, K. Marsh, W. Wakeham. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – 557 P.
59. Hei, T.K. Heat capacity measurement by flow calorimetry: An exact analysis / T.K. Hei, J.D. Raal // *AIChE J.* – 2009. – V. 55. – № 1. – P. 206-216.
60. Sandarusi, J.A. An automated flow calorimeter for the determination of liquid and vapor isobaric heat capacities: Test results for water and n-pentane / J.A. Sandarusi, K. Mulia, V.F. Yesavage // *Rev. Sci. Instrum.* – 1992. – V. 63. – № 2. – P. 1810-1821.
61. Cacciamani, G. On a drop quasi-isodiabatic calorimeter / G. Cacciamani, G. Borzone, R. Ferro // *Rev. Sci. Instrum.* – 1990. – V. 61. – № 4. – P. 1289-1293.
62. Santos, L.M.N.B.F. Reassembling and testing of a high-precision heat capacity drop calorimeter. Heat capacity of some polyphenyls at T= 298.15 K / L.M.N.B.F. Santos, M.A.A. Rocha, A.S.M.C. Rodrigues, V. Štejfa, M. Fulem, M. Bastos // *J. Chem. Thermodyn.* – 2011. – V. 43. – № 12. – P. 1818-1823.
63. Navrotsky, A. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective / A. Navrotsky // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 97. – № 11. – P. 3349-3359.
64. Pei, G. Literature Review of Heat Capacity Measurement Methods / G. Pei, J. Xiang, G. Li, S. Wu, F. Pan, X. Lv // 10th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing – 2019. – P. 569-577.
65. Fraga, I. TOPEM, a new temperature modulated DSC technique / I. Fraga, S. Montserrat, J.M. Hutchinson // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – V. 87. – № 1. – P. 119-124.
66. Pilař, R. Modified stepwise method for determining heat capacity by DSC / R. Pilař, P. Honcová, P. Košťál, G. Sádovská, L. Svoboda // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2014. – V. 118. – № 1. – P. 485-491.
67. Schick, C. Fast Scanning Calorimetry / C. Schick, R. Androsch // *Therm. Anal. Polym. Mater.* – 2022. – P. 75-168.
68. Bolmatenkov, D.N. A new method for heat capacity determination in supercooled liquid state using fast scanning calorimetry: Thermochemical study of 9,9'-bifluorenyl / D.N. Bolmatenkov, M.I. Yagofarov, T.A. Mukhametzyanov, M.A. Ziganshin, C. Schick, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2020. – V. 694. – P. 178805.
69. Zábbranský, M., Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement II / M. Zábbranský, Z. Kolská // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2010. – T. 39. – C. 013103.
70. Joly, J. On the steam calorimeter / J. Joly // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1890. – T. 47, № 286-291. – C. 218-245.
71. McCollum, E.D. The specific heat of gaseous nitrogen tetroxide / E.D. McCollum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1927. – V. 49. – № 1. – P. 28-38.
72. Wu, Y. A new flow calorimeter for the determination of the isobaric heat capacity of vapors / Y. Wu, Q. Yu, H. Zhong, R. Lin // *Thermochim. Acta* – 1995. – V. 254. – P. 93-101.
73. Hoxton, L.G. New Method of Flow Calorimetry / L.G. Hoxton, R.A. Weiss // *Rev. Sci. Instrum.* – 1955. – V. 26. – № 11. – P. 1058-1060.

74. Vanderkooi, W.N. The Heat Capacity of Gases at Low Pressure Using a Wire-Ribbon Method. / W.N. Vanderkooi, T.D. Vries // *J. Phys. Chem.* – 1956. – V. 60. – № 5. – P. 636-639.
75. Kliche, K., Sensor for gas analysis based on thermal conductivity, specific heat capacity and thermal diffusivity / K. Kliche, S. Billat, F. Hedrich, C. Ziegler, R. Zengerle // 2011 IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems – 2011. – P. 1189-1192.
76. Gardner, E.L.W. Micromachined Thermal Gas Sensors—A Review / E.L.W. Gardner, J.W. Gardner, F. Udrea // *Sensors* – 2023. – V. 23. – № 2. – P. 681.
77. Richardson, E.G. Absorption and Velocity of Sound in Vapors / E.G. Richardson // *Rev. Mod. Phys.* – 1955. – V. 27. – № 1. – P. 15-25.
78. Kano, Y. Ideal Gas Heat Capacity Derived from Speed of Sound Measurements in the Gaseous Phase for *trans*-1,3,3,3-Tetrafluoropropene / Y. Kano, Y. Kayukawa, K. Fujii, H. Sato // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2013. – V. 58. – № 11. – P. 2966-2969.
79. Červinka, C. Evaluation of Accuracy of Ideal-Gas Heat Capacity and Entropy Calculations by Density Functional Theory (DFT) for Rigid Molecules / C. Červinka, M. Fulem, K. Růžička // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2011. – V. 57. – № 1. – P. 227-232.
80. Červinka, C. Evaluation of Uncertainty of Ideal-Gas Entropy and Heat Capacity Calculations by Density Functional Theory (DFT) for Molecules Containing Symmetrical Internal Rotors / C. Červinka, M. Fulem, K. Růžička // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2013. – V. 58. – № 5. – P. 1382-1390.
81. Červinka, C. Cohesive Properties of Ionic Liquids Calculated from First Principles / C. Červinka, M. Klajmon, V. Štejfa // *J. Chem. Theory Comput.* – 2019. – V. 15. – № 10. – P. 5563-5578.
82. Gardner, E.L.W. Micromachined Thermal Gas Sensors—A Review / E.L.W. Gardner, J.W. Gardner, F. Udrea // *Sensors* – 2023. – V. 23. – № 2. – P. 681.
83. Dzib, E. The hindered rotor theory: A review / E. Dzib, G. Merino // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2021. – V. 12. – № 3. – P. 1583.
84. Štejfa, V. First-principles calculation of ideal-gas thermodynamic properties of long-chain molecules by RISM approach—Application to n-alkanes / V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička // *J. Chem. Phys.* – 2019. – V. 150. – № 22. – P. 224101.
85. Pfaendtner, J. The 1-D hindered rotor approximation / J. Pfaendtner, X. Yu, L.J. Broadbelt // *Theor. Chem. Acc.* – 2007. – V. 118. – № 5-6. – P. 881-898.
86. Hurst, J.A.C.K.E. Estimation of liquid and solid heat capacities using a modified kopp's rule / J.A.C.K.E. Hurst, B. Keith Harrison // *Chem. Eng. Commun.* – 1992. – V. 112. – № 1. – P. 21-30.
87. Benson, S.W. Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties / S.W. Benson, J.H. Buss // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 29. – № 3. – P. 546-572.
88. Benson, S.W. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties / S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh // *Chem. Rev.* – 1969. – V. 69. – № 3. – P. 279-324.
89. Benson, S.W. New Methods for Estimating the Heats of Formation, Heat Capacities, and Entropies of Liquids and Gases / S.W. Benson // *J. Phys. Chem. A* – 1999. – V. 103. – № 51. – P. 11481-11485.
90. Bureš, M. Modification of Benson method for estimation of ideal-gas heat capacities / M. Bureš, V. Majer, M. Zábranský // *Chem. Eng. Sci.* – 1981. – V. 36. – № 3. – P. 529-537.
91. Luria, M. Heat capacities of liquid hydrocarbons. Estimation of heat capacities at constant pressure as a temperature function, using additivity rules / M. Luria, S.W. Benson // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 1977. – V. 22. – № 1. – P. 90-100.
92. Rihani, D.N. Estimation of Heat Capacity of Organic Compounds from Group Contributions / D.N. Rihani, L.K. Doraiswamy // *Ind. amp; Eng. Chem. Fundam.* – 1965. – V. 4. – № 1. – P. 17-21.
93. Růžička, V. Estimation of the Heat Capacities of Organic Liquids as a Function of Temperature using Group Additivity. I. Hydrocarbon Compounds / V. Růžička, E.S. Domalski // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1993. – V. 22. – № 3. – P. 597-618.

94. Růžička, V. Estimation of the Heat Capacities of Organic Liquids as a Function of Temperature using Group Additivity. II. Compounds of Carbon, Hydrogen, Halogens, Nitrogen, Oxygen, and Sulfur / V. Růžička, E.S. Domalski // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1993. – V. 22. – № 3. – P. 619-657.
95. Kolská, Z. Estimation of the Heat Capacity of Organic Liquids as a Function of Temperature by a Three-Level Group Contribution Method / Z. Kolská, J. Kukul, M. Zábanský, V. Růžička // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47. – № 6. – P. 2075-2085.
96. Naef, R. Calculation of the Isobaric Heat Capacities of the Liquid and Solid Phase of Organic Compounds at and around 298.15 K Based on Their “True” Molecular Volume / R. Naef // *Molecules* – 2019. – V. 24. – № 8. – P. 1626.
97. Shaw, R. Heat capacities of liquids. Estimation of heat capacity at constant pressure and 25.deg., using additivity rules / R. Shaw // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 1969. – V. 14. – № 4. – P. 461-465.
98. Chickos, J.S. A group additivity approach for the estimation of heat capacities of organic liquids and solids at 298 K / J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1993. – V. 4. – № 4. – P. 261-269.
99. Harrison, B.K. Solution to missing group problem for estimation of ideal gas heat capacities / B.K. Harrison, W.H. Seaton // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 1988. – V. 27. – № 8. – P. 1536-1540.
100. Diedrichs, A. Prediction of liquid heat capacities by the group contribution equation of state VTPR / A. Diedrichs, J. Rarey, J. Gmehling // *Fluid Ph. Equilibria* – 2006. – V. 248. – № 1. – P. 56-69.
101. Lyman, T.J. Correlation of liquid heat capacities with a four-parameter corresponding states method / T.J. Lyman, R.P. Danner // *AIChE J.* – 1976. – V. 22. – № 4. – P. 759-765.
102. Proust, X.X. Calculation of pure compound saturated enthalpies and saturated volumes with the PRSV equation of state. Revised k1 parameters for alkanes / X.X. Proust, E. Meyer, J.H. Vera // *Can. J. Chem. Eng.* – 1993. – V. 71. – № 2. – P. 292-298.
103. Solimando, R. Heat capacity estimations using equations of state / R. Solimando, M. Rogalski, L. Coniglio // *Thermochim. Acta* – 1992. – V. 211. – P. 1-11.
104. Chien, C.H. Chain-of-rotators equation of state / C.H. Chien, R.A. Greenkorn, K.C. Chao // *AIChE J.* – 1983. – V. 29. – № 4. – P. 560-571.
105. Donohue, M.D. Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology / M.D. Donohue, J.M. Prausnitz // *AIChE J.* – 1978. – V. 24. – № 5. – P. 849-860.
106. Mulero, A. General correlation model for some physical properties of saturated pure fluids / A. Mulero, M.I. Parra, F.L. Román, S. Velasco // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – V. 42. – № 7. – P. 938-946.
107. Passut, C.A. Correlation of Ideal Gas Enthalpy, Heat Capacity and Entropy / C.A. Passut, R.P. Danner // *Ind. amp; Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1972. – V. 11. – № 4. – P. 543-546.
108. Lee, B.I. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states / B.I. Lee, M.G. Kesler // *AIChE J.* – 1975. – V. 21. – № 3. – P. 510-527.
109. Gao, N. A corresponding state equation for the prediction of isobaric heat capacity of liquid HFC and HFO refrigerants / N. Gao, G. Chen, L. Tang // *Fluid Ph. Equilibria* – 2018. – V. 456. – P. 1-6.
110. Yuan, T.F. Heat Capacity of Saturated Nonpolar and Polar Liquids / T.F. Yuan, L.I. Stiel // *Ind. amp; Eng. Chem. Fundam.* – 1970. – V. 9. – № 3. – P. 393-400.
111. Tarakad, R.R. An improved corresponding states method for liquid heat capacities / R.R. Tarakad, R.P. Danner // *AIChE J.* – 1977. – V. 23. – № 6. – P. 944-946.
112. Prasad, T.E.V. On the dependence of liquid heat capacity on temperature and molecular structure / T.E.V. Prasad, A. Rajiah, D.H.L. Prasad // *Chem. Eng. J.* – 1993. – V. 52. – № 1. – P. 31-35.
113. Luck, W.A.P. A Model of Hydrogen-Bonded Liquids / W.A.P. Luck // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1980. – V. 19. – № 1. – P. 28-41.

114. Dougherty, R.C. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties / R.C. Dougherty, L.N. Howard // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – № 17. – P. 7379-7393.
115. de Villiers, A.J. Evaluation of the PC-SAFT, SAFT and CPA equations of state in predicting derivative properties of selected non-polar and hydrogen-bonding compounds / A.J. de Villiers, C.E. Schwarz, A.J. Burger, G.M. Kontogeorgis // *Fluid Ph. Equilibria* – 2013. – V. 338. – P. 1-15.
116. Cerdeiriña, C.A. Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association / C.A. Cerdeiriña, D. González-Salgado, L. Romani, M. del Carmen Delgado, L.A. Torres, M. Costas // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – № 14. – P. 6648-6659.
117. Medeiros, M. Temperature Dependence of the Heat Capacity and Vapor Pressure of Pure Self-Associated Liquids. A New Correlation Based on a Two-State Association Model / M. Medeiros, C.O. Armas-Alemán, M. Costas, C.A. Cerdeiriña // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 2006. – V. 45. – № 6. – P. 2150-2155.
118. Kontogeorgis, G.M. Use of monomer fraction data in the parametrization of association theories / G.M. Kontogeorgis, I. Tsvintzelis, N. von Solms, A. Grenner, D. Bøgh, M. Frost, A. Knage-Rasmussen, I.G. Economou // *Fluid Ph. Equilibria* – 2010. – V. 296. – № 2. – P. 219-229.
119. Sedov, I.A. Hydrogen bonding in neat aliphatic alcohols: The Gibbs free energy of self-association and molar fraction of monomer / I.A. Sedov, B.N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2012. – V. 167. – P. 47-51.
120. Solomonov, B.N. Calorimetric determination of hydrogen-bonding enthalpy for neat aliphatic alcohols / B.N. Solomonov, V.B. Novikov, M.A. Varfolomeev, A.E. Klimovitskii // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – V. 18. – № 11. – P. 1132-1137.
121. Llovell, F. Prediction of Thermodynamic Derivative Properties of Pure Fluids through the Soft-SAFT Equation of State / F. Llovell, L.F. Vega // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V. 110. – № 23. – P. 11427-11437.
122. Zabransky, M. Estimation methods for heat capacity of liquids / M. Zabransky, V. Ruzicka, A. Malijevsky // *Chemické listy*. – 2003. – V. 97, № 1.
123. Lin, S.T. The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids / S.T. Lin, M. Blanco, W.A. Goddard // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – № 22. – P. 11792-11805.
124. Tiwari, A. Accurate calculation of zero point energy from molecular dynamics simulations of liquids and their mixtures / A. Tiwari, C. Honingh, B. Ensing // *J. Chem. Phys.* – 2019. – V. 151. – № 24. – P. 244124.
125. Lin, S.T. Two-Phase Thermodynamic Model for Efficient and Accurate Absolute Entropy of Water from Molecular Dynamics Simulations / S.T. Lin, P.K. Maiti, W.A. Goddard // *J. Phys. Chem. B* – 2010. – V. 114. – № 24. – P. 8191-8198.
126. Pascal, T.A. Thermodynamics of liquids: standard molar entropies and heat capacities of common solvents from 2PT molecular dynamics / T.A. Pascal, S.T. Lin, W.A. Goddard III // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – № 1. – P. 169-181.
127. Caleman, C. Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant / C. Caleman, P.J. van Maaren, M. Hong, J.S. Hub, L.T. Costa, D. van der Spoel // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 8. – № 1. – P. 61-74.
128. Sidgwick, N. V. *The Covalent Link in Chemistry* / N. V. Sidgwick. New York: Cornell University Press, 1933.
129. Chickos, J.S. The strain energy of cyclotetradecane is small / J.S. Chickos, D.G. Hesse, S.Y. Panshin, D.W. Rogers, M. Saunders, P.M. Uffer, J.F. Liebman // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. – № 6. – P. 1897-1899.
130. Janz, G. J. *Estimation of thermodynamic properties of organic compounds* / G. J. Janz. – New York: Academic Press, 1958.
131. Watson, K.M. *Prediction of Critical Temperatures and Heats of Vaporization* / K.M. Watson // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1931. – V. 23. – № 4. – P. 360-364.

132. Silverberg, P.M. Variation of Latent Heat with Temperature. / P.M. Silverberg, L.A. Wenzel // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 1965. – V. 10. – № 4. – P. 363-366.
133. Viswanath, D.S. Latent Heat of Vaporization, Surface Tension, and Temperature. / D.S. Viswanath, N.R. Kuloor // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 1966. – V. 11. – № 1. – P. 69-72.
134. Othmer, D.F. Correlating Vapor Pressure and Latent Heat Data / D.F. Othmer, G.G. Brown // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1940. – V. 32. – № 6. – P. 841-856.
135. Su, G.J. Change of Latent Heat of Vaporization with Temperature. / G.J. Su // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1946. – V. 38. – № 9. – P. 923-926.
136. Verevkin, S.P. Non-Covalent Interactions in Triglycerides: Vaporisation Thermodynamics for Quantification of Dispersion Forces / S.P. Verevkin, R.N. Nagrimanov // *Thermo* – 2022. – V. 2. – № 3. – P. 250-266.
137. Sanghvi, R. Estimation of Heat Capacity of Boiling of Organic Compounds / R. Sanghvi, S.H. Yalkowsky // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 45. – № 1. – P. 451-453.
138. Myrdal, P.B. Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules / P.B. Myrdal, S.H. Yalkowsky // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 1997. – V. 36. – № 6. – P. 2494-2499.
139. Yalkowsky, S.H. Dependence of vapor pressure of solids and liquids on various thermodynamic parameters / S.H. Yalkowsky, D.S. Mishra, K.R. Morris // *Chemosphere* – 1990. – V. 21. – № 1-2. – P. 107-110.
140. Abraham, M.H. Estimation of heat capacities of gases, liquids and solids, and heat capacities of vaporization and of sublimation of organic chemicals at 298.15 K / M.H. Abraham, W.E. Acree // *J. Mol. Liq.* – 2020. – V. 317. – P. 113969.
141. Hoshino, D. Prediction of the entropy of vaporization at the normal boiling point by the group contribution method / D. Hoshino, K. Nagahama, M. Hirata // *Ind. amp; Eng. Chem. Fundam.* – 1983. – V. 22. – № 4. – P. 430-433.
142. Svoboda, V. Extension of the group contribution method for the calculation of the heat of vaporization / V. Svoboda, P. Dočkalová // *Fluid Ph. Equilibria* – 1990. – V. 54. – P. 293-299.
143. Ma, P. Modified group contribution method for predicting the entropy of vaporization at the normal boiling point / P. Ma, X. Zhao // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 1993. – V. 32. – № 12. – P. 3180-3183.
144. Klüppel, M. UNIVAP — A group contribution method for the prediction of enthalpies of vaporization of pure substances / M. Klüppel, S. Schulz, P. Ulbig // *Fluid Ph. Equilibria* – 1994. – V. 102. – № 1. – P. 1-15.
145. Basařová, P. Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method / P. Basařová, V. Svoboda // *Fluid Ph. Equilibria* – 1995. – V. 105. – № 1. – P. 27-47.
146. Tu, C.H. Group-contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds / C.H. Tu, C.P. Liu // *Fluid Ph. Equilibria* – 1996. – V. 121. – № 1-2. – P. 45-65.
147. Li, P. Estimations of enthalpies of vaporization of pure compounds at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method / P. Li, Y.H. Liang, P.S. Ma, C. Zhu // *Fluid Ph. Equilibria* – 1997. – V. 137. – № 1-2. – P. 63-74.
148. Wenying, W. Group Vector Space Method for Estimating Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds at the Normal Boiling Point / W. Wenying, H. Jinyu, X. Wen // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2004. – V. 44. – № 4. – P. 1436-1439.
149. Dalmazzone, D. A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds / D. Dalmazzone, A. Salmon, S. Guella // *Fluid Ph. Equilibria* – 2006. – V. 242. – № 1. – P. 29-42.
150. Laidler, K.J. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids / K.J. Laidler // *Can. J. Chem.* – 1956. – V. 34. – № 5. – P. 626-648.
151. Lovering, E.G. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids: part II. Extension to compounds containing sulphur and oxygen / E.G. Lovering, K.J. Laidler // *Can. J. Chem.* – 1960. – V. 38. – № 12. – P. 2367-2372.
152. Ducros, M. Estimation des enthalpies de vaporisation des composés organiques liquides. Partie 1. Applications aux alcanes, cycloalcanes, alcènes, hydrocarbures benzeniques, alcools, alcanes thiols,

chloro et bromoalcanes, nitriles, esters, acides et aldehydes / M. Ducros, J.F. Gruson, H. Sannier // *Thermochim. Acta* – 1980. – V. 36. – № 1. – P. 39-65.

153. Constantinou, L. New group contribution method for estimating properties of pure compounds / L. Constantinou, R. Gani // *AIChE J.* – 1994. – V. 40. – № 10. – P. 1697-1710.

154. Chickos, J.S. Estimations of the heats of vaporization of simple hydrocarbon derivatives at 298 K / J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman, S.Y. Panshin // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – № 15. – P. 3424-3429.

155. Chickos, J.S. Estimating vaporization enthalpies of organic compounds with single and multiple substitution / J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman // *J. Org. Chem.* – 1989. – V. 54. – № 22. – P. 5250-5256.

156. Kolská, Z. Estimation of the Enthalpy of Vaporization and the Entropy of Vaporization for Pure Organic Compounds at 298.15 K and at Normal Boiling Temperature by a Group Contribution Method / Z. Kolská, V. Růžicka, R. Gani // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – № 22. – P. 8436-8454.

157. Jia, Q. Prediction of the Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds at Their Normal Boiling Point with the Positional Distributive Contribution Method / Q. Jia, Q. Wang, P. Ma // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2010. – V. 55. – № 12. – P. 5614-5620.

158. Joback, K.G. Estimation of pure-component properties from group-contributions / K.G. Joback, R.C. Reid // *Chem. Eng. Commun.* – 1987. – V. 57. – № 1-6. – P. 233-243.

159. Hukkerikar, A.S. Group-contribution+ (GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis / A.S. Hukkerikar, B. Sarup, A. Ten Kate, J. Abildskov, G. Sin, R. Gani // *Fluid Ph. Equilibria* – 2012. – V. 321. – P. 25-43.

160. Gharagheizi, F. A group contribution model for determining the vaporization enthalpy of organic compounds at the standard reference temperature of 298K / F. Gharagheizi, P. Ilani-Kashkouli, W.E. Acree, A.H. Mohammadi, D. Ramjugernath // *Fluid Ph. Equilibria* – 2013. – V. 360. – P. 279-292.

161. Screttas, C.G. Some properties and trends of enthalpies of vaporization and of Trouton's ratios of organic compounds. Correlation of enthalpies of vaporization and of enthalpies of formation with normal boiling points / C.G. Screttas, M. Micha-Screttas // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – № 4. – P. 1615-1622.

162. Costa, J.C.S. Chain Length Dependence of the Thermodynamic Properties of n-Alkanes and their Monosubstituted Derivatives / J.C.S. Costa, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2017. – V. 63. – № 1. – P. 1-20.

163. Саматов, А. А. Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К: дис. канд. хим. наук: 1.4.4. / Саматов Айзат Алмазович – Казань, 2022. – 218 P.

164. Hansch, C. Correlation of Biological Activity of Phenoxyacetic Acids with Hammett Substituent Constants and Partition Coefficients / C. Hansch, P. Maloney, T. Fujita, R. Muir // *Nature* – 1962. – V. 194. – № 4824. – P. 178-180.

165. Mills, E.J. XXIII. On melting-point and boiling-point as related to chemical composition / E.J. Mills // *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* – 1884. – V. 17. – № 105. – P. 173-187.

166. Dearden, J.C. How not to develop a quantitative structure–activity or structure–property relationship (QSAR/QSPR) / J.C. Dearden, M.T.D. Cronin, K.L.E. Kaiser // *SAR QSAR Environ. Res.* – 2009. – V. 20. – № 3-4. – P. 241-266.

