

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

На правах рукописи

БУЗЮРОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДАВЛЕНИЯ ПАРА
ТРУДНОЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОЙ
КАЛОРИМЕТРИИ**

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Нагриманов Руслан Наильевич

Научный Консультант

доктор наук, профессор

Шик Кристоф Эрик Георг

Казань – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Экспериментальные методы определения давлений насыщенного пара труднолетучих соединений	11
1.1.1. Статический метод.....	12
1.1.2. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии	14
1.1.3. Метод транспирации.....	16
1.1.4. Метод УФ спектрометрии.....	18
1.1.5. Метод корреляционной газовой хроматографии.....	19
1.1.6. Эффузионный метод Кнудсена.....	20
1.1.7. Метод Лэнгмюра	24
1.1.8. Метод термогравиметрического анализа (ТГА)	25
1.1.8.1. Подходы, основанные на уравнении Лэнгмюра	26
1.1.8.2. Подходы, основанные на решении дифференциальных уравнений, описывающих массоперенос.....	27
1.1.9. Метод сверхбыстрой калориметрии.....	33
1.1.10. Заключение к разделу 1.1	35
1.2. Модели массопереноса с поверхности капли, покоящейся на твердой подложке	37
1.2.1. Феноменологические аспекты массопереноса с поверхности капли, имеющей форму сферического сегмента.....	37
1.2.2. Модели испарения в условиях покоящегося газа-носителя при изотермическом режиме.....	39
1.2.3. Модели испарения в условиях покоящегося газа-носителя при неизотермическом режиме	45
1.2.4. Модели испарения в условиях движущегося газа-носителя	48

1.2.5. Заключение к разделу 1.2	53
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1. Объекты исследования	54
2.2. Метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии.....	54
2.2.1. Подготовка сенсора к работе	55
2.2.2. Подготовка образца.....	56
2.3. Определение экспериментальных величин необходимых для определения давлений пара при помощи сверхбыстрой калориметрии.....	56
2.3.1. Определение скорости потери массы	57
2.3.2. Определение площади поверхности испарения и геометрических параметров капли	58
2.4. Определение удельной теплоемкости при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии.....	61
2.5. Определение теплоемкости и энтальпии плавления при помощи метода сверхбыстрой калориметрии.....	62
2.6. Метод транспирации.....	63
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	65
3.1. Модификация методики определения экспериментальных параметров в уравнении (12)	66
3.2. Массоперенос в условиях движущегося газа-носителя.....	68
3.2.1. Методика определения коэффициента массопереноса в условиях движущегося газа-носителя	69
3.2.2. Сопоставление полученных методом сверхбыстрой калориметрии давлений пара в условиях движущегося газа - носителя с литературными данными.....	74
3.3. Массоперенос в условиях неподвижного газа-носителя	78
3.3.1. Методика определения коэффициента массопереноса в условиях неподвижного газа - носителя.....	79

3.3.2. Сопоставление полученных методом сверхбыстрой калориметрии давлений пара в условиях неподвижного газа-носителя с литературными данными.....	83
3.4. Преимущества и ограничения использования сверхбыстрых калориметров для определения давления пара	90
3.5. Применение метода сверхбыстрой калориметрии для изучения труднолетучих соединений	92
3.5.1. Термодинамические параметры фазовых переходов для гетероароматических соединений пуринового ряда	93
3.5.2. Термодинамические параметры фазовых переходов для ряда производных ацетанилида.....	95
3.5.2.1. Давления пара производных ацетанилида.....	96
3.5.2.2. Энтальпии сублимации/испарения производных ацетанилида	101
3.5.2.3. Энтальпии плавления производных ацетанилида	104
3.5.3. Термодинамические параметры фазовых переходов для некоторых гормонов.....	106
3.5.3.1. Давления пара гормонов.....	106
3.5.3.2. Энтальпии фазовых переходов гормонов.....	108
3.5.4. Определение термодинамических параметров фазовых переходов для дипивалоилметанат железа (III).....	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СКОРАЩЕНИЙ.....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119
ПРИЛОЖЕНИЕ А	151
ПРИЛОЖЕНИЕ В	171
ПРИЛОЖЕНИЕ С	181

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одной из актуальных задач физической химии является изучение давлений насыщенного пара в широком температурном диапазоне. Этот параметр является важнейшим свойством для определения термодинамических величин, таких как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса фазовых переходов, а также для определения разности теплоемкостей конденсированное состояние - газ. Представленные термодинамические величины, в свою очередь, позволяют анализировать межмолекулярные взаимодействия в чистых компонентах и выступают необходимым этапом исследования межмолекулярных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Кроме того, данные о давлениях насыщенного пара являются необходимыми параметрами для моделирования процессов распространения различных веществ в окружающей среде, а также в рабочих зонах производств. Причём согласно некоторым рекомендациям по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов, даже давления на уровне 10^{-5} Па не являются пренебрежимо малыми, и для веществ с такими давлениями необходимо изучать закономерности распространения.

Степень разработанности темы. За последние 150 лет в литературе было описано большое количество методов, позволяющих определять давления пара труднолетучих соединений. В основе большинства из них лежит достаточно длительное выдерживание образца при высокой температуре с целью определения концентрации в паровой фазе или фиксации калориметрического сигнала. При таком подходе исследователи, работающие в этом направлении, сталкиваются с двумя основными трудностями. Во-первых, при невысоких температурах из-за низких давлений пара длительность эксперимента будет составлять порядка нескольких недель, что, с одной стороны, существенно снижает продуктивность исследователя, а с другой – требует стабильности оборудования в течение долгого времени, что на практике очень тяжело реализовать. Во-вторых, повышение

температуры хотя и ведет к росту давлений и уменьшению времени, необходимого для эксперимента, но в то же время приводит к ускорению процессов термической деструкции, что сильно искажает результаты. На сегодняшний день исследователи вынуждены искать баланс между этими двумя противоречащими друг другу условиями для получения надежных результатов.

В 2014 году в научной группе под руководством профессора К. Э. Г. Шика (университет города Росток, Германия) был разработан подход для определения давления пара на основе метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии (ССК), позволяющий в значительной мере преодолеть эти противоречия. При этом для реализации метода ССК был использован калориметр собственного производства. Однако применение методики, описанной в работах Шика с соавторами, при работе со сверхбыстрыми калориметрами Flash DSC 1 и 2+ (Швейцария) приводит к занижению давлений пара в 2-3 раза.

Целью работы является разработка методики для определения давлений пара и энтальпий фазовых переходов с использованием сверхбыстрых сканирующих калориметров и её применение для ряда труднолетучих и термически нестабильных веществ.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработать методики для определения давлений пара в условиях движущегося и неподвижного газа-носителя.
2. Проверить работоспособность разработанных методик, используя органические соединения с надежными данными по давлениям пара, а также рассмотреть их ограничения.
3. Применить разработанные методики для определения давлений пара ряда труднолетучих и термически нестабильных веществ, относящихся к производным ацетанилида, пурина, к гормонам и металлокомплексным соединениям.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Впервые были разработаны методики для определения давлений пара с использованием сверхбыстрых сканирующих калориметров Flash DSC 1 и 2+.

2. Впервые были получены данные об удельных теплоемкостях для ряда производных ацетанилида и некоторых гормонов.

3. Впервые были получены данные о давлениях пара и энтальпиях фазовых переходов для некоторых гормонов и ряда производных ацетанилида.

Теоретическая значимость работы:

1. Разработанные методики могут быть использованы для определения коэффициента диффузии в газовой фазе для веществ с известными величинами давлений пара.

2. Полученное в ходе работы уравнение для скорости потери массы в неподвижном газе-носителе позволит учитывать влияние процесса потери массы на калориметрический сигнал. Это является важным для изучения физико-химических свойств относительно летучих (по сравнению с металлами и полимерами) соединений с использованием сверхбыстрых калориметров.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны методики определения давлений пара с помощью сверхбыстрых сканирующих калориметров при испарении/сублимации в движущемся и неподвижном газе-носителе. Эти методики могут быть использованы для определения давления пара труднолетучих соединений (от 10^{-4} до 10^3 Па).

2. В ходе работы получены данные о давлениях пара, теплоемкостях, а также энтальпиях фазовых переходов для ряда производных ацетанилида и пурина, некоторых гормонов и дипивалоилметаната железа (III). Полученные величины могут быть использованы для расчета оптимальных параметров очистки и нанесения тонкослойных покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новые экспериментальные данные по давлениям пара, теплоемкостям и энтальпиям фазовых переходов (испарение, сублимация, плавление) для производных ацетанилида, некоторых гормонов и металлокомплексных соединений.

2. Методики оценки скорости потери массы с поверхности образца при работе со сверхбыстрыми сканирующими калориметрами.

3. Методики определения экспериментальных величин, необходимых для измерения давлений пара при помощи сверхбыстрых сканирующих калориметров.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается сопоставлением энтальпий фазовых переходов и давлений насыщенного пара с величинами, полученными в работе методом транспирации, а также литературными данными. Дополнительным подтверждением достоверности результатов является хорошая воспроизводимость давлений пара. Материалы диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых международных изданиях.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке двух методик определения давления насыщенного пара методом сверхбыстрой калориметрии, измерении давлений насыщенного пара труднолетучих органических соединений, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы были представлены в рамках 10 конференций и семинаров: на 15-ой международной конференции «International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.), на 24-ой международной конференции «IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics» (КНР, г. Гуйлинь, 2016 г.), на международном семинаре «Laehnwitzseminar on Calorimetry 2018» (Германия, г. Росток, 2018 г.), на 1-ом, 2-ом, 3-ем и 4-ом международном семинаре «International Seminar on Advanced Calorimetry» (Казань, 2017, 2018, 2019, 2021 гг.), на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020 г.), на IV Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2021 г.), на международной научно-практической конференции «Современные проблемы экспериментальной и клинической токсикологии, фармакологии и экологии» (Казань, 2021 г.).

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, входящих в библиографические базы данных Web of Science и Scopus, а также в 9 тезисах докладов на конференциях международного уровня. Публикации по теме работы подготовлены в соавторстве с научным руководителем, к.х.н., доцентом Нагримановым Р.Н. и консультантом профессором К. Шиком. Автор выражает им глубокую признательность за поддержку проводимых исследований. Автор также благодарит д.х.н., проф. Зиганшина М.А. за помощь в проведении эксперимента с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии, к.х.н. Мухаметзянова Т.А., Dr. Абделазиза А., д.х.н., проф. Веревкина С.П., д.х.н., проф. Соломонова Б.Н. и к.х.н. Зайцева Д.Г. за помощь в обсуждении результатов и подготовке публикаций.

Объем и структура диссертации.

Представленная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 277 источников, и приложений. Работа представлена на 150 страницах основного текста и включает 8 таблиц и 32 рисунка. Объём приложений составляет 47 страниц.

В первой главе представлен литературный обзор, состоящий из двух разделов. В первом из них рассмотрены методы для определения давлений пара труднолетучих соединений. Во втором – проведен анализ работ, посвященных испарению капель, имеющих форму сферического сегмента, с поверхности твердой подложки.

Вторая глава посвящена экспериментальным аспектам данной работы. В ней приведена наиболее важная информация, касающаяся методов: сверхбыстрой калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и транспирации.

Заключительная глава данной диссертационной работы посвящена обсуждению результатов и состоит из пяти частей. В первой части представлены модификации методик определения экспериментальных параметров в методе сверхбыстрой калориметрии. Во второй и третьей частях предложены методики

определения расчетного параметра в условиях движущегося и неподвижного газаносителя, а также представлена экспериментальная апробация этих методик. В четвертой части представлены преимущества и ограничения использования сверхбыстрых калориметров для определения давления пара. Пятая часть посвящена обсуждению экспериментальных данных, полученных при помощи метода ССК, для ряда веществ, относящихся к производным ацетанилида и пурина, к гормонам и металлокомплексным соединениям.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ №14.Y26.31.0019 и за счет средств субсидии Минобрнауки РФ, выделенных Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №0671-2020-0061.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В этой главе проведён анализ современного состояния вопросов, касающихся определения параметров фазовых переходов вещества из конденсированного состояния в газовую фазу для труднолетучих соединений.

В первой части литературного обзора рассмотрены экспериментальные методы определения давления пара. Проведённый анализ позволил продемонстрировать необходимость разработки нового подхода для определения параметров фазовых переходов труднолетучих веществ.

Во второй части литературного обзора рассмотрено современное состояние вопросов, посвящённых закономерностям массопереноса.

1.1. Экспериментальные методы определения давлений насыщенного пара труднолетучих соединений

Термин «труднолетучие соединения» широко используется в литературе [1-6]. Однако среди рассмотренных работ нет единого мнения о значении этого термина. В данном исследовании, как и в работе [6], «труднолетучими соединениями» будут называться вещества, имеющие давление пара ниже 1 кПа в диапазоне температур термической стабильности.

Предлагаемый в работе метод разрабатывается для определения давлений пара труднолетучих соединений, поэтому в литературном обзоре не будут рассмотрены экспериментальные методы, позволяющие определять более высокие значения давления пара. К таковым можно отнести, например, метод эбулиометрии, который преимущественно применим для более летучих соединений (от 2 до 101,6 кПа) [7]. Также в обзоре не были

рассмотрены подходы, позволяющие определять исключительно энтальпию сублимации/испарения. К ним можно отнести, например, метод дроп-калориметрии [8-11], а также подход на основе калориметрии растворения, интенсивно развиваемый в работах Соломонова с соавторами [12-15].

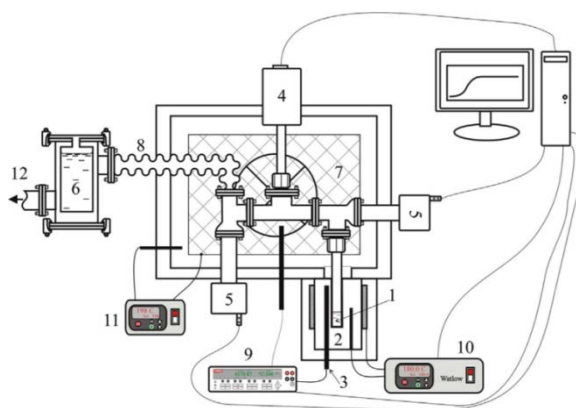
1.1.1. Статический метод

В статическом методе измерение давлений пара осуществляется путем соединения закрытого сосуда с веществом с датчиком давления [6].

В прошлом несколько типов манометров (ртутные манометры, трубки Бурдона и т. д.) находили широкое применение. Однако на сегодняшний день появились коммерческие аналоги (МКС Баратрон, Руска и др.), поэтому использование сложных самодельных устройств больше не имеет широкого распространения [6].

Современные высокотемпературные емкостные манометры способны измерять очень низкие (до 10 Па), низкие (до 10^3 Па) и средние (до 10^5 Па) значения давления пара. Как правило, комбинация всех трех датчиков в статическом устройстве позволяет определять давление пара в широком диапазоне температур и давлений [6].

Современные статические установки очень похожи по своей конструкции и полностью автоматизированы. Отличительными особенностями каждой из них являются технические характеристики, которые определяются приборами и материалами, использованными для их конструирования. Типичный вид статической установки изображён на Рисунке 1.1 [16].



1 – измерительная ячейка; 2 – алюминиевый термостатируемый блок; 3 – термометр сопротивления; 4 – емкостной диафрагменный манометр; 5 – цельнометаллические угловые клапаны; 6 – криоловушка с жидким азотом; 7 – печь с принудительной конвекцией воздуха; 8 – соединение с вакуумной системой; 9 – мультиметр; 10 – регулятор температуры с трехпроводным термометром сопротивления и нагревательным кольцом; 11 – грубый регулятор температуры печи; 12 – вакуумный насос [16].