167. Katritzky, A. The Present Utility and Future Potential for Medicinal Chemistry of QSAR / QSPR with Whole Molecule Descriptors / A. Katritzky, D. Fara, R. Petrukhin, D. Tatham, U. Maran, A. Lomaka, M. Karelson // *Curr. Top. Med. Chem.* – 2002. – V. 2. – № 12. – P. 1333-1356.

168. Dearden, J.C. Quantitative structure–property relationships for predicting henry's law constant from molecular structure / J.C. Dearden, G. Schüürmann // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2003. – V. 22. – № 8. – P. 1755.

169. MacLeod, M. Estimating Enthalpy of Vaporization from Vapor Pressure Using Trouton's Rule / M. MacLeod, M. Scheringer, K. Hungerbühler // *Environ. Sci. and Technol.* – 2007. – V. 41. – № 8. – P. 2827-2832.
170. Majer, V. Heats of vaporization of fluids / V. Majer, V. Svoboda, J. Pick. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 344 P.
171. Hilal, S.H. Prediction of the Vapor Pressure Boiling Point, Heat of Vaporization and Diffusion Coefficient of Organic Compounds / S.H. Hilal, S.W. Karickhoff, L.A. Carreira // *QSAR and Comb. Sci.* – 2003. – V. 22. – № 6. – P. 565-574.
172. Aboali, D. Novel method for prediction of normal boiling point and enthalpy of vaporization at normal boiling point of pure refrigerants: A QSPR approach / D. Aboali, M.A. Sobati // *Int. J. Refrig.* – 2014. – V. 40. – P. 282-293.
173. Marino, D.J.G. QSPR modeling of heat of formation and heat of vaporization of aliphatic ketones by means of electrotopological indices / D.J.G. Marino, P.J. Peruzzo, G. Krenkel, E.A. Castro // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 369. – № 3-4. – P. 325-334.
174. Kabo, G.J. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications / G.J. Kabo, A.V. Blokhin, E. Paulechka, G.N. Roganov, M. Frenkel, I.A. Yursha, V. Diky, D. Zaitsau, A. Bazyleva, V.V. Simirsky, L.S. Karpushenkava, V.M. Sevruk // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 131. – P. 225-246.
175. Jia, Q. Norm indexes for predicting enthalpy of vaporization of organic compounds at the boiling point / Q. Jia, X. Yan, T. Lan, F. Yan, Q. Wang // *J. Mol. Liq.* – 2019. – V. 282. – P. 484-488.
176. Jane Dannow Dyekjær and, X.X. QSPR Models Based on Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. 2. Thermodynamic Properties of Alkanes, Alcohols, Polyols, and Ethers / X.X. Jane Dannow Dyekjær and, S.Ó. Jónsdóttir // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – № 18. – P. 4241-4259.
177. Sosnowska, A. Predicting enthalpy of vaporization for Persistent Organic Pollutants with Quantitative Structure–Property Relationship (QSPR) incorporating the influence of temperature on volatility / A. Sosnowska, M. Barycki, K. Jagiello, M. Haranczyk, A. Gajewicz, T. Kawai, N. Suzuki, T. Puzyn // *Atmos. Environ.* – 2014. – V. 87. – P. 10-18.
178. Katritzky, A.R. Application of the QSPR Approach to the Boiling Points of Azeotropes / A.R. Katritzky, I.B. Stoyanova-Slavova, K. Tämm, T. Tamm, M. Karelson // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – V. 115. – № 15. – P. 3475-3479.
179. Riedel, L. Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes und Verdampfungswärme. Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil III / L. Riedel // *Chem. Ing. Tech.* – 1954. – V. 26. – № 12. – P. 679-683.
180. Chen, N.H. Generalized Correlation for Latent Heat of Vaporization. / N.H. Chen // *J. Chem. and Eng. Data* – 1965. – V. 10. – № 2. – P. 207-210.
181. Vetere, A. New correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds / A. Vetere // *Chem. Eng. J.* – 1979. – V. 17. – № 2. – P. 157-162.
182. Vetere, A. Methods to predict the vaporization enthalpies at the normal boiling temperature of pure compounds revisited / A. Vetere // *Fluid Ph. Equilibria* – 1995. – V. 106. – № 1-2. – P. 1-10.
183. Natarajan, G. A model for enthalpy of vaporization using a new one parameter equation of state for fluids / G. Natarajan, D.S. Viswanath // *Fluid Ph. Equilibria* – 1984. – V. 18. – № 3. – P. 237-243.
184. Grozdanic, D. Heat of vaporization from the corresponding states principle / D. Grozdanic // *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* – 2005. – V. 11. – № 4. – P. 203-208.
185. Pitzer, K.S. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization / K.S. Pitzer, D.Z. Lippmann, R.F. Curl, C.M. Huggins, D.E. Petersen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77. – № 13. – P. 3433-3440.
186. Curl, R.F. Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids—Enthalpy, Free Energy, and Entropy / R.F. Curl, K. Pitzer // *Ind. and Eng. Chem.* – 1958. – V. 50. – № 2. – P. 265-274.
187. Solomonov, B. N. Solvation of organic compounds in non-polar media / B. N. Solomonov, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, V. V. Gorbachuk // *Doklady akademii nauk SSSR.* – 1979. – V. 247, № 2. – P. 405-408.

188. Solomonov, B. N. Solvation of organic compounds in cyclohexane. New method of estimating heats of evaporation of substances / B. N. Solomonov, I. S. Antipin, V. B. Novikov, A. I. Konovalov // *Zh. Obshch. Khim.* – 1982. – V. 52. – P. 2681-2688.
189. Solomonov, B.N. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15 K / B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, V.B. Novikov, D.H. Zaitsau, S.P. Verevkin // *Thermochim. Acta* – 2014. – V. 589. – P. 164-173.
190. Solomonov, B.N. New method for determination of vaporization and sublimation enthalpy of aromatic compounds at 298.15 K using solution calorimetry technique and group-additivity scheme / B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, V.B. Novikov, A.V. Buzyurov, Y.V. Fedorova, T.A. Mukhametzhanov // *Thermochim. Acta* – 2015. – V. 622. – P. 88-96.
191. Solomonov, B.N. Additive scheme for calculation of solvation enthalpies of heterocyclic aromatic compounds. Sublimation/vaporization enthalpy at 298.15 K / B.N. Solomonov, R.N. Nagrimanov, T.A. Mukhametzhanov // *Thermochim. Acta* – 2016. – V. 633. – P. 37-47.
192. Nagrimanov, R.N. Additive scheme of solvation enthalpy for linear, cyclic and branched-chain aliphatic compounds at 298.15 K / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, B.N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2019. – V. 292. – P. 111365.
193. Solomonov, B.N. An approach for the calculation of vaporization enthalpies of aromatic and heteroaromatic compounds at 298.15 K applicable to supercooled liquids / B.N. Solomonov, M.I. Yagofarov // *J. Mol. Liq.* – 2020. – V. 319. – P. 114330.
194. Nagrimanov, R.N. Additive scheme of solvation enthalpy for halogenated aliphatic hydrocarbons at 298.15 K. / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2022. – V. 710. – P. 179155.
195. Yagofarov, M.I. Thermochemistry of phase transitions of aromatic amines: Estimation of the sublimation enthalpy at 298.15 K through the fusion enthalpy / M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2017. – V. 113. – P. 301-307.
196. Yagofarov, M.I. The fusion thermochemistry of self-associated aromatic compounds at 298.15 K studied by solution calorimetry / M.I. Yagofarov, S.E. Lapuk, T.A. Mukhametzhanov, M.A. Ziganshin, T.F. Valiakhmetov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 137. – P. 43-47.
197. Le Fèvre, R.J.W. *Molecular Refractivity and Polarizability* / R.J.W. Le Fèvre // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 1965. – P. 1-90.
198. Solomonov, B.N. Additivity of vaporization enthalpy: Group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives / B.N. Solomonov, M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 342. – P. 117472.
199. Yagofarov, M.I. New aspects of relationship between the enthalpies of fusion of aromatic compounds at the melting temperatures and the enthalpies of solution in benzene at 298.15 K. Part I / M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, M.A. Ziganshin, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2018. – V. 116. – P. 152-158.
200. Armarego, W. L. *Purification of laboratory chemicals* / W. L. Armarego. – Butterworth-Heinemann, 2017 – 1176 P.
201. Abreu, M.F. Tuning methyl 4,6-O-benzylidene  $\alpha$ -D-glucopyranosides' gelation ability by minor group modifications / M.F. Abreu, V.T. Salvador, L. Vitorazi, C.E.N. Gatts, D.R. dos Santos, R. Giacomini, S.L. Cardoso, P.C.M.L. Miranda // *Carbohydr. Res.* – 2012. – V. 353. – P. 69-78.
202. Ooi, Y.H. Synthesis, mesomorphic properties and structural studies on 1,3,5-trisubstituted benzene-based star-shaped derivatives containing Schiff base ester as the peripheral arm / Y.H. Ooi, G.Y. Yeap, D. Takeuchi // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1051. – P. 361-375.
203. Breusch, B. *Istanbul Universitesi Fen Fakultesi Mecmuasi, Seri C* / B. Breusch // *Astronomi-Fizik-Kimya.* – 1961. – V. 26, № 1. – P. 6-11.
204. Höhne, G. W. H. *Differential scanning calorimetry* / G. W. H. Höhne, W. Hemminger. – Flammersheim H.-J.: Springer, 2003. – 298 P.



205. Finke, H.L. Low-temperature Thermal Data for the Nine Normal Paraffin Hydrocarbons from Octane to Hexadecane / H.L. Finke, M.E. Gross, G. Waddington, H.M. Huffman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – V. 76. – № 2. – P. 333-341.
206. Goursot, P. Thermodynamics of polynuclear aromatic molecules. III. Heat capacities and enthalpies of fusion of anthracene / P. Goursot, H.L. Girdhar, E.F. Westrum // *J. Phys. Chem.* – 1970. – V. 74. – № 12. – P. 2538-2541.
207. Góralski, P. Heat Capacities and Densities of Some Liquid Chloro-, Bromo-, and Bromochloro-Substituted Benzenes / P. Góralski, H. Piekarski // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2007. – V. 52. – № 2. – P. 655-659.
208. Narbutt, J. Die Spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen der Dichlor-, Chlorbrom-, Dibrom-, Bromjod- und Dijodbenzole. I / J. Narbutt // *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie.* – 1918. – V. 24, № 21-22. – P. 339-342.
209. Calvo-Iglesias, E. Thermodynamics of mixtures involving some (benzene derivatives+benzonitrile) / E. Calvo-Iglesias, R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo, A.H. Roux, G. Roux-Desgranges // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – V. 39. – № 4. – P. 561-567.
210. Fenwick, J.O. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds 41. Enthalpies of formation of eight ethers / J.O. Fenwick, D. Harrop, A.J. Head // *J. Chem. Thermodyn.* – 1975. – V. 7. – № 10. – P. 943-954.
211. Burgess, D. NIST Fluid Database [Электронный ресурс] / D. Burgess // <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
212. Reid, R. C. The properties of gases and liquids / R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. – New York: McGraw-Hill, 1987. – 657 P.
213. Fuller, E.N. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients / E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1966. – V. 58. – № 5. – P. 18-27.
214. Tang, M.J. Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: Volume 2. Diffusivities of organic compounds, pressure-normalised mean free paths, and average Knudsen numbers for gas uptake calculations / M.J. Tang, M. Shiraiwa, U. Pöschl, R.A. Cox, M. Kalberer // *Atmos. Chem. Phys.* – 2015. – V. 15. – № 10. – P. 5585-5598.
215. Verevkin, S.P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids / S.P. Verevkin, T.V. Vasil'tsova, E. Bich, A. Heintz // *Fluid Ph. Equilibria* – 2004. – V. 218. – № 2. – P. 165-175.
216. Nagrimanov, R.N. Thermochemical properties of mono- and di-cyano-aromatic compounds at 298.15 K / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, A.V. Buzyurov, A.G. Kurshev, M.A. Ziganshin, D.H. Zaitsau, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2018. – V. 668. – P. 152-158.
217. Cebe, P. Heat of fusion of polymer crystals by fast scanning calorimetry / P. Cebe, D. Thomas, J. Merfeld, B.P. Partlow, D.L. Kaplan, R.G. Alamo, A. Wurm, E. Zhuravlev, C. Schick // *Polymer* – 2017. – V. 126. – P. 240-247.
218. Burgess, D. NIST Standard Reference Database [Электронный ресурс] / D. Burgess // <https://www.nist.gov/>
219. Marston, C.C. The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions / C.C. Marston, G.G. Balint-Kurti // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 91. – № 6. – P. 3571-3576.
220. Kilpatrick, J.E. Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. III. Compound Rotation / J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer // *J. Chem. Phys.* – 1949. – V. 17. – № 11. – P. 1064-1075.
221. da Silva, Ribeiro F. M. Thermodynamic Properties of Mono-Halogenated Naphthalenes: PhD thesis / Ribeiro F. M. da Silva. – Porto (Portugal), 2013.
222. Chen, S.D. Study of Structural and Thermodynamic Properties for Polychlorinated Dibenzothiophenes by Density Functional Theory / S.D. Chen, H.X. Liu, Z.Y. Wang // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2007. – V. 52. – № 4. – P. 1195-1202.
223. Nichols, N. Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds 3. Some benzene derivatives in aqueous solution / N. Nichols, I. Wadsö // *J. Chem. Thermodyn.* – 1975. – V. 7. – № 4. – P. 329-336.

224. Bastos, M. Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K / M. Bastos, S.O. Nilsson, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, I. Wadsö // *J. Chem. Thermodyn.* – 1988. – V. 20. – № 11. – P. 1353-1359.
225. Yagofarov, M.I. Application of fast scanning calorimetry to the fusion thermochemistry of low-molecular-weight organic compounds: Fast-crystallizing m-terphenyl heat capacities in a deeply supercooled liquid state / M.I. Yagofarov, S.E. Lapuk, T.A. Mukhametzyanov, M.A. Ziganshin, C. Schick, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2018. – V. 668. – P. 96-102.
226. Yagofarov, M.I. New aspects in the thermochemistry of solid-liquid phase transitions of organic non-electrolytes / M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, B.N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2018. – V. 256. – P. 58-66.
227. Domalski, E.S. Estimation of the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons at 298.15 K / E.S. Domalski, E.D. Hearing // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1988. – V. 17. – № 4. – P. 1637-1678.
228. Stull, D.R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds / D.R. Stull // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1947. – V. 39. – № 4. – P. 517-540.
229. Nagrimanov, R.N. Long-chain linear alcohols: Reconciliation of phase transition enthalpies / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, T.M. Nasyrova, A.V. Buzyurov, T.A. Mukhametzyanov, C. Schick, B.N. Solomonov, S.P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2020. – V. 146. – P. 106103.
230. Chao, J. Thermodynamic and Thermophysical Properties of Organic Nitrogen Compounds. Part I. Methanamine, Ethanamine, 1- and 2-Propanamine, Benzenamine, 2-, 3-, and 4-Methylbenzenamine / J. Chao, N.A.M. Gadalla, B.E. Gammon, K.N. Marsh, A.S. Rodgers, G.R. Somayajulu, R.C. Wilhoit // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1990. – V. 19. – № 6. – P. 1547-1615.
231. Yagofarov, M.I. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities / M.I. Yagofarov, D.N. Bolmatenkov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – V. 158. – P. 106443.
232. Yagofarov, M.I. Relationship between the heat capacity change on vaporization of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpy and its prediction as a function of temperature / M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, D.N. Bolmatenkov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – V. 163. – P. 106586.
233. Sokolov, A.A. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic compounds / A.A. Sokolov, D.N. Bolmatenkov, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2022. – V. 553. – P. 113304.
234. Bolmatenkov, D.N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure / D.N. Bolmatenkov, M.I. Yagofarov, A.A. Notfullin, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2022. – V. 554. – P. 113303.
235. Bolmatenkov, D.N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols / D.N. Bolmatenkov, M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2023. – V. 721. – P. 179455.
236. Bolmatenkov, D.N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part II. Anilines / D.N. Bolmatenkov, M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2023. - submitted
237. Verevkin, S.P. Thermochemistry of phenols: buttress effects in sterically hindered phenols / S.P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 1999. – V. 31. – № 11. – P. 1397-1416.
238. Verevkin, S.P. Determination of the ortho-,para-, and meta-Interactions in secondary-Alkylphenols from Thermochemical Measurements / S.P. Verevkin // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* – 1998. – V. 102. – № 10. – P. 1467-1473.
239. Nesterova, T.N. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of alkylphenols / T.N. Nesterova, A.G. Nazmutdinov, V.S. Tsvetkov, A.M. Rozhnov, I.Y. Roshchupkina // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990. – V. 22. – № 4. – P. 365-377.

240. Krishnamoorthy, A. Hydrogen Bonding in Liquid Ammonia / A. Krishnamoorthy, K. Nomura, N. Baradwaj, K. Shimamura, R. Ma, S. Fukushima, F. Shimojo, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2022. – V. 13. – № 30. – P. 7051-7057.
241. Dillon, H.E. A Fundamental Equation for Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol / H.E. Dillon, S.G. Penoncello // *Int. J. Thermophys.* – 2004. – V. 25. – № 2. – P. 321-335.
242. Casás, L.M. Calibration of a low temperature calorimeter and application in the determination of isobaric heat capacity of 2-propanol / L.M. Casás, F. Plantier, M.M. Piñeiro, J.L. Legido, D. Bessières // *Thermochim. Acta* – 2010. – V. 507-508. – P. 123-126.
243. Fulem, M. Heat capacities of alkanols / M. Fulem, K. Růžička, V. Růžička // *Thermochim. Acta* – 2002. – V. 382. – № 1-2. – P. 119-128.
244. Růžička, K. A simultaneous correlation of vapour pressures and thermal data: application to 1-alkanols / K. Růžička, V. Majer // *Fluid Ph. Equilibria* – 1986. – V. 28. – № 3. – P. 253-264.
245. Čenský, M. Vapor pressure of selected aliphatic alcohols by ebulliometry. Part 1 / M. Čenský, V. Roháč, K. Růžička, M. Fulem, K. Aim // *Fluid Ph. Equilibria* – 2010. – V. 298. – № 2. – P. 192-198.
246. Čenský, M. Vapor pressure of selected aliphatic alcohols by ebulliometry. Part 2 / M. Čenský, P. Vrbka, K. Růžička, M. Fulem // *Fluid Ph. Equilibria* – 2010. – V. 298. – № 2. – P. 199-205.
247. Čenský, M. Heat capacities of alkanols / M. Čenský, K. Růžička, V. Růžička, M. Zábanský // *Thermochim. Acta* – 2003. – V. 408. – № 1-2. – P. 45-53.
248. Růžička, K. Heat capacities of alkanols / K. Růžička, M. Fulem, V. Růžička, M. Zábanský // *Thermochim. Acta* – 2004. – V. 421. – № 1-2. – P. 35-41.
249. Pokorný, V. Vapor Pressures and Thermophysical Properties of 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, and 1-Decanol: Data Reconciliation and PC-SAFT Modeling / V. Pokorný, V. Štejfá, M. Klajmon, M. Fulem, K. Růžička // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2020. – V. 66. – № 1. – P. 805-821.
250. Štejfá, V. Vapor pressures and thermophysical properties of selected hexenols and recommended vapor pressure for hexan-1-ol / V. Štejfá, M. Fulem, K. Růžička, P. Matějka // *Fluid Ph. Equilibria* – 2015. – V. 402. – P. 18-29.
251. Wormald, C. Specific Enthalpy Increments for Butan-1-ol at Temperatures from 423.2 to 623.2 K and Pressures to 10.2 MPa / C. Wormald, D. Fennell // *Int. J. Thermophys.* – 2000. – V. 21. – P. 767-779.
252. Jin, Y. Heat capacities of paraffins and polyethylene / Y. Jin, B. Wunderlich // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – № 22. – P. 9000-9007.
253. Scott, D. W. Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Substances: Properties of the Alkane Hydrocarbons, C1 through C10, in the Ideal Gas State From 0 to 1500 K / D. W. Scott. – US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1974. – 666 P.
254. Neau S. H. Solid and liquid heat capacities of n-alkyl para-aminobenzoates near the melting point / S. H. Neau, G. L. Flynn // *Pharm. Res.* – 1990. – V. 7, № 11. – P. 1157-1162.
255. Yagofarov, M.I. Thermochemistry of fusion of benzocaine and S-naproxen between 298.15 K and T<sub>m</sub> studied by solution and fast scanning calorimetry / M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, M.A. Ziganshin, T.A. Mukhametzyanov, B.N. Solomonov // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2022. – V. 148. – № 6. – P. 2457-2466.
256. Ledo, J.M. Benzocaine: A comprehensive thermochemical study / J.M. Ledo, H. Flores, V.L.S. Freitas, J.M. Solano-Altamirano, J.M. Hernández-Pérez, E.A. Camarillo, F. Ramos, M.D.M.C. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* – 2020. – V. 147. – P. 106119.
257. Stephenson, R. M. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds / R. M. Stephenson. – Springer Science & Business Media, 2012.
258. Dykyj, J. Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons, and Sulfur, Selenium, Tellurium, and Halogen Containing Organic Compounds / J. Dykyj, J. Svoboda, R. Wilhoit, M. Frenkel, K. Hall. Berlin: Springer, 1999.
259. Dykyj, J. Vapor pressure and antoine constants for oxygen containing organic compounds / J. Dykyj, J. Svoboda, R. Wilhoit, M. Frenkel, K. Hall. Berlin: Springer, 2000.

260. Aim, K. Saturated Vapor Pressure Measurements on Isomeric Mononitrotoluenes at Temperatures between 380 and 460 K / K. Aim // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 1994. – V. 39. – № 3. – P. 591-594.
261. Berliner, J.F.T. Studies in vapor pressure. II the mononitrotoluenes / J.F.T. Berliner, O.E. May // *J. Am. Chem. Soc.* – 1926. – V. 48. – № 10. – P. 2630-2634.
262. Dreisbach, R.R. Vapor Pressure–Temperature Data on Some Organic Compounds / R.R. Dreisbach, S.A. Shrader // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1949. – V. 41. – № 12. – P. 2879-2880.
263. Lee, C.H. Vapor-liquid equilibria in the systems of n-decane/tetralin, n-hexadecane/tetralin, n-decane/1-methylnaphthalene, and 1-methylnaphthalene/tetralin / C.H. Lee, D.M. Dempsey, R.S. Mohamed, G.D. Holder // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 1992. – V. 37. – № 2. – P. 183-186.
264. Wiczorek, S.A. Vapor-pressure measurements of 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, and 9,10-dihydrophenanthrene at elevated temperatures / S.A. Wiczorek, R. Kobayashi // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 1981. – V. 26. – № 1. – P. 8-11.
265. Kudchadker, S.A. Chemical thermodynamic properties of anthracene and phenanthrene / S.A. Kudchadker, A.P. Kudchadker, B.J. Zwolinski // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – V. 11. – № 11. – P. 1051-1059.
266. Růžička, K. Description of vapour–liquid and vapour–solid equilibria for a group of polycondensed compounds of petroleum interest / K. Růžička, I. Mokbel, V. Majer, V. Růžička, J. Jose, M. Zábanský // *Fluid Ph. Equilibria* – 1998. – V. 148. – № 1-2. – P. 107-137.
267. Abou-Naccoul, R. Aqueous solubility (in the range between 298.15 and 338.15 K), vapor pressures (in the range between 10–5 and 80 Pa) and Henry’s law constant of 1,2,3,4-dibenzanthracene and 1,2,5,6-dibenzanthracene / R. Abou-Naccoul, I. Mokbel, G. Bassil, J. Saab, K. Stephan, J. Jose // *Chemosphere* – 2014. – V. 95. – P. 41-49.
268. Mortimer, F.S. The Vapor Pressures of Some Substances Found in Coal Tar. / F.S. Mortimer, R. Murphy // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1923. – V. 15. – № 11. – P. 1140-1142.
269. Nelson, O.A. Vapor Pressure Determinations on Naphthalene, Anthracene, Phecanthrene, and Anthraquinone between Their Melting and Boiling Points / O.A. Nelson, C.E. Senseman // *J. Ind. amp; Eng. Chem.* – 1922. – V. 14. – № 1. – P. 58-62.
270. Cohen, N. The thermochemistry of alkanes and cycloalkanes / N. Cohen, S. Benson // *Alkanes and Cycloalkanes.* – 1992. – P. 215-287.
271. Kahlenberg, L. The Latent Heats of Evaporation of a Number of Organic Nitrogen-bearing Compounds / L. Kahlenberg // *J. Phys. Chem.* – 1901. – V. 5. – № 5. – P. 284-288.
272. Andon, R.J.L. 1009. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part I. Preparation and physical properties of pure phenol, cresols, and xylenols / R.J.L. Andon, D.P. Biddiscombe, J.D. Cox, R. Handley, D. Harrop, E.F.G. Herington, J.F. Martin // *J. Chem. Soc. (Resumed)* – 1960. – P. 5246.
273. Glaser, F. Vapor Pressure Curves and Critical Data for Several Technically Important Organic Substances / F. Glaser, H. Ruland // *Chem. Ing. Tech.* – 1957. – V. 29. – P. 772-775.
274. Biddiscombe, D.P. 1099. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XIII. Preparation and physical properties of pure ethylphenols / D.P. Biddiscombe, R. Handley, D. Harrop, A.J. Head, G.B. Lewis, J.F. Martin, C.H.S. Sprake // *J. Chem. Soc. (Resumed)* – 1963. – P. 5764.
275. Stage, H. Separation of phenols by distillation with special reference to phenols derived from hard coal and lignite: I. vapor pressure and other physical data of phenols / H. Stage, E. Mueller, P. Faldix // *Erdoel Kohle.* – 1953. – V. 6. – P. 375-380.
276. Terres, E. Zur Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der Gewinnung und Zerlegung der Phenolfraktionen von Steinkohlenteer und Braunkohlenschwelteer; V. Mitteilung, die destillative Zerlegung der Phenolfraktion von Steinkohlenteer und die chromatographische Identifizierung der Einzelkomponenten / E. Terres, F. Gebert, H. Hulsemann, H. Petereit, H. Toepsch, W. Ruppert // *Mitteilung Die Dampfdrucke von Phenol und Phenolderivaten. Brennst. Chem.* – 1955. – V. 36. – P. 272-274.