Рисунок 1.1 – Схема статической установки для измерения давления пара.

Образец объемом порядка 1 см^3 помещается в измерительную ячейку (1), которая, в свою очередь, помещается в термостатируемый блок (2). Для поддержания и регулировки температуры используют регулятор (10), содержащий термометр сопротивления (3) и нагревательное кольцо. Для измерения давления пара вещества необходимо откачать воздух из системы. Для этого используют вакуумный насос (12), подключенный к системе через соединение (8). Чтобы избежать попадания образца внутрь насоса, перед ним установлена криоловушка (6). После вакуумирования ячейку с образцом соединяют с высокотемпературным емкостным манометром (4) через специальный пневмоклапан (5) и проводят мониторинг давления пара до стабилизации показаний. Так как один манометр не может быть использован во всем интервале давлений, то используют несколько различных манометров (4), каждый из которых соединен с ячейкой через индивидуальный клапан (5). Чтобы избежать конденсации образца внутри соединительных труб, клапанов (5) и манометров (4), их температура поддерживается выше температуры ячейки с образцом. Для этого используется печь с принудительной циркуляцией воздуха (7) в паре с регулятором ее температуры (11). После установления стабильного давления

пара его фиксируют и ячейку отключают от системы, закрыв клапан (5). Далее вновь проводят вакуумирование. После откачки система может быть использована для последующих измерений. Как правило, минимум три последовательных измерения проводят при одной температуре, после чего переходят к следующей.

В работе [16] температура печи (7) поддерживалась постоянной при изменении температуры ячейки (1). Таким образом, разница температур печи и ячейки, фиксируемая при помощи мультиметра (9), постепенно уменьшается по мере нагревания образца. Такой подход является наиболее распространенным в литературе [17]. Менее распространенный подход основан на поддержании постоянной и небольшой разницы температур образца и манометра [17]. В таком случае ячейка с образцом и манометр помещаются в общую печь, а охлаждение образца осуществляют с помощью холодильника Пельтье. По утверждению авторов работы [17], поддержание небольшой постоянной разницы температур позволяет подавить процесс теплопереноса, а также уменьшить скорость термической деструкции.

На сегодняшний день статический метод считается одним из самых точных, если тяжелолетучий образец достаточно стабилен в исследуемом температурном диапазоне [6]. Однако высокая точность эксперимента требует абсолютной герметичности установки. Кроме того, для установления равновесного давления пара требуется время до трех недель. Также стоит отметить, что существенное искажение результатов может быть вызвано эффектами адсорбции-десорбции на стенках каналов [18].

1.1.2. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в основном применяется для определения теплоемкостей, а также измерения энергетических характеристик фазовых переходов. Однако в последнее время

этот же метод был успешно применён для определения давлений пара различных соединений молекулярного строения и их смесей [19-25]. В основе метода ДСК лежит измерение точек кипения жидкостей при различных давлениях. Для этого в системе создаётся пониженное давление с помощью насоса, а его измерение и регулировка осуществляется с помощью комбинации манометра и регулирующих клапанов [23, 25]. Определение точек кипения происходит по температуре начала эндотермического пика. Чтобы поддержать давление в тигле равным внешнему, но в то же время избежать значительного испарения в течение нагрева, в крышке тигля проделывают маленькое отверстие, диаметром около 0,05–0,075 мм [6]. Создание столь малого отверстия является нетривиальной задачей. Поэтому широкое распространение получил способ измерения, при котором в отверстие размером примерно 0,8 мм вставляют шарик диаметром 1,0 мм, который выступает в роли выпускного клапана, стравливающего давление внутри тигля [6].

Перед началом экспериментов выполняется температурная калибровка сенсора с использованием стандартных соединений при минимальном и максимальном рабочем давлении [25]. Погрешность температурной калибровки обычно не превышает 1,0 К [6]. Недавно в работе [22] было показано, что использование отверстий диаметром от 75 до 350 мкм позволяет надёжно измерять давление пара в диапазоне от 200 до 101325 Па.

Тщательная валидация процедуры метода ДСК была проведена Трони с соавторами [26] путем измерения давлений пара *n*-гексадекана, *n*-октадекана, трибутирина, монокаприлина, октановой кислоты, а также глицерина. Данные метода ДСК хорошо согласуются с рекомендованными значениями давлений пара для этих соединений. Эксперименты в работе [26] были выполнены для девяти различных комбинаций скоростей нагрева и масс образца. Согласно выводам работы [26], оптимальная скорость нагрева составляет около 25 К·мин⁻¹ при массе образца 4–5 мг. Однако стоит

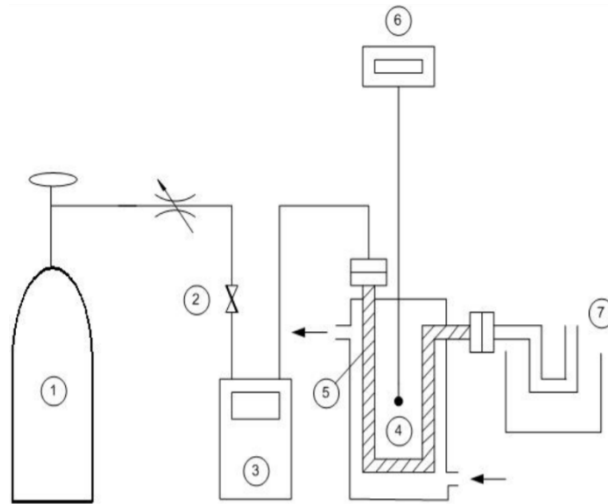
упомянуть, что эти условия являются специфическими для установки, использованной в исследовании [26].

Таким образом, метод ДСК является хорошей альтернативой давно известным методам. Он позволяет получить надежные данные о давлении пара за короткий период времени, а также требует значительно меньшее количество вещества по сравнению с другими методами. Последнее преимущество является особенно важно, если доступное количество вещества ограничено [6].

Однако значительным ограничением метода ДСК является необходимость точной регулировки внешнего давления и поддержания его постоянства во всем объеме системы. Кроме того, стоит отметить, что до наступления точки кипения не должно происходить значительного испарения образца. Для этого требуется провести длительные дополнительные эксперименты по установлению оптимальной скорости нагрева, а также размера отверстия.

1.1.3. Метод транспирации

Схематическое изображение установки метода транспирации представлено на Рисунке 1.2. В основе метода транспирации лежит определение количества перенесенного газом-носителем образца в условиях насыщения [27, 28]. Для этого газ-носитель из источника (1) пропускают через трубку с образцом (5), находящуюся в термостатируемой рубашке (4), контроль температуры которой осуществляют с помощью термометра (6). Скорость газа-носителя задают с помощью регулирующего клапана (2), а объем прошедшего газа-носителя определяют при помощи расходомера (3). Массу образца, сконденсировавшегося в ловушке (7), определяют при помощи аналитических методов [27, 28].



1 – источник газа-носителя; 2 – клапан регулировки скорости подачи газа-носителя; 3 – расходомер; 4 – термостатируемая рубашка; 5 – трубка с образцом; 6 – термометр; 7 – ловушка для сбора образца [7].

Рисунок 1.2 – Схема установки для измерения давления пара при помощи метода транспирации.

Для расчета давления насыщенного пара из данных о массе применяют уравнение [27, 28]:

$$p_{\text{нас}} = \frac{m_A R T_{\text{расх}}}{(V_{N_2} + V_{г,А}) \cdot M_A}, \quad (1)$$

где $p_{\text{нас}}$ – значение давления насыщенного пара; m_A – масса вещества **A**, собранного в криоловушке; R – универсальная газовая постоянная; $T_{\text{расх}}$ – температура расходомера, $V_{г,А}$ – вклад вещества **A** в общий объем газовой фазы; V_{N_2} – объем азота, прошедшего через вещество, определяемый как произведение среднего расхода, показанного расходомером, на время эксперимента.

Интересная модификация метода транспирации была предложена в работах [29, 30]. В этих исследованиях в качестве ловушки выступала капиллярная колонка диаметром 0,53 мм, которая является частью газового хроматографа, укомплектованного пламенно ионизационным детектором. Для увеличения точности калибровки газового хроматографа продувочный газ параллельно пропускался через две трубки (5): одну, содержащую образец, и вторую, содержащую стандарт (вещество с надежными данными о давлении пара). Таким образом, в капиллярной колонке конденсировалось

два соединения. После накопления достаточного количества вещества температура колонки увеличивалась. В результате фиксировались два пика, отношение площадей которых было прямо пропорционально отношению давлений пара.

При использовании метода транспирации необходимо учитывать два важных аспекта [6]. Первый связан со скоростью потока инертного газа, которая должна быть достаточной для того, чтобы произошло его насыщение парами изучаемого соединения. Поэтому эта скорость может меняться для разных классов веществ [31]. Второй связан с необходимостью поддерживать температуру соединений достаточно высокой, чтобы избежать конденсации образца вне ловушки (7).

Кроме того, стоит отметить, что уже при давлениях пара порядка 10^{-2} Па длительность эксперимента будет доходить до нескольких дней.

1.1.4. Метод УФ спектрометрии

Другим методом для изучения давлений пара и энтальпий парообразования является метод на основе спектрометрии в ультрафиолетовом диапазоне (УФ). Данная методология базируется на линейной зависимости между давлением насыщенного пара и его (пара) оптической плотностью [6]. Как известно, для труднолетучих соединений взаимодействием в газовой фазе между молекулами можно пренебречь. Поэтому справедливо соотношение [6]:

$$p_{\text{нас}} = C_{\text{А,яч}} RT_{\text{яч}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{А,яч}}$ – концентрация вещества А в газовой фазе закрытой ячейки, $T_{\text{яч}}$ – температура закрытой ячейки.

В паровой фазе оптическая плотность $D_{\text{опт}}$ связана с концентрацией насыщенного пара через закон Бугера – Ламберта – Бера [6]:

$$D_{\text{опт}} = k_{\text{экст}} \cdot C_{\text{А,яч}} \cdot l_{\text{яч}}, \quad (3)$$

где $k_{\text{экст}}$ – молярный коэффициент экстинкции, $l_{\text{яч}}$ – длина пути поглощения.

Температурная зависимость $D_{\text{опт}}$ может быть изучена двумя путями [6]. Первый подход основан на постепенном нагревании ячейки со скоростью около $0,5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ с помощью программируемого контроллера температуры [32]. Второй – базируется на изотермических экспериментах, при этом температура изменяется вручную, используя температурный контроллер, установленный в спектрометре [33, 34].

Тщательная проверка метода УФ-спектроскопии была проведена для ряда эталонных соединений (бензойной кислоты, нафталина и ферроцена). [32-34]. Во всех случаях наблюдалась хорошая сходимость с литературными величинами давлений пара.

Однако стоит отметить, что для определения $p_{\text{нас}}$ из спектрометрических измерений требуется $k_{\text{экст}}$ для каждой из температур эксперимента. К сожалению, в большинстве случаев данный параметр недоступен для соединений в газовой фазе [6], что значительно ограничивает возможности метода.

1.1.5. Метод корреляционной газовой хроматографии

В основе метода корреляционной газовой хроматографии (КГХ) лежит предположение, что для ряда структурно похожих соединений будет существовать линейная зависимость между $\ln(t_{\text{испр}}/t_{\text{реф}})$ и $\ln(p_{\text{нас}}/p^0)$ [35-39]. Где $t_{\text{испр}}$ – исправленное время удерживания, рассчитываемое по разнице времени удерживания аналита и неудерживаемого соединения, например, метана; $t_{\text{реф}}$ – стандартное время, равное 1 минуте; p^0 – стандартное давление ($p^0=10^5$ Па). Таким образом, из анализа работ [35-39] следует, что эксперимент по определению $p_{\text{нас}}$ с помощью КГХ можно разбить на

несколько этапов. На первом этапе необходимо определить коэффициенты линейной зависимости $\ln(t_{\text{испр}}/t_{\text{реф}})$ от $\ln(p_{\text{нас}}/p^0)$ (калибровки), используя ряд стандартных соединений с известными давлениями пара. На втором этапе определяют значения $\ln(t_{\text{испр}}/t_{\text{реф}})$ для исследуемых соединений, из которых, используя найденные на первом этапе коэффициенты, определяют $\ln(p_{\text{нас}}/p^0)$. В большинстве случаев необходимо получить данные о $\ln(p_{\text{нас}}/p^0)$ в широком температурном диапазоне. Поэтому калибровку с помощью стандартов проводят для интересующего диапазона температур [35]. При этом необходимо помнить, что зависимости $\ln(t_{\text{испр}}/t_{\text{реф}})$ от $\ln(p_{\text{нас}}/p^0)$ должны оставаться линейными, и коэффициенты корреляции не должны значительно изменяться (изменения в $r^2 < 0.01$) [35].

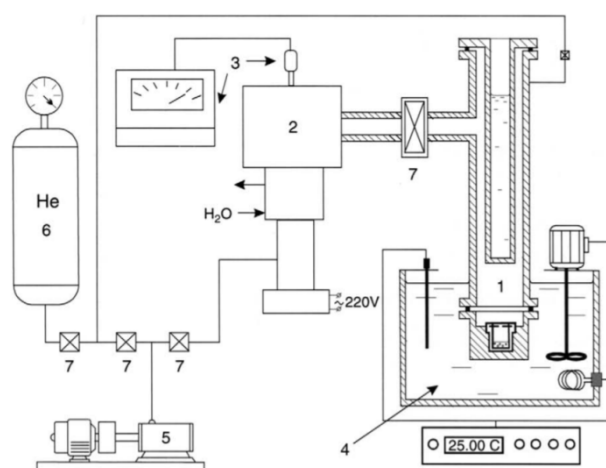
Выбор стандартов является самым важным этапом исследования при помощи метода КГХ. Как правило, в качестве таковых используют соединения структурно похожие на исследуемые вещества.

Анализ точности получаемых с помощью метода КГХ данных приведен в работе [40]. Согласно данным этой работы, надежность получаемых величин зависит от надежности давлений пара стандартов, а также того, насколько эти стандарты подходят для изучения исследуемых соединений. В работе [35] максимальная погрешность определения давлений пара при помощи метода КГХ была оценена на уровне 200% [35].

1.1.6. Эффузионный метод Кнудсена

В основе метода Кнудсена для определения давлений пара лежит определение скорости эффузии образца в вакуум из ячейки, покрытой мембраной с отверстием [41, 42]. Схематически прибор для определения давлений пара при помощи этого метода изображен на Рисунке 1.3 [41]. Эксперимент в методе Кнудсена начинается с помещения образца в эффузионную ячейку, которая вместе с охлаждаемым пальцем представляет

собой измерительный блок (1). Затем измерительный блок помещают внутрь термостата (4) для поддержания и регулирования температуры ячейки. После термостатирования измерительного блока в системе создают глубокий вакуум ($\sim 10^{-3}$ Па). Для этого используются два насоса. Сначала подключают насос для начального вакуумирования (5), который снижает давление до порядка 0,1 – 10 Па. После этого подключают насос для создания глубокого вакуума (2). Мониторинг остаточного давления в системе проводят с использованием манометра (3). После того как достаточное количество вещества покинет ячейку, эффузию резко останавливают, подавая в систему инертный газ (чаще всего гелий) из специального резервуара (6) [41].



1 – измерительный блок (эффузионная ячейка с образцом, холодный «палец»); 2 – насос для создания высокого вакуума ($\sim 10^{-3}$ Па); 3 – манометр для определения остаточного давления; 4 – система поддержания и регулирования температуры ячейки; 5 – насос для начального вакуумирования; 6 – сосуд с инертным газом; 7 – задвижки [41].

Рисунок 1.3 – Схема установки для измерения давления пара при помощи метода Кнудсена.

Математической основой метода Кнудсена является уравнение [7]:

$$p_{\text{нас}} = \frac{dm/dt}{KS_0} \sqrt{\frac{2\pi RT_{\text{исп}}}{M_A}}, \quad (4)$$

где $p_{\text{нас}}$ – значение давления насыщенного пара в Па, при температуре поверхности $T_{\text{исп}}$ в К, dm/dt – скорость потери массы, взятая с обратным знаком в $\text{г}\cdot\text{с}^{-1}$, M_A – молярная масса паровой фазы в $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$, S_0 – площадь отверстия в м^2 , R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314463 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, K – константа Клаузинга, которая рассчитывается, исходя из

толщины отверстия l_0 и его радиуса r_0 , при l_0/r_0 от 0 до 1,5 через соотношение: $1/(1+l_0/2r_0)$ [43]. Введение параметра K в выражение (4) позволяет учесть при расчетах вероятность отражения молекулы испаряющегося вещества от стенок отверстия обратно в конденсированную фазу [6].

В общем виде уравнение (4) применяют для случаев, когда отношение длины свободного пробега к диаметру отверстия, так называемое число Кнудсена, больше или равно 10 [44]. Для большинства органических веществ это условие выполняется для давлений пара меньше 1 Па [6].

При давлениях пара выше 1 Па измеренные скорости потери массы могут превышать, рассчитанные по уравнению (4), вплоть до 50% [6]. Поэтому для учета такой переоценки проводят серию экспериментов (как минимум 3) с различными диаметрами отверстия. Полученные значения dm/dt нормируют на параметры отверстия (площадь и константа Клаузинга) и экстраполируют на бесконечно малое значение диаметра с использованием линейной зависимости [45].

Также стоит отметить, что для чисел Кнудсена меньше 10 законы истечения молекул газа через отверстия будут изменяться. Поэтому Валбек с соавторами [46-49] предложил учитывать нарушение изотропности истекающего газа при переходе от молекулярного потока к стационарному. Необходимые поправки, как правило, вводят в коэффициент Клаузинга, что позволяет применять уравнение (4) для чисел Кнудсена вплоть до 0,5 [6]. Таким образом, подход, предложенный Валбеком [46-49], позволяет значительно улучшить точность определения давлений пара в районе верхнего предела, что, в свою очередь, дает возможность успешно работать не только с твердыми веществами, но и с жидкостями [41, 50-52].

Распространенным трендом в разработке модификаций для классического метода Кнудсена является конструирование установок, которые могут одновременно работать с 9 ячейками [53, 54]. Наличие нескольких ячеек позволяет значительно сократить время эксперимента.

Следует отметить, что хотя классический метод Кнудсена применяется для определения давлений пара труднолетучих соединений, его использование для измерения давления пара ионных жидкостей является сложной задачей [6]. Дело в том, что в классическом случае dm/dt определяется на основании разницы масс ячейки до и после процесса эффузии. Поэтому для надежного определения необходимо добиться убыли массы в районе от 3-10 мг [55, 56]. Из анализа скоростей потери массы, приведенных в работе [55], можно сделать вывод, что для достижения убыли массы хотя бы в 3 мг при давлении пара порядка $7 \cdot 10^{-4}$ Па (самое низкое давление, изученное в работе) необходимо выдерживать образец при повышенной температуре в течение примерно трех суток. Поэтому широкое распространение получили альтернативные методы определения dm/dt . К ним относится метод на основе кварцевого кристалла [6]. Кроме того, существуют методы, основанные на определении плотности исходящего из отверстия молекулярного пучка на основе какого-либо физического параметра. Это могут быть оптические свойства пара или склонность его к ионизации [42]. Также известен торсионный вариант метода Кнудсена [7]. Его суть заключается в измерение угла закручивания торсиона, за который подвешивается ячейка, при испарении вещества в вакуум из двух отверстий, расположенных на противоположных концах. В данном случае угол закручивания будет прямо пропорционален давлению насыщенного пара. Для определения константы пропорциональности используются структурно схожие вещества с известными давлениями пара [7].

В заключение обзора метода Кнудсена стоит отметить, что нижний предел надежного определения давления пара, доступный в рамках данного метода, составляет порядка 10^{-3} Па [55], при точности определения 10% [7]. Верхний предел применимости без использования поправок на неизотропность потока составляет около 1 Па [6]. Также стоит отметить, что серьезное влияние на точность эксперимента оказывает скорость установления высокого вакуума в системе. Чем медленнее скорость откачки,

тем выше неучитываемая потеря массы. Кроме того, при достаточно высоких давлениях пара возможна значительная потеря массы за счет диффузии в период термостатирования ячейки, что также сказывается на точности эксперимента.

1.1.7. Метод Лэнгмюра

В отличие от метода Кнудсена, в методе, предложенном Лэнгмюром, перенос вещества в вакуум происходит с открытой поверхности. Так как для такого переноса никаких преград нет, то скорость потери массы в данном случае значительно выше, чем в методе Кнудсена. Поэтому надежно детектируемое изменение массы достигается за более короткое время. В работах [55, 56] показано, что эффузия с открытой поверхности позволяет сместить диапазон температур для определения давлений пара на 80 К вниз по сравнению с методом Кнудсена.

Так как при испарении с открытой поверхности процесс массопереноса будет протекать несколько иначе, то уравнение для расчета давления пара изменится и примет вид [6]:

$$P_{\text{нас}} = \frac{dm/dt}{\alpha_{\text{Л}} A_{\text{исп}}} \sqrt{\frac{2\pi RT_{\text{исп}}}{M_{\text{А}}}}, \quad (5)$$

где $A_{\text{исп}}$ – площадь поверхности образца, $\alpha_{\text{Л}}$ – коэффициент аккомодации или коэффициент Лэнгмюра, учитывающий вероятность конденсации молекулы из газовой фазы на поверхности образца.

Анализ имеющейся литературы показал, что на сегодняшний день в научных кругах нет консенсуса касательно методики определения $\alpha_{\text{Л}}$. Поэтому для простоты данный параметр зачастую принимают равным единице, как это было сделано в работе Лэнгмюра [57]. Однако в ряде работ

[58-61] было показано, что коэффициент аккомодации может меняться в широком диапазоне значений.

Из-за наличия в уравнении (5) коэффициента $\alpha_{\text{Д}}$ давления, получаемые в рамках метода Лэнгмюра, рассматривают как «кажущиеся», а не абсолютные. Тем не менее зависимость «кажущихся» давлений пара от температуры дает возможность надежно рассчитать энтальпии сублимации или испарения, хотя энтропии фазовых переходов будут систематически отличаться. Однако при наличии возможности откалибровать установку с помощью близких по структуре и морфологии поверхности веществ абсолютные значения также могут быть найдены [62].

1.1.8. Метод термогравиметрического анализа (ТГА)

В основе подхода термогравиметрического анализа (ТГА) для определения давлений пара ($p_{\text{нас}}$) лежит их взаимосвязь со скоростью потери массы (dm/dt). Однако в отличие от методов Кнудсена и Лэнгмюра, эксперимент протекает при атмосферном давлении. На сегодняшний день в литературе предложены различные подходы для описания зависимости $p_{\text{нас}}$ от dm/dt . Исходя из проделанного анализа, эти подходы можно разбить на две группы. Первая группа будет включать подходы, основанные на уравнении Лэнгмюра (см. уравнение (5)). Вторая – подходы, основанные на решении дифференциальных уравнений, описывающих массоперенос. Также стоит отметить, что в литературе предложен подход на основе метода изоконверсионной кинетики [63]. Однако он позволяет получить информацию только об энтальпии сублимации/испарения, поэтому его рассмотрение не будет проведено в данном обзоре. Подробную информацию об этом методе можно найти в работе [63].

1.1.8.1. Подходы, основанные на уравнении Лэнгмюра

Одним из первых применение методов, основанных на испарении вещества при атмосферном давлении, описал Гюкель с соавторами [64-66]. В этих работах для расчётов использовалась корреляция давления пара со скоростью потери массы, которую определяли, используя в качестве стандарта соединение с известным давлением пара. Аналогичный подход был применен Элдером для изучения ряда лекарственных препаратов [67].

Дальнейшее развитие данный подход получил в работах Прайса с соавторами [68-71]. Прайс использовал уравнение, полученное Лэнгмюром (см. уравнение (5)), для определения давлений пара из скорости потери массы в движущийся поток газа-носителя. В своих расчетах он полагал, что в таких условиях $\alpha_{\text{Л}}$ не равно единице, и преобразовал уравнение (5) следующим образом [68-71]:

$$p_{\text{нас}} = k_{\text{ТГ}} v_{\text{ТГ}}, \quad (6)$$

где $k_{\text{ТГ}} = (2\pi R)^{0,5} / \alpha_{\text{Л}}$ – калибровочная константа (терм независящий от природы вещества); $v_{\text{ТГ}} = dm/dt \cdot (T_{\text{исп}} / M_{\text{А}})^{0,5}$ – переменная, зависящая от природы вещества и температуры. Для расчета $k_{\text{ТГ}}$ используется несколько соединений с хорошо известными давлениями пара при неизменных условиях эксперимента (модель прибора, скорость потока газа-носителя, скорость развертки температуры и т. д.). Также уравнения (6) было широко использовано группой Доллимора [72-79]. Однако авторы этих работ подчеркивали, что для нахождения калибровочных констант необходимо использовать структурно близкие соединения. Например, при изучении класса парабенов был использован метилпарабен [78].

Интересные результаты применения уравнения (6) были получены в работах Вечио с соавторами [80-83]. В работе [83] было отмечено, что уравнение (6) рекомендуется использовать в узком температурном диапазоне (~ 30 К). В противном случае необходимо учитывать зависимость $k_{\text{ТГ}}$ от

температуры. Кроме того, в работе [81] были рассмотрены варианты изотермической (ИТГА) и неизотермической (НТГА) термогравиметрии. В первом случае для нахождения dm/dt образец выдерживается при определенной температуре в течение примерно 1500 с. Во втором – для нахождения скорости потери массы образец нагревают со скоростью $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

1.1.8.2. Подходы, основанные на решении дифференциальных уравнений, описывающих массоперенос

Использование уравнения (6) для определения давлений пара при атмосферном давлении было подвергнуто критике в работах Фоке с соавторами [84, 85]. Фоке отмечал, что значение коэффициента аккомодации для метилпарабена, полученное в работах [77, 79], составляет примерно $5,8 \cdot 10^{-5}$, что является неожиданно малым значением. По мнению авторов работ [84, 85], уравнение Лэнгмюра не может быть применено к экспериментам при атмосферном давлении, так как оно не учитывает диффузию вещества через окружающий газ.

Альтернативой использованию уравнения (6) являются подходы, основанные на решении дифференциальных уравнений, описывающих массоперенос. Такие подходы можно условно разбить на две группы. Первая – диффузионные. В рамках таких подходов рассматривают только диффузию труднолетучего вещества через слой продувочного газа внутри тигля. Вторая группа – конвекционные. Эти подходы учитывают влияние скорости потока продувочного газа на скорость потери массы.

1.1.8.2.1. Диффузионные подходы для описания процесса массопереноса

К первой группе относится работа [85], где для вывода соотношения между $p_{\text{нас}}$ и dm/dt была использована модель трубки Штефана, схематически изображённая на Рисунке 1.4.

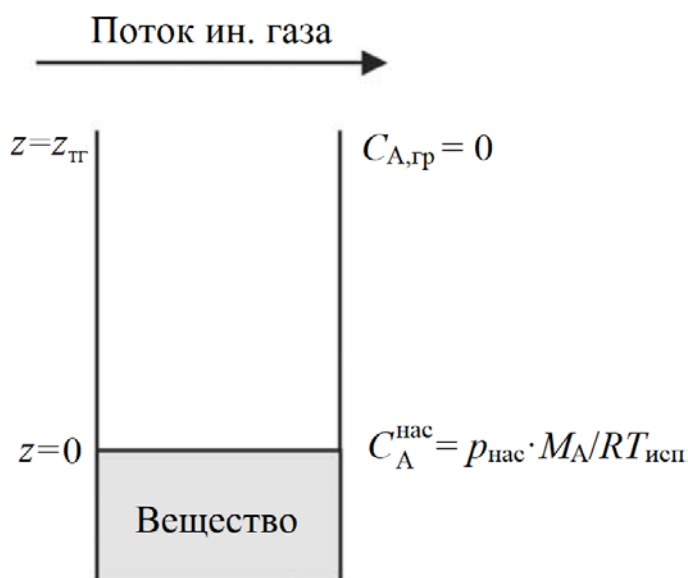


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение тигля, частично заполненного образцом.

При этом были использованы следующие упрощающие предположения [85]:

1. Вещество **A** (исследуемое соединение) и газ **B** (окружающий газ) ведут себя как идеальный газ.
2. Концентрация вещества в непосредственной близости к поверхности соответствует давлению насыщенного пара, на границе тигля концентрация равна нулю.
3. Газ **B** не растворяется в конденсированной фазе вещества **A**.
4. Вещество **A** не подвергается химическим превращениям или межмолекулярной ассоциации в газовой фазе.
5. Скорость испарения намного меньше скорости развертки температуры, поэтому массоперенос протекает в стационарных условиях.

6. Изменение уровня вещества протекает намного медленнее процесса массопереноса, поэтому в любой момент мгновенное значение длины пути массопереноса постоянно.

7. Физические свойства, например, коэффициент диффузии не зависят от концентрации.

8. В расчетах предполагалось, что плотность потока вещества **A** ($N_{A,z}$) равна по величине плотности потока вещества **B** ($N_{B,z}$), взятой с обратным знаком (условие эквимольной контрдифузии).

9. Влияние вынужденной конвекции на массоперенос не значительно.

Опираясь на выше представленные упрощения, в работе [85] процесс массопереноса был описан одномерным уравнением Лапласа с граничными условиями: $C_A=(M_A \cdot P_{\text{нас}})/RT_{\text{исп}}$ у поверхности вещества, $C_A=0$ у края тигля. Решая данную краевую задачу, Фоке получил следующее выражение [85]:

$$\frac{dm}{dt} = A_{\text{исп}} D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \frac{p_{\text{нас}} M_A}{z_{\text{ТГ}} RT_{\text{исп}}}, \quad (7)$$

где $z_{\text{ТГ}}$ – диффузионный путь, равный разнице высот тигля и образца; $D_{A,B}(T_{\text{исп}})$ – коэффициент диффузии вещества **A** через слой неподвижного газа **B** при температуре $T_{\text{исп}}$; $A_{\text{исп}}$ – площадь поверхности испарения, определяемая из внутреннего диаметра тигля.

Комбинируя уравнения (7) и (5), было получено следующее выражение для расчета коэффициента аккомодации [85]:

$$\alpha_{\text{Л}} = \frac{D_{A,B}(T_{\text{исп}})}{z_{\text{ТГ}}} \sqrt{\frac{2\pi M_A}{RT_{\text{исп}}}}, \quad (8)$$

Опираясь на соотношение (8), Фоке с соавторами [85] получил значение коэффициента аккомодации, равное $4,8 \cdot 10^{-5}$, что приблизительно равно значению ($5,8 \cdot 10^{-5}$), полученному в работах [77, 79]. Из этого же выражения становится ясно, что рассмотрение параметра $k_{\text{ТГ}}$, независимым от природы вещества, является слишком грубым приближением. В то же время, учитывая зависимость $k_{\text{ТГ}}$ от температуры и используя в качестве

калибранта структурно близкое соединение, можно получить сопоставимые результаты с использованием обоих подходов.