277. Verevkin, S.P. Thermochemistry of Chlorobenzenes and Chlorophenols: Ambient Temperature Vapor Pressures and Enthalpies of Phase Transitions / S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, A. Klamt // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2006. – V. 52. – № 2. – P. 499-510.
278. Mokbel, I. Vapor pressures and sublimation pressures of 2, 4-dichlorophenol, 2, 6-dichlorophenol, and 2, 4, 6-trichlorophenol / I. Mokbelm, V. Pauchon, J. Jose // *Int. Electron. J. Phys-Chem. Data.* – 1995. – V. 1. – P. 53-57.
279. Verevkin, S.P. Weaving a web of reliable thermochemistry around lignin building blocks: Vanillin and its isomers / S.P. Verevkin, M.E. Konnova, V.N. Emel'yanenko, A.A. Pimerzin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – V. 157. – P. 106362.
280. Hoskovec, M. Determining the vapour pressures of plant volatiles from gas chromatographic retention data / M. Hoskovec, D. Grygarová, J. Cvačka, L. Streinz, J. Zima, S.P. Verevkin, B. Koutek // *J. Chromatogr. A* – 2005. – V. 1083. – № 1-2. – P. 161-172.
281. Yaws, C. L. Handbook of Vapor Pressure: Organic Compounds C8 to C28 / C. L. Yaws. – Gulf Pub Co, 1994. – 392 P.
282. Verevkin, S.P. Thermochemistry of amines: experimental standard molar enthalpies of formation of some aliphatic and aromatic amines / S.P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – V. 29. – № 8. – P. 891-899.
283. Surov, A.O. Thermochemistry of Drugs. Experimental and First-Principles Study of Fenamates / A.O. Surov, G.L. Perlovich, V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2011. – V. 56. – № 12. – P. 4325-4332.
284. Goldfarb, J.L. Vapor pressures and thermodynamics of oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons measured using knudsen effusion / J.L. Goldfarb, E.M. Suuberg // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2008. – V. 27. – № 6. – P. 1244.
285. Ribeiro da Silva, M.A.V. Standard molar enthalpy of formation, vapour pressures, and standard molar enthalpy of sublimation of benzanthrone / M.A.V. Ribeiro da Silva, M.L.C.C.H. Ferrão, M.J.S. Monte, J.M. Gonçalves, F. Jiye // *J. Chem. Thermodyn.* – 1999. – V. 31. – № 8. – P. 1067-1075.
286. Fonseca, J.M.S. Vapour pressures of selected organic compounds down to 1mPa, using mass-loss Knudsen effusion method / J.M.S. Fonseca, N. Gushterov, R. Dohrn // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – V. 73. – P. 148-155.
287. Inokuchi, H. Heats of Sublimation of Condensed Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / H. Inokuchi, S. Shiba, T. Handa, H. Akamatu // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1952. – V. 25. – № 5. – P. 299-302.
288. Wenzel W. / *Coll. Czech. Chem. Commum.* – 1932. – V. 6. – P. 54.
289. Bolmatenkov, D.N. Vaporization enthalpies of benzanthrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment / D.N. Bolmatenkov, M.I. Yagofarov, T.F. Valiakhmetov, N.O. Rodionov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2022. – V. 168. – P. 106744.
290. Bolmatenkov, D.N. Liquid-gas equilibria in organic liquid crystals: M-24 (4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl), BCH-52 (4-ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl) and HP-53 (4'-propyl phenyl-4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)benzoate) / D.N. Bolmatenkov, A.A. Notfullin, M.I. Yagofarov, M.A. Ziganshin, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2023. – V. 565. – P. 113669.
291. Sokolov, A. A. Vaporization thermochemistry of leuco dyes: measurement and prediction / A. A. Sokolov, M. I. Yagofarov, D. N. Bolmatenkov, A. A. Notfullin, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2023. – submitted.
292. База данных Reaxys [Электронный ресурс] / Elseiver // Режим доступа: <https://www.reaxys.com/>
293. Gushchin, E.M. Two-quantum ionization of complex organic molecules by the radiation from a N2-laser / E.M. Gushchin, S.S. Zemtsov, A.N. Lebedev, S.V. Somov // *J. Appl. Spectrosc.* – 1984. – V. 41. – № 2. – P. 878-883.
294. Notfullin, A.A. Vaporization thermodynamics of normal alkyl benzoates / A.A. Notfullin, D.N. Bolmatenkov, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, M.A. Ziganshin, B.N. Solomonov // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2022. – V. 147. – № 24. – P. 14631-14647.

295. Bolmatenkov, D.N. Vaporization thermodynamics of normal alkyl phenones / D.N. Bolmatenkov, A.A. Notfullin, M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, A.R. Italmasov, B.N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2023. – V. 370. – P. 121000.
296. Samarov, A.A. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of aliphatic esters / A.A. Samarov, A.G. Nazmutdinov, S.P. Verevkin // *Fluid Ph. Equilibria* – 2012. – V. 334. – P. 70-75.
297. Verevkin, S.P. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear aliphatic aldehydes / S.P. Verevkin, E.L. Krasnykh, T.V. Vasil'tsova, B. Koutek, J. Doubsky, A. Heintz // *Fluid Ph. Equilibria* – 2003. – V. 206. – № 1-2. – P. 331-339.
298. Wolf, K.L. Über Sublimationswärmen / K.L. Wolf, H. Weghofer // *Z. Phys. Chem.* – 1938. – V. 39B. – № 1. – P. 194-208.
299. Ribeiro da Silva, M.A.V. Experimental and Computational Thermochemical Study of the Three Monofluorophenol Isomers / M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C.L. Ferreira // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2009. – V. 54. – № 9. – P. 2517-2526.
300. Ribeiro da Silva, M.A.V. Gas phase enthalpies of formation of monobromophenols / M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira // *J. Chem. Thermodyn.* – 2009. – V. 41. – № 10. – P. 1104-1110.
301. Almeida, A.R.R.P. Crystalline and liquid vapour pressures of the four p-monohalophenols: A thermodynamic study of their phase transitions / A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* – 2013. – V. 65. – P. 150-158.
302. Matos, M.A.R. Thermochemical Study of the Methoxy- and Dimethoxyphenol Isomers / M.A.R. Matos, M.S. Miranda, V.M.F. Morais // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2003. – V. 48. – № 3. – P. 669-679.
303. Varfolomeev, M.A. Pairwise Substitution Effects, Inter- and Intramolecular Hydrogen Bonds in Methoxyphenols and Dimethoxybenzenes. Thermochemistry, Calorimetry, and First-Principles Calculations / M.A. Varfolomeev, D.I. Abaidullina, B.N. Solomonov, S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko // *J. Phys. Chem. B* – 2010. – V. 114. – № 49. – P. 16503-16516.
304. Lee, M.J. Vapor Pressures of Morpholine, Diethyl Methylmalonate, and Five Glycol Ethers at Temperatures up to 473.15 K / M.J. Lee, C.C. Su, H. Lin // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2005. – V. 50. – № 5. – P. 1535-1538.
305. Bernardes, C.E.S. Energetics of the O–H Bond and of Intramolecular Hydrogen Bonding in HOC6H4C(O)Y (Y = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, C≡CH, CH<sub>2</sub>F, NH<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>, OCN, CN, F, Cl, SH, and SCH<sub>3</sub>) Compounds / C.E.S. Bernardes, M.E. Minas da Piedade // *J. Phys. Chem. A* – 2008. – V. 112. – № 40. – P. 10029-10039.
306. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Thermochemical studies on salicylaldehyde and salicylamide / M.D.M.C. Ribeiro da Silva, N.R.M. Araújo // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – V. 39. – № 10. – P. 1372-1376.
307. Thomas, L.H. 952. Viscosity and molecular association. Part III. Association of phenols and amides / L.H. Thomas // *J. Chem. Soc. (Resumed)* – 1960. – P. 4906.
308. Ledo, J.M. Experimental and theoretical study of methyl n-hydroxybenzoates / J.M. Ledo, H. Flores, J.M. Solano-Altamirano, F. Ramos, J.M. Hernández-Pérez, E.A. Camarillo, B. Rabell, M.P. Amador // *J. Chem. Thermodyn.* – 2018. – V. 124. – P. 1-9.
309. Matthews, J.B. The vapour pressures of certain liquids / J.B. Matthews, J.F. Sumner, E.A. Moelwyn-Hughes // *Trans. Faraday Soc.* – 1950. – V. 46. – P. 797.
310. Almeida, A.R.R.P. Thermodynamic properties of the methyl esters of p-hydroxy and p-methoxy benzoic acids / A.R.R.P. Almeida, A.F.G. Cunha, M.A.R. Matos, V.M.F. Morais, M.J.S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – V. 78. – P. 43-57.
311. Umnahanant, P. An Examination of the Thermodynamics of Fusion, Vaporization, and Sublimation of Several Parabens by Correlation Gas Chromatography / P. Umnahanant, J. Chickos // *J. Pharm. Sci.* – 2011. – V. 100. – № 5. – P. 1847-1855.
312. Temprado, M. The Thermochemistry of 2,4-Pentanedione Revisited: Observance of a Nonzero Enthalpy of Mixing between Tautomers and Its Effects on Enthalpies of Formation / M. Temprado,

- M.V. Roux, P. Umnahanant, H. Zhao, J.S. Chickos // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V. 109. – № 25. – P. 12590-12595.
313. Chatterjee, K. An Evaporation Study for Phthalic Acids—A Rapid Method for Pharmaceutical Characterization / K. Chatterjee, A. Hazra, D. Dollimore, K.S. Alexander // *J. Pharm. Sci.* – 2002. – V. 91. – № 4. – P. 1156-1168.
314. Vriens, G.N. Equilibria of Several Reactions of Aromatic Amines / G.N. Vriens, A.G. Hill // *Ind. amp; Eng. Chem.* – 1952. – V. 44. – № 11. – P. 2732-2735.
315. Nelson, O.A. Vapor pressures and boiling points of mono- and dimethylanilines and mono- and diethylanilines / O.A. Nelson, H. Wales // *J. Am. Chem. Soc.* – 1925. – V. 47. – № 3. – P. 867-872.
316. Verevkin, S.P. Thermochemical study of the ortho interactions in alkyl substituted anilines / S.P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2000. – V. 32. – № 2. – P. 247-259.
317. Verevkin, S.P. Vapor Pressures and Phase Transitions of a Series of the Aminonaphthalenes / S.P. Verevkin, M. Georgieva, S.V. Melkhanova // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2006. – V. 52. – № 1. – P. 286-290.
318. Verevkin, S.P. Determination of vapor pressures, enthalpies of sublimation, enthalpies of vaporization, and enthalpies of fusion of a series of chloro-aminobenzenes and chloro-nitrobenzenes / S.P. Verevkin, C. Schick // *Fluid Ph. Equilibria* – 2003. – V. 211. – № 2. – P. 161-177.
319. Li, Y. Measurement and Correlation of the Vapor Pressure of 3,5-Dichloroaniline / Y. Li, H. Zhao, M. Mao, Z. Yang // *J. Chem. amp; Eng. Data* – 2013. – V. 58. – № 6. – P. 1629-1632.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

## Приложение к Главе 2. Экспериментальная часть

## Теплоёмкости конденсированных фаз, измеренные методом ДСК

**Таблица П1.** Теплоёмкости кристаллических 1-нитропирена, бензантрона и 4-метокси-1-нафтонитрила и жидкого октадеканофенона, измеренные методом ДСК в этой работе при давлении 0,1 МПа. Результаты опубликованы в [289, 295].

1-нитропирен (кр)		бензантрон (кр)		4-метокси-1-нафтонитрил (кр)	
$T / \text{K}$	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / \text{K}$	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / \text{K}$	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
330,0	303,9±6,4	330,0	299,7±8,0	335,0	240,1±6,1
335,0	308,6±4,1	335,0	303,6±8,1	340,0	242,3±5,3
340,0	312,9±7,1	340,0	309,2±8,2	345,0	245,0±5,4
345,0	317,4±5,8	345,0	315,0±8,5	350,0	249,6±5,3
350,0	322,7±7,3	350,0	319,0±8,7	355,0	253,4±6,1
355,0	328,2±9,2	355,0	322,4±8,9	360,0	256,7±6,0
360,0	331,4±6,0	360,0	327,7±9,4	365,0	261,2±6,5
365,0	337,2±5,0	365,0	332,5±9,3	октадеканофенон (ж)	
370,0	340,9±9,2	370,0	335,8±9,5	$T / \text{K}$	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1} \text{ a}$
375,0	346,0±9,3	375,0	341,7±9,1	373,2	759,3±15,2
380,0	351,2±8,4	380,0	344,9±9,1	378,2	765,5±15,3
385,0	356,6±9,9	385,0	351,8±9,3	383,2	771,7±15,4
390,0	362,3±9,2	390,0	357,8±9,8	388,2	777,8±15,6
395,0	368,5±8,4	395,0	364,1±9,7	393,2	784,0±15,7
400,0	373,6±6,5	400,0	370,2±9,2	398,2	790,2±15,8
405,0	379,4±9,1	405,0	376,9±9,5	403,2	796,4±15,9
		410,0	386,7±8,3	408,2	802,6±16,1
				413,2	808,8±16,2
				418,2	815,0±16,3

**Таблица П2.** Теплоёмкости жидких пентадецил-, гексадецил- и гептадецил бензоатов, измеренные методом ДСК в этой работе при давлении 0,1 МПа. Результаты опубликованы в [294].

пентадецил бензоат		гексадецил бензоат		гептадецил бензоат	
$T / \text{K}$	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / \text{K}$	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / \text{K}$	$C_{p,m} / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
338,2	664,8±19,9	338,2	696,6±20,9	343,2	730,5±21,9
343,2	668,8±20,1	343,2	700,7±21,0	348,2	736,7±22,1
348,2	674,9±20,2	348,2	707,1±21,2	353,2	741,6±22,2
353,2	680,8±20,4	353,2	712,5±21,4	358,2	747,8±22,4
358,2	686,1±20,6	358,2	717,8±21,5	363,2	753,1±22,6
363,2	692,3±20,8	363,2	722,9±21,7	368,2	759,4±22,8
368,2	698,6±21,0	368,2	728,7±21,9	373,2	764,8±22,9
373,2	705,8±21,2	373,2	735,8±22,1	378,2	770,8±23,1
378,2	712,4±21,4	378,2	740,8±22,2	383,2	775,1±23,3
383,2	719,5±21,6	383,2	747,4±22,4	388,2	782,6±23,5
		388,2	752,2±22,6		



**Таблица П3.** Теплоёмкости лейко форм красителей, измеренные методом ДСК в этой работе при давлении 0,1 МПа. Результаты опубликованы в [291].

ЛКФ <sup>а</sup>		ЛМЗ <sup>б</sup>		МБДМА <sup>в</sup>	
<i>T</i> / К	<i>C</i> <sub>p,m</sub> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	<i>C</i> <sub>p,m</sub> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	<i>C</i> <sub>p,m</sub> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
переохлаждённая жидкость		переохлаждённая жидкость		переохлаждённая жидкость	
430,0	771,8±23,2	340,0	583,2±17,5	350,0	470,2±14,1
435,0	777,4±23,3	345,0	588,1±17,6	355,0	474,0±14,2
440,0	782,9±23,5	350,0	593,3±17,8	360,0	478,1±14,3
жидкость		355,0	599,0±18,0	жидкость	
445,0	788,5±23,7	360,0	604,4±18,1	365,0	482,2±14,5
450,0	793,6±23,8	365,0	609,7±18,3	370,0	486,3±14,6
455,0	799,4±24,0	жидкость		375,0	490,5±14,7
460,0	805,0±24,2	370,0	615,1±18,5	380,0	495,0±14,9
465,0	810,1±24,3	375,0	620,3±18,6	385,0	499,0±15,0
470,0	815,5±24,5	380,0	625,1±18,8	390,0	503,2±15,1
		385,0	630,1±18,9	395,0	507,3±15,2
		390,0	635,2±19,1	400,0	511,3±15,3
		395,0	641,2±19,2	405,0	515,2±15,5
		400,0	646,3±19,4	410,0	519,4±15,6
		405,0	651,7±19,6	415,0	523,4±15,7
		410,0	656,6±19,7	420,0	527,7±15,8
		415,0	661,5±19,8		
		420,0	667,2±20,0		

<sup>а</sup> Лейкокристаллический фиолетовый;

<sup>б</sup> Лейкомалахитовый зелёный;

<sup>в</sup> 4,4'-Метиленбис (N,N-диметиланилин).

**Таблица П4.** Теплоёмкости жидких кристаллов, измеренные методом ДСК в этой работе при давлении 0,1 МПа. Результаты опубликованы в [290].

M-24, изотропная жидкость		VCH-52, смектическая фаза		HP-53, нематическая фаза	
<i>T</i> / К	<i>C</i> <sub>p,m</sub> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	<i>C</i> <sub>p,m</sub> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	<i>C</i> <sub>p,m</sub> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
393,0	652,1±13,0	337,0	583,9±11,7	405,0	821,1±16,4
398,0	654,8±13,1	342,0	590,6±11,8	410,0	827,0±16,5
403,0	657,8±13,2	347,0	597,8±12,0	415,0	834,1±16,7
408,0	660,7±13,2	352,0	604,7±12,1	420,0	841,7±16,8
413,0	663,0±13,3	357,0	611,9±12,2	425,0	850,8±17,0
418,0	666,1±13,3	362,0	619,1±12,4	430,0	860,8±17,2
423,0	669,3±13,4	367,0	625,8±12,5	435,0	872,2±17,4
428,0	672,7±13,5	372,0	633,1±12,7	440,0	886,7±17,7
433,0	675,6±13,5	377,0	640,2±12,8		
438,0	679,0±13,6	382,0	647,7±13,0		
443,0	682,0±13,6	387,0	654,2±13,1		
448,0	686,2±13,7	392,0	661,4±13,2		
453,0	688,8±13,8	397,0	669,3±13,4		
458,0	692,7±13,9	402,0	677,1±13,5		
463,0	694,7±13,9	407,0	685,3±13,7		

**Таблица П5.** Теплоёмкости 4-этилфенола, 3-метоксифенола и 4-метоксифенола, измеренные методом ДСК в этой работе при давлении 0,1 МПа. Результаты опубликованы в [235].

4-этилфенол		3-метоксифенол		4-метоксифенол	
<i>T</i> / К	<i>C<sub>p,m</sub></i> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	<i>C<sub>p,m</sub></i> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	<i>C<sub>p,m</sub></i> / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
кристалл		жидкость		кристалл	
270,0	182,5±5,5	265,0	227,2±6,8	270,0	152,6±4,6
275,0	185,4±5,6	270,0	229,3±6,9	275,0	154,9±4,6
280,0	188,9±5,7	275,0	231,3±6,9	280,0	157,3±4,7
285,0	193,1±5,8	280,0	233,4±7,0	285,0	159,8±4,8
290,0	198,2±5,9	285,0	235,5±7,0	290,0	162,5±4,9
295,0	205,5±6,2	290,0	237,6±7,1	295,0	165,1±5,0
300,0	216,5±6,5	295,0	239,6±7,2	300,0	168,0±5,0
жидкость		300,0	241,7±7,2	305,0	170,6±5,1
345,0	278,7±8,4	305,0	243,8±7,3	310,0	174,0±5,2
350,0	280,6±8,4	310,0	245,9±7,4	жидкость	
355,0	282,5±8,5	315,0	247,9±7,4	340,0	254,4±7,6
360,0	284,2±8,5	320,0	250,0±7,5	345,0	256,1±7,7
365,0	285,5±8,6	325,0	252,1±7,6	350,0	258,0±7,7
370,0	287,8±8,6	330,0	254,2±7,6	355,0	259,8±7,8
375,0	289,5±8,7	335,0	256,3±7,7	360,0	261,5±7,8
380,0	291,2±8,7	340,0	258,3±7,7	365,0	263,2±7,9
385,0	292,7±8,8	345,0	260,4±7,8	370,0	264,9±7,9
390,0	294,0±8,8	350,0	262,5±7,9	375,0	266,6±8,0
395,0	295,5±8,9	355,0	264,6±7,9	380,0	268,4±8,1
400,0	297,6±8,9	360,0	266,6±8,0	385,0	270,9±8,1
		365,0	267,8±8,1	390,0	271,9±8,2
		370,0	270,8±8,1	395,0	273,7±8,2
				400,0	275,5±8,3

### Результаты измерения давлений насыщенного пара

**Таблица П6.** Давления насыщенного пара над жидкими 1-нитропиреном, бензантроном и 4-метокси-1-нафтонитрилом, измеренные методом термогравиметрии - сверхбыстрой сканирующей калориметрии в этой работе. Результаты опубликованы в [289].

1-нитропирен		бензантрон		4-метокси-1-нафтонитрил	
<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па
432,1	3,2	442,1	13,0	376,1	12,0
437,1	4,4	447,2	18,2	381,2	19,2
442,2	6,0	452,3	24,0	386,2	25,1
447,3	8,2	457,4	30,1	391,3	34,0
452,4	11,4	462,4	36,9	396,4	44,6
457,5	14,1	467,5	49,1	401,5	59,9
462,6	18,6	472,6	58,9	406,6	82,3
467,7	25,1	477,7	79,8	411,7	108,6
472,8	27,3	482,8	96,5	416,8	138,2
477,9	38,2			421,9	184,5
				427,0	238,9
				432,1	305,5

**Таблица П7.** Давления насыщенного пара над жидкими пентадецил-, гексадецил- и гептадецил бензоатами, измеренные методом термогравиметрии - сверхбыстрой сканирующей калориметрии в этой работе. Результаты опубликованы в [294].