Кроме того, важным результатом работы Фоке и соавторов [85] является разработка подхода для оценки времени установления стационарности массопереноса – $t_{ст}$. Ими было показано, что $t_{ст}$ примерно равно $z_{ТГ}^2 / \pi D_{A,B}(T_{исп})$. Согласно выводам, сделанным в работе [85], $t_{ст}$ для ТГА достаточно мало. Поэтому в экспериментах с использованием неизотермического варианта термогравиметрии могут быть использованы скорости нагрева до $20 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В работе Баронтини и Коцани [86] на основании упрощений: 1-7 и 9, а также предположения, что плотность потока газа **В** равна 0 (вместо предположения 8), было получено следующее выражение, описывающее материальный баланс в ТГ-экспериментах:

$$\frac{1}{M_A A_{исп}} \frac{dm}{dt} = N_{A,z} = -D_{A,B}(T_{исп}) \frac{dC_A}{dz} + y_A N_{A,z}, \quad (9)$$

где $N_{A,z}$ – плотность потока вещества **A** вдоль оси z относительно начала координат; y_A – мольная доля вещества **A** в газовой смеси **A+В**. Интегрируя уравнение (9) вдоль оси- z , а также подставляя в полученное выражение концентрации, выраженные через давления пара, было получено следующее выражение [86]:

$$\frac{1}{M_A A_{исп}} \frac{dm}{dt} = -\frac{D_{A,B}(T_{исп}) P_{общ}}{z_{ТГ} R T_{исп}} \ln\left(1 - \frac{P_{нас}}{P_{общ}}\right), \quad (10)$$

где $P_{общ}$ – общее давление, равное примерно 101325 Па.

Для труднолетучих соединений соотношение давления пара вещества и общего давления будет очень мало. Поэтому при разложении натурального логарифма в ряд Маклорена можно ограничиться только первым членом. Откуда имеем:

$$\ln\left(1 - \frac{P_{нас}}{P_{общ}}\right) \approx -\frac{P_{нас}}{P_{общ}}, \quad (11)$$

Далее, подставляя приближение (11) в выражение (10) и проводя математические преобразования, получим уравнение (7). Таким образом, можно сделать вывод, что для труднолетучих веществ предположение об эквимолярной контрдиффузии ($N_{A,z} = -N_{B,z}$) и диффузии через покоящийся газ **B** ($N_{B,z} = 0$) могут быть в равной мере использованы в расчетах.

Однако недостатком моделей, использованных в работах [85] и [86], является предположение, что концентрация вещества **A** на верхней границе цилиндра будет равна нулю (см. предположение 2, что в условиях подачи газа **B** снизу (как это реализовано в коммерческих ТГ) будет не совсем точно. Кроме того, эти модели применимы при небольших скоростях потока газаносителя, когда вынужденная конвекция не оказывает влияние на процесс потери массы. (см. предположение 9).

1.1.8.2.2. Конвекционные подходы для описания процесса массопереноса

Влияние скорости потока газа **B** на процесс потери массы было отмечено еще Гюкелем [64-66]. Однако им не было дано объяснение этого явления. Теоретическая интерпретация этой зависимости была дана Фоке [84]. Он, опираясь на предположения 1-7 и соотношение аналогичное уравнению Ньютона для охлаждения [87], получил следующее выражение для расчета давления пара [84]:

$$p_{\text{нас}} = \frac{1}{A_{\text{исп}}} \frac{dm}{dt} \frac{RT_{\text{исп}}}{\beta_c M_A}, \quad (12)$$

где β_c – коэффициент массопереноса. Используя теорию пограничного слоя, в работе [84] было показано, что для нахождения β_c может быть использовано соотношение:

$$\beta_c = \frac{Sh_L D_{A,B}(T_{\text{исп}})}{L}, \quad (13)$$

где Sh_L – безразмерное число Шервуда, L – характеристический размер в м.

Фоке [84] полагал, что при достаточно высоких скоростях потока газа-носителя массоперенос будет контролироваться только вынужденной конвекцией. Поэтому в стационарных условиях число Шервуда будет определяться через соотношение:

$$Sh_L = a_{Sh} Re^{b_{Sh}} \sqrt[3]{Sc}, \quad (14)$$

где Re – число Рейнольдса; Sc число Шмидта; a_{Sh} и b_{Sh} – эмпирические константы.

Однако подход, предложенный Фоке [84], не учитывает влияние диффузии внутри тигля, которую нельзя подавить даже при очень высоких скоростях потока продувочного газа.

Более предпочтительная модель, описывающая процесс потери массы, была предложена Хеймом с соавторами [88]. В отличие от работы [84], в исследовании Хейма [88] было учтено, что прежде чем покинуть тигель, вещество перемещается через неподвижный газ, в котором процесс массопереноса подчиняется законам диффузии. В результате им была получена следующая зависимость для числа Шервуда:

$$Sh_L = \left(\frac{1}{Sh_{\text{внут}}} + \frac{1}{Sh_{\text{внеш}}} \right)^{-1} = \left(\frac{z_{\text{ТГ}}}{d_{\text{ТГ}}} + \frac{1}{2,9 + 0,58\sqrt{Re}\sqrt[3]{Sc}} \right)^{-1}, \quad (15)$$

где $Sh_{\text{внут}}$ и $Sh_{\text{внеш}}$ значение чисел Шервуда для процесса потери массы внутри и снаружи тигля, соответственно; $d_{\text{ТГ}}$ – диаметр основания тигля.

Для вывода выражения (15) был использован метод конечных элементов [89]. При расчетах, как и ранее, были использованы предположения 1-7. Три фазы: газ, жидкость и тигель характеризовались сеткой из приблизительно 60 000 элементов. Проблема была решена с помощью программного обеспечения Paradiso.

По оценкам авторов [88], максимальная ошибка корреляции (15) составляет 15%, что было установлено на основании сравнения экспериментальных давлений с литературными величинами для трех веществ: антрацена, додекана и гексадекана.

Аналогичные вычисления с помощью метода конечных элементов [89] были выполнены в работе [90] для термовесов с магнитной подвеской, в которых продувочный газ подавался выше линии отверстия цилиндра с образцом. В своих расчетах авторы работы [90] получили следующее выражение для оценки $Sh_{\text{внеш}}$:

$$Sh_{\text{внеш}} = 0 + 1,37 Re^{0,57} Sc^{0,62}. \quad (16)$$

Интересно отметить, что в работе Хейма [88] корреляция для $Sh_{\text{внеш}}$ содержит не нулевой свободный член, который отвечает за влияние диффузии при движении вещества за пределами тигля. В то же время в уравнении (16) он равен 0. Из этого следует, что при подаче газа-носителя сверху вклад диффузии в массоперенос вне тигля пренебрежимо мал по сравнению с конвекцией.

По сравнению с методами Кнудсена и Лэнгмюра, значительным преимуществом метода ТГА является возможность использовать коммерческое оборудование, что значительно облегчает эксперимент. Однако недостатком этого метода является необходимость поддержания все еще достаточно высокой скорости потери массы для ее надежного определения. Поэтому, например, для протонных ионных жидкостей температуры, при которых необходимо выполнять эксперимент, будут находиться выше точки начала термической деструкции [91].

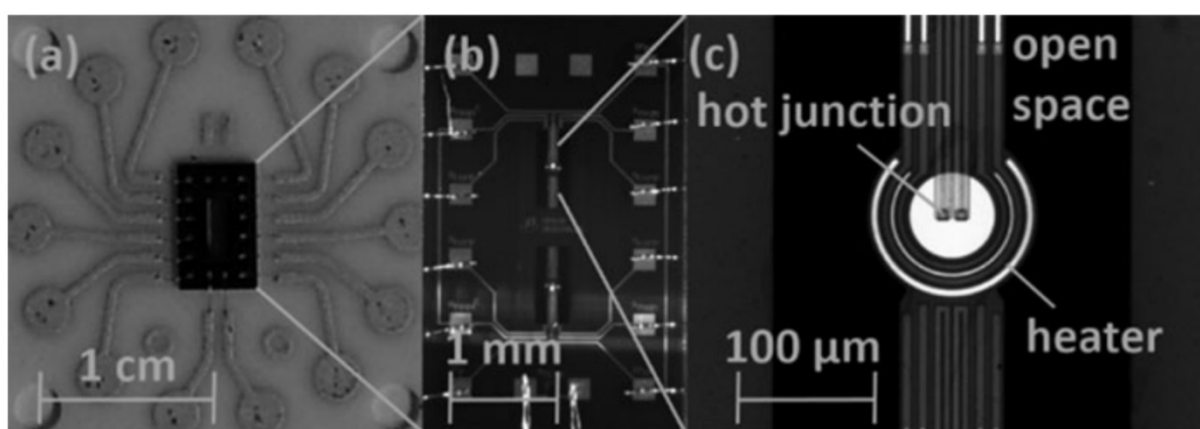
1.1.9. Метод сверхбыстрой калориметрии

Метод определения давлений пара с помощью сверхбыстрой калориметрии был предложен Шиком с соавторами [91, 92].

Использованная в работах [91, 92] экспериментальная установка представляет собой чип-сенсор, который помещается в специальный держатель, оснащенный прозрачным окном для возможности перманентного

наблюдения за образцом. При этом через держатель со скоростью $0,1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ прокачивается инертный газ (N_2 , He , SF_6), в результате чего вокруг образца создается движущаяся атмосфера этого газа. Сам держатель при этом находится под линзой оптического микроскопа.

В работах Шика с соавторами использовался датчик мостового типа XI-460 (Xensor Integrations, Нидерланды) [92], изображенный на Рисунке 1.5. Данный тип калориметра состоит из двух одинаковых «мостиков», на поверхности которых методом литографии нанесены нагреватели и термопары.



(a) Датчик целиком с керамической частью и электрическими контактами. (b) Крупный план микросхемы. Верхний мостик – сторона образца; нижний – сторона сравнения. (c) Крупный план мостика с областью образца, имеющей два нагревателя (heater) и два горячих спая термобатареи (hot junction). Черные области по обе стороны моста – открытое пространство (open space). Рисунок заимствован из работы [91].

Рисунок 1.5 – Сенсор мостового типа XI-460 (Xensor Integrations, Нидерланды) с разным увеличением.

Для расчета давлений пара были использованы уравнения (12) и (13), которые ранее применялись в рамках конвекционных подходов в методе ТГА. В уравнении (12) для нахождения скорости потери массы использовалась разница абсолютных теплоемкостей образца при 360 К, определенных до и после процесса испарения длительностью Δt (с) при температуре – $T_{\text{исп}}$. Чтобы рассчитать площадь поверхности испарения ($A_{\text{исп}}$) ключевыми параметрами являются высота образца и его радиус площади контакта с сенсором. Радиус легко определялся с помощью микроскопа. Для нахождения высоты использовали фотографии отражения образца в

маленьком зеркале, размером 2 мм, расположенном под углом 45° к линзе. В уравнении (13) характеристический размер (L) был определен как диаметр сферы, имеющей площадь, равную $A_{\text{исп}}$, коэффициент диффузии при температуре поверхности испарения ($D_{A,B}(T_{\text{исп}})$) был рассчитан по схеме Фуллера, Шеттлера и Гидденгса [93].

Для нахождения числа Шервуда (Sh_L) в работах Шика с соавторами [91, 92] использовалось следующее уравнение:

$$Sh_L = 2 + \sqrt{(0,664\sqrt{Re}\sqrt[3]{Sc})^2 + \left(\frac{0,037Re^{0,8}Sc}{1 + 2,443Re^{-0,1}(Sc^{0,667} - 1)}\right)^2}. \quad (17)$$

В уравнении (17) для нахождения чисел Рейнольдса и Шмидта были использованы следующие уравнения:

$$Re = v_\infty L / \nu_B, \quad (18)$$

$$Sc = \nu_B / D_{A,B}(T_{\text{исп}}), \quad (19)$$

где v_∞ – скорость набегающего газового потока, оцененная на уровне $0,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; ν_B – кинематическая вязкость газа **B** при температуре поверхности испарения– $T_{\text{исп}}$.

По оценкам авторов работ [91, 92], ошибка нахождения давлений пара по уравнению (12) составляет порядка 60%.

Значительными ограничениями метода, предложенного в работах [91, 92], является необходимость использования сложного самодельного оборудования. Кроме того, в работах [91, 92] предложена очень трудоемкая процедура для нахождения площади поверхности испарения.

1.1.10. Заключение к разделу 1.1

Как видно из анализа методов, описанных в пункте 1.1, все они имеют свои достоинства и ограничения. При этом общим недостатком для всех методов, за исключением метода сверхбыстрой калориметрии, является

необходимость длительного выдерживания образца при повышенной температуре. Из-за этого возникают две основные проблемы. Во-первых, при невысоких температурах из-за низких давлений пара требуется стабильность работы оборудования в течение долгого времени. Поэтому давления, полученные в таких экспериментах, зачастую характеризуются низкой надежностью. Во-вторых, повышение температуры хотя и ведет к росту давлений и уменьшению времени, необходимого для эксперимента, но в то же время приводит к ускорению процессов термической деструкции.

Для преодоления обозначенных проблем метод сверхбыстрой калориметрии использует два своих базовых преимущества. Первое – за счет массы образца порядка сотни нанограмм отношение его поверхности к объему примерно в 10^4 раза выше, чем, например, для ТГА. Второе преимущество заключается в возможности нагревать и охлаждать образец со скоростями вплоть до 10^6 К·с⁻¹. Благодаря этим двум особенностям время, необходимое для детектируемой убыли массы, намного меньше, чем у классических методов, что, в свою очередь, позволяет избегать деструкции даже при температурах выше точки разложения, детектируемой на скорости 10 К·мин⁻¹ [91].

Таким образом, метод сверхбыстрой калориметрии является одним из самых перспективных в ряду существующих подходов для определения давлений пара. Однако для его применения требуется конструирование установки для измерения давления пара, как в работах [91, 92], или разработка методики на основе использования коммерческого оборудования. Очевидно, первый вариант является более сложным для реализации, поэтому в работе был реализован второй вариант.

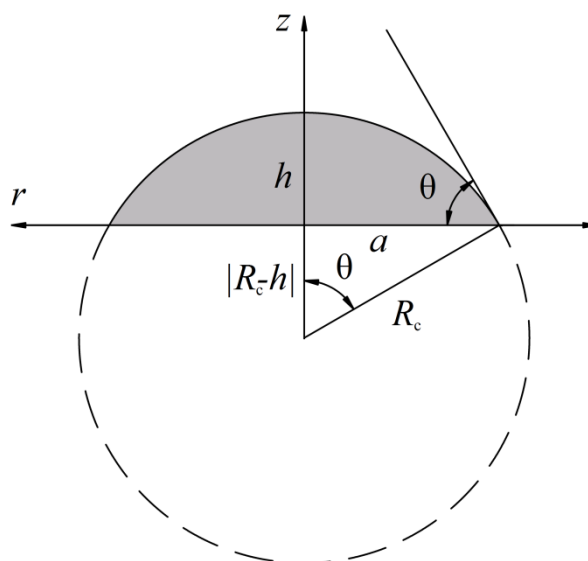
1.2. Модели массопереноса с поверхности капли, покоящейся на твердой подложке

В литературе было найдено несколько моделей для описания массопереноса с поверхности сферического сегмента. Все эти модели можно разделить в зависимости от скорости потока газа-носителя и температуры окружающего газа на три группы. К первой группе будут относиться модели, в которых скорость потока газа-носителя равна нулю ($v_{\infty}=0$), а температура окружающего газа равна температуре подложки ($T_{ss}=T_s$). К следующей группе будут относиться модели, в которых скорость потока газа-носителя по прежнему равна нулю ($v_{\infty}=0$), а температура окружающего газа меньше, чем у подложки ($T_{ss}<T_s$). К последней группе будут относиться модели, в которых $v_{\infty}\neq 0$, а $T_{ss}=T_s$. В условиях коммерческого оборудования для сверхбыстрой калориметрии все три группы моделей могут быть применены для разработки метода определения давления пара. Далее будет произведен детальный анализ каждой группы моделей. Однако перед этим будут приведены феноменологические аспекты вопросов, касающихся массопереноса с поверхности капли, имеющей форму сферического сегмента. В завершении разделов будет проведена оценка применимости существующих моделей для этой работы.

1.2.1. Феноменологические аспекты массопереноса с поверхности капли, имеющей форму сферического сегмента

При небольших размерах образца (для органических соединений $a \approx 3$ мм) силы поверхностного натяжения доминируют над силами земного тяготения. Поэтому форма капли, покоящейся на твердой поверхности, представляет собой сферический сегмент [94]. Как показано на Рисунке 1.6,

такая форма может быть охарактеризована при помощи четырех параметров: высота в центре (h), радиуса основания (a), радиус кривизны (R_c), и угла смачивания (θ).



θ – угол смачивания, h – высота в центре, a – радиус основания, R_c – радиус кривизны, r и z – радиальная и осевая координата, соответственно.

Рисунок 1.6 – Схематическое изображение сечения образца, имеющего форму сферического сегмента.

Исходя из Рисунка 1.6, видно, что соотношения между двумя радиусами, углом смачивания и объемом сегмента (V) принимают следующий вид [95]:

$$a = R_c \sin \theta, \quad (20)$$

$$R_c = \left(\frac{3V}{\pi\omega} \right)^{1/3}; \omega = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta). \quad (21)$$

В то же время высота (h) связана с радиусами и углом контакта через следующие соотношения [95]:

$$h = R_c (1 - \cos\theta), \quad (22)$$

$$h = a \operatorname{tg} \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (23)$$

Таким образом, капля может быть охарактеризована с использованием двух любых из вышеприведённых параметров.

Для расчета площади поверхности капли может быть использовано следующее соотношение:

$$A_{\text{исп}} = \pi(a^2 + h^2), \quad (24)$$

В случае если радиус основания намного больше высоты ($a \gg h$, плоская капля), то формула сокращается до:

$$A_{\text{исп}} = \pi a^2. \quad (25)$$

В случае $a \gg h$ угол смачивания будет примерно равен нулю.

1.2.2. Модели испарения в условиях покоящегося газа-носителя при изотермическом режиме

Все модели, описывающие массоперенос в изотермических условиях, опираются на решение следующего интегрального уравнения:

$$\frac{dm}{dt} = D_{A,B}(T_{ss}) \iint_{\Omega} (-\nabla C_A \cdot \vec{n}) d\sigma, \quad (26)$$

где $D_{A,B}(T_{ss})$ – коэффициент диффузии вещества **A** через слой неподвижного газа **B** при температуре T_{ss} ; $\nabla C_A \cdot \vec{n}$ – проекция вектора градиента концентрации на нормаль к элементу поверхности $d\sigma$. Проведенный в работе анализ показал, что, используя граничное условие $C_{A,\infty} = 0$, все имеющиеся в литературе модели можно свести к виду:

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi R_c D_{A,B}(T_{ss}) C_A^{\text{нас}} g(\theta), \quad (27)$$

где $g(\theta)$ – функция угла смачивания, которая будет различной для разных моделей. Таким образом, чтобы сопоставить модели между собой, необходимо провести сопоставление функций $g(\theta)$.

Одно из первых исследований по испарению капель, покоящихся на твердой поверхности, было выполнено Пикнетом и Бексеном [96]. В своей работе они обратили внимание, что наличие подложки значительно

замедляет скорость испарения. Так, например, для капли, имеющей угол смачивания 180° , скорость испарения будет ниже, чем для подвешенной сферической капли, окруженной пустым пространством.

Уравнение, описывающее потерю массы с поверхности сферы, окруженной бесконечным объемом пустого пространства, было получено Максвеллом и имеет следующий вид [96]:

$$D_{A,B}(T_{ss}) \iint_{\Omega} (-\nabla C_A \cdot \vec{n}) d\sigma = \frac{dm}{dt} = 4\pi R_c D_{A,B}(T_{ss}) C_A^{\text{нас}}. \quad (28)$$

В более общем случае тела, имеющего любую форму, скорость испарения/сублимации может быть рассчитана по выражению [96]:

$$D_{A,B}(T_{ss}) \iint_{\Omega} (-\nabla C_A \cdot \vec{n}) d\sigma = \frac{dm}{dt} = 4\pi C_x D_{A,B}(T_{ss}) C_A^{\text{нас}}, \quad (29)$$

где C_x – электростатическая емкость конденсатора, имеющего такой же размер и форму, что и исследуемый объект.

В случае покоящейся капли C_x будет равняться половине емкости равно-выпуклой линзы, формирующейся этой каплей и ее отражением в субстрате [95]. Эта емкость может быть найдена с использованием функций тока. Однако авторы работы [96] использовали решение на основе ряда Сноу, которое позволяет связать искомую емкость с углом смачивания и радиусом кривизны с использованием эмпирического полинома. В результате для расчета C_x были получены следующие эмпирические зависимости:

$$g(\theta) = \frac{2C_x}{R_c} = 0,6366\theta + 0,09591\theta^2 - 0,06144\theta^3, \quad (30)$$

$$g(\theta) = \frac{2C_x}{R_c} = (8,957 \cdot 10^{-5} + 0,6333\theta + 0,116\theta^2 - 0,08878\theta^3 + 0,01033\theta^4). \quad (31)$$

Выражение (30) используется для углов смачивания от 0° до 10° , (31) – для $10^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. Легко показать, что, подставляя выражение (30)/(31) в (29), можно получить равенство (27).

Как было показано Пикнетом и Бексенном, в случае независимости θ от времени, подставляя в уравнение (29) выражения (30) или (31), а также

заменяя R_c по уравнению (21), можно выполнить интегрирование (29). В результате будут получены линейные зависимости в координатах $m^{2/3}$ от t . Эти зависимости можно сравнить с экспериментально наблюдаемыми. Проведенное сравнение показало, что экспериментально наблюдаемые значения времени полуиспарения отличаются от предсказанных не более чем на 18%, причем не наблюдается систематических отклонений от теории [96]. Дальнейшая проверка уравнений (30) и (31) была выполнена в работе [97]. Авторы показали, что в случае испарения с поверхности тефлона этилбензола ($\theta=134^\circ$), воды ($\theta=81^\circ$) и мезитилена ($\theta=138^\circ$) наблюдается сходимость экспериментальных и теоретически предсказанных скоростей потери массы в пределах 16%. В то же время для случаев бутилового спирта ($\theta=140^\circ$) и диметилформамида ($\theta=128^\circ$) отклонения составили 28% и 400%, соответственно. Авторы предположили, что в двух последних случаях значительное расхождение с теорией обусловлено сорбцией воды из окружающего воздуха. Таким образом, по имеющимся данным, теория Пикнета – Бексона хорошо описывает скорость потери массы в пределах погрешности эксперимента.

Альтернативный взгляд на процесс испарения капель с твердой подложки был предложен в работах [98-100]. Авторы полагали, что поток испарения в каждой точке поверхности является строго радиальным, то есть косинус угла между вектором потока и нормалью равен 1. Предположение о радиальности потока значительно упрощает интегрирование в уравнении (26), так как в этом случае оно заменяется произведением площади поверхности капли и проекции вектора градиента концентрации

$$\left(\iint_{\Omega} (-\nabla C_A \cdot \vec{n}) d\sigma = \nabla C_A \cdot \vec{n} \times A_{\text{исп}} \right).$$

В наиболее ранней работе [98] с использованием такого подхода, выполненной Берди с соавторами, использовалось предположение, что наличие твердой поверхности никак не влияет на процесс испарения. Поэтому скорость потери массы будет равна скорости потери массы с

поверхности сферы, имеющей радиус, равный радиусу основания (a). Используя это предположение, было получено следующее уравнение для расчета dm/dt [98]:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R_c D_{A,B}(T_{ss}) C_A^{\text{нас}} \sin \theta. \quad (32)$$

Далее, объединяя (32) и (27), легко получить следующее выражение для расчета $g(\theta)$:

$$g(\theta) = \frac{2C_x}{R_c} = 2 \sin \theta. \quad (33)$$

Как отмечают авторы работы [98], применение модели Берди для описания процесса изменения массы капли воды, расположенной на поверхности стекла, в режиме постоянства площади контакта дает сходимость с экспериментом в пределах погрешности определения массы.

В работе [99], выполненной Роуэном с соавторами, для градиента концентрации было использовано выражение:

$$\nabla C_A \cdot \vec{n} = -C_A^{\text{нас}} / R_c. \quad (34)$$

Подставляя (34) в (26) и проводя интегрирование вдоль поверхности капли, чья площадь равна: $A_{\text{исп}} = 2\pi R_c^2 (1 - \cos \theta)$, было получено следующее выражение [99]:

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi R_c (1 - \cos \theta) D_{A,B}(T_{ss}) C_A^{\text{нас}}. \quad (35)$$

Далее, объединяя (35) и (27), получим выражение для $g(\theta)$:

$$g(\theta) = \frac{2C_x}{R_c} = 1 - \cos \theta. \quad (36)$$

Модель, предложенная Роуэном, была проверена экспериментально [101] на примере испарения капель метанола, этанола, бутанола, ацетона и воды с поверхности различных подложек. Опираясь на уравнение (35) и (22), становится очевидно, что в данной модели скорость потери массы будет прямо пропорциональна высоте. Откуда было получено выражение:

$$\frac{1}{h} \frac{dm}{dt} = 2\pi D_{A,B}(T_{ss}) C_A^{\text{нас}}. \quad (37)$$

Из уравнения (37) видно, что параметр $dm/dt/h$ должен не зависеть от времени, что и наблюдалось для достаточно широкого временного интервала в работе [101].

Бурж-Монье и Шанахан в своей работе [100] также предположили, что диффузия в окружающую атмосферу является чисто радиальной, но они получили самосогласованное решение для градиента концентрации ($\nabla C_A \cdot \vec{n}$). Для этого они рассмотрели процесс диффузии между двумя сферическими сегментами, имеющими один центр кривизны. Один из них соответствует поверхности испаряющейся капли ($A_{\text{исп}}=2\pi R_c^2(1-\cos\theta)$), а второй – некоторой удаленной от нее поверхности ($A'=2\pi R'^2(1-\cos\theta')$). В таком случае авторы [100], используя аналогию с диффузией между двумя концентрическими сферами, получили следующее выражение для градиента концентрации в любой точке пространства:

$$\frac{dC_A}{dR'} = \nabla C_A \cdot \vec{n} = \frac{-k_1}{2\pi R'(1-\cos\theta')}, \quad (38)$$

где k_1 – параметр, связывающий площадь поверхности сферического сегмента и проекцию вектора градиент концентрации на нормаль к элементу поверхности.

По теореме о подобии треугольников легко показать, что $R_c \cdot \cos\theta = R' \cdot \cos\theta'$. Подставляя этот результат в уравнение (38) и интегрируя его с учетом граничных условий ($C_A = C_A^{\text{нас}}; R' = R_c$ и $C_A = 0; R' = \infty$), авторы [100] нашли следующее выражение:

$$\frac{dC_A}{dR'} = \nabla C_A \cdot \vec{n} = \frac{C_A^{\text{нас}} \cos\theta}{\ln(1-\cos\theta)R_c(1-\cos\theta)}. \quad (39)$$

Подставляя (39) в интегральную часть выражения (26) и проводя интегрирование по поверхности сферического сегмента, было показано что [100]:

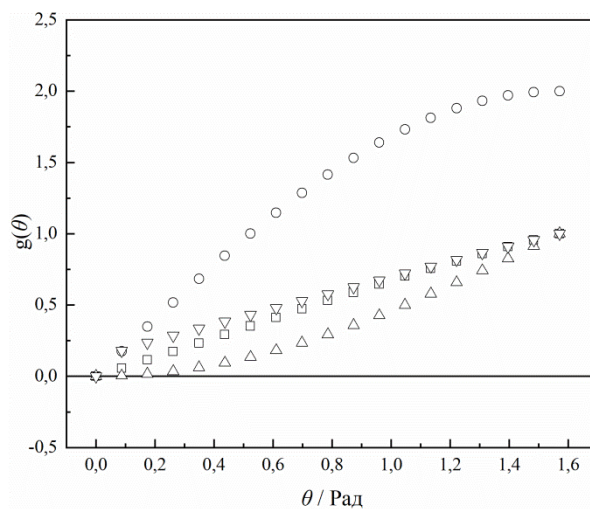
$$\frac{dm}{dt} = -2\pi R_c D_{A,B} (T_{ss}) C_A^{\text{нас}} \frac{\cos \theta}{\ln(1 - \cos \theta)}. \quad (40)$$

Далее, объединяя (40) и (27), получим следующее выражение для $g(\theta)$:

$$g(\theta) = \frac{2C_x}{R_c} = -\frac{\cos \theta}{\ln(1 - \cos \theta)}. \quad (41)$$

Интересные результаты сопоставления уравнения (40) с экспериментом приведены в работе [102]. В ней было рассмотрено испарение капель *n*-бутанола ($\theta=45,9^\circ \pm 1,2^\circ$), толуола ($\theta=43,8^\circ \pm 2,0^\circ$), *n*-нонана ($\theta=35,5^\circ \pm 1,0^\circ$) и *n*-октана ($\theta=36,6^\circ \pm 1,9^\circ$) на поверхности политетрафторэтилена, которое происходит в режиме постоянного краевого угла. Для наблюдения за испарением капель применялся метод видеомикроскопии и анализа цифровых изображений. Для модели Бурж-Монье – Шанахана отклонения от эксперимента варьировались от +4,7% до +26,2%, что, по утверждению авторов, является приемлемым в рамках существующих экспериментальных погрешностей.

Далее для сопоставления имеющихся моделей между собой проведем сравнение значений $g(\theta)$, получаемых из уравнений (30) (или (31)), (33), (36), (41) в диапазоне θ от 0° до 90° . Результаты этого сравнения показаны на Рисунке 1.7.



□ – модель Пикнета – Бексена; ○ – модель Берди; △ – модель Роузена; ▽ – модель Бурж-Монье – Шанахана.

Рисунок 1.7 – Зависимости $g(\theta)$ от θ для различных моделей.

Как видно из Рисунка 1.7, имеющиеся данные достаточно противоречивы. Модель Берди дает значения $g(\theta)$, значительно превосходящие другие уравнения для большинства углов смачивания. В то же время модель Роуэна дает немного более низкие значения. Модели Пикнета – Бексена и Бурж-Монье – Шанахана отлично совпадают между собой при относительно больших значениях θ ($\theta > 60^\circ$). Однако при более малых значениях расхождение между моделями становится значительным. Таким образом, можно сделать вывод, что имеющиеся в литературе модели достаточно плохо согласуются между собой.