пентадецил бензоат		гексадецил бензоат		гептадецил бензоат	
<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па
345,5	0,0130	350,6	0,0109	365,9	0,0273
350,6	0,0223	355,7	0,0216	371,0	0,0466
355,7	0,0409	360,8	0,0346	376,1	0,0743
360,8	0,0651	365,9	0,0594	381,2	0,119
365,9	0,107	371,0	0,0917	386,2	0,189
371,0	0,183	376,1	0,149	391,3	0,299
376,1	0,275	381,2	0,234	396,4	0,468
381,2	0,444	386,2	0,332	401,5	0,714
386,2	0,674	391,3	0,570	406,6	1,06
391,3	1,01	396,4	0,856	411,7	1,55
396,4	1,62	401,5	1,24	416,8	2,26
401,5	2,33	406,6	1,84	421,9	3,27
406,6	3,18	411,7	2,78	427,0	4,76
411,7	4,55	416,8	4,01	432,1	6,32
416,8	7,14	421,9	5,88	437,1	9,15
421,9	10,1	427,0	8,19	442,2	12,4
427,0	14,5	432,1	10,95	447,3	17,3
432,1	20,5	437,1	15,5	452,4	24,7
437,1	25,2	442,2	21,2	457,5	30,7
442,2	33,5	447,3	26,5	462,6	39,5
447,3	46,2	452,4	37,1	467,7	56,0
452,4	58,7	457,5	50,2	472,8	74,6
457,5	79,8	462,6	64,6	477,9	93,3
462,6	109,7	467,7	86,1	483,0	109,3
467,7	137,6	472,8	113,1	488,0	145,7

**Таблица П8.** Давления насыщенного пара над жидкими кристаллами М-24, ВСН-52 и НР-53, измеренные методом термогравиметрии - сверхбыстрой сканирующей калориметрии в этой работе. Результаты опубликованы в [290].

М-24		ВСН-52		НР-53	
<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па
Нематическая фаза		Смектическая фаза В		Смектическая фаза А	
345,5	$1,24 \cdot 10^{-3}$	371,0	$1,19 \cdot 10^{-2}$	376,1	$1,49 \cdot 10^{-3}$
350,6	$2,04 \cdot 10^{-3}$	376,1	$2,07 \cdot 10^{-2}$	381,2	$2,57 \cdot 10^{-3}$
Изотропная жидкость		381,2	$3,24 \cdot 10^{-2}$	386,2	$4,23 \cdot 10^{-3}$
355,7	$3,61 \cdot 10^{-3}$	386,2	$5,91 \cdot 10^{-2}$	391,3	$7,78 \cdot 10^{-3}$
360,8	$6,50 \cdot 10^{-3}$	391,3	$9,56 \cdot 10^{-2}$	Нематическая фаза	
365,9	$1,04 \cdot 10^{-2}$	396,4	0,149	396,4	$1,52 \cdot 10^{-2}$
371,0	$1,84 \cdot 10^{-2}$	401,5	0,242	401,5	$2,18 \cdot 10^{-2}$
376,1	$3,13 \cdot 10^{-2}$	406,6	0,387	406,6	$3,67 \cdot 10^{-2}$
381,2	$4,95 \cdot 10^{-2}$	411,7	0,569	411,7	$5,92 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы П8

М-24		ВСН-52		НР-53	
<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па
386,2	$8,07 \cdot 10^{-2}$	416,8	0,880	416,8	$9,96 \cdot 10^{-2}$
391,3	0,130	Нематическая фаза		421,9	0,147
396,4	0,201	421,9	1,33	427,0	0,230
401,5	0,311	427,0	1,98	432,1	0,336
406,6	0,461	432,1	2,91	437,1	0,492
411,7	0,695	437,1	3,98	442,2	0,732
416,8	1,02	Изотропная жидкость		447,3	1,05
421,9	1,46	442,2	5,58	452,4	1,57
427,0	2,29	447,3	7,55	Изотропная жидкость	
432,1	3,17	452,4	10,3	457,5	2,12
437,1	4,26	457,5	13,5	462,6	2,89
442,2	6,06	462,6	18,2	467,7	4,14
447,3	8,16	467,7	24,8	472,8	5,81
452,4	11,4	472,8	32,8	477,9	7,33
457,5	14,9	477,9	44,1	483,0	10,4
462,6	20,7	483,0	55,6	488,0	13,4
467,7	25,7			493,1	18,2
472,8	35,3			498,2	24,0
477,9	45,3			503,3	30,0
483,0	60,0			508,4	39,5
488,0	80,4			513,5	54,1
493,1	104,7				
498,2	136,8				

**Таблица П9.** Давления насыщенного пара над жидкими гексано-, октанофеноном (транспирация) и октадеканофеноном (термогравиметрия - сверхбыстрая сканирующая калориметрия), измеренные в этой работе. Результаты опубликованы в [295].

Гексанофенон		Октанофенон		Октадеканофенон		Октадеканофенон	
<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па
317,5	5,72	327,7	2,19	341,8	$1,59 \cdot 10^{-3}$	411,3	1,44
320,1	7,21	330,3	2,81	346,6	$3,02 \cdot 10^{-3}$	416,8	2,15
322,5	8,73	332,7	3,36	350,6	$5,15 \cdot 10^{-3}$	421,9	3,07
327,5	12,9	337,7	5,31	355,9	$8,98 \cdot 10^{-3}$	427,0	4,35
332,5	18,3	342,8	7,68	360,5	$1,44 \cdot 10^{-2}$	432,1	5,80
337,5	27,2	347,8	11,3	365,9	$2,46 \cdot 10^{-2}$	437,2	8,66
342,5	38,1	352,7	16,0	371,0	$3,83 \cdot 10^{-2}$	442,2	12,1
347,6	54,7	357,6	22,8	376,1	$6,39 \cdot 10^{-2}$	447,3	16,8
352,6	76,3	362,8	32,2	381,2	$1,04 \cdot 10^{-1}$	452,4	22,4
357,6	109,1	365,3	39,3	386,3	$1,68 \cdot 10^{-1}$	457,5	31,6
362,6	148,7	367,8	45,5	391,3	$2,72 \cdot 10^{-1}$	462,6	40,7
365,1	173,5			396,4	$4,21 \cdot 10^{-1}$	467,7	53,7
367,6	202,0			401,5	$5,94 \cdot 10^{-1}$	474,9	79,1
				406,6	1,01		

**Таблица П10.** Давления насыщенного пара над лейко формами красителей, измеренные методом термогравиметрии - сверхбыстрой сканирующей калориметрии в этой работе. Результаты опубликованы в [291].

ЛКФ <sup>а</sup>		ЛМЗ <sup>б</sup>		МБДМА <sup>в</sup>	
<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па
Переохлаждённая жидкость		Переохлаждённая жидкость		Переохлаждённая жидкость	
380,0	$7,50 \cdot 10^{-4}$	310,0	$2,07 \cdot 10^{-6}$	310,0	$4,16 \cdot 10^{-4}$
385,0	$1,31 \cdot 10^{-3}$	315,0	$4,60 \cdot 10^{-6}$	315,0	$9,16 \cdot 10^{-4}$
390,0	$2,18 \cdot 10^{-3}$	320,0	$9,86 \cdot 10^{-6}$	320,0	$1,92 \cdot 10^{-3}$
395,0	$3,59 \cdot 10^{-3}$	325,0	$2,04 \cdot 10^{-5}$	325,0	$3,76 \cdot 10^{-3}$
400,0	$5,86 \cdot 10^{-3}$	330,0	$4,10 \cdot 10^{-5}$	330,0	$6,74 \cdot 10^{-3}$
405,0	$9,46 \cdot 10^{-3}$	335,0	$8,00 \cdot 10^{-5}$	335,0	$1,14 \cdot 10^{-2}$
410,0	$1,51 \cdot 10^{-2}$	340,0	$1,52 \cdot 10^{-4}$	340,0	$2,11 \cdot 10^{-2}$
415,0	$2,37 \cdot 10^{-2}$	345,0	$2,82 \cdot 10^{-4}$	345,0	$3,38 \cdot 10^{-2}$
420,0	$3,67 \cdot 10^{-2}$	350,0	$5,11 \cdot 10^{-4}$	350,0	$5,62 \cdot 10^{-2}$
425,0	$5,63 \cdot 10^{-2}$	355,0	$9,09 \cdot 10^{-4}$	355,0	$9,14 \cdot 10^{-2}$
430,0	$8,54 \cdot 10^{-2}$	360,0	$1,59 \cdot 10^{-3}$	360,0	0,152
435,0	0,128	365,0	$2,73 \cdot 10^{-3}$	Жидкость	
440,0	0,191	Жидкость		365,0	0,227
Жидкость		370,0	$4,65 \cdot 10^{-3}$	370,0	0,354
445,0	0,281	375,0	$7,81 \cdot 10^{-3}$	375,0	0,548
450,0	0,411	380,0	$1,30 \cdot 10^{-2}$	380,0	0,850
455,0	0,594	385,0	$2,13 \cdot 10^{-2}$	385,0	1,22
460,0	0,852	390,0	$3,39 \cdot 10^{-2}$	390,0	1,79
465,0	1,21	395,0	$5,66 \cdot 10^{-2}$	395,0	2,58
470,0	1,71	400,0	$8,70 \cdot 10^{-2}$	400,0	3,66
		405,0	0,131	405,0	5,04
		410,0	0,206	410,0	7,27
		415,0	0,323	415,0	9,67
		420,0	0,477	420,0	12,7
		425,0	0,684	425,0	17,9
		430,0	0,996	430,0	24,1
		435,0	1,45	435,0	30,0
		440,0	2,09	440,0	38,4
		445,0	2,98	445,0	49,6
		450,0	4,22	450,0	61,9
		455,0	5,92		
		460,0	8,06		
		465,0	11,1		
		470,0	15,6		

<sup>а</sup> Лейкоккристаллический фиолетовый;

<sup>б</sup> Лейкомалахитовый зелёный;

<sup>в</sup> 4,4'-Метиленбис (N,N-диметиланилин).

### Теплоёмкости идеального газа, рассчитанные в настоящей работе

**Таблица П11.** Теплоёмкости самоассоциированных ароматических соединений в идеальной газовой фазе, рассчитанные в этой работе. Результаты опубликованы в [235, 236].

<i>T</i> / К	$C_{p,m}(T)$ / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	$C_{p,m}(T)$ / Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
1-нафтол			
200	105,9	400	206,2
220	116,7	420	214,7

Продолжение таблицы П11

$T / \text{K}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / \text{K}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
240	127,4	440	222,8
260	138,0	460	230,5
280	148,6	480	237,9
298,15	157,9	500	245,0
300	158,9	520	251,7
320	169,0	540	258,1
340	178,8	560	264,3
360	188,3	580	270,1
380	197,4	600	275,7
2-нафтол			
200	104,5	400	204,5
220	114,7	420	213,1
240	125,1	440	221,4
260	135,6	460	229,3
280	146,1	480	236,8
298,15	155,5	500	244,0
300	156,5	520	250,9
320	166,6	540	257,4
340	176,6	560	263,7
360	186,2	580	269,6
380	195,5	600	275,3
4-этилфенол			
200	108,3	400	193,9
220	116,9	420	201,6
240	125,6	440	209,0
260	134,4	460	216,1
280	143,2	480	223,0
298,15	151,2	500	229,5
300	152,0	520	235,9
320	160,8	540	241,9
340	169,4	560	247,7
360	177,8	580	253,3
380	186,0	600	258,7
3-метоксифенол			
200	111,1	400	187,4
220	119,1	420	193,9
240	127,1	440	200,3
260	135,1	460	206,3
280	143,1	480	212,1
298,15	150,2	500	217,7
300	150,9	520	223,0
320	158,6	540	228,1
340	166,1	560	233,0
360	173,5	580	237,7
380	180,5	600	242,1
4-метоксифенол			
200	108,1	400	185,2
220	116,6	420	191,7
240	124,9	440	198,0
260	133,0	460	204,1
280	141,1	480	209,9
298,15	148,2	500	215,4
300	148,9	520	220,8
320	156,6	540	225,9

Продолжение таблицы П11

$T / K$	$C_{p,m}(T) / Дж моль^{-1} K^{-1}$	$T / K$	$C_{p,m}(T) / Дж моль^{-1} K^{-1}$
340	164,1	560	230,8
360	171,4	580	235,5
380	178,4	600	240,0
2-хлорфенол			
200	84,3	400	153,8
220	91,7	420	159,6
240	99,1	440	165,1
260	106,5	460	170,3
280	113,8	480	175,3
298,15	120,4	500	180,0
300	121,0	520	184,4
320	128,0	540	188,6
340	134,8	560	192,6
360	141,4	580	196,3
380	147,8	600	199,9
3-хлорфенол			
200	85,5	400	151,5
220	92,7	420	156,9
240	99,8	440	162,1
260	106,9	460	167,0
280	113,9	480	171,7
298,15	120,1	500	176,1
300	120,7	520	180,4
320	127,3	540	184,4
340	133,7	560	188,2
360	139,9	580	191,8
380	145,8	600	195,3
4-хлорфенол			
200	85,7	400	151,3
220	92,9	420	156,7
240	100,0	440	161,8
260	107,0	460	166,7
280	113,9	480	171,4
298,15	120,1	500	175,8
300	120,7	520	180,0
320	127,3	540	184,1
340	133,7	560	187,9
360	139,8	580	191,5
380	145,7	600	195,0
4-фторфенол			
200	81,9	400	148,3
220	89,1	420	153,8
240	96,4	440	159,0
260	103,5	460	163,9
280	110,5	480	168,7
298,15	116,7	500	173,2
300	117,4	520	177,5
320	124,0	540	181,5
340	130,5	560	185,4
360	136,7	580	189,1
380	142,6	600	192,6
пентафторфенол			
200	129,2	400	195,2
220	137,9	420	200,1

Продолжение таблицы П11

$T / \text{K}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / \text{K}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
240	145,9	440	204,6
260	153,4	460	208,9
280	160,4	480	213,0
298,15	166,4	500	216,9
300	167,0	520	220,5
320	173,3	540	224,0
340	179,2	560	227,2
360	184,8	580	230,3
380	190,2	600	233,2
2-хлоранилин			
200	88,5	400	156,7
220	95,8	420	162,5
240	103,0	440	168,1
260	110,3	460	173,4
280	117,4	480	178,5
298,15	123,8	500	183,3
300	124,4	520	188,0
320	131,3	540	192,4
340	137,9	560	196,7
360	144,4	580	200,7
380	150,7	600	204,6
3-хлоранилин			
200	88,9	400	157,0
220	96,1	420	162,8
240	103,3	440	168,4
260	110,5	460	173,7
280	117,7	480	178,7
298,15	124,0	500	183,6
300	124,7	520	188,2
320	131,6	540	192,6
340	138,2	560	196,9
360	144,7	580	200,9
380	151,0	600	204,7
4-хлоранилин			
200	88,7	400	157,7
220	96,1	420	163,5
240	103,5	440	169,1
260	110,8	460	174,4
280	118,0	480	179,5
298,15	124,4	500	184,4
300	125,1	520	189,1
320	132,0	540	193,5
340	138,8	560	197,7
360	145,3	580	201,8
380	151,6	600	205,7
2-нитроанилин			
200	106,1	400	184,4
220	114,4	420	191,2
240	122,7	440	197,6
260	130,9	460	203,8
280	139,1	480	209,7
298,15	146,4	500	215,4
300	147,2	520	220,8
320	155,1	540	226,0



Продолжение таблицы П11

$T / \text{K}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T / \text{K}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
340	162,8	560	230,9
360	170,2	580	235,6
380	177,5	600	240,1
3-нитроанилин			
200	103,0	400	183,0
220	111,4	420	189,9
240	119,9	440	196,4
260	128,3	460	202,7
280	136,7	480	208,7
298,15	144,2	500	214,5
300	144,9	520	220,0
320	153,0	540	225,2
340	160,9	560	230,2
360	168,5	580	234,9
380	175,9	600	239,5
4-нитроанилин			
200	105,6	400	184,0
220	113,9	420	190,7
240	122,2	440	197,2
260	130,5	460	203,4
280	138,7	480	209,3
298,15	146,0	500	215,0
300	146,7	520	220,4
320	154,6	540	225,6
340	162,3	560	230,6
360	169,8	580	235,4
380	177,0	600	239,9
метил 4-аминобензоат			
200	129,3	400	218,7
220	138,3	420	226,8
240	147,3	440	234,7
260	156,5	460	242,3
280	165,7	480	249,6
298,15	174,0	500	256,6
300	174,9	520	263,4
320	183,9	540	269,9
340	192,9	560	276,2
360	201,7	580	282,2
380	210,3	600	288,0
2,6-диметиланилин			
200	117,4	400	202,5
220	126,3	420	210,3
240	135,1	440	217,8
260	143,8	460	225,1
280	152,5	480	232,1
298,15	160,3	500	239,0
300	161,1	520	245,6
320	169,7	540	251,9
340	178,1	560	258,0
360	186,4	580	264,0
380	194,5	600	269,7

**Таблица П12.** Теплоёмкости лейко форм красителей лейкокристаллического фиолетового (столбец 2), лейкомалахитового зелёного (столбец 3) и 4,4'-метиленис (N,N-диметиланилина) в идеальной газовой фазе, рассчитанные в этой работе. Результаты опубликованы в [291].

<i>T</i> / К	ЛКФ	ЛМЗ	МБДМА
	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$
200	342,3	286,8	228,8
220	364,7	307,2	244,4
240	387,7	328,3	260,6
260	411,6	350,2	277,3
280	436,0	372,6	294,4
298,15	458,6	393,2	310,3
300	460,9	395,3	311,9
320	486,1	418,2	329,5
340	511,3	441,1	347,2
360	536,4	463,7	364,7
380	561,1	486,0	382,0
400	585,4	507,7	398,9
420	609,1	529,0	415,5
440	632,3	549,6	431,6
460	654,7	569,5	447,3
480	676,4	588,8	462,5
500	697,4	607,3	477,1

### Приложение к Главе 3. Обсуждение результатов.

#### Сопоставление экспериментальных и расчётных энтальпий испарения органических неэлектролитов

**Таблица П13.** Сопоставление экспериментальных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – эта работа, столбец 6 – Чикос и коллеги [54]) высокотемпературных энтальпий испарения ароматических соединений. Результаты опубликованы в [231].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	<i>T</i> / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( <i>T</i> , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( <i>T</i> , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( <i>T</i> , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
нафталин (кр)	55,9	520	41,5	41,6	41,7
		400	48,7	49,3	49,4
антрацен (кр)	78,4	555	59,6	59	57,0
		519	58,6	61,7	60,0
		500	62,1	63,2	61,6
		558	59,2	58,8	56,8
фенантрен (кр)	75,6	372	71,1	70,1	69,5
		423	70,1	66,4	65,2
		388	69,6	68,9	68,1
		372	71,2	70,1	69,5
		548	57,2	57,1	54,8
		560	59,3	56,2	53,8
пирен (кр)	88,5	424	76,8	78,4	77,0
		428	76	78	76,7
		440	76,4	77,1	75,6
		528	73	70	67,6
бензо[а]пирен (кр)	108,4	457	97,1	94,1	90,9

Продолжение таблицы П13

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
хинолин (ж)	61,3	400	53,1	54,5	54,8
		520	46	46,4	47,2
изохинолин (ж)	61,3	400	54,1	54,5	54,8
		520	47	46,4	47,2
дибензотиофен (кр)	77,6	500	61,8	62,5	61,4
		650	51,8	51,2	49,3
фенантридин (кр)	81,0	380	74,3	74,7	74,2
		460	68,9	68,6	67,6
бензоксазол (кр)	52,9	400	46,1	46,5	47,0
		480	40,7	41,5	42,3
бензотиазол (ж)	61,0	400	53,5	54	54,8
		520	45,7	46	47,5
9-флуоренон (кр)	79,8	400	71,3	72	71,2
		520	63,1	62,9	61,0
		384	72,5	73,3	72,5
9-метилкарбазол (кр)	83,1	400	73,4	75,2	74,3
		520	65	65,9	64,0
		640	55,9	56,5	53,6
1,4-диизопропилбензол (ж)	55,2	400	50,7	48,7	46,1
		480	43	43,6	39,0
		408	47,6	48,2	45,4
1-метилнафталин (ж)	59,4	500	50	46,1	45,0
		455	49,6	49	48,2
		525	45,9	44,4	43,2
		430	52,3	50,7	50,0
2-метилнафталин (кр)	59,4	465	48,4	48,4	47,5
		505	46,4	45,7	44,7
		438	51	50,2	49,4
2,6-диметилнафталин (кр)	62,9	383	57,4	57,1	56,2
		420	55,7	54,6	53,3
		399	57,3	56,1	55,0
2,7-диметилнафталин (кр)	62,9	400	57,3	56	54,9
		560	46,6	45,1	42,3
		380	58,6	57,3	56,5
1-этилнафталин (ж)	62,9	408	57,8	55,4	54,2
2-этилнафталин (ж)	62,9	408	56,7	55,4	54,2
4-метилфенантрен (кр)	79,1	380	74,4	72,9	73,3
		460	69,2	66,8	67,6
		580	61,6	57,7	59,0
диметилфталат (ж)	76,6	409	68,6	68,3	66,3
1,2-динитробензол (кр)	71,6	469	60	59,3	58,9
1,4-динитробензол (кр)	71,6	460	60,3	59,9	59,5
1,2-дихлорбензол (ж)	48,0	376	44,5	43,3	43,5
1,3-дихлорбензол (ж)	48,0	372	44,1	43,5	43,8
1,4-дихлорбензол (кр)	48,0	373	44,2	43,4	43,7
1,2,4-трихлорбензол (ж)	54,1	406	49,5	47,3	47,2
1,2,4,5-тетрахлорбензол (кр)	60,2	434	52	51,2	50,7
1,2,3,4-тетрахлорбензол (кр)	60,2	356	56,7	56,4	56,2

Продолжение таблицы П13

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
1,2-дибромбензол (ж)	53,2	406	50,1	46,4	47,0
1,3-дибромбензол (ж)	53,2	432	48,3	44,8	45,5
1,4-дибромбензол (кр)	53,2	388	49,9	47,5	48,1
1-хлор-2-нитробензол (кр)	59,8	435	52,1	50,7	50,8
1-хлор-3-нитробензол (кр)	59,8	429	51,5	51,1	51,2
2-хлорбензонитрил (кр)	57,7	393	53,5	51,5	51,8
4-хлорбензонитрил (кр)	57,7	404	51,9	50,8	51,1
2-хлорбензальдегид (ж)	57,4	397	49,8	51,4	51,1
1,2,3,4,5,6,7- гептахлорнафталин (кр)	98,6	373	90,6	92,8	90,5
1,2,4,5,6,8- гексахлорнафталин (кр)	92,5	373	85,3	86,9	84,9
1,2,3,4,6,7- гексахлорнафталин (кр)	92,5	373	84,5	86,9	84,9
1,2,3,5,7,8- гексахлорнафталин (кр)	92,5	373	85	86,9	84,9
1,2,3,5,8- пентахлорнафталин (кр)	86,4	373	80,5	81,0	79,3
1,2,3,5,7- пентахлорнафталин (кр)	86,4	373	78,2	81,0	79,3
1,2,3,4,6- пентахлорнафталин (кр)	86,4	373	78,9	81,0	79,3
1,2,3,4- тетрахлорнафталин (кр)	80,3	373	73,2	75,1	73,6
1,2,3,5- тетрахлорнафталин (кр)	80,3	373	73,4	75,1	73,6
1,2,3-трихлорнафталин (кр)	74,2	373	68	69,1	68,0
этоксibenзол (ж)	50,7	443	40,7	41,7	40,9
		415	44	43,5	42,8
3-цианопиридин (кр)	57	466	45	46,1	47,7
1-бром-2-этилбензол (ж)	51,5	383	48,1	46,2	45,8
3-хлор-4- изопропилтолуол (ж)	55,7	415	47,1	48,2	46,3
2-бром-4- изопропилтолуол (ж)	58,3	415	50,2	50,6	48,8
3-бром-4- изопропилтолуол (ж)	58,3	415	48,3	50,6	48,8
2-йоднитробензол (кр)	68,4	448	59,9	57,8	58,2
2-метилхинолин (ж)	64,8	400	55,6	53,1	57,6
		520	47,7	50,4	49,1
8-метилхинолин (ж)	64,8	420	54,0	56,4	56,2
		540	46,2	48,2	47,6
2,6-диметилхинолин (ж)	68,3	420	58,4	59,7	58,8
		580	46,8	48,4	46,2
метил п-нитробензоат (кр)	74,1	388	67,4	67,5	66,6