1.2.3. Модели испарения в условиях покоящегося газа-носителя при неизотермическом режиме

Испарение капель, покоящихся на подложке, имеющей температуру T_s большую, чем температура окружающего газа (T_{ss}), также было изучено в литературе (неизотермический режим). Общее решение дифференциального уравнения, описывающего массоперенос в таком случае, до сих пор является открытой задачей [103, 104]. Однако существует подход, позволяющий подступить к этой проблеме. Для этого параметр $g(\theta)$, использовавшийся в пункте 1.2.2, необходимо домножить на специальную функцию $F(\Delta T)$, зависящую от разницы температур ($\Delta T = T_s - T_{ss}$), природа которой будет различной у разных авторов.

В работах [104, 105] полагали, что отклонение в скорости потери массы от закона, предсказанного диффузией в изотермическом режиме ($T_s = T_{ss}$), обусловлено тем, что в газовой фазе перенос вещества осуществляется как за счет диффузии, так и за счет свободной конвекции. Поэтому выражение для скорости потери массы будет иметь следующий вид:

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{диф}} + \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{св.конв}}, \quad (42)$$

где $(dm/dt)_{\text{диф}}$ и $(dm/dt)_{\text{св.конв}}$ – скорости потери массы, определяемые процессом диффузии ($T_s = T_{ss}$) и свободной конвекции, соответственно.

Вынося в выражении (42) $(dm/dt)_{\text{диф}}$ за скобки и учитывая, что отношение $(dm/dt)_{\text{св.конв}}$ к $(dm/dt)_{\text{диф}}$ является числом Шервуда для свободной конвекции, авторы [104, 105] получили следующее выражение:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{общ}} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{диф}} (1 + Sh_{L,\text{св.конв}}) = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{диф}} (1 + wGr^q), \quad (43)$$

где w и q – константы; Gr – число Грасгофа. Использование числа Грасгофа вместо числа Рэлея обусловлено предположением, что $f(Pr)=1$.

Таким образом, из уравнения (43) становится очевидным, что для расчета скорости потери массы в неизотермическом режиме $g(\theta)$ необходимо домножить на $F(\Delta T)=(1+wGr^q)$.

В этой работе подход, предложенный в [104, 105], не был применен, так как экспериментально было показано, что для капли в экспериментах с использованием сверхбыстрой калориметрии свободная конвекция не оказывает существенного влияния на массоперенос.

Другим способом учесть влияние разницы температур подложки и окружающего газа-носителя является использование при расчетах коэффициента диффузии при температуре T_s ($T_s=T_{\text{исп}}$), как это было сделано в работе [106]. Основой этого подхода является предположение, что большая часть потока испарения, так же как в изотермическом режиме, сосредоточена в точках тройного контакта, т.е. диффузия осуществляется вдоль поверхности с температурой T_s .

В таком случае уравнение для расчета $F(\Delta T)$ будет зависеть от того, какая схема расчета коэффициента диффузии была использована. Опираясь на обзор существующих схем, представленный в исследовании [87], выражение для расчета $F(\Delta T)$ примет следующий вид:

$$F(\Delta T) = (T_s/T_{ss})^b, \quad (44)$$

где b – эмпирический параметр, зависящий от схемы расчета коэффициента диффузии ($1,5 \leq b \leq 2$).

Еще один путь поиска $F(\Delta T)$ был предложен в работах [103, 107, 108]. В своих расчетах авторы полагали, что температурный градиент, существующий вокруг образца, ведет к значительному падению значения насыщенности пара по мере удаления от поверхности образца. Поэтому градиент концентрации становится еще более выраженным.

Для расчета $F(\Delta T)$ авторы [103, 107, 108] решали уравнение Лапласа для нахождения распределения температур в окружающем газе с помощью метода конечных элементов. После чего для каждого элемента поверхности $d\sigma$ был рассчитан градиент температуры вдоль нормали – $\nabla T \cdot \vec{n}$. Далее, проводя суммирование по всем элементам $d\sigma$, искомая функция может быть рассчитана через поверхностный интеграл [103, 107, 108]:

$$F(\Delta T) = \iint_{\Omega} (\nabla T \cdot \vec{n}) d\sigma, \quad (45)$$

В этой работе при расчётах также была использована функция, зависящая от разницы температур. Для ее определения были использованы экспериментальные данные.

Таким образом, обе последние модели могут быть использованы для описания массопереноса в условиях $v_{\infty}=0$ и $T_{ss}<T_s$. Однако из-за различий в теоретических аспектах каждой из моделей нельзя сделать вывод об успешности применения каждой из них в условиях коммерческого оборудования для сверхбыстрой калориметрии. Например, в случае работы [106] выбор способа расчета коэффициента диффузии существенно влияет на конечную функцию $F(\Delta T)$, а в случае работ [103, 107, 108] решение уравнения Лапласа методом конечных элементов представляет собой сложную задачу, которая не может быть осуществлена в рамках настоящей работы. Таким образом, разработка собственной модели массопереноса на основе экспериментальных данных является актуальной задачей.

1.2.4. Модели испарения в условиях движущегося газа-носителя

Массоперенос в условиях движущегося газа-носителя частично или полностью будет определяться вынужденной конвекцией. Из анализа работ, рассмотренных в пунктах 1.1.8.2.2 и 1.1.9, видно, что удобным инструментом для сопоставления моделей конвекционного массопереноса между собой является число Шервуда – Sh_L . Поэтому имеющиеся в литературе модели будут рассмотрены в терминах числа Шервуда. Также стоит отметить, что в отличие от условий неподвижного газа-носителя проблема учета влияния разницы температур (ΔT) отдельно не обсуждалась в литературе. Опираясь на компиляцию [109], можно сделать вывод, что в случае отсутствия влияния свободной конвекции для учета влияния ΔT при расчетах используют коэффициент диффузии и вязкость газа-носителя при температуре T_s ($T_s = T_{исп}$).

Рассмотрение работ, посвященных вопросу испарения капель, имеющих форму сферического сегмента, в движущийся поток газа-носителя, начнем с исследования, выполненного Шиком с соавторами [91]. В работе [91] для нахождения Sh_L было предложено использовать уравнение (17). В этом уравнении есть свободный член, обуславливающий влияние диффузии на массоперенос, и терм, связанный с числами Re и Sc , обуславливающий влияние вынужденной конвекции. К сожалению, в работе [91] не было объяснено, почему именно уравнение (17) должно быть использовано для расчета числа Шервуда. Однако, из анализа выражения (17) можно сделать несколько выводов. Во-первых, так как свободный член равен 2, то это уравнение было разработано для анализа процесса массопереноса с поверхности сферы, расположенной в бесконечно большом объеме газа-носителя. Во-вторых, так как терм, связанный с числами Re и Sc , представляет собой среднее геометрическое чисел Шервуда для ламинарного и турбулентного потоков, то применение уравнения (17) предполагает

переходный режим течения газа-носителя. Стоит еще раз отметить, что в исследованиях Шика с соавторами [91, 92] образец располагался на поверхности моста, который находится в пространстве, заполненном газом-носителем. Поэтому нет преград для переноса вещества вниз под мембрану. Так как перенос под мембрану сенсора возможен, то использование в качестве модели сферы, расположенной в бесконечно большом объеме газа-носителя, может давать приемлемый результат. По оценкам авторов работы [91], использование уравнений (13) и (17) для расчета коэффициента массопереноса дает ошибку в 20%. В данном исследовании были использованы сенсоры, у которых нагревательная площадка вмонтирована в непроницаемую мембрану, поэтому перенос вещества под мембрану невозможен. В связи с этим использование модели Шика и соавторов приводит к давлениям пара в 2-3 раза ниже, чем рекомендованные в литературе значения.

Экспериментальное и теоретическое рассмотрение процесса испарения капель, имеющих форму сферического сегмента, в движущемся газе-носителе было выполнено Коутантом и Пенски [97]. В этом исследовании измерения проводились для отдельных капель пяти жидкостей: диметилформамида, этилбензола, мезитилена, бутилового спирта и воды. Для диметилформамида измерения проводились на тефлоновой и стеклянной поверхностях, а для остальных четырех – только на тефлоне. Каждая капля весила от 5 до 20 мг, что соответствует начальному радиусу кривизны от 1,3 до 1,7 мм. Установка для создания потока воздуха (аэродинамическая труба) имела квадратное поперечное сечение со стороной 70 мм и расстояние до держателя с образцом 2800 мм.

Опираясь на уравнение для расчета dm/dt , предложенное авторами работы [97], в этой работе было получено следующее уравнение для расчета числа Шервуда:

$$Sh_L = Sh(\theta) \left(1 + 0,3 Re_T^{0,63} (h/h_T)^{0,9} \right), \quad (46)$$

где $Sh(\theta)=4g(\theta)/\sin(\theta)$ – число Шервуда для скорости потока газа-носителя равной 0; Re_T – число Рейнольдса объемного потока, для расчета которого используется характеристический размер трубы; h_T – высота трубы. К сожалению, модель, предложенная в исследовании [97], не может быть использована в рамках данной работы. Это обусловлено наличием среди входных параметров геометрических характеристик аэродинамической трубы.

Несколько иное теоретическое рассмотрение ситуации переноса вещества в движущийся газ-носитель было предложено в работе Бейнса и Джеймса [110].

В стационарных условиях процесс массопереноса можно описать следующим уравнением [110]:

$$\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla C_A = D_{A,B} \nabla^2 C_A, \quad (47)$$

где $\bar{\mathbf{v}}$ – вектор скорости потока газа-носителя относительно покоящихся координат. Строгое решение уравнения (47) для всего объема системы является нетривиальной расчетной задачей, поэтому в работе [110] анализ процесса массопереноса проводился в рамках теории пограничного слоя.

Суть этой теории заключается в том, что при движении потока газа-носителя вдоль поверхности вещества на границе раздела формируется тонкий слой, в котором скорость потока равна нулю, а концентрация ($C_A^{\text{нас}}$) соответствует давлению насыщенного пара. По мере отдаления от поверхности, скорость движения газа-носителя возрастает и становится равной скорости набегающего потока (v_∞), а концентрация стремится к $C_{A,\infty}$ – концентрации на бесконечном удалении от поверхности. Для упрощения расчетов авторы [110] полагали, что на поверхности капли изменение скорости потока происходит линейно с высотой, как это изображено на Рисунке 1.8

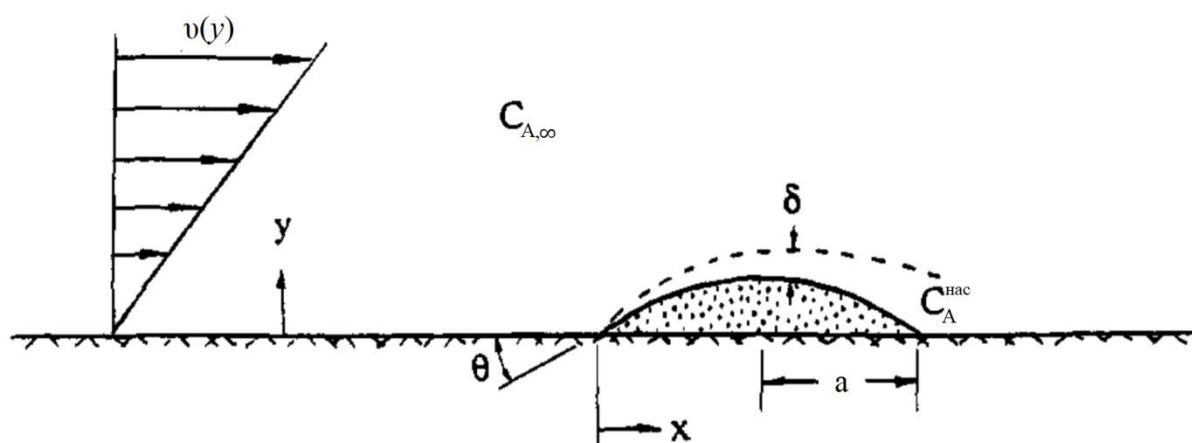


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение распределения скоростей в вязком подслое [110].

Для двумерной задачи, изображенной на Рисунке 1.8, уравнение (47) было преобразовано следующим образом [110]:

$$v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}, \quad (48)$$

где v_x – компонента вектора скорости потока газа \mathbf{V} вдоль оси x , по условию определяемая через соотношение: $v_x = k'y$. Авторы [110] отдельно подчеркивают, что $\partial^2 C_A / \partial x^2$ намного меньше по величине по сравнению с $\partial^2 C_A / \partial y^2$, так как толщина пограничного слоя (δ) намного меньше радиуса основания (a). Однако в работе [110] не дано объяснений, почему можно пренебречь величиной $v_y \cdot \partial C_A / \partial y$ по сравнению с $v_x \cdot \partial C_A / \partial x$. Даже предполагая, что $v_y \ll v_x$, необходимо отметить, что $\partial C_A / \partial y \gg \partial C_A / \partial x$, поэтому произведения будут сопоставимы по порядку величины.

Решая дифференциальное уравнение (48), в работе [110] было получено следующее выражение для расчета скорости потери массы с единицы поверхности:

$$\frac{1}{A_{\text{исп}}} \frac{dm}{dt} = -D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \left(\frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = 0,538 C_A^{\text{нас}} \left(\frac{k' D_{A,B}(T_{\text{исп}})^2}{x} \right)^{1/3}, \quad (49)$$

Чтобы применить уравнение (49) для расчета скорости потери массы, необходимо выполнить интегрирование по поверхности сферического сегмента. К сожалению, в данном случае в декартовых координатах строгое интегрирование невозможно. Поэтому в работе [110] было предложено

провести интегрированием по поверхности квадрата со стороной, $l=1,773a$. А затем, для учета кривизны поверхности капли результат интегрирования домножить на корректирующий фактор, равный $A_{исп}/\pi a^2$ [110]. Таким образом, для расчета скорости потери массы было получено следующее выражение [110]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A_{исп} l}{\pi a^2} \int_0^l 0,538 C_A^{нас} \left(\frac{k' D_{A,B} (T_{исп})^2}{x} \right)^{1/3} dx = \frac{2,095 C_A^{нас} (k' D_{A,B} (T_{исп})^2)^{1/3} a^{5/3}}{\cos^2(\theta/2)}, \quad (50)$$

Далее, объединяя уравнения (12), (13), (25), (50) и учитывая, что при $a \gg h$, $L=(A_{исп}/\pi)^{0,5} \approx a$, получим следующее выражение для числа Шервуда:

$$Sh_L = 0,667 a^{2/3} (k'/D_{A,B} (T_{исп}))^{1/3}, \quad (51)$$

Для нахождения k' предположим, что пограничный слой представляет собой трубу с высотой δ . Тогда выражение (51) примет следующий вид:

$$Sh_L = 0,667 a^{2/3} (8\nu_\infty / \delta D_{A,B} (T_{исп}))^{1/3}, \quad (52)$$

Таким образом, в литературе известны модели, позволяющие описывать массоперенос с поверхности сферического сегмента в движущийся поток газа-носителя. Однако не все они применимы в рамках этой работы. Модель, предложенная в работе Шика с соавторами [91], не может быть использована, так как она подразумевает возможность переноса вещества под мембрану. Модель Коутанта и Пенски [97] также не может быть применена, так как в качестве входного параметра использует размер аэродинамической трубы (h_T). Единственная модель, которая может быть использована в этой работе, была предложена в статье [110]. Поэтому далее в главе, посвященной обсуждению результатов, будет проведено сопоставление уравнения (52) с уравнением, которое будет получено в работе.

1.2.5. Заключение к разделу 1.2

Литературный обзор моделей массопереноса с поверхности капли, покоящейся на твердой подложке, показал, что разработка собственной модели массопереноса является актуальной задачей. Например, модели для условий, когда скорость потока газа-носителя равна нулю ($v_{\infty}=0$), а температура окружающего газа равна температуре подложки ($T_r=T_s$) плохо согласуются между собой. А модели для условий $v_{\infty}=0$ и $T_r<T_s$, а также $v_{\infty}\neq 0$ и $T_r=T_s$, не могут быть применены или существенно зависят от выбора расчетных входных параметров.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Наименования изученных в работе веществ представлены в Таблице А.1. Эти вещества можно условно разбить на две группы. Первая группа – труднолетучие вещества, относящиеся к различным классам соединений, с надежными данными по давлениям пара. Эта группа использовалась для разработки методики и подтверждения ее работоспособности. Вторая группа – труднолетучие вещества, недостаточно хорошо изученные в литературе. В их число попали соединения, относящиеся к гормонам, производным пурина и ацетанилида, а также металлокомплексным соединениям.

Изученные в ходе работы соединения были коммерческими реактивами со степенью чистоты не менее 97%. Удаление высоколетучих примесей (например, воды) осуществлялось *in situ* путем выдерживания при температуре 370 К в течение времени, необходимого для потери примерно 10 % массы.

Для создания атмосферы вокруг образца использовались три газа: азот, гелий и гексафторид серы. Согласно спецификации поставщика чистота каждого из них составляла 0,99999 об.

2.2. Метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии

В работе были использованы сверхбыстрые калориметры Flash DSC 1 и Flash DSC 2+, произведенные компанией Меттлер Толledo (Швейцария). В качестве чип-сенсоров использовались поставляемые той же компанией сенсоры серии UFS 1. Основное их отличие от чипов, использованных Шиком с соавторами (см Рисунок 1.5), заключается в отсутствие пустого пространства

между мостом и керамической частью. Подробное описание конструкции сенсоров UFS 1, а также принципа их функционирования, можно найти в работах [111, 112].

В работе для измерения давлений пара были реализованы два способа подачи газа-носителя.

Первый способ подачи: через иглу, находящуюся над сенсором на расстоянии около 2 мм. В таком случае образец находится в движущемся потоке газа-носителя, и массоперенос определяется конвекцией. Внешний вид установки, использованной в этих экспериментах, представлен в работе [113]. И второй способ: через отверстия, предусмотренные конструкцией приборов Flash DSC 1 и 2+. Во втором случае образец находится в неподвижной газовой фазе, и массоперенос контролируется диффузией.

2.2.1. Подготовка сенсора к работе

Перед началом всех экспериментов каждый сенсор UFS 1 прошел процедуры: предподготовки – «conditioning» и корректировки – «correction» [114], согласно рекомендациям изготовителя. После чего выполнялась калибровка сенсора с помощью органических калибраторов с надежно установленными температурами плавления: бифенил ($T_{пл} = 342,1$ К) [115]; бензойная кислота ($T_{пл} = 395,5$ К) [115]; антрацен ($T_{пл} = 488,9$ К) [116]. В соответствии с рекомендацией GEFTA [117], температуры начала пиков плавления были определены в широком диапазоне скоростей и экстраполированы на нулевую скорость нагрева (изотермические условия).

Известно, что для центрального квадрата площадью 150×150 мкм² температурное искажение вдоль поверхности сенсора не превышает 1 К [118]. К сожалению, в проведённых экспериментах из-за неизбежного растекания образца во время плавления, капля органического материала может частично покрывать нагреватели, которые могут иметь температуру примерно на 5 К выше, чем

центральная зона. По этой причине было сделано предположение, что погрешность определения температуры ($u(T_{\text{исп}})$) для экспериментов с помощью метода сверхбыстрой калориметрии составляет около $\pm 2,0$ К.

2.2.2. Подготовка образца

Масса образцов, изученных методом сверхбыстрой калориметрии, составляла 50 – 350 нанограмм. Для помещения твёрдых образцов в измерительную зону чип-сенсора (UFS 1) был использован цанговый карандаш, на конце которого находилась медная проволока диаметром около 10 мкм. Для улучшения теплового контакта перед экспериментом кристаллические образцы нагревались на 20 К выше температуры плавления со скоростью $> 1000 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ и охлаждались со скоростью $10000 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$. Для нанесения жидких образцов конец медной проволоки загибался для образования острого угла. Затем загнутый конец погружался в жидкость, после чего резко извлекался. В результате на нем формировалась микрокапля, которая переносилась на поверхность чип-сенсора.

Все манипуляции осуществлялись с использованием микроскопа ВХЗМ (Олимпус, Япония), дающего стократное увеличение.

После нанесения образца выдерживался при 370 К для удаления летучих примесей и воды.

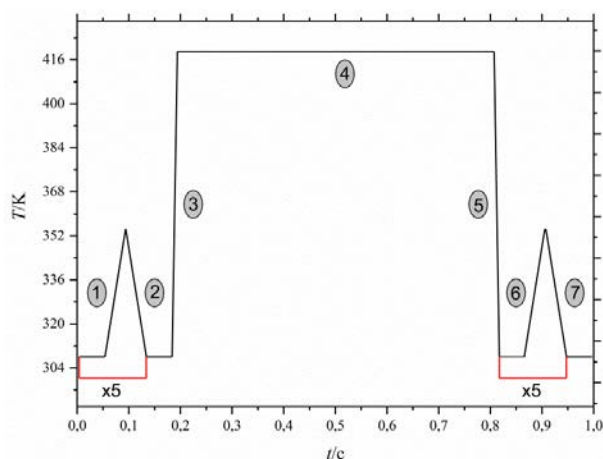
2.3. Определение экспериментальных величин необходимых для определения давлений пара при помощи сверхбыстрой калориметрии

В данной работе для нахождения давления насыщенного пара было использовано уравнение (12).

В данном уравнении на основании экспериментальных данных определяют площадь поверхности испарения и скорость потери массы. В двух нижеследующих частях будут рассмотрены использованные для этого процедуры.

2.3.1. Определение скорости потери массы

Для нахождения скорости потери массы в этой работе была использована температурная программа, представленная на Рисунке 2.1, состоящая из трех типов сканов.



(1,2) и (6,7) – сканы для определения массы до и после стадии испарения/сублимации (4). (3) и (5) – высокоскоростные сканы для нагрева и охлаждения до и после испарения/сублимации.

Рисунок 2.1 – Пример температурной программы для ступенчатого испарения.

Первый тип – контрольные сканы, которые использовались для нахождения разницы масс образца, $\Delta m(\text{г})$, до (1,2) и после (6,7) процесса испарения/сублимации. Второй тип – высокотемпературная изотерма (4), имеющая температуру, $T_{\text{исп}}$, в течение которой масса образца будет уменьшаться. И третий тип – высокоскоростные сканы (3) и (5). Скорость развертки температуры для этих сегментов составляла порядка 20000 K c^{-1} , что позволяло избегать значительной сублимации/испарения вне рамок изотермы (4).

Для частичного испарения/сублимации на изотерме (4) продолжительность этого этапа была отрегулирована таким образом, чтобы для полного

испарения/сублимации образца требовалось не менее десяти этапов. Другими словами, температурная программа на Рисунке 2.1 применялась не менее десяти раз для каждой температуры изотермы (4).

В заключение стоит отметить три важных момента. Первый – при изучении равновесия кристалл-газ, чтобы перевести образец в полностью кристаллическое состояние, первая сублимационная изотерма для каждой капли выбиралась на 5-7 К ниже температуры плавления. Второй – в работе не использовались изотермы (4) короче 0,1 с, так как в таком случае нельзя быть уверенным, что потеря массы в рамках сканов (3) и (5) будут пренебрежимо мала по сравнению с изменением массы в течение изотермы. Третий – при расчетах скоростей потери массы для изомерных ацетанилидов были использованы одинаковые удельные теплоемкости.

2.3.2. Определение площади поверхности испарения и геометрических параметров капли

Для нахождения площади поверхности испарения/сублимации, $A_{\text{исп}}$, в этой работе было использовано предположение, что после первого плавления образец принимает форму сферического сегмента, схематическое изображение сечения которого представлено на Рисунке 1.6. Поэтому для расчета $A_{\text{исп}}$ в общем случае было использовано уравнение (24). Однако для длинноцепочечных спиртов и н-метилоктадеканоеата высота капли была меньше радиуса основания более чем в 8 раз, поэтому ей пренебрегали при расчетах $A_{\text{исп}}$.

Для нахождения a было использовано уравнение (53):

$$a = \left(\frac{S_{\text{осн}}}{\pi} \right)^{0,5}, \quad (53)$$

где $S_{\text{осн}}$ – площадь основания капли, измеренная с помощью оптического микроскопа ВХЗМ (Olympus, Япония), дополнительно оснащенного камерой LC30.

Для определения высоты капли, h , в работе были использованы два подхода, подробно описанные в пункте 3.1.

В заключение этой части стоит отметить, что с течением процесса испарения/сублимации площадь поверхности раздела фаз $A_{\text{исп}}$, а следовательно и определяющие ее величины будут уменьшаться, как это наглядно изображено на Рисунке 2.2.

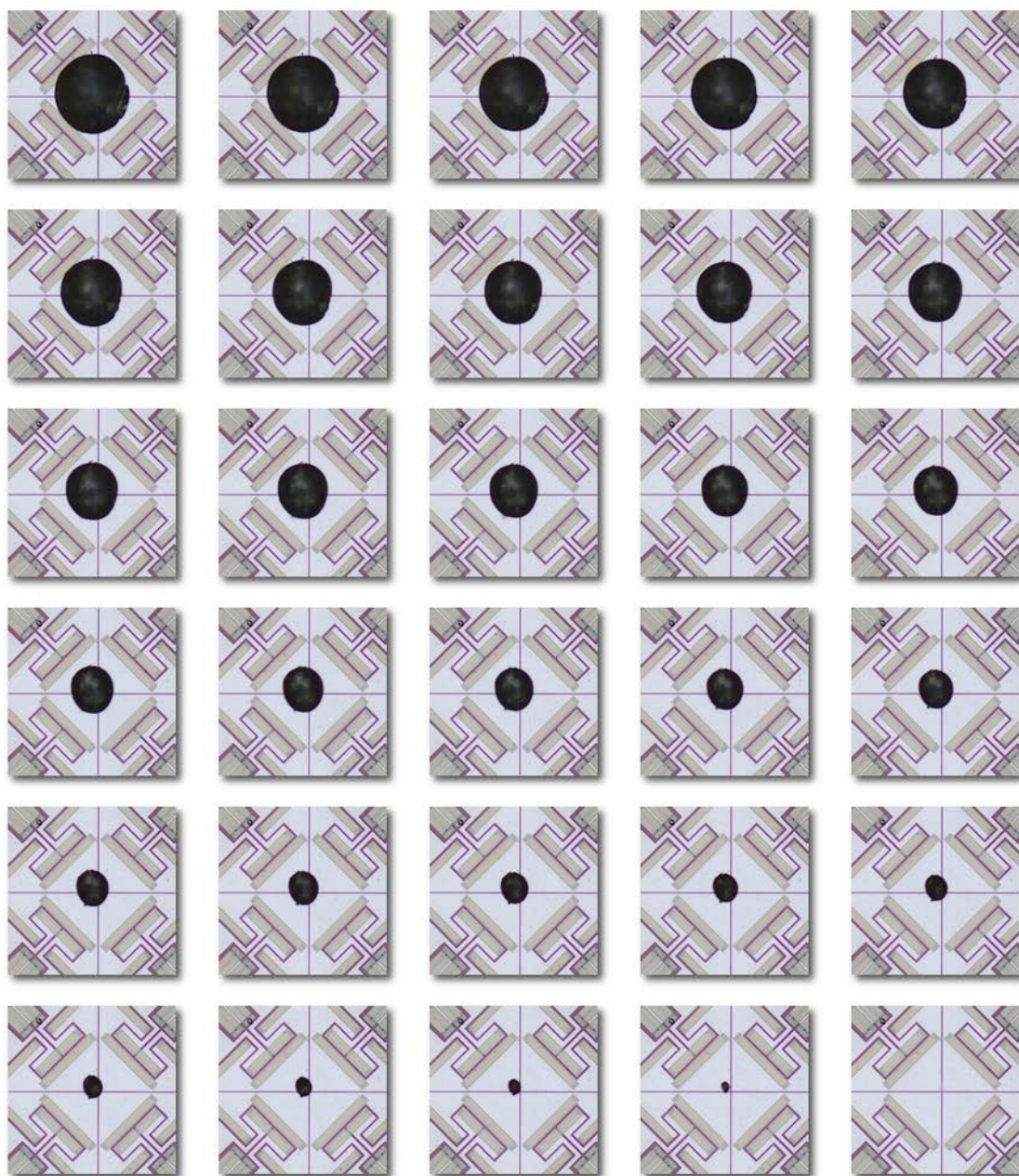


Рисунок 2.2 – Изменение размеров образца антрацена в течение процесса сублимации при 404,7 К.

Поэтому для всех расчётов были использованы средние величины параметров ($S_{\text{осн}}$, m , h), получаемые из значений до и после процесса испарения/сублимации. Кроме того, стоит отметить, что использование коммерческих калориметров не позволяет в хорошем качестве перманентно наблюдать за образцом. Поэтому после каждого этапа испарения/сублимации чип извлекался из калориметра для фотографирования образца.

2.4. Определение удельной теплоемкости при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии

Для ряда соединений, для которых в литературе не были найдены данные, удельные теплоемкости при постоянном давлении (см. Таблица А.2) были экспериментально определены в ходе работы при помощи дифференциального сканирующего калориметра – DSC204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия).

Процедура определения теплоемкости была подробно описана в работе [119] и состоит из трех шагов. Первый – измерение теплоемкости пустого тигля, в ходе этого этапа получают данные о сигнале базовой линии, Φ_0 . После этого в этот же тигель помещался образец стандарта, в качестве которого был использован сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) массой 21,05 мг, в результате были получены значения Φ_c . И, наконец, на третьем этапе в тигель помещали изучаемое вещество для определения теплового потока, идущего на его нагрев $\Phi_{об}$. Измерение теплоёмкостей осуществлялось с помощью температурной программы, состоящей из двух изотерм: при 313 К и максимальной температуре эксперимента и динамических сканов между этими температурами. Для нахождения теплоемкости жидкой фазы измерения проводились в диапазоне температур термодинамической устойчивости жидкости. Отсутствие потери массы при развертке температуры было предварительно проверено при помощи термогравиметра – Netzsch STA 449F1 Jupiter

Все эксперименты проводились в алюминиевых тиглях объемом 40 мкл, покрытых крышкой с отверстием диаметром 0,5 мм, в динамической атмосфере аргона со скоростью нагрева $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Масса образцов варьировалась от 5-15 мг. Перед каждым экспериментом тигель выдерживался при температуре 473 К для его очистки. Также стоит отметить, что перед началом экспериментов калориметр был откалиброван по температуре и чувствительности с помощью шести стандартных соединений (Hg, In, Sn, Zn, KNO_3 , CsCl).

Расчет теплоемкости проводился с помощью программы Netzsch Proteus Thermal Analysis 6.1.0 с использованием метода DIN 51004. Воспроизводимость калибровки теплового потока принималась равной 1%.

2.5. Определение теплоемкости и энтальпии плавления при помощи метода сверхбыстрой калориметрии

Прогестерон и 4-гидроксиацетанилид при высоких скоростях охлаждения и нагрева легко переходят в состояние переохлажденной жидкости. Для них удельные теплоемкости этого состояния (см. Таблица А.2), а также энтальпии плавления были определены при помощи метода сверхбыстрой калориметрии.