Продолжение таблицы П13

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
метил-п-цианобензоат (кр)	72,0	366	66,2	67,1	66,6
метил-4- метоксибензоат (кр)	67,8	397	61,1	60,9	59,6
4'-хлорацетофенон (кр)	61,7	419	54,0	53,6	53,1
		410	50,7	54,2	53,7
4-йоданизол (кр)	62,1	416	54,4	54,2	54,1
		440	53,1	52,5	52,5
2-нитротолуол (ж)	57,2	403	52,0	50,4	50,2
		417	51,0	49,5	49,2
		406	48,1	50,2	50,0
		402	52,2	50,4	50,2
3-нитротолуол (ж)	57,2	418	52,8	49,4	49,2
		368	49,8	52,7	52,5
		410	50,1	49,9	49,7
4-нитротолуол (кр)	57,2	422	52,8	49,1	48,9
		438	49,8	48,1	47,8
		402	54,2	50,4	50,2
		430	50,0	48,6	48,4
1-ацетилнафталин (ж)	75,5	403	65,4	67,7	66,7
3-нитробензальдегид (кр)	69,2	416	62	60,8	60,6
3-хлортолуол (ж)	45,4	388	41,9	40,1	40,2
1-бром-4-иодбензол (кр)	59,2	379	53,9	53,9	54,3
метил-4-иодобензоат (кр)	70,9	396	62,6	63,9	63,4
4'-йодоацетофенон (кр)	70,5	375	65,4	65,0	64,9
1,2-диметоксибензол (ж)	59	388	52,7	53,1	52,4
2,3,5-триметилпиридин (ж)	48,2	359	44	44,5	44,2
2,3,6-триметилпиридин (ж)	48,2	368	45,7	44,0	43,6
2,4,6-триметилпиридин (ж)	48,2	368	45,5	44,0	43,6
		363	46,5	44,3	43,9
метил м-толуат (ж)	59,7	374	54,8	54,7	53,9
		388	53,5	53,7	52,9
1-бромнафталин (ж)	64,6	372	58,5	59,5	59,3
1-хлорнафталин (ж)	62,0	373	58,6	57,0	56,7
		368	59,6	57,3	57,1
2-хлорнафталин (кр)	62,0	417	57,9	54,0	53,7
		373	58,5	57,0	56,7
		415	57,8	54,1	53,8

**Таблица П14.** Сопоставление экспериментальных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – эта работа, столбец 6 – Чикос и коллеги [54], столбец 7 – Коэн и Бенсон [270]) высокотемпературных энтальпий испарения нормальных и разветвлённых алканов. Результаты опубликованы в [232].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
гептан	36,2	372	31,8	32,1	31,1	32,2
		371	32,0	32,1	31,1	32,2
октан	41,1	399	34,4	34,7	33,2	34,9
		433	35,7	33,9	30,5	32,6
		414	36,2	34,9	32	33,9
2,2-диметилгексан	37,6	382	32,1	32,7	31,3	33,1
2,3-диметилгексан	38,5	389	33,2	33,1	31,7	32,9
2,4-диметилгексан	38,5	383	32,5	33,5	32,1	33,3
2,5-диметилгексан	38,5	382	32,5	33,5	32,2	33,3
3,3-диметилгексан	37,6	385	32,3	32,5	31	32,9
3,4-диметилгексан	38,5	391	33,2	33	31,5	32,8
3-этилгексан	39,8	392	33,6	34,1	32,6	34
3-этил-2-метилпентан	38,5	389	32,9	33,1	31,7	32,9
3-этил-3-метилпентан	37,6	391	32,8	32,2	30,5	32,6
2-метилгептан	39,8	391	33,3	34,1	32,7	34,1
		427	34,6	33,1	29,9	31,7
3-метилгептан	39,8	392	33,7	34	32,6	34
		433	34,5	32,8	29,5	31,2
4-метилгептан	39,8	391	33,4	34,1	32,7	34,1
		427	34,5	33,1	29,9	31,6
2,2,3-триметилпентан	36,3	383	31,9	31,5	30	31,7
		424	32,7	30,3	27	29,8
2,2,4-триметилпентан	36,3	372	30,8	32,1	30,8	32,3
		371	31,0	32,2	30,9	32,3
		413	31,6	30,8	27,8	30,3
		394	32,1	30,9	29,2	31,2
2,3,3-триметилпентан	36,3	388	32,1	31,2	29,6	31,5
		430	33,0	30	26,5	29,6
2,3,4-триметилпентан	37,2	387	32,4	32,1	30,7	31,8
		432	33,2	30,6	27,3	28,5
2,2,3,3-тетраметилбутан	34,0	383	33,3	29,6	27,9	30,2
		389	32,7	29,3	27,5	30
		384	33,0	29,5	27,9	30,2
нонан	46,0	424	36,9	38,4	35,1	37,4
		382	41,4	40,1	38,8	40,3
		384	41,3	39,9	38,6	40,2
		385	41,2	39,9	38,5	40,1
2,3-диметилгептан	43,4	376	39,3	38,2	36,9	38,2
2,5-диметилгептан	43,4	371	38,9	38,5	37,3	38,5
2,6-диметилгептан	43,4	371	38,8	38,5	37,3	38,5
3,3-диметилгептан	42,5	372	38,4	37,7	36,3	38
3,4-диметилгептан	43,4	376	39,3	38,2	36,9	38,2

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ ( $T$ , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
3,5-диметилгептан	43,4	371	38,8	38,5	37,3	38,5
4,4-диметилгептан	42,5	371	38,3	37,7	36,4	38
3-этил-2,3- диметилпентан	41,2	379	39,0	36,1	34,6	36,3
3-этил-2,4- диметилпентан	39,4	371	38,3	35	30,2	37,2
3-этилгептан	44,7	379	40,1	39,2	37,9	39,3
4-этилгептан	44,7	377	39,9	39,3	38	39,4
3-этил-2-метилгексан	43,4	373	39,0	38,4	37,1	38,3
3-этил-3-метилгексан	42,5	376	38,7	37,4	36	37,8
3-этил-4-метилгексан	43,4	376	39,2	38,2	36,9	38,2
2-метилоктан	44,7	379	40,1	39,2	37,9	39,3
3-метилоктан	44,7	380	40,2	39,1	37,8	39,2
4-метилоктан	44,7	378	40,1	39,2	38	39,3
3,3-диэтилпентан	42,5	419	34,6	35,7	32,3	35,5
		378	38,7	37,3	35,8	37,7
		378	38,7	37,2	35,8	37,7
		381	38,6	37,1	35,6	37,5
2,2,5-триметилгексан	41,2	397	33,7	34,9	33	35,3
2,3,3-триметилгексан	41,2	372	37,9	36,5	35,1	36,7
2,3,4-триметилгексан	42,1	374	38,5	37,2	35,9	37
2,3,5-триметилгексан	42,1	405	34,4	36,2	33,4	34,8
3,3,4-триметилгексан	41,2	383	38,9	35,8	34,3	36,1
2,2,4,4-тетраметилпентан	39,0	396	32,5	33,1	31,1	34,1
		390	34,8	33,4	31,5	34,3
2,2,3,3-тетраметилпентан	39,0	373	37,9	34,5	32,9	35
		374	37,8	34,4	32,8	34,9
		372	37,9	34,5	33	35
2,3,3,4-тетраметилпентан	39,9	374	38,1	35,2	33,8	35,3
		376	38,1	35,1	33,6	35,2
декан	50,9	447	38,8	41	36,8	39,4
		424	42,5	42,6	39	41,5
		478	41,2	39	33,9	36,2
		408	44,1	43,6	40,5	42,8
		408	44,1	43,6	40,5	42,8
		487	40,8	38,4	33	35,1
2-метилнонан	49,6	440	38,2	40,4	36,4	38,7
		401	43,2	43	40,1	42
		383	43,8	43,2	41,7	43,3
3-метилнонан	49,6	441	38,3	40,4	36,3	38,6
4-метилнонан	49,6	402	43,0	42,9	40	41,9
		399	42,7	41,9	40,2	42,1
5-метилнонан	49,6	438	38,1	40,5	36,5	38,9
		399	42,6	42	40,2	42,1
4-пропилгептан	49,6	381	44,1	43,3	41,9	43,5
		392	41,9	42,5	40,9	42,6
ундекан	55,9	424	47,1	46,7	42,8	45,6
		374	50,5	49,3	48	49,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
2-метилдекан	54,5	462	40,3	42,8	37,8	40,4
		421	45,8	45,8	42	44,5
3-метилдекан	54,5	402	46,2	47,1	44	46,1
4-метилдекан	54,5	460	40,7	43	38,1	40,7
		400	46,9	46	44,2	46,3
5-метилдекан	54,5	393	46,0	46,6	44,9	46,9
2,3-диметилнонан	53,2	398	45,4	45	43,2	45,1
2,4-диметилнонан	53,2	393	46,9	45,5	43,7	45,5
2,4,6-триметилоктан	51,9	384	45,0	45,1	43,5	45
додекан	60,8	445	49,7	49,1	44,4	47,6
		446	49,6	49	44,2	47,5
2-метилундекан	59,4	420	49,2	50	46	48,7
3-метилундекан	59,4	421	49,0	49,9	45,9	48,6
4-метилундекан	59,4	420	51,8	50	46	48,7
5-метилундекан	59,4	419	50,3	50,1	46,2	48,9
2,3-диметилдекан	58,1	425	49,1	48,5	44,4	46,9
2,4-диметилдекан	58,1	410	47,8	49,6	46	48,3
2,4,6-триметилнонан	56,8	399	46,7	48	46	48
3,3,6,6-тетраметилоктан	53,7	405	46,6	46,2	42,4	46,4
тридекан	65,7	461	52,4	51,7	46,2	49,7
		462	52,4	51,6	46	49,6
2-метилдодекан	64,4	438	52,3	52,7	47,9	51
3-метилдодекан	64,4	438	51,7	52,6	47,8	51
4-метилдодекан	64,4	437	52,4	52,7	48	51,2
5-метилдодекан	64,4	435	50,8	52,9	48,2	51,4
2,3-диметилундекан	63,0	442	51,6	51,2	46,3	49,2
2,4-диметилундекан	63,0	428	52,0	52,4	48	50,7
2,4,6-триметилдекан	61,7	415	48,7	52,3	48,3	50,6
тетрадекан	70,6	449	57,8	56,7	51,2	55,1
		478	54,9	54,1	47,6	51,2
		340	66,4	66,1	65,3	66,2
		479	54,8	54	47,4	51
2-метилтридекан	69,3	454	55,3	55,2	49,5	53,1
3-метилтридекан	69,3	455	55,2	55,1	49,4	53
4-метилтридекан	69,3	453	54,0	55,3	49,7	53,2
5-метилтридекан	69,3	452	54,1	55,4	49,9	53,4
7-метилтридекан	69,3	373	59,0	61,3	59,8	61,7
2,3-диметилдодекан	67,9	452	53,9	54,3	48,7	52
2,4-диметилдодекан	67,9	444	53,6	55	49,7	52,9
2,4,6-триметилундекан	66,6	430	53,2	55,2	50,4	53,2
пентадекан	75,5	447	61,9	60,9	55,2	59,3
		373	68,8	66,8	65,3	67,4
		493	57,3	56,3	48,8	52,3
		373	66,4	66,8	65,3	67,4
		388	66,7	65,2	63,3	65,9
497	57,1	56	48,4	51,7		
2-метилтетрадекан	74,2	470	58,1	57,6	51	54,8
3-метилтетрадекан	74,2	471	58,2	57,6	51	54,7



Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ ( $T$ , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
4-метилтетрадекан	74,2	467	56,0	57,9	51,4	55,2
5-метилтетрадекан	74,2	467	56,3	57,9	51,5	55,3
2,3-диметилтридекан	72,9	468	56,3	56,8	50,3	53,8
2,4-диметилтридекан	72,9	458	57,4	57,7	51,6	55,1
2,4,6-триметилдодекан	71,5	445	55,8	57,8	52,2	55,4
гексадекан	80,4	455	65,7	64	57,7	62,2
		408	68,5	68,9	64,5	68
		383	(64,2)	70	68,1	70,7
		373	(64,9)	71,2	69,6	71,8
		512	59,4	58,1	49,5	52
		373	70,7	71,2	69,6	71,8
510	59,5	58,2	49,7	52,4		
2-метилпентадекан	79,1	486	61,0	59,8	52,3	56,1
3-метилпентадекан	79,1	486	60,5	59,7	52,2	56
4-метилпентадекан	79,1	482	58,2	60,2	52,8	56,8
5-метилпентадекан	79,1	480	57,4	60,4	53,1	57,1
7-пропилтридекан	79,1	383	66,3	68,9	67	69,5
2,3-диметилтетрадекан	77,8	483	58,6	59,1	51,7	55,3
2,4-диметилтетрадекан	77,8	472	60,0	60,2	53,2	57
		472	58,7	60,2	53,2	57
2,4,6-триметилтридекан	76,4	458	59,1	60,5	54,1	57,6
2,2,4,4,6,8,8- гептаметилюнонан	68,5	438	52,4	56	49,7	58,4
		484	49,9	51,9	43,6	59,6
гептадекан	85,3	457	71,6	67,7	61	65,8
		506	62,2	62,2	53,4	56,7
		373	(80,4)	75,5	73,8	76,2
		524	61,3	60,2	50,7	52,3
2-метилгексадекан	84,0	498	62,8	62,2	53,7	57,4
3-метилгексадекан	84,0	498	63,3	62,2	53,8	57,5
4-метилгексадекан	84,0	494	58,5	62,6	54,4	58,2
5-метилгексадекан	84,0	494	59,9	62,6	54,3	58,1
2,3-диметилпентадекан	82,7	497	60,7	61,3	53	56,5
2,4-диметилпентадекан	82,7	483	65,1	62,8	55,1	59
2,4,6- триметилтетрадекан	81,4	473	64,5	62,9	55,5	59,3
октадекан	90,2	460	(78,1)	71,2	64,1	69,3
		428	74,4	75	69,3	73,9
		383	(69,8)	78,5	76,5	79,4
		519	64,4	64,3	54,6	57
		406	80,7	77,6	72,9	76,8
		525	64,1	63,7	53,7	55,5
2-метилгептадекан	88,9	486	67,1	67,1	58,8	63,3
		512	66,9	64,2	54,8	57,9
3-метилгептадекан	88,9	512	65,8	64,2	54,7	57,8
4-метилгептадекан	88,9	505	(59,4)	65	55,9	59,5
5-метилгептадекан	88,9	507	61,2	64,8	55,6	59,1
2,3-диметилгексадекан	87,6	525	63,2	61,8	51,8	53,9
		510	62,8	63,4	54,1	57,2

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
2,4-диметилгексадекан	87,6	498	(69,1)	64,8	56	59,8
2,4,6- триметилпентадекан	86,3	485	64,3	65,3	57	61
4,9-диизопропилдодекан	84,9	396	70,0	72,2	69,8	72,6
		404	70,8	73,3	68,6	71,6
нонадекан	95,1	438	76,2	77,8	71,4	76,6
		430	77,5	78,9	72,8	77,8
		531	66,7	66,3	55,6	56,8
2-метилоктадекан	93,8	523	67,5	66,4	56	58,3
3-метилоктадекан	93,8	526	69,2	66	55,5	57,5
4-метилоктадекан	93,8	521	63,5	66,7	56,4	59
5-метилоктадекан	93,8	520	63,9	66,8	56,5	59,1
2,3-диметилгептадекан	92,5	523	64,5	65,5	55,2	57,6
		546	64,7	62,7	51,3	51,2
2,4-диметилгептадекан	92,5	509	70,8	67,1	57,4	60,9
7-гексилтридекан	93,8	443	75,2	76,2	69,6	74,5
2,4,6- триметилгексадекан	91,2	502	67,3	67,1	57,7	61,4
эйкозан	100,0	540	68,3	68,6	57	56,9
		448	78,0	80,6	73,4	79,1
		440	80,8	81,6	74,8	80,3
		396	(77,7)	85,1	82,7	86,5
		564	(69,2)	65,5	52,8	47,6
5-бутилгексадекан	98,7	440	77,4	80,5	73,7	78,9
2,3-диметилоктадекан	97,4	535	66,1	67,4	56	57,4
2,4-диметилоктадекан	97,4	520	(75,9)	69,4	58,7	61,7
2-метилнонадекан	98,7	536	72,3	68,2	56,8	57,7
3-метилнонадекан	98,7	537	70,0	68,1	56,7	57,5
4-метилнонадекан	98,7	535	68,1	68,4	57	58,2
5-метилнонадекан	98,7	536	69,0	68,3	56,9	57,9
4-пропилгептадекан	98,7	442	79,2	80,3	73,4	78,6
2,4,6- триметилгептадекан	96,1	514	72,1	69,1	58,7	62,2
генейкозан	105,0	407	88,9	90,1	84,7	89,3
		403	(81,5)	90,7	85,4	89,8
		512	76,4	75,9	65,2	69,2
		525	73,9	74,1	62,7	65,2
		526	74,8	73,9	62,5	64,8
2-метилэйкозан	103,6	547	71,5	70,1	57,7	57
		508	76,3	75,4	65	69,2
3-метилэйкозан	103,6	549	(75,0)	69,9	57,4	56,4
4-метилэйкозан	103,6	546	70,4	70,3	57,9	57,3
5-метилэйкозан	103,6	570	(72,1)	67	53,4	47,6
		547	71,8	70,1	57,7	57
2,3-диметилнонадекан	102,3	559	67,7	67,6	54,6	52,4
		547	67,3	69,3	56,9	56,8
2,4-диметилнонадекан	102,3	530	(77,5)	71,6	60	62,2
2,4,6-триметилоктадекан	101,0	518	74,7	72,2	61,2	64,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
8-гексилпентадекан	103,6	436	(78,6)	85,1	78,3	83,7
докозан	109,9	468	84,3	85,6	76,8	83,2
		415	(80,8)	93,2	87,1	92,3
		522	78,6	77,9	66,3	69,4
		537	77,0	75,8	63,5	64,3
2-метилгенейкозан	108,5	563	71,4	71,3	57,5	53,6
		518	78,5	77,5	66,1	69,7
3-метилгенейкозан	108,5	558	74,8	72	58,5	55,7
4-метилгенейкозан	108,5	555	71,0	72,3	59	56,7
5-метилгенейкозан	108,5	558	74,1	72	58,5	55,7
2,4-диметилэйкозан	107,2	537	78,0	73,9	61,5	63
2,4,6-триметилнонадекан	105,9	529	77,5	74,2	62,2	65
трикозан	114,8	432	93,3	94,8	87,6	93,7
		419	(88,8)	96,8	90,2	95,8
		532	80,7	79,9	67,3	69,1
		541	79,9	78,5	65,4	65,5
		547	79,1	77,8	64,4	63,4
9-гексилгептадекан	113,5	468	(82,6)	88,4	79,3	85,7
2-метилдокозан	113,5	574	73,1	72,9	58	51
		529	80,6	79,5	67,1	69,7
4-метилдокозан	113,5	568	76,3	73,7	59,2	53,7
		568	76,3	73,7	59,2	53,7
5-метилдокозан	113,5	568	75,6	73,7	59,2	53,7
		568	75,6	73,7	59,2	53,9
тетракозан	119,7	468	92,6	93,3	83,8	90,9
		388	(111,2)	103,3	100,7	104,8
		433	(92,6)	79,3	64,7	97,6
		542	82,8	81,8	68,2	68,5
		558	81,6	79,3	64,8	60,8
		536	83,7	82,7	69,4	70,9
2-метилтрикозан	118,4	557	77,1	78,6	64,1	61,5
		538	82,8	81,5	68,1	69,4
5-метилтрикозан	118,4	579	79,4	75,3	59,6	50,7
12-метилтрикозан	118,4	445	(84,5)	95,9	87,7	94,2
пентакозан	124,6	422	102,6	104,6	97,4	103,7
		444	(93,9)	101,1	92,7	99,8
		551	84,7	83,7	69,1	67,2
		565	(87,0)	81,4	65,9	59,9
		566	83,1	81,3	65,8	59,5
9-октилгептадекан	123,3	488	93,4	92,9	81,9	88,6
12-этилтрикозан	123,3	445	(84,6)	99,8	91,4	98,2
2-метилтетракозан	123,3	548	84,8	83,4	69	68,5
гексакозан	129,5	575	(90,2)	83	66,4	56,9
		451	(94,8)	103,8	94,7	102,3
		560	86,7	85,6	70	65,7
		576	85,0	82,9	66,3	56,5
		504	94,5	94,9	82,6	88,8
5-бутилдокозан	128,2	493	93,5	95,8	84,1	90,9

Продолжение таблицы П14

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		500	94,0	94,6	82,5	88,9
7-бутилодокозан	128,2	491	97,8	96,2	84,7	91,6
		497	97,2	95,1	83,2	89,7
9-бутилодокозан	128,2	498	91,9	95	83,1	89,6
11-бутилодокозан	128,2	491	93,1	96,1	84,6	91,4
		498	93,4	94,9	83	89,5
6,11-дипентилгексадекан	126,9	487	(88,9)	95,8	84,6	91,4
3-этил-5-(2-этилбутил)октадекан	125,5	485	(88,4)	95,1	83,9	90,5
11-(1-этилпропил)генойкозан	126,9	492	93,6	95	83,5	90,1
2-метилпентакозан	128,2	557	86,8	85,2	69,8	67,3
12-пропилтрикозан	128,2	445	(91,0)	103,8	95,1	102,2
3-этилтетракозан	128,2	510	90,0	93	80,4	85,9
11-неопентилгенойкозан	124,6	494	93,0	93	81,1	92,7
11-пентилгенойкозан	128,2	489	97,0	96,5	85,1	92,1
		495	96,3	95,4	83,7	90,3
гептакозан	134,4	432	(107,8)	111,1	102,8	110
		393	114,7	114,9	112	116,9
		389	(111,1)	115,9	113,1	117,7
		569	88,5	87,3	70,6	63,3
		584	86,9	84,6	66,9	53,3
2-метилгексакозан	133,1	566	88,6	86,9	70,4	65,3
октакозан	139,3	498	100,5	103,2	90,5	97,8
		510	99,3	101	87,5	93,7
		376	(117,4)	122,8	120,3	124,2
		463	(99,8)	109,6	99,2	107,5
		577	90,3	89	71,3	60,7
		593	88,6	86	67,3	48,9
2-метилгептакозан	138,0	574	90,4	88,6	71,1	63
7-гексилдокозан	138,0	519	100,7	98,5	84,5	89,6
		514	100,7	99,4	85,7	91,4
нонакозан	144,2	437	(112,5)	118,2	109,1	117,1
		399	(114,9)	122,1	118,9	124,5
		585	92,1	90,7	71,9	57,4
		601	90,5	87,6	67,7	44,3
2-метилоктакозан	142,9	582	92,2	90,3	71,7	60,2
триаконтан	149,1	442	(112,6)	121,2	111,5	120
		592	93,8	92,3	72,5	53,7
		609	92,2	89	68	38,8
2-метилнонакозан	147,8	590	94,0	92	72,3	57,1
9-октилодокозан	147,8	528	103,3	103,7	88,2	92,4
		553	(109,3)	99	81,7	80,3

**Таблица П15.** Сопоставление экспериментальных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – эта работа, столбец 6 – Чикос и коллеги [54]) энтальпий испарения несомоассоциированных алифатических соединений. Результаты опубликованы в [233].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (Т, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
<b>Ненасыщенные углеводороды: алкены, алкины, алкадиены</b>					
2,3-диметил-2-пентен	36,3	359	33,4	32,9	32,3
цис-3,4-диметил-2-пентен	34,9	352	32,9	32,0	31,4
транс-3,4-диметил-2-пентен	34,9	354	33,1	31,9	31,3
3-этил-2-пентен	36,2	358	33,3	32,9	32,2
2-метил-1-гексен	35	354	33,1	32,0	31,3
5-метил-1-гексен	33,6	353	32,5	30,8	30,1
2-метил-2-гексен	36,2	358	33,3	32,9	32,2
цис-3-метил-2-гексен	36,2	359	33,4	32,8	32,1
транс-3-метил-2-гексен	36,2	358	33,3	32,9	32,2
цис-5-метил-2-гексен	34,8	363	32,6	31,3	30,5
транс-5-метил-2-гексен	34,8	351	32,9	32,0	31,4
1-октен	39,9	358	36,6	36,2	35,4
		368	35,8	35,6	34,6
		394	34,1	33,9	32,6
		357	37,6	36,3	35,5
		359	37,5	36,1	35,3
цис-2-октен	41,1	378	37,5	36,0	35,0
		355	38,6	37,5	36,7
транс-2-октен	41,1	378	37,6	36,0	35,0
		355	38,6	37,5	36,7
цис-3-октен	41,1	359	36,9	37,2	36,5
транс-3-октен	41,1	375	37,3	36,2	35,2
		353	38,3	37,6	36,9
цис-4-октен	41,1	374	36,9	36,3	35,3
		353	37,8	37,6	36,9
транс-4-октен	41,1	375	37,1	36,2	35,2
		353	38	37,6	36,9
2,4,4-триметил-1-пентен	36,4	362	33,3	32,8	31,9
1-нонен	44,8	380	40,7	39,1	37,9
		381	40,6	39,0	37,9
цис-2-нонен	46	402	40,3	39,8	37,2
		385	41,1	39,8	38,6
транс-2-нонен	46	401	40,5	39,8	37,3
		385	41,3	39,8	38,6
цис-3-нонен	46	399	39,9	38,8	37,4

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		385	40,5	39,8	38,6
транс-3-нонен	46	399	40,3	38,8	37,4
		335	43,8	43,4	42,9
цис-4-нонен	46	399	39,7	38,9	37,5
		385	40,3	39,8	38,6
транс-4-нонен	46	398	40,1	38,9	37,5
		385	40,7	39,8	38,6
2-метил-1-октен	46	412	36,9	39,1	36,3
1-децен	49,7	402	43,6	42,9	40,1
		414	43	42,1	39,1
цис-2-децен	50,9	424	43,2	42,5	39,2
		408	44	43,6	40,7
транс-2-децен	50,9	424	43,3	42,5	39,2
		408	44,2	43,6	40,7
цис-3-децен	50,9	421	42,8	42,7	39,5
		403	43,6	43,9	41,2
транс-3-децен	50,9	422	43	42,7	39,4
		403	43,9	43,9	41,2
цис-4-децен	50,9	421	42,5	42,7	39,5
		403	43,4	43,9	41,2
транс-4-децен	50,9	421	42,8	42,7	39,5
		403	43,7	43,9	41,2
цис-5-децен	50,9	420	42,5	42,8	39,6
		403	43,3	43,9	41,2
транс-5-децен	50,9	421	42,9	42,7	39,5
		403	45,4	43,9	41,2
4-пропил-3-гептен	51	352	43,3	46,7	46,0
		355	43,1	46,5	45,7
1-ундецен	54,6	423	46,4	45,7	42,1
		433	45,9	45,0	41,1
		426	46,3	45,5	41,9
		493	43,3	40,7	35,1
цис-2-ундецен	55,8	436	46,3	45,7	41,8
		363	51,7	50,2	49,2
		412	48,2	47,5	44,3
транс-2-ундецен	55,8	436	46,4	45,7	41,8
		363	51,4	50,2	49,2
		402	48,4	48,3	45,3
цис-3-ундецен	55,8	435	45,9	45,8	41,9

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		363	50,8	50,2	49,2
		402	47,8	48,3	45,3
транс-3-ундецен	55,8	435	46	45,8	41,9
		363	50,7	50,2	49,2
		402	47,9	48,3	45,3
цис-4-ундецен	55,8	434	45,6	45,9	42,0
		363	50,3	50,2	49,2
		402	47,6	48,3	45,3
транс-4-ундецен	55,8	434	45,8	45,9	42,0
		363	50,6	50,2	49,2
		402	47,8	48,3	45,3
цис-5-ундецен	55,8	433	45,5	46,0	42,1
		363	50,2	50,2	49,2
		402	47,5	48,3	45,3
транс-5-ундецен	55,8	433	46	46,0	42,1
		363	50,5	50,2	49,2
		402	48	48,3	45,3
1-додецен	59,5	442	49,1	48,3	43,9
		445	49,3	48,1	43,6
		452	48,6	47,5	42,8
		445	49	48,1	43,6
цис-2-додецен	60,7	455	49	48,3	43,5
		465	48,5	47,5	42,4
транс-2-додецен	60,7	455	49,1	48,3	43,5
		464	48,7	47,6	42,5
цис-3-додецен	60,7	453	48,6	48,4	43,7
		462	48,1	47,8	42,8
цис-4-додецен	60,7	452	48,3	48,5	43,8
		463	47,7	47,6	42,6
транс-4-додецен	60,7	452	48,5	48,5	43,8
		462	48	47,7	42,8
транс-5-додецен	60,7	452	48,5	48,5	43,8
		456	48,3	48,2	43,4
цис-6-додецен	60,7	451	48,1	48,6	44,0
		461	47,7	47,8	42,9
транс-6-додецен	60,7	452	48,5	48,5	43,8
		464	47,9	47,6	42,6
1-тридецен	64,4	461	51,7	50,7	45,4
5-тридецен	65,6	459	51,5	51,9	46,7

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 K) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{K}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
6-тридецен	65,6	458	51,5	51,9	46,8
1-тетрадецен	69,3	479	54,1	53,0	46,8
транс-6-тетрадецен	70,5	487	53,3	53,2	46,8
транс-7-тетрадецен	70,5	487	52,3	53,2	46,8
1-пентадецен	74,2	391	65,2	63,7	61,9
		493	56,7	55,4	48,3
1-гексадецен	79,1	510	58,9	57,4	49,2
		497	59,8	58,6	51,0
1-гептадецен	84	404	72,3	72,5	68,2
1-октадецен	89	494	66,9	66,3	58,0
		522	64,2	63,1	53,6
1-нонадецен	93,9	582	62,8	59,2	46,7
		548	65,9	63,4	52,4
1-эйкозен	98,8	594	64,6	60,8	47,1
		558	68,2	65,4	53,4
1-генийкозен	103,7	510	75,9	75,1	64,9
1-докозен	108,6	521	78,1	77,2	66,1
1-трикозен	113,5	532	80,1	79,1	67,0
1-тетракозен	118,4	543	82	80,8	67,6
1-пентакозен	123,3	551	84,2	82,9	68,8
9-октил-8-гептадецен	124,6	471	93,7	96,7	87,3
		471	94,2	96,7	87,2
1-гексакозен	128,2	559	86,2	84,8	69,7
1-гептакозен	133,1	568	88	86,5	70,4
1-октакозен	138,1	576	89,9	88,4	71,2
1-нонакозен	143	584	91,6	89,9	71,7
1-триаконтен	147,9	592	93,2	91,5	72,2
1,5-диметил-1,5-гексадиен	38,8	360	36,4	35,1	34,4
1,7-октадиен	38,6	363	36,7	34,7	34,0
1-октин	42,3	363,0	38,9	38,1	37,4
2-октин	44,5	374,0	40,3	39,3	39,0
3-октин	43,9	369,5	40,1	39,1	38,7
4-октин	42,8	375,3	39,6	37,7	37,2
<b>Нитрилы</b>					
ацетонитрил	33,8	355	29,8	30,8	32,0
пропионитрил	36,8	371	31,8	32,7	33,9
бутиронитрил	40,2	391	33,7	34,5	35,7
		367	37	36,0	36,9
		353	37,5	36,8	37,6



Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
пентаннитрил	43,9	414	36,1	37,2	37,3
		378	39,8	38,5	39,4
		402	33,4	38,0	38,0
		366	40,4	39,4	40,1
		365	40,2	39,4	40,1
3-метилбутаннитрил	42,6	401	35,1	36,9	36,9
гексаннитрил	47,9	359	44,6	43,4	44,0
		401	42,4	41,5	41,2
		407	42,4	41,1	40,9
		401	42,6	41,5	41,2
4-метилпентаннитрил	46,6	381	35,7	40,7	41,3
		395	42,6	39,7	40,4
гептаннитрил	52,2	393	44,6	44,6	45,2
		376	45,1	45,9	46,4
октаннитрил	56,6	389	49,8	48,7	49,2
		435	48	46,5	45,4
		397	49,7	48,0	48,5
		427	48,2	47,1	46,1
		427	48,1	47,1	46,1
нонаннитрил	61,2	416	51,9	51,9	50,7
		414	52	52,0	50,8
деканнитрил	66	396	57,8	56,1	56,4
		446	54,4	53,3	51,4
		450	54	52,9	51,0
		386	58,5	57,1	57,4
		476	52,4	50,7	48,5
ундеканнитрил	70,8	445	57,9	57,3	55,2
		401	60,8	61,4	59,9
		491	55,2	53,1	50,3
додеканнитрил	75,8	408	65,2	64,9	63,1
		498	57,6	56,0	52,8
тридеканнитрил	80,7	473	62,9	62,3	59,1
тетрадеканнитрил	85,6	486	65,6	64,8	61,0
		487	65,5	64,7	60,9
пентадеканнитрил	90,5	500	67,8	66,8	62,4
гексадеканнитрил	95,3	506	68,5	69,6	64,5
		556	67,3	63,4	57,2
		512	70,6	68,9	63,7
гептадеканнитрил	100	523	73,1	70,9	64,9

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 K) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		523	73	70,9	64,9
октадеканнитрил	104,6 33,8	555	73,7	69,8	62,4
		533	75,3	72,7	66,0
<b>Карбонильные соединения</b>					
гексаналь	43,5	375	38,6	38,3	38,3
		365	39,5	39,0	39,0
гептаналь	46,9	357	43,9	42,7	42,5
		357	45,9	42,7	42,5
		388	42,3	40,4	40,1
октаналь	51,2	366	43,5	45,9	45,5
нонаналь	55,8	382	49,9	48,6	48,0
деканаль	59,9	403	54,7	51,7	49,3
		403	54,6	51,7	49,3
2-метилпропаналь	32,1	355	45,6	29,3	29,3
бутанон	34,3	352	31,3	31,4	31,5
2-пентанон	38,3	360	34,4	34,6	34,7
		375	33,4	33,7	33,8
		365	35,7	34,4	34,4
		357	35,9	34,8	34,8
3-пентанон	38,6	354	34,9	35,3	35,3
		375	33,5	34,0	34,1
		342	34,4	36,0	36,0
		357	36	35,1	35,2
2-гексанон	43,2	358	39,5	39,2	39,2
		374	39	38,2	38,1
		401	36,4	37,4	36,3
		401	43,1	37,4	36,3
		352	39,2	39,6	39,6
		351	40	39,7	39,7
		369	39,2	38,5	38,5
3-гексанон	42,5	373	39	38,2	38,2
		354	38,4	38,8	38,8
		364	38,8	38,2	38,1
		374	37	37,5	37,4
		397	35,4	36,0	35,9
		381	38,1	37,1	37,0
2-гептанон	47	361	39	38,4	38,3
		422	39,5	39,4	37,7
		358	52,5	42,7	42,5

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 K) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		364	43,8	42,3	42,1
		392	41,8	40,2	39,9
		386	42,1	40,6	40,4
4-гептанон	46,9	397	40,9	39,8	39,5
2-октанон	52,6	371	48,3	46,7	46,5
		382	48,1	45,9	45,6
		422	43,9	44,1	42,2
		407	47,1	45,1	43,5
2-нонанон	56,2	387	47,8	48,6	48,1
		402	49,1	48,6	46,7
		427	48,3	46,8	44,4
5-нонанон	54,8	413	47	46,6	44,3
		406	47,4	47,1	44,9
2-деканон	60,4	487	44,6	45,5	41,5
		401	50	52,3	50,1
		459	49	47,8	44,3
		443	51,7	49,0	45,9
2-ундеканон	66,3	506	46,4	48,3	43,8
		419	59,7	55,8	53,2
		384	58	57,6	57,0
		453	52,8	52,9	49,5
		500	50,2	48,9	44,5
		361	61,3	59,9	59,5
		466	52	51,8	48,1
6-ундеканон	62,6	500	45,8	46,1	40,7
		460	51,3	49,4	45,0
		487	49,8	47,2	42,1
		432	53,1	51,7	48,1
<b>Сложные эфиры</b>					
этилацетат	35,6	350	31,9	32,7	32,8
метилпропаноат	36,1	353	32,2	33,0	33,2
		350	34,1	33,2	33,3
пропилформиат	37,6	351	33,8	34,5	34,8
		354	33,6	34,4	34,7
		353	32,5	34,4	34,7
бутилформиат	41,2	355	38,1	37,6	37,7
		363	37,3	37,1	37,2
		379	36,6	36,0	36,3
		360	38	37,3	37,4

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 K) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		378	37,1	36,1	36,3
		378	37,5	36,1	36,3
этилпропаноат	39,1	351	35,5	35,9	35,8
		363	34,5	35,2	35,1
		372	33,9	34,6	34,5
		363	36,1	35,2	35,1
метилбутират	40,3	350	36,9	37,1	37,1
		364	36,4	36,2	36,2
		376	33,8	35,5	35,5
		370	35,9	35,8	35,9
метилизобутират	37,4	366	32,6	33,5	33,3
пропилацетат	39,7	351	35,8	36,5	36,4
		363	34,8	35,7	35,7
		375	33,9	35,0	35,0
бутил ацетат	44,7	358	39,4	40,6	40,5
		398	37,5	37,8	37,7
		399	36,3	37,7	37,6
		360	40,2	40,4	40,4
		375	38,5	39,4	39,3
		380	38,3	39,1	39,0
		366	39,8	40,1	40,0
		370	39,7	39,8	39,7
этилбутират	43,6	395	35,5	37,1	36,8
		395	37,9	37,1	36,8
		351	38,3	40,0	39,9
этилизобутират	39,9	383	33,7	34,7	34,1
метилпентаноат	43,3	350	41,3	39,8	39,7
		379	39,2	37,9	37,6
		354	40,9	39,6	39,4
пропилпропаноат	43,3	351	39,9	39,8	39,6
		358	38,8	39,3	39,1
		392	37,6	37,0	36,7
		396	35,5	36,8	36,5
		387	38,3	37,4	37,1
		360	39,4	39,2	39,0
метилгексаноат	48,4	350	45,2	44,5	44,3
		369	44,3	43,2	42,9
бутилпропаноат	48,8	375	40,9	43,0	42,8
		400	40,3	41,2	40,8

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		418	39,1	41,2	39,4
		361	44,4	44,1	43,9
		361	44,3	44,1	43,9
этил пивалат	41,2	360	36,9	37,3	36,5
		400	33,8	34,7	33,5
этилизопентаноат	44	360	41,5	39,8	39,3
изопентилацетат	46,4	366	42,9	41,6	41,2
пентилацетат	48,4	376	43,2	42,6	42,3
		368	43,2	43,2	42,9
пропилбутират	48,1	370	42	42,8	42,5
		405	39,6	41,4	39,7
этил 2-метилбутират	44,7	380	40,1	39,1	38,4
этилгексаноат	51,7	359	47,4	46,9	46,4
		358	49,5	46,9	46,5
		423	43,1	43,3	40,9
гексилацетат	54,5	387	46,2	47,1	46,8
		382	46,4	47,5	47,2
бутилбутират	53,6	420	41,8	45,1	43,0
		425	42,2	44,7	42,6
метилгептаноат	53,3	350	49,1	49,1	48,8
		433	46,3	43,9	41,6
		367	47,9	47,7	47,3
		365	48,1	47,9	47,6
втор-бутилбутират	47	390	42,4	40,4	39,2
изопентилизобутират	51,7	365	45	46,4	45,6
		377	44,5	45,5	44,5
метилоктаноат	57,2	350	53,3	52,6	52,3
		363	52,6	51,5	51,0
		409	49,3	49,0	46,7
		397	50	48,6	47,9
пропилгексаноат	57,4	355	51,8	52,4	52,0
гептилацетат	57,4	402	49,2	49,6	47,5
		412	49,3	48,9	46,6
		421	47,9	48,2	45,7
октилацетат	62,1	409	46	53,2	50,7
		376	54,9	54,7	54,0
этилоктаноат	62,1	397	52,5	52,7	51,9
		373	55	55,0	54,4
		405	53,2	53,4	51,1

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		372	53,3	55,1	54,5
метил нонаноат	61,9	350	57,4	56,9	56,5
		364	56,7	55,6	55,1
		402	53,5	53,5	51,2
		396	53,9	52,6	51,8
гептилбутират	66,8	441	58,7	54,4	50,9
		442	59	54,3	50,8
метилдеcanoат	66,9	350	62	61,6	61,1
		498	49,9	49,5	44,6
		421	55,6	56,2	53,2
		383	62,2	58,2	57,4
		440	54,7	54,6	51,1
		422	55,5	56,1	53,1
пропилоктаноат	66,8	358	58,2	60,7	60,1
		422	56,1	56,1	53,0
		385	57,7	58,0	57,2
бутилгептаноат	66,8	405	54,2	57,5	54,9
этилдеcanoат	71,5	422	58,4	60,0	56,7
		437	59,6	58,6	54,9
		403	59,9	61,7	58,9
децилацетат	71,5	460	56,3	56,4	52,1
		439	61,9	58,4	54,6
		421	59,2	60,1	56,8
		493	54	53,4	48,2
метилундеcanoат	70,9	350	66,1	65,3	64,7
		433	58,7	58,4	54,7
		413	60,4	60,3	57,2
бутилоктаноат	71,5	425	57,8	59,7	56,3
пропилдеcanoат	76,3	414	62	64,8	61,5
		415	61,9	64,7	61,3
метилдодеcanoат	77,1	350	71,4	71,0	70,5
		351	71,4	70,9	70,3
		356	70,7	70,3	69,7
		388	62,3	66,5	65,6
		498	53,3	57,0	51,5
		406	61,3	66,3	63,3
		474	59,1	59,5	54,6
		373	68,3	68,3	67,6
		459	60,2	61,0	56,6

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
бутилнонаноат	76,3	438	60,7	62,4	58,4
додeciлацетат	81	469	-70,5	63,0	57,7
этилдодеcanoат	81	388	68	69,9	68,7
		464	59,2	63,5	58,4
		411	67,2	69,2	65,7
		420	67,3	68,2	64,4
метилтридеcanoат	81,1	350	74	74,7	74,0
		368	72,3	72,4	71,6
		391	72,8	69,6	68,5
		444	65,1	65,7	61,2
бутилдеcanoат	81	442	-73,7	65,8	61,4
децилбутират	81	408	67,3	69,5	66,1
метилтетрадеcanoат	86,9	350	79,8	80,0	79,4
		379	77,4	76,1	75,2
		382	76	75,7	74,8
		498	65,3	64,3	58,0
		475	66,1	66,9	61,3
		441	67,3	70,8	66,3
		398	75,9	73,6	72,5
		454	67,8	69,3	64,4
		455	67,7	69,2	64,3
пропилдодеcanoат	85,8	438	65,7	70,2	65,6
		438	65,8	70,2	65,6
бутилундеcanoат	85,8	475	68,3	66,1	60,3
метилпентадеcanoат	90,4	350	82,1	83,2	82,5
		372	79,8	80,2	79,1
		464	70,3	71,0	65,1
		464	70,2	70,9	65,0
этилтетрадеcanoат	90,6	358	79,1	82,3	81,4
		464	-79	71,1	65,2
		488	71,8	68,3	61,6
		433	71,4	74,7	70,0
бутилдодеcanoат	90,6	363	75,8	81,6	80,8
тетрадецилацетат	90,6	437	72,7	74,3	69,4
		437	72,2	74,2	69,4
метилгексадеcanoат	95,4	350	93,4	87,8	87,0
		397	83,3	81,0	79,5
		437	71,4	78,2	73,0
		498	-78,2	70,6	63,2

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		449	71,4	76,7	71,1
		477	71,5	73,2	66,6
		412	79,7	81,3	77,0
пропилтетрадеканоат	95,4	447	71,6	76,9	71,4
этилгексадеканоат	100,3	448	73,9	80,8	75,0
		448	74,2	80,8	74,9
метилгептадеканоат	100,3	350	89,3	92,3	91,5
		353	89	91,9	91,0
		473	75,8	77,5	70,7
метилоктадеканоат	105,1	350	98	96,8	95,9
		401	90	91,1	86,8
		498	75,4	77,8	69,6
		456	82,4	83,5	77,0
		353	90,2	96,3	95,3
		464	82	82,5	75,7
		435	84,6	86,5	80,8
октадецилацетат	109,9	370	91	97,8	96,5
бутилгексадеканоат	109,9	368	93,8	98,2	96,7
децилдеканоат	109,9	370	91	97,9	96,6
		370	91,3	97,8	96,5
этилоктадеканоат	107,9	383	93,5	93,9	92,1
		393	92,2	92,3	90,2
		405	-85,4	93,0	88,1
метил нонадеканоат	109,5	350	101,2	100,8	99,8
		485	80,6	82,9	74,7
2-этилгексилдодеканоат	104,5	386	91,4	90,5	89,8
метил эйкозаноат	114,8	350	109,2	105,7	104,7
		406	97,8	98,7	93,8
		495	82	85,5	76,5
		498	81,3	85,1	76,0
пропилоктадеканоат	114,8	471	88	89,1	81,3
		470	87,9	89,3	81,5
бутилоктадеканоат	119,6	376	99,9	105,5	103,9
		378	99,6	105,0	103,4
метилгенийкозаноат	119,6	494	86,3	89,2	79,9
		495	86,1	89,1	79,8
метил докозаноат	124,5	503	87,6	91,4	81,3
		504	87,2	91,2	81,1
метилтрикозаноат	129,3	501	94,8	95,3	84,9



Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 K) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		502	94,2	95,1	84,6
метилтетракозаноат	134,2	510	96	97,4	86,1
		509	96,2	97,5	86,2
<b>Простые эфиры</b>					
диметиловый эфир	19,3	248	21,4	20,8	21,1
		250	22,6	20,8	21,0
		233	22,7	21,3	21,6
		248	21,5	20,8	21,1
		225	23	21,5	22,0
диэтиловый эфир	27,4	265	29,5	28,8	29,1
		278	28,4	28,3	28,5
		279	28,9	28,2	28,4
		308	27,9	27,0	26,9
		290	28,5	27,8	27,9
метилпропиловый эфир	27,9	268	29,7	29,2	29,5
		288	30,7	28,3	28,4
		288	29,7	28,3	28,4
		295	29,4	28,1	28,1
		291	28,8	28,2	28,3
изопропилметиловый эфир	26,8	293	27,8	27,0	27,1
		288	27,9	27,2	27,3
1-метоксибутан	32,5	328	30,5	31,0	30,7
		343	29,6	30,2	29,8
		343	29,6	30,2	29,8
		311	32,4	31,9	31,7
		319	32,1	31,5	31,3
		330	31,6	30,9	30,6
1-этоксипропан	31,6	313	30,5	30,9	30,7
		328	29,5	30,1	29,8
		336	29	29,7	29,3
		308	31,6	31,1	31,0
		306	31,8	31,2	31,1
		285	32,6	32,3	32,4
этилизопропиловый эфир	30,3	313	29,2	29,6	29,4
метил-трет-бутиловый эфир	30	314	29,9	29,3	29,1
		310	30	29,4	29,3
		315	31,2	29,2	29,0
		302	30,4	29,8	29,8

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 K) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		313	28,9	29,3	29,1
		328	28	28,6	28,3
		328	27,9	28,6	28,3
		307	30,4	29,6	29,5
		319	29,7	29,0	28,8
бутилэтиловый эфир	36,4	313	35,3	35,6	35,4
		328	34,3	34,7	34,3
		343	33,3	33,9	33,3
		358	32,1	33,0	32,3
		365	32,1	32,6	31,8
		338	34,6	34,2	33,6
дипропиловый эфир	35,8	323	34,8	34,4	34,1
		313	34,7	35,0	34,8
		328	33,8	34,1	33,7
		343	32,8	33,3	32,7
		358	31,7	32,5	31,7
		363	31,4	32,2	31,3
		324	34	34,4	34,0
		342	32,8	33,4	32,8
		363	31,3	32,2	31,3
		315	35,1	34,9	34,6
		360	34,5	32,4	31,5
		341	34	33,5	32,9
		342	34	33,4	32,8
диизопропиловый эфир	32,3	325	31,2	31,0	30,5
		320	31,7	31,2	30,9
		293	33	32,6	32,6
		322	31,1	31,1	30,7
		313	31,1	31,6	31,3
		328	30,1	30,8	30,3
		341	29,2	30,2	29,5
		336	30,1	30,4	29,8
		288	32,2	32,8	33,0
		324	31,5	31,0	30,6
		319	31,7	31,3	30,9
дибутиловый эфир	45,0	377	40,2	39,5	38,2
		376	40,6	39,6	38,4
		313	43,9	44,0	43,7
		328	42,9	42,9	42,4

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		343	41,9	41,9	41,2
		358	40,7	40,9	39,9
		413	36,4	37,0	35,1
		377	40,6	39,5	38,2
		413	39,4	37,0	35,1
		388	40	38,8	37,3
<b>Сульфиды, тиолы и дисульфиды</b>					
метилпропилсульфид	36,3	341	34,6	33,4	33,9
		328	34,5	34,6	34,6
		347	33,4	33,6	33,6
бутилметилсульфид	40,5	312	40,4	39,6	39,6
		315	35,4	39,4	39,4
		313	38,1	39,6	39,5
		389,5	36,7	34,7	34,6
метил-трет- бутилсульфид	35,9	291	36,5	36,3	36,3
		358	33,5	32,6	32,2
этилизопропилсульфид	38,5	313	38,1	37,6	37,6
		355	35,4	35,1	35,0
этилпропилсульфид	40,0	308	39,8	39,4	39,4
		364,5	37	35,9	35,7
диэтилсульфид	35,9	327	34,9	34,3	34,3
		357	33,5	32,6	32,6
		325	34,3	34,4	34,4
		344	33,1	33,4	33,3
		324	34,8	34,5	34,5
		364	33,5	32,1	32,2
метилизопропилсульфи д	34,2	318	33	33,1	33,1
		336	32	32,2	32,2
		333	33	32,4	32,3
дипропилсульфид	44,2	328	42,9	42,1	42,0
		390	39,6	37,9	37,6
дибутилсульфид	53,0	339	44,8	49,7	49,3
		430	45,2	43,9	41,2
1-бутантиол	36,7	366	34	32,9	32,8
		330	34,7	34,9	34,9
		350	33,6	33,8	33,7
(dl)-2-бутантиол	34,1	352,5	32,2	31,2	31,1
		318	32,9	33,0	33,0
		329	32,3	32,5	32,4

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		337	31,8	32,0	31,9
2-метил-1-пропантиол	34,7	356,5	32,6	31,6	31,5
		321	33,3	33,5	33,4
		340	32,3	32,5	32,4
трет-бутилмеркаптан	30,9	332,5	30	29,3	29,0
		317	29,7	30,0	29,9
1-пентантиол	41,3	315	40,6	40,2	40,2
		356	37,1	37,6	37,5
		376	36,4	36,4	36,2
		388,5	37,1	35,6	35,4
диметилдисульфид	37,9	349,5	36,1	34,8	35,4
		341	36	35,4	35,8
		360	34,9	34,2	34,9
		383	33,7	32,9	33,8
		336	36,7	35,6	36,1
		349	36,2	34,9	35,5
		303	38,2	37,6	37,7
диэтилдисульфид	45,2	360,5	42,1	40,8	41,2
		402	40,3	39	38,5
		374	40,9	39,9	40,3
		400	39,2	39,1	38,6
		374	41,5	39,9	40,3
<b>Галогеналканы</b>					
1-йодпропан	36,3	336,5	34,3	34,2	34,5
1-хлорбутан	33,6	343	30,9	31,3	31,3
		358	30	30,5	30,5
		358	29,4	30,5	30,5
1-бромбутан	36,7	355,5	34,5	33,4	33,6
		352	33,7	33,6	33,8
		366	33	32,9	33,1
		336,5	35,1	34,5	34,7
1-иодбутан	40,7	361,5	37,1	36,7	37,2
2-бромбутан	34,5	342	32,1	32,2	32,2
1-бром-2-метилпропан	34,9	341	32,6	32,6	32,7
		353	32	31,9	32,1
		366	31,4	31,2	31,4
		342,5	32,1	32,5	32,6
1-хлорпентан	38,3	343	35,6	35,6	35,6
		358	34,6	34,8	34,7

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
		363	34	34,5	34,4
		349	35,9	35,3	35,2
1-бромпентан	41,3	368	38	36,9	37,0
1-хлор-3-метилбутан	36,3	343	33,7	33,8	33,3
		358	32,8	33,0	32,3
		368	32,3	32,4	31,6
1-йодпентан	45,3	392,5	39,7	38,7	39,3
1-хлоргексан	42,9	343	40,0	39,9	39,8
		358	39,0	38,9	38,7
		368	38,4	38,2	38,0
		348,5	40,0	39,5	39,4
1-бромгексан	45,9	394,5	40,9	39,1	39,2
1-йодогексан	49,8	408	42,9	42,6	41,9
1-хлоргептан	47,7	394	42,0	44,5	44,4
		370,5	43,2	42,4	42,1
1-бромгептан	50,6	411	44,1	46,1	46,1
		408	44,3	43,3	42,0
1-фтороктан	49,7	378	41,1	43,6	43,1
1-бромоктан	55,8	424	47,4	46,6	44,9
		431,5	47,0	46,1	44,2
1-хлороктан	52,4	415,5	45,0	44,4	42,3
1-фторнонан	50,8	403	43,9	43,8	41,3
		399	44,1	42,9	41,7
1-йодонан	64,5	492,5	50,1	48,1	45,8
		471	51,0	50,0	47,9
1-хлордекан	64,0	429	51,8	53,1	50,6
		454,5	50,2	50,9	48,0
1-хлорундекан	70,2	473	52,7	54,2	52,3
		446,5	54,4	56,6	55,0
1-фтордодекан	64,0	453,5	52,4	51,0	48,7
		455	52,4	50,9	48,5
1-бромодекан	74,8	510,5	57,2	54,1	52,9
		501,5	57,7	55,0	55,6
1-хлортридекан	81,3	512,5	58,0	58,6	54,0
		505,5	57,5	59,3	54,9
1-хлортетрадекан	86,6	353	74,4	79,3	79,2
		373	72,9	76,7	76,5
1-фтортетрадекан	73,5	496,5	56,6	54,5	47,3
		486	57,1	55,5	48,7

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T, \text{расч.})$ / кДж моль <sup>-1</sup>
1-хлорпентадекан	92,6	542	62,6	63,2	57,5
		535,5	62,1	64,0	58,5
1-хлоргексадекан	97,9	454	73,3	78,0	74,2
		549	64,4	66,0	59,8
1-хлоргептадекан	103,6	561,5	66,9	68,1	61,4
		559	66,7	68,5	61,8
1-хлороктадекан	108,8	573,5	68,5	69,9	62,4
		333	96,9	103,0	102,9
		353	93,4	99,7	99,5
		373	88,4	96,3	96,2
		393	86,7	93,0	92,8
		572,5	68,7	70,0	62,5
1-хлорнонадекан	114,7	578	71,1	73,0	65,2
		583	70,3	72,2	64,3
1-хлорэйкозан	120,2	582,5	73,2	75,8	67,5

**Таблица П16.** Сопоставление экспериментальных (столбец 5) и рассчитанных (столбец 6 – эта работа, столбец 7 – Дальмазоне и коллеги [149]) высокотемпературных энтальпий испарения 1-алкенов и 1-хлоралканов. Столбцы 2 и 3 – энтальпии испарения при 298,15 К, найденные в этой работе и согласно схеме Дальмазоне и коллег [149], соответственно. Результаты опубликованы в [233].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
<b>1-алкены</b>						
1-октен	39,9	40,7	358	36,6	36,2	36,8
			368	35,8	35,6	36,0
			394	34,1	33,9	33,9
			357	37,6	36,3	36,8
			359	37,5	36,1	36,7
1-нонен	44,8	45,7	380	40,7	39,1	39,9
			381	40,6	39,0	39,9
1-децен	49,7	50,6	402	43,6	42,9	42,9
			414	43	42,1	41,8
1-ундецен	54,6	55,5	423	46,4	45,7	45,6
			433	45,9	45,0	44,6
			426	46,3	45,5	45,3
			493	43,3	40,7	37,9
1-додэцен	59,5	60,3	442	49,1	48,3	48,2

Продолжение таблицы П16

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
			445	49,3	48,1	47,9
			452	48,6	47,5	47,2
			445	49	48,1	47,9
1-тридецен	64,4	65,1	461	51,7	50,7	50,5
1-тетрадецен	69,3	69,8	479	54,1	53,0	52,7
1-пентадецен	74,2	74,5	391	65,2	63,7	66,4
			493	56,7	55,4	55,0
1-гексадецен	79,1	79,2	510	58,9	57,4	56,7
			497	59,8	58,6	58,5
1-гептадецен	84	83,8	404	72,3	72,5	73,6
1-октадецен	89	88,4	494	66,9	66,3	66,6
			522	64,2	63,1	62,5
1-нонадецен	93,9	92,9	582	62,8	59,2	55,8
			548	65,9	63,4	61,9
1-эйкозен	98,8	97,4	594	64,6	60,8	56,7
			558	68,2	65,4	63,5
1-генийкозен	103,7	101,9	510	75,9	75,1	74,9
1-докозен	108,6	106,3	521	78,1	77,2	76,4
1-трикозен	113,5	110,7	532	80,1	79,1	77,7
1-тетракозен	118,4	115,1	543	82	80,8	78,7
1-пентакозен	123,3	119,4	551	84,2	82,9	80,0
1-гексакозен	128,2	123,7	559	86,2	84,8	81,1
1-гептакозен	133,1	127,9	568	88	86,5	81,7
1-октакозен	138,1	132,1	576	89,9	88,4	82,3
1-нонакозен	143	136,2	584	91,6	89,9	82,6
1-триаконтен	147,9	140,4	592	93,2	91,5	82,6
<b>1-хлоралканы</b>						
1-хлорбутан	33,6	33,4	343	30,9	31,3	30,7
			358	30	30,5	29,7
			358	29,4	30,5	29,7
1-хлорпентан	38,3	38,4	343	35,6	35,6	35,6
			358	34,6	34,8	34,6
			363	34	34,5	34,2
			349	35,9	35,3	35,2
1-хлоргексан	42,9	43,3	343	40	39,9	40,5
			358	39	38,9	39,5
			368	38,4	38,2	38,7
			348,5	40	39,5	40,1
1-хлоргептан	47,7	48,2	394	42	44,5	41,5
			370,5	43,2	42,4	43,3

Продолжение таблицы П16

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
1-хлороктан	52,4	53,0	415,5	45	44,4	44,3
1-хлордекан	64,0	62,6	429	51,8	53,1	51,9
			454,5	50,2	50,9	49,4
1-хлорундекан	70,2	67,4	473	52,7	54,2	51,6
			446,5	54,4	56,6	54,5
1-хлортридекан	81,3	76,7	512,5	58	58,6	54,7
			505,5	57,5	59,3	55,6
1-хлортетрадекан	86,6	81,3	353	74,4	79,3	76,5
			373	72,9	76,7	74,6
1-хлорпентадекан	92,6	85,9	542	62,6	63,2	57,8
			535,5	62,1	64,0	58,8
1-хлоргексадекан	97,6	90,5	454	73,3	78,0	73,8
			549	64,4	66,0	60,2
1-хлоргептадекан	103,6	95,0	561,5	66,9	68,1	61,4
			559	66,7	68,5	61,8
1-хлороктадекан	108,8	99,5	573,5	68,5	69,9	62,4
			333	(96,9)	103,0	95,9
			353	93,4	99,7	93,7
			373	88,4	96,3	91,5
			393	86,7	93,0	89,1
			572,5	68,7	70,0	62,6
1-хлорнонадекан	114,7	103,9	578	71,1	73,0	64,6
			583	70,3	72,2	63,6
1-хлорэйкозан	120,2	108,3	582,5	73,2	75,8	66,6

**Таблица П17.** Сопоставление экспериментальных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – эта работа, столбец 6 – Чикос и коллеги [54]) энтальпий испарения алкилароматических углеводородов. Результаты опубликованы в [234].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
<b>линейные моноалкилбензолы</b>					
толуол	38,6	346	35,7	35,9	36,1
		380	33,5	34,0	34,3
		333	35,4	36,6	36,8
		373	33,4	34,4	34,7
		360	35,4	35,1	35,4
		318	37,3	37,5	37,6



Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		323	37,0	37,2	37,3
		288	38,8	39,2	39,1
		348	36,0	35,8	36,0
		244,5	42,1	41,6	41,4
этилбензол	42,3	344	40,0	39,6	39,5
		335	40,6	40,1	40,1
		328	40,5	40,5	40,5
		343	39,5	39,6	39,6
		358	38,6	38,7	38,7
		346	39,4	39,4	39,4
		354	38,4	39,0	38,9
		376	37,7	37,7	37,6
		399	36,3	36,3	36,2
		345	40	39,5	39,5
		294	42,5	42,5	42,6
		363	39,1	38,4	38,4
пропилбензол	46,2	355	43,8	42,6	42,3
		389,5	41,4	40,4	39,9
бутилбензол	49,6	350	47,4	46,0	45,5
		410	43,5	42,5	40,9
		450	40,6	40,0	37,8
		258	53,5	52,1	52,6
		343	48	46,5	46,1
		358	46,8	45,5	44,9
		368	46	44,8	44,1
		389	45,2	43,4	42,5
		414,5	44,2	42,2	40,6
гексилбензол	59,3	289	61,6	60,0	60,2
		454,5	49,2	48,2	44,7
гептилбензол	64,2	473,5	51,9	50,9	46,4
октилбензол	69,1	308	67,4	68,2	68,0
		336	66,2	65,7	65,0
		336	65,3	65,7	65,0
		488,5	54,2	53,7	48,2
		384	63,1	61,4	59,7
нонилбензол	74,0	331	69,7	70,9	70,1
		350,5	69,9	69,0	67,8
		505,5	56,6	56,2	49,5
децилбензол	78,9	328	78	75,9	75,2
		522	59,4	58,4	50,6
		399	69,6	68,6	66,2

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
ундецилбензол	83,9	536	60,8	60,8	51,8
додецилбензол	88,8	275	92	91,4	92,1
		348	83,2	83,0	81,6
		356	80,6	82,1	80,5
		382	77,8	79,0	76,8
		552,5	64,2	62,7	52,3
тридецилбензол	93,7	358	(90,0) <sup>b</sup>	86,3	84,6
		562	65,1	65,1	53,7
тетрадецилбензол	98,6	575	67,2	67,0	54,3
пентадецилбензол	103,5	586	69,2	69,0	55,1
гексадецилбензол	108,4	596,5	71,1	70,9	55,8
гептадецилбензол	113,3	539	80,5	81,6	68,8
октадецилбензол	118,2	549	82,5	83,7	69,8
нонадецилбензол	123,1	558,5	84,5	85,8	70,7
1-фенилэйкозан	128,0	519	94,6	95,0	81,8
генэйкозилбензол	133,0	575,5	88,2	89,8	72,5
докозилбензол	137,9	584	90	91,7	73,2
трикозилбензол	142,8	591,5	91,7	93,6	74,0
тетракозилбензол	147,7	599	93,4	95,5	74,7
пентакозилбензол	152,6	606,5	95	97,2	75,2
гексакозилбензол	157,5	613,5	96,6	98,9	75,7
гептакозилбензол	162,4	620	98,1	100,6	76,3
октакозилбензол	167,3	627	99,6	102,2	76,6
нонакозилбензол	172,2	633	101	103,9	77,1
триаконтилбензол	177,1	639,5	102,4	105,3	77,3
<b>полиалкилбензолы</b>					
1,2-диметилбензол	42,4	338	41,5	40,0	40,0
		352	40,8	39,2	39,2
		278,5	43,6	43,6	43,6
		379	39,5	37,5	37,6
1,3-диметилбензол	42,4	375	39,2	37,8	37,8
		342	40,7	39,8	39,8
		395	38,7	36,6	36,7
		331	41	40,4	40,5
		288	43,2	43,0	43,0
		265	45,7	44,4	44,4
		374,5	39,1	37,8	37,9
1,4-диметилбензол	42,4	353	40,3	39,1	39,1
		411	36	36,0	35,7
		395	37,3	36,6	36,7
		348	39,6	39,4	39,4

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		366	38,5	38,3	38,4
		387	37,2	37,1	37,1
		332	40,5	40,4	40,4
		318	41,6	41,2	41,2
		347	40,1	39,5	39,5
		298,5	42,2	42,4	42,4
		373,5	39	37,9	37,9
2-этилтолуол	46,1	398	42,2	39,7	39,3
3-этилтолуол	46,1	393	41,9	40,0	39,7
4-этилтолуол	46,1	395,5	41,7	39,9	39,5
1,2,3-триметилбензол	46,2	408,5	43,4	39,6	38,8
1,2,4-триметилбензол	46,2	262	46,5	48,5	48,6
		402	42,7	40,0	39,3
1,3,5-триметилбензол	46,2	319	46,2	44,8	44,8
		363	43,5	42,0	41,9
		286	47,7	47,0	47,0
		262	51,1	48,5	48,6
		398	42,8	39,7	39,5
1,2-диэтилбензол	49,8	415	44,4	42,5	40,9
1,3-диэтилбензол	49,8	413	44,3	42,6	41,1
1,4-диэтилбензол	49,8	415,5	44,3	42,4	40,9
1,2-диметил-3-этилбензол	49,9	422,5	42,1	42,1	40,6
1,2-диметил-4-этилбензол	49,9	418,5	41,7	42,3	40,9
1,3-диметил-2-этилбензол	49,9	314	48,6	48,8	48,7
1,3-диметил-2-этилбензол	49,9	419	41,7	42,3	40,8
1,3-диметил-4-этилбензол	49,9	417,5	41,6	42,4	40,9
1,3-диметил-5-этилбензол	49,9	310	47,5	49,1	49,0
1,3-диметил-5-этилбензол	49,9	413,5	41,1	42,6	41,2
1,4-диметил-2-этилбензол	49,9	313	48,7	48,9	48,8
1,4-диметил-2-этилбензол	49,9	416	41,4	42,5	41,1
2-пропилтолуол	50,0	415	41,9	42,6	41,1
3-пропилтолуол	50,0	412,5	41,7	42,8	41,3
4-пропилтолуол	50,0	413,5	41,8	42,7	41,2
1,2,3,4-тетраметилбензол	50,0	331	(55,7)	47,7	47,6
		435,5	47,1	41,3	39,8
1,2,3,5-тетраметилбензол	50,0	329	(58,9)	47,8	47,7
		431,5	46,6	41,6	40,1
1,2,4,5-тетраметилбензол	50,0	375	47,7	44,6	44,3
		427,5	46,1	41,8	40,4
3,5-диэтилтолуол	53,6	390,5	47,6	46,8	45,9
2-этил-1,3,5-триметилбензол	53,7	415	49,4	45,9	44,1

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, эсп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
3-этил-1,2,4- триметилбензол	53,7	417,5	47,1	45,7	43,9
5-этил-1,2,4- триметилбензол	53,7	419,5	50,1	45,6	43,7
гексаметилбензол	57,6	490	(54,3)	43,8	40,5
1,2,4-триэтилбензол	57,3	405	49,6	49,8	47,5
1,2,3,4-тетраэтилбензол	64,8	462	(59,3)	51,9	47,2
1,2,3,5-тетраэтилбензол	64,8	465	(56,3)	51,6	46,9
1,2,4,5-тетраэтилбензол	64,8	429,5	53,0	54,4	50,7
пентаэтилбензол	72,3	454,5	56,9	58,5	53,1
гексаэтилбензол	79,8	489	58,9	61,0	53,3
гексапропилбензол	103,2	532	68,3	73,5	59,1
1,4-дидецилбензол	123,1	502	95,2	93,5	80,5
<b>разветвлённые моно- и полиалкилбензолы</b>					
изопропилбензол	44,9	364	41,2	40,8	40,3
		358	41,9	41,2	40,8
		386,5	40,5	39,4	38,8
(dl)-втор-бутилбензол	48,3	340	45,7	45,6	45,2
		380	43,2	43,0	42,1
		420	40,6	40,8	39,1
		258	50,6	50,9	51,3
		375	44,0	43,3	42,5
		272	49,5	50,0	50,3
		405,5	42,6	41,7	40,2
трет-бутилбензол	47,4	340	45,3	44,7	44,3
		380	42,6	42,1	41,4
		420	39,9	40,0	38,4
		293	47,8	47,7	47,8
		372	43,7	42,6	42,0
		402	42,2	41,1	39,7
изобутилбензол	48,3	375	43,8	43,3	42,5
		410	42,2	41,4	39,9
		402	42,6	41,9	40,5
2-фенилпентан	53,1	384,5	46,7	47,0	45,9
1-трет-бутил-3- метилбензол	51,2	296	51,4	51,3	51,4
1-трет-бутил-4- метилбензол	51,2	403,5	46,7	44,5	42,7
2-фенилоктан	67,8	376,5	61,6	60,9	59,3
7-фенилтридекан	92,4	441,5	76,2	77,1	70,9
3-октил-1-фенилундекан	121,8	494,5	89,4	94,0	83,0
9-(2-фенетил)-гептадекан	121,8	481	(89,0)	95,9	85,6
		494,5	89,7	94,0	83,0

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
2-фенилэйкозан	126,7	512	91,0	95,1	80,5
3-фенилэйкозан	126,7	512	93,2	95,1	80,5
4-фенилэйкозан	126,7	508	(88,1)	95,7	81,4
5-фенилэйкозан	126,7	503	93,9	96,5	82,5
7-фенилэйкозан	126,7	501,5	93,4	96,7	82,8
9-фенилэйкозан	126,7	502	92,3	96,6	82,7
11-фенилунэйкозан	131,7	510	-92,6	99,1	85,9
2-децил-1-фенилдодекан	136,6	515	102,7	101,9	88,3
13-фенилпентакозан	151,3	528	106,3	110,4	94,0
15-фенилноакозан	170,9	536,5	125,6	122,6	103,6
2-изопропилтолуол	48,7	404	43,6	42,2	40,8
3-изопропилтолуол	48,7	401	43,6	42,3	41,1
4-изопропилтолуол	48,7	409	43,4	41,8	40,5
1-этил-3-изопропилбензол	52,4	384	46,5	46,3	45,3
1-этил-4-изопропилбензол	52,4	386,5	47,3	46,2	45,1
1,2-диизопропилбензол	55,0	432	47,2	46,0	43,1
1,3-диизопропилбензол	55,0	301	56,0	54,8	54,7
		432	47,2	46,0	43,1
		391	47,7	48,2	46,7
1,4-диизопропилбензол	55,0	400	50,7	48,1	45,9
		440	46,3	45,4	42,4
		480	43,0	42,7	38,8
		301	56,3	54,8	54,7
		408	48,9	47,6	45,2
		439	47,6	45,5	42,4
		425	48,0	46,4	43,7
1,3-диметил-5-трет- бутилбензол	55,0	301	56,5	54,8	54,7
		268	59,8	57,2	57,7
1,4-ди-трет-бутилбензол	60,0	400	54,6	52,6	49,5
		440	51,4	49,6	45,4
		480	48,2	46,7	41,3
1,3-ди-трет-бутилбензол	60,0	310	58,9	59,0	58,8
		359,5	58,0	55,0	53,7
1,3,5-триизопропилбензол	65,1	303	64,3	64,7	64,6
1,3-ди-трет-бутил-5- метилбензол	63,8	310	61,8	62,8	62,5
1,2,4,5- тетраизопропилбензол	75,2	420	61,1	64,1	58,9
		460	56,8	60,5	53,6
		500	52,3	56,9	48,2
		540	47,5	53,3	42,9

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
9-(4-толил)-октадекан	120,7	489,5	91,5	93,5	82,7
8-(4-толил)нонадекан	125,6	499,5	95,4	95,8	84,0
11-(2,5- диметилфенил)унэйкозан	139,3	503,5	100,8	105,0	91,8
<b>алкилполиароматика</b>					
1-метилнафталин	59,7	274	63,3	61,4	61,4
		455	49,6	49,1	48,5
		470,5	50,3	48,0	47,4
2-метилнафталин	59,7	465	48,4	48,4	47,8
		505	46,4	45,7	45,0
		467	49,9	48,3	47,7
1,2-диметилнафталин	63,5	477	(55,9)	50,7	49,4
1,8-диметилнафталин	63,5	336	64,8	60,7	60,5
		360	62,2	58,9	58,6
		380	60,7	57,4	57,1
		400	59,7	56,2	55,5
		375,5	61,1	57,7	57,4
		442,5	57,5	53,2	52,1
2,3-диметилнафталин	63,5	380	60,9	57,4	57,1
		393	59,8	56,4	56,0
2,6-диметилнафталин	63,5	383	57,4	57,2	56,8
		400	56,6	56,2	55,5
		420	55,7	54,8	53,9
		401	57,0	56,2	55,4
2,7-диметилнафталин	63,5	400	57,3	56,2	55,5
		440	54,8	53,4	52,3
		480	52,2	50,5	49,2
		520	49,5	47,7	46,1
		368,8	59,5	58,2	57,9
		380	58,6	57,4	57,1
		390	58,1	56,6	56,3
		383	58,5	57,2	56,8
1-этилнафталин	63,4	483,5	52,7	50,3	48,7
2-этилнафталин	63,4	302,5	61,9	63,1	63,1
		479	52,6	50,6	49,0
1-изопропилнафталин	66,0	471,5	55,7	53,4	51,1
2-изопропилнафталин	66,0	440	52,8	55,7	53,8
		471,5	55,1	53,4	51,1
1-бутилнафталин	70,6	494	(50,4)	55,6	51,7
2-бутилнафталин	70,6	496	57,4	55,4	51,6
1-(1,1-диметилэтил)- нафталин	68,5	486	53,9	54,4	51,0

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ ( $T$ , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
2-(1,1-диметилэтил)- нафталин	68,5	487	53,3	54,4	50,9
2-метилантрацен	82,2	398	76,1	74,1	73,2
4-метилфенантрен	81,3	380	74,4	74,6	73,9
		420	71,8	71,5	70,3
		460	69,2	68,3	66,6
		500	66,7	65,1	63,0
		540	64,2	61,9	59,4
		580	61,6	58,7	55,8
1-пентилнафталин	75,5	415,5	62,8	66,0	63,2
		515,5	59,5	57,8	52,8
9-бутилантрацен	93,1	420	83,6	82,1	79,0
		457	77,2	78,8	74,7
1-метил-7- изопропилфенантрен	91,4	608,5	60,5	63,2	56,4
2-бутил-3-гексилнафталин	95,1	453,5	80,2	79,1	72,6
7-бутил-1-гексилнафталин	95,1	448,5	79,1	79,6	73,3
1,4-диметил-5- октилнафталин	97,8	464	82,4	80,1	73,9
2,6-диметил-3- октилнафталин	97,8	462	82,5	80,3	74,2
1-ундецилнафталин	105,0	469,5	83,3	85,7	78,5
		469	84,3	85,8	78,6
1-пентадецилнафталин	124,6	499	98,1	97,6	87,0
9-додецилантрацен	132,4	483	(101,9)	108,0	100,0
9-додецилфенантрен	131,5	531,5	96,0	100,6	90,6
1,10-ди(1-нафтил)декан	149,1	578	108,8	111,5	94,1
<b>полиарилалканы</b>					
дифенилметан	66,6	340	64,1	63,6	63,1
		380	61	60,7	59,8
		420	57,9	58,0	56,4
		460	55	55,2	53,1
		500	52	52,3	49,7
		323	66,4	64,8	64,5
		368	61,8	61,6	60,8
		363	63,7	62,0	61,2
		445	55,8	56,2	54,3
		535	49,0	49,9	46,8
				505	54,2
503	53,4			52,1	49,5
490	53,7			53,1	50,6
(4- метилфенил)фенилметан	70,4	313	68,6	69,2	69,1

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ (T, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
1,1-дифенилэтан	69,0	313	68,2	67,9	67,7
		364	64,0	64,1	63,1
		376,5	62,4	63,2	61,9
1,2-дифенилэтан	70,3	340	66,2	67,1	66,5
		373	64,1	64,7	63,4
		373	63,8	64,7	63,4
		458	55,7	58,5	55,6
1,3-дифенилпропан	74,2	459,5	61,5	61,8	58,0
		460,5	61,5	61,7	57,9
		459,5	61,5	61,8	58,0
1,1-дифенилпропан	72,9	321	71,4	71,1	70,7
1-(2-метилфенил)-1-(4-метилфенил)этан	76,6	388	73,0	69,2	67,2
1,1-дифенилбутан	76,3	320	75,9	74,5	74,0
2-метил-1,1-дифенилпропан	75,0	318	72,0	73,3	72,9
1,1-бис(4-метилфенил)этан	76,6	318	75,3	74,9	74,5
		385,5	73,2	69,1	67,4
		436,5	68,1	65,4	62,1
1,6-дифенилгексан	87,3	529	65,2	66,7	58,4
2,2-ди-(4-толил)бутан	83,0	385,5	73,3	74,8	72,1
1-(4-толил)-1-(4-пропилфенил)этан	84,2	385,5	73,3	75,9	73,6
2-(2-толил)-2-(4-толил)-бутан	83,0	385,5	73,3	74,8	72,5
1-2-толил-4-толилбутан	83,9	385,5	73,3	75,6	73,3
трифенилметан	93,3	403	82,0	84,7	81,4
		577,5	(60,8)	70,3	61,6
1,1,2-трифенилэтан	97,0	351	89,0	92,4	90,6
трибензилметан	104,3	521,5	79,0	83,6	73,4
3-фенетил-1,5-дифенилпентан	118,9	519,5	(86,8)	95,1	82,8
1-фенил-3-фенетилундекан	120,4	489	92,8	96,6	85,8
1,1-дифенилтетрадекан	125,3	498,5	97,7	99,2	87,3
1,1-ди-п-толилдодекан	123,1	497,5	99,0	96,9	85,6
1,7-дифенил-4-(3-фенилпропил)гептан	133,6	523,5	101,6	105,9	91,3
1,1,6,6-тетрафенилгексан	140,7	545	108,1	112,5	95,1



**Таблица П18.** Энтальпии испарения фенолов и анилинов, приведённые к 298,15 К с использованием разработанного в настоящей работе способа температурной коррекции. Результаты опубликованы в [235, 236].

Соединение	Диапазон / К	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) /$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{л}}^{\text{g}}H(298.15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	Источник
<b>фенолы</b>					
2,3-диметилфенол	357 – 492	425	46.7	58.3±1.5	[298]
	433 – 492	463	49.9	65.4±2.0	[272]
		490	47.3±0.1	65.3±2.3	
				<b>65.4±2.2</b>	<b>Среднее</b>
2,4-диметилфенол	282 – 318	300	65.9	66.1	[272]
				65.9±0.2	
	393 – 433			64.6	[21]
	429 – 486	458	49.9	64.9±1.9	[272]
		484	47.1±0.1	64.5±2.2	
	495 – 697	534	45.6	68.1±2.8	[273]
				<b>65.7±1.4</b>	<b>Среднее</b>
2,5-диметилфенол	427 – 485	456	50.0	64.8±1.9	[272]
		484	46.9±0.1	64.5±2.2	
				<b>64.7±2.1</b>	<b>Среднее</b>
2,6-диметилфенол	417 – 476	447	47.0	60.7±1.8	[272]
		483	44.5±0.1	61.6±2.2	
				<b>61.2±2.0</b>	<b>Среднее</b>
3,4-диметилфенол	444 – 502	473	52.9	69.7±2.1	[272]
		500	49.7±0.1	69.0±2.4	
	484 – 720	524	44.7	66.0±2.8	[273]
				<b>69.4±2.2</b>	<b>Среднее</b>
3,5-диметилфенол	427 – 497	462	52.9	68.5±2.0	[272]
		495	49.3±0.2	68.1±2.4	
	491 – 690	532	43.1	65.0±2.8	[273]
				<b>68.3±2.2</b>	<b>Среднее</b>
2-этилфенол	277 – 318	298		63.5	[274]
				63.6	
	321 – 492	410	47.5	57.6±1.3	[275]
	359 – 481	420	50.7	62.0±1.5	[276]
	393 – 433			64.5	[21]
	423 – 491	457	47.5	62.2±1.9	[274]
	478	45.6	62.3±2.2		
				<b>63.0±1.0</b>	<b>Среднее</b>
3-этилфенол	277 – 323	300	68.1	68.3	[274]
				68.2	
	334 – 501	412	54.1	64.8±1.4	[275]
	370 – 491	431	51.1	63.5±1.6	[276]
	445 – 503	474	50.3	67.0±2.1	[274]
	492	48.3	66.7±2.3		
				<b>67.5±0.8</b>	<b>Среднее</b>
2-фторфенол	315			52.3±0.8	[299]
3-фторфенол	315			60.1±0.9	[299]
	373 – 451	412	50.1	60.6±1.4	[257]
				<b>60.4±0.9</b>	<b>Среднее</b>
2-бромфенол				55.5±1.3	[300]

Продолжение таблицы П18

Соединение	Диапазон / К	T / К	$\Delta_f^r H(T) /$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_f^s H(298.15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	Источник	
3-бромфенол	410 – 510	460	72.9	90.0±1.9	[257]	
4-бромфенол	303 – 371	337	65.2±0.1	68.9±0.5	[301]	
		390 – 511	451	57.8		72.7±1.8
2,3-дихлорфенол	331 – 358	345	54.0	58.3±0.6	[277]	
				57.34±0.20		
2,4-дихлорфенол	317 – 344	331	56.6	59.6±0.6	[277]	
				58.97±0.42		
		323 – 443	383	52.1	59.9±1.0	[278]
		326 – 483	405	55.2	65.2±1.3	[257]
		391 – 474	433	48.0	60.3±1.6	[257]
				<b>59.9±0.4</b>	<b>Среднее</b>	
2,5-дихлорфенол	333 – 361	348	53.1	55.8±0.6	[277]	
				56.69±0.14		
2,6-дихлорфенол	341 – 371	356	55.4	60.7±0.7	[277]	
				59.58±0.32		
		343 – 457	400	51.3	60.7±1.2	[278]
		333 – 493	413	55.3	66.2±1.4	[257]
		353 – 493	423	50.8	62.4±1.5	[257]
				<b>61.2±1.0</b>	<b>Среднее</b>	
3,4-дихлорфенол	341 – 368	355	66.7	72.2±0.7	[277]	
				70.84±0.15		
2-метоксифенол	286 – 341	314	60.5	62.6±0.5	[302]	
				62.0±0.2	[303]	
				61.4±0.3		
		355 – 478	415	49.5	60.2±1.4	[276]
		373 – 463	418	49.5	60.5±1.4	[304]
		378 – 479	429	50.0	62.1±1.6	[257]
				<b>61.5±1.1</b>	<b>Среднее</b>	
2- гидроксибензальдегид	267 – 342	304	53.4±0.1	53.9±0.1	[11]	
				53.9±0.1		
				53.3±0.3	[305]	
					50.4±1.3	[306]
	320 – 354	337	51.1	54.6±0.5	[13]	
				54.0±0.41		
		306 – 470	388	47.6	55.6±1.1	[228]
350 – 470		410	48.1	58.3±1.3	[307]	
		383 – 470	427	30.1	40.7±1.5	[257]
				<b>54.3±0.9</b>	<b>Среднее</b>	
3- гидроксибензальдегид	368 – 419	394	71.0±0.1	80.7±1.2	[11]	
				79.1±1.1		
				<b>79.9±1.1</b>	<b>Среднее</b>	
4- гидроксибензальдегид	378 – 429	404	76.9±0.1	88.0±1.3	[11]	
				85.8±1.2		
		394 – 583	489	67.1	87.0±2.3	[257]
				<b>86.9±1.1</b>	<b>Среднее</b>	
2- гидроксиметилбензоат (метилсалицилат)	296 – 316	306	64.4±0.7	65.1±0.1	[308]	
				64.9±1.4		
		288 – 333	311	56.9	58.1±0.2	[257]
		333 – 433	383	49.2	56.7±1.0	[280]
				56.2		

Продолжение таблицы П18

Соединение	Диапазон / К	T / К	$\Delta_f^r H(T) /$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_f^s H(298.15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	Источник
	327 – 497	412	51.6	62.1±1.4	[257]
	329 – 496	413	51.5	62.1±1.4	[257]
	352 – 494	423	51.2	62.8±1.5	[309]
				<b>63.4±1.5</b>	<b>Среднее</b>
3- гидроксиметилбензоат	348 – 368	358	78.1±0.7	83.9±0.7	[308]
4- гидроксиметилбензоат (метилпарабен)	383 – 424	403	78.6±0.1	89.6±1.3	[310]
				87.1±1.6	
	408 – 428	418	78.2±1.7	90.9±1.4	[308]
	433 – 463			79.2±2.1	[311]
				83.1	[312]
	460 – 496	478	76.3	95.8±2.2	[313]
	446 – 517	482	74.5	94.3±2.2	[257]
				<b>92.7±2.9</b>	<b>Среднее</b>
4-гидрокси-3- метоксибензальдегид (ванилин)	325 – 382	354	75.2±0.1	80.9±0.7	
				79.3±0.3	[12]
				79.3±2.4	
	362 – 374	368	74.0±1.3	81.0±0.8	[279]
				80.3±1.6	
	353 – 463	408	54.5	64.8±1.3	[280]
				66.92	
	380 – 558	469	65.5	83.0±2.1	[257]
	355 – 777	461	69.5	86.4±2.0	[12, 281]
				<b>80.6±1.4</b>	<b>Среднее</b>
<b>анилины</b>					
2,4-диметиланилин	295 – 339	317	61.3	62.7±0.2	[282]
				62.36±0.59	
	326 – 485	406	54.4	62.6±1.3	[228]
	383 – 485	434	53.4	63.8±1.6	[257]
				<b>62.9±0.7</b>	<b>Среднее</b>
2,5-диметиланилин	295 – 339	317	61.7	63.2±0.2	[282]
				62.76±0.72	
N-этиланилин				52.3	[314]
	279 – 318	298		58.27±0.6	[282]
	311 – 477	394	50.20	57.3±1.2	[257]
	323 – 480	402	48.50	56.1±1.2	[315]
				<b>57.2±1.2</b>	<b>Среднее</b>
2-этиланилин	284 – 323	304	60.3	60.8±0.1	[316]
				60.63±0.86	
4-этиланилин	325 – 491	408	52.6	60.9±1.3	[228]
	393 – 491	442	50.1	61.0±1.7	[257]
				<b>60.9±1.6</b>	<b>Среднее</b>
1-нафтиламин				75.8	
				74.4	[317]
	323 – 353	338	70.2	73.4±0.5	[317]
				73.29±0.43	
	377 – 574	476	60.2	74.7±2.2	[257]
				<b>74.3±1.2</b>	
2-нафтиламин	388 – 579	484	60.5	75.8±2.2	
3,4-дихлоранилин	346 – 373	360	65.7	70.6±0.7	[318]

Продолжение таблицы П18

Соединение	Диапазон / К	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(T) /$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H(298.15 \text{ К})$ / кДж моль <sup>-1</sup>	Источник
				70.43±0.27	
	420 – 545	483	58.3	73.3±2.2	[257]
				<b>71.9±1.9</b>	<b>Среднее</b>
3,5-дихлоранилин	445 – 535	490	50.0 (49.7)	64.5±2.3	[319]
дифениламин	328 – 372	350	74.9	79.2±0.6 79.5±0.4	[283]
	381 – 575	478	61.7	76.5±2.2	[257]
	573 – 673	623	51.5	78.5±3.9	[257]
	575 – 772	674	52.3	84.6±4.5	[273]
				<b>78.1±1.4</b>	<b>Среднее</b>

**Таблица П19.** Сопоставление экспериментальных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – эта работа, столбец 6 – Чикос и коллеги [54]) энтальпий испарения алифатических аминов. Результаты опубликованы в [233].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
N, N-дибутиламин	49,4	411	43,5	42,1	39,2
		343	46	46,0	45,3
		358	44,8	44,8	44,0
N, N-диизобутиламин	43,1	408	35,6	36,9	33,5
1-октиламин	54,6	360	48,7	49,4	48,8
		400	45,3	47,3	45,1
		440	41,8	44,5	41,4
		381	47,1	47,7	46,9
трипропиламин	46,2	408	43,1	39,5	35,7
1-дециламин	65,3	458	50,8	51,7	47,8
		380	56,1	57,1	56,3
дипентиламин	61,2	453	48,3	48,8	44,6
1-додециламин	75,3	494	55,8	56,1	50,6
1-тетрадециламин	85,5	524	60,4	60,4	53,2
диоктиламин	87,1	440	72,2	71,0	64,8
		480	67,8	66,5	58,5
		520	63,4	61,9	52,3
		560	58,6	57,4	46,0

**Таблица П20.** Сопоставление экспериментальных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – эта работа, столбец 6 – Чикос и коллеги [54]) энтальпий испарения алифатических спиртов. Результаты опубликованы в [233].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (Т, эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ (Т, расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
метанол	38,1	250	39,7	40,9	39,8
		350	35,9	35,1	36,3
		400	33,3	30,6	34,5
		450	29,9	26,9	32,8
		500	25,1	23,3	31,1
этанол	42,5	340	41,1	39,8	40,7
1-пропанол	47,5	343	44,0	44,2	45,2
		363	42,4	41,6	44,2
		354	43,2	42,4	44,6
		367	43,4	41,2	44,0
2-пропанол	44,0	355	39,8	39,2	41,2
1-бутанол	52,4	391	43,3	43,1	46,9
		453	37,0	36,8	43,1
		498	31,1	32,3	40,4
2-бутанол	49,8	353	44,8	44,6	46,7
2-метил-1-пропанол	50,9	358	45,0	45,0	47,5
		366	45,4	44,3	47,1
		379	44,2	43,0	46,3
1-пентанол	57,0	358	51,2	50,5	53,0
		392	47,0	46,8	50,6
		374	49,2	48,7	51,9
		388	48,6	47,2	50,9
		404	47,1	45,4	49,8
		369	50,7	49,3	52,2
2-пентанол	54,2	343	49,0	50,5	51,2
		368	45,4	46,9	49,6
		334	50,8	51,3	51,9
2-метил-1-бутанол	54,1	360	49,9	47,7	50,0
		370	48,7	46,6	49,4
3-метил-1-бутанол	55,6	343	51,4	51,8	52,7
		358	39,7	49,2	51,7
		381	48,3	46,8	50,1
		358	50,4	49,3	51,8
3-метил-2-бутанол	51,6	367	44,4	44,8	47,1
		339	46,4	48,4	48,9
2,2-диметил-1-пропанол	51,8	360	45,5	45,6	47,6
		359	45,7	45,8	47,2
1-гексанол	61,7	250	65,3	66,3	65,4
		350	56,4	56,8	57,7

Продолжение таблицы П20

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H (T,$ расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		400	50,2	49,6	53,9
2-гексанол	58,5	358	50,7	51,8	54,0
		368	49,2	50,6	53,3
		352	52,4	52,4	54,4
		388	47,9	48,4	51,8
2-метил-1-пентанол	59,4	368	52,7	51,4	54,2
		358	53,9	52,6	54,9
		395	48,5	48,4	52,2
3-метил-1-пентанол	61,7	313	59,7	60,3	60,6
		378	51,1	52,3	55,8
3-метил-2-пентанол	58,2	311	54,8	57,1	57,3
		362	48,8	51,1	53,6
4-метил-2-пентанол	57,3	379	46,8	48,5	51,4
3,3-диметил-1-бутанол	58,0	343	55,4	54,0	54,7
		358	52,4	51,3	53,6
		368	49,4	50,2	52,9
		372	49,3	49,8	52,6
3,3-диметил-2-бутанол	53,8	353	46,8	48,1	49,9
		352	46,9	48,3	50,0
2-этил-1-бутанол	60,3	374	48,6	51,6	54,7
1-гептанол	66,5	260	69,8	70,4	69,7
		350	60,7	61,2	62,1
		400	54,1	53,5	57,9
		450	47,1	47,1	53,6
2-гептанол	62,1	366	54,4	54,0	56,5
		338	59,8	58,3	58,8
		393	55,2	50,8	54,2
2-метил-2-гексанол	58,6	363	49,3	51,3	53,3
1-октанол	71,2	260	74,4	75,4	74,7
		350	65,0	65,5	66,4
		400	57,9	57,3	61,7
		450	50,7	50,5	57,1
2-октанол	67,9	382	56,1	57,0	60,2
		360	60,0	59,9	62,3
		393	54,3	55,6	59,2
2-этил-1-гексанол	68,5	405	53,3	54,5	59,0
		388	52,7	56,7	60,5
		402	54,1	54,9	59,2
1-нонанол	76,3	350	69,5	70,2	71,0
		400	61,8	61,4	66,0
		450	54,2	54,1	60,9
1-деканол	81,2	350	73,8	74,8	75,9

Продолжение таблицы П20

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ (298,15 К) / кДж моль <sup>-1</sup>	$T$ / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , эксп.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ ( $T$ , расч.) / кДж моль <sup>-1</sup>
		400	65,6	65,4	70,9
		450	57,7	57,6	65,8
		500	51,2	49,8	60,8
1-ундеканол	83,5	408	72,3	65,9	70,6
		336	79,5	78,7	79,0
		458	60,7	58,0	64,7
		464	59,9	57,1	64,0
1-додеканол	91,8	343	84,7	85,5	85,8
		426	67,6	69,4	74,6
		415	71,5	71,3	76,1
		426	67,6	69,4	74,6
		358	80,5	81,3	83,8
		411	71,5	72,1	76,7
		488	60,3	58,6	66,3
		492	59,8	57,8	65,7
1-тетрадеканол	96,3	386	81,8	80,1	83,8
		338	102,0	90,5	90,7
1-гексадеканол	106,7	347	100,4	98,7	98,9
		403	88,2	85,3	90,0
		423	78,8	81,2	86,8

**Таблица П21.** Сопоставление предсказанных и экспериментальных температур кипения при пониженном давлении из базы данных Reaxys [292] для *n*-алкил бензоатов. Результаты опубликованы в [294].

Соединение	$T_{\text{эксп.}}$ / К	$P_{\text{эксп.}}$ / Па	$T_{\text{предск.}}$ / К
Гексилбензоат	369	26,7	347±2
	374	13,3	338±2
	379	40,0	353±2
	382	66,7	361±2
	399	533,3	396±4
	402	800,0	403±4
	411	1133,3	410±5
	412	1066,7	409±5
	426	1600,0	417±6
	439	6666,7	452±6
	456	6666,7	452±7
	474	13333,3	471±8
	545	102666,7	545±15
Гептилбензоат	411	6666,7	465±7
	423	1466,7	428±5
	433	2666,7	442±6

## Продолжение таблицы П21

Соединение	$T_{\text{эксп.}} / \text{К}$	$P_{\text{эксп.}} / \text{Па}$	$T_{\text{предск.}} / \text{К}$
	490	13333,3	485±9
Октилбензоат	343	533,3	419±4
	376	13,3	360±2
	386	26,7	370±2
	387	40,0	376±2
	395	133,3	395±3
	404	266,7	406±4
	423	666,7	424±5
	423	533,3	419±4
	423	666,7	424±5
	429	800,0	428±5
	436	1200,0	436±5
	437	933,3	431±5
	441	1333,3	439±5
	444	1600,0	443±5
	445	1600,0	443±5
	450	1866,7	446±5
	453	2666,7	455±6
	455	2666,7	455±6
	456	2800,0	456±6
	462	4266,7	467±7
532	28000,0	524±11	
573	101333,3	578±16	
576	101333,3	578±16	
577	101333,3	578±16	
579	101333,3	578±16	
Нонилбензоат	435	533,3	431±5
Децилбензоат	399	53,3	401±3
	451	800,0	451±6
	469	1066,7	458±6
Ундецилбензоат	418	26,7	400±3
Додецилбензоат	428	26,7	410±3
	442	266,7	450±5
	443	666,7	470±6
	448	133,3	437±5
	458	666,7	470±6
	460	533,3	465±6
	498	2666,7	503±8

**Таблица П22.** Сопоставление предсказанных и экспериментальных температур кипения при пониженном давлении из базы данных Reaxys [292] для *n*-алкил фенонов. Результаты опубликованы в [295].



## Продолжение таблицы П22

Соединение	$T_{\text{эсп.}} / \text{К}$	$P_{\text{эсп.}} / \text{Pa}$	$T_{\text{предск.}} / \text{К}$
Нонанофенон	373	26,7	371±2
	393	267	410±4
	406	160	399±3
	421	400	416±4
	438	1066,7	436±5
	439	1200,0	439±5
	449	1733,3	447±6
	449	2000,0	450±6
	572	101333,3	582±10
Деканофенон	397	66,7	396±4
	417	267	419±4
	439	933	444±4
	441	667	437±4
	458	1600,0	456±6
	460	1866,7	460±6
Ундеканофенон	412	93,3	410±4
	443	267	429±5
	476	1866,7	471±7
Додеканофенон	423	80,0	418±5
	437	267	439±6
	460	667	458±6
	461	533	453±6
	466	1200,0	471±6
	474	1200,0	471±6
	475	1200,0	471±6
	487	2133,3	485±7
	495	2800,0	492±7
Тридеканофенон	628	101333,3	623±14
	443	13,3	399±4
Тетрадеканофенон	468	533	473±6
	479	667	478±6
	485	1600,0	499±8
Гексадеканофенон	521	1600,0	518±8
	524	2000,0	524±8
Эйкозанофенон	555	533	527±13
	760	101333,3	726±30