Процесс определения теплоемкости и энтальпии плавления можно разбить на четыре этапа. На первом этапе образец нагревался на 20 К выше температуры плавления со скоростью $1000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ после чего охлаждался с той же скоростью. В результате образец формировал каплю переохлажденной жидкости, имеющую форму сферического сегмента, и значительно улучшал тепловой контакт. Далее при помощи медной проволоки под микроскопом в середину капли помещался маленький кристалл, размером порядка 5 мкм, и проводился нагрев со скоростью $100 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ до температуры на 10 К ниже плавления для кристаллизации образца. Для того чтобы убедиться в его полной кристалличности, после этого нагрева проводился дополнительный – со скоростью $10000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ (если на термограмме не фиксируется стеклообразный переход – образец полностью кристаллический).

На втором этапе, после улучшения теплового контакта и кристаллизации, исходя из данных об удельной теплоемкости кристалла, определялась масса образца по уравнению [120, 121]:

$$m[\Gamma] = \frac{C_p(T)[\text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}]}{c_p(T)[\text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\Gamma^{-1}]} = \frac{\Delta_{\text{H}}^{\circ}\Phi_{\text{обр}}^{\text{cp}}(T) - \Delta_{\text{H}}^{\circ}\Phi_{\text{пуст}}^{\text{cp}}(T)}{2\Upsilon_{\text{н/о}} \cdot c_p(T)}, \quad (54)$$

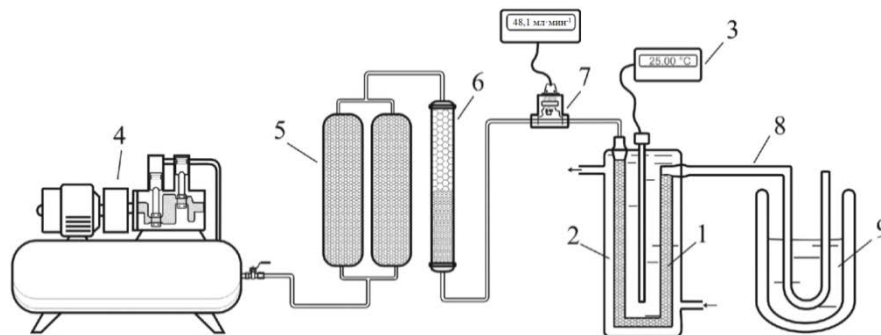
где, $\Delta_n^\circ \Phi_{\text{обр}}^{\text{cp}}(T)$ и $\Delta_n^\circ \Phi_{\text{пуст}}^{\text{cp}}(T)$ – разницы тепловых потоков на охлаждении и нагреве при температуре T , определенные для сенсора с образцом и пустого сенсора, $\gamma_{\text{н/о}}$ – скорость нагрева и охлаждения, равная $1000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. Для улучшения точности, $C_p(T)$ определялась как среднее значение из пяти циклов нагрев-охлаждение.

На третьем этапе проводился нагрев капли со скоростью $100 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ до температуры на 20 K выше температуры плавления. В результате фиксировался симметричный пик плавления, интегрированием которого получали энтальпию плавления образца при температуре плавления. Таким образом, зная массу, определенную на втором этапе, легко найти удельную энтальпию плавления.

И, наконец, на четвертом этапе, используя уравнение (54) и повторяя температурную программу со второго этапа, находились зависимости c_p от T , которые использовались для расчета скоростей потери массы.

2.6. Метод транспирации

Для проверки работоспособности методики определения давлений пара при помощи сверхбыстрой калориметрии был применен метод транспирации, блок-схема установки которого представлена на Рисунке 2.3.



1 – U-образная трубка, с образцом; 2 – сатуратор; 3 – воздушный компрессор; 4 – поглотитель кислорода; 5 – молекулярные сита; 6 – расходомер; 7 – термометр Pt 100; 8 – U-образная трубка для конденсации вещества; 9 – криоловушка. Блок-схема была ранее представлена в работе [15].

Рисунок 2.3 – Блок-схема прибора для определения давлений пара по методу переноса.

Типичный ход эксперимента по определению давлений пара по методу транспирации был следующим [28]. Навеска образца гепта- или октадеканола-1 массой примерно 0,5 г смешивалась со стеклянными шариками диаметром 2 мм с добавлением 1-2 мл ацетонитрила. После этого стеклянные шарики с нанесенным на них веществом помещались в U-образную трубку (1), которую, в свою очередь, помещали в термостатируемый сатуратор (2). Контроль температуры осуществлялся при помощи термометра Pt 100 (3) с точностью 0,1 К. Для создания потока инертного газа использовался генератор азота (воздушный компрессор (4), абсорбер кислорода (5)), для осушки применялись молекулярные сита (6). Объемный расход азота, проходящего через вещество, определялся при помощи расходомера (7). В этой работе было экспериментально установлено, что при скоростях от 1,5 до 4,7 л·ч⁻¹ условие насыщенности паровой фазы сохраняется, поэтому эти скорости и были использованы [28]. Транспирируемый образец собирали в U-образную трубку (8), погруженную в криоловушку (9) с температурой 293 К, в течение определенного времени. Количество переносимого вещества определялась с помощью газового хроматографа (Agilent 7820 A), в качестве внешнего стандарта был использован n-тетрадекан [27].

Для расчета давлений пара было использовано уравнение (1). Полученные по методу транспирации величины давлений пара представлены в Таблице А.4.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсуждение результатов состоит из трех частей. В первых двух частях, представлены модификации в методике определения давления пара, описанной Шиком и соавторами [91, 92], и адаптации для коммерческих сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+ для различных экспериментальных условий: движущегося и неподвижного газа-носителя. Далее работоспособность разрабатываемых методик проверяется сопоставлением полученных давлений пара и энтальпий испарения/сублимации с рекомендованными литературными данными. Если экспериментальные и рекомендованные данные согласуются в пределах экспериментальной погрешности, то это подтверждает применимость предложенной методики. В третьей части работы разработанная методика на основе неподвижного газа-носителя была использована для определения давлений пара труднолетучих и термически нестабильных соединений.

В работе Шика и соавторов [91, 92] для определения давления пара методом сверхбыстрой калориметрии использовалось уравнение (12). В выражении (12) экспериментально определяемыми параметрами являются площадь поверхности испарения ($A_{\text{исп}}$), температура ($T_{\text{исп}}$) и скорость потери массы (dm/dt). В то время как для нахождения коэффициента массопереноса (β_c) используется расчетная процедура.

Методика, предложенная Шиком и соавторами, продемонстрировала хорошее согласие с литературными данными в случае самодельного сверхбыстрого калориметра. Однако ее использование для коммерческих приборов Flash DSC 1 и 2+ (Mettler Toledo, Швейцария) приводит к величинам давления пара в 2-3 раза ниже, чем рекомендованные литературные данные. Причиной столь существенных отклонений является недостаточная точность определения расчетного параметра – коэффициента массопереноса (β_c). В то же время ввиду технических особенностей коммерческих калориметров использование экспериментальной процедуры,

предложенной Шиком с соавторами, является затруднительным. По существу, для разработки успешной методики определения давления пара необходимо было решить задачу по модификации способов определения величин в уравнении (12) для случая коммерческих сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+ (Mettler Toledo, Швейцария).

3.1. Модификация методики определения экспериментальных параметров в уравнении (12)

В описанной Шиком с соавторами [91, 92] методике для определения скорости потери массы использовалось следующее уравнение:

$$\frac{dm}{dt} [\text{г} \cdot \text{с}^{-1}] \approx \frac{\Delta m [\text{г}]}{\Delta t [\text{с}]}, \quad (55)$$

где Δt – время процесса испарения/сублимации при температуре изотермы, $T_{\text{исп}}$, Δm – изменение массы образца, для определения которой использовалось уравнение:

$$\Delta m [\text{г}] = \frac{\Delta C_p (360 \text{ К}) [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}]}{c_p (360 \text{ К}) [\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]}, \quad (56)$$

где $\Delta C_p (360 \text{ К})$ – разность теплоёмкостей образца до и после процесса испарения/сублимации, измеренная методом ССК при 360 К, $c_p (360 \text{ К})$ – удельная теплоёмкость образца при той же температуре.

В настоящей работе для более простого и точного определения, Δm , в методику был внесён ряд изменений. В случае движущегося газа-носителя для расчёта использовалось уравнение:

$$\Delta m (\text{г}) = \frac{\Delta \Delta_{\text{пл}} H^0 (t, T_{\text{пл}}) [\text{Дж}]}{\Delta_{\text{пл}} h^0 (T_{\text{пл}}) [\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}]}, \quad (57)$$

где $\Delta \Delta_{\text{пл}} H^0 (t, T_{\text{пл}}) [\text{Дж}]$ – разница в энтальпиях плавления образца до и после испарения, $\Delta_{\text{пл}} h^0 (T_{\text{пл}}) [\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}]$ – удельная энтальпия плавления, найденная в литературе. В работе были использованы следующие удельные значения

энтальпий плавления: $34,0 \pm 1,9$ кДж·моль⁻¹ (140,2 Дж·г⁻¹) [122], $37,1 \pm 2,2$ кДж·моль⁻¹ (144,7 Дж·г⁻¹) [123] и $40,7 \pm 1,4$ кДж·моль⁻¹ (150,5 Дж·г⁻¹) [123] для гекса-, гепта- и октадеканола-1 соответственно.

В случае неподвижного газа-носителя было использовано соотношение:

$$\Delta m[\text{г}] = \frac{\Delta C_p(T)[\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}]}{c_p(T)[\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]}, \quad (58)$$

где $\Delta C_p(T)[\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}]$ – изменение теплоемкости образца при температуре, T ; $c_p(T)[\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]$ – удельная теплоемкость образца при температуре, T . Данные об использованных значениях $c_p(T)$ приведены в Таблице А.2.

Для увеличения точности в настоящей работе, в отличие от работ [91, 92] значения ΔC_p фиксировались в интервале температур. Поэтому значение $\Delta m(\text{г})$ представляет собой среднее значение, полученное из величин $\Delta C_p(T)$, определенных при различных температурах (от 150 до 900 индивидуальных значений). Кроме того, также для улучшения точности $\Delta C_p(T)$ было определено как среднее значение из пяти циклов нагрев-охлаждение (см. Рисунок 2.1).

Для определения площади поверхности испарения/сублимации, $A_{\text{исп}}$, как и в работах [91, 92] с использованием самодельного калориметра, поскольку образец имеет форму сферического сегмента, было использовано уравнение (24).

Ранее в работах для определения параметров a и h использовался оптический микроскоп [91, 92]. При этом если величина радиуса (a) определялась только с использованием микроскопа, то для определения высоты (h) было использовано специальное зеркальце, которое из-за особенности конструкции сенсора UFS 1 не может быть использовано в этой работе. В связи с этим в настоящей работе было предложено два новых способа для определения значения h .

Первый из них основан на уравнении для нахождения объема сферического сегмента [124, 125]:

$$\frac{m}{\rho} = V = \frac{\pi h}{6}(3a^2 + h^2), \quad (59)$$

где m – масса образца, определяемая из данных о его теплоёмкости или энтальпии плавления, ρ – плотность образца при комнатной температуре. Данные об использованных в работе значениях ρ приведены в Таблице А.3.

Для ряда производных ацетанилида, а также дипивалоилметаната железа (III), значения плотностей не были найдены в литературе, в этой связи, чтобы найти h , была использована разница фокусных расстояний между верхней точкой образца и мембраной сенсора. В этом случае для определения высоты, как и в случае радиуса основания, был использован оптический микроскоп ВХЗМ (Olympus, Япония).

Температурная калибровка сенсора для определения $T_{исп}$ в работе Шика [91, 92] осуществлялась с использованием металлов: индий ($T_{пл} = 429,75$ К), висмут ($T_{пл} = 544,4$ К), цинк ($T_{пл} = 692,68$ К). В этой работе были использованы органические стандарты: бифенил ($T_{пл} = 342,1$ К) [115], бензойная кислота ($T_{пл} = 395,5$ К) [115], антрацен ($T_{пл} = 488,9$ К) [116]. Это позволило расширить диапазон калибровки сенсора в область более низких значений температур, что принципиально важно для измерения давления пара термически нестабильных соединений.

3.2. Массоперенос в условиях движущегося газа-носителя

Работа по адаптации процедуры, разработанной в научной группе Шика, была начата для условия движущегося газа-носителя, схематическое изображение которого представлено на Рисунке 3.1. Такой способ подачи продувочного газа был ранее реализован в работах с использованием самодельного калориметра [91, 92].

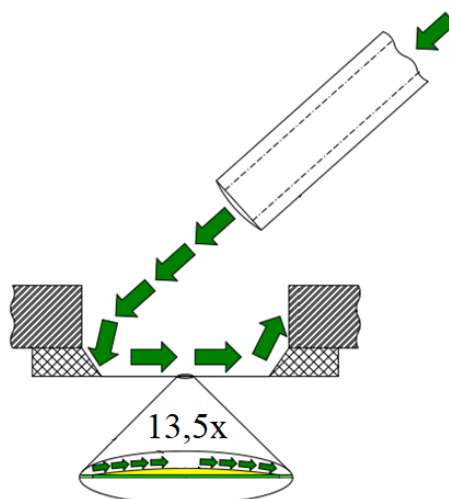


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение способа подачи газа-носителя через иглу, располагающуюся над сенсором (движущийся газ-носитель)

В данной части работы будет выведено уравнение для расчета β_c . Затем будет проверена работоспособность найденного уравнения.

3.2.1. Методика определения коэффициента массопереноса в условиях движущегося газа-носителя

В работах Шика с соавторами [91, 92] для расчета коэффициента массопереноса были использованы уравнения (13) и (17). Использование этих уравнений для коммерческих калориметров приводило к величинам давления пара в 2-3 раза ниже рекомендованных литературных значений. В связи с этим был проведён анализ процесса массопереноса в рамках теории пограничного слоя.

В случае подачи газа-носителя сверху (см. Рисунок 3.1), образец будет находиться в движущемся потоке, поэтому массоперенос будет контролироваться вынужденной конвекцией. Это условие было рассмотрено в работе [28].

Далее предполагается, что форма капли после предварительного плавления представляет собой плоский диск, расположенный на плоской

нагреваемой поверхности сенсора. Для упрощения вычислений будем использовать ряд предположений:

1. Вещество **A** (исследуемое соединение) и газ **B** (окружающий газ) ведут себя как идеальный газ, т. е. концентрация вещества **A** (C_A) в паровой фазе связана с давлением по уравнению [85]:

$$C_A = \frac{p_A M_A}{RT_\Gamma}, \quad (60)$$

где C_A и p_A – концентрация (в $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$) и парциальное давление вещества **A** в различных точках пространства, T_Γ – локальная температура газа-носителя.

2. Газ **B** не растворяется в конденсированной фазе вещества **A** [85].

3. Вещество **A** не подвергается химическим превращениям или межмолекулярной ассоциации в газовой фазе [85].

4. Температура поверхности испарения во время высокотемпературной изотермы, $T_{\text{исп}}$, постоянна и равна температуре нагретой части сенсора, T_s .

5. Коэффициент диффузии ($D_{A,B}$) остается постоянным во всех точках пограничного слоя (см. ниже) и соответствующим температуре поверхности испарения ($T_{\text{исп}}$).

6. Концентрация вещества **A** в тонком слое пара вокруг образца, $C_A^{\text{нас}}$, постоянна и соответствует давлению насыщенного пара. Кроме того, в начале изотермы (4) на Рисунке 2.1 (до начала процесса потери массы) концентрация вещества **A** вне поверхности испарения везде равна нулю.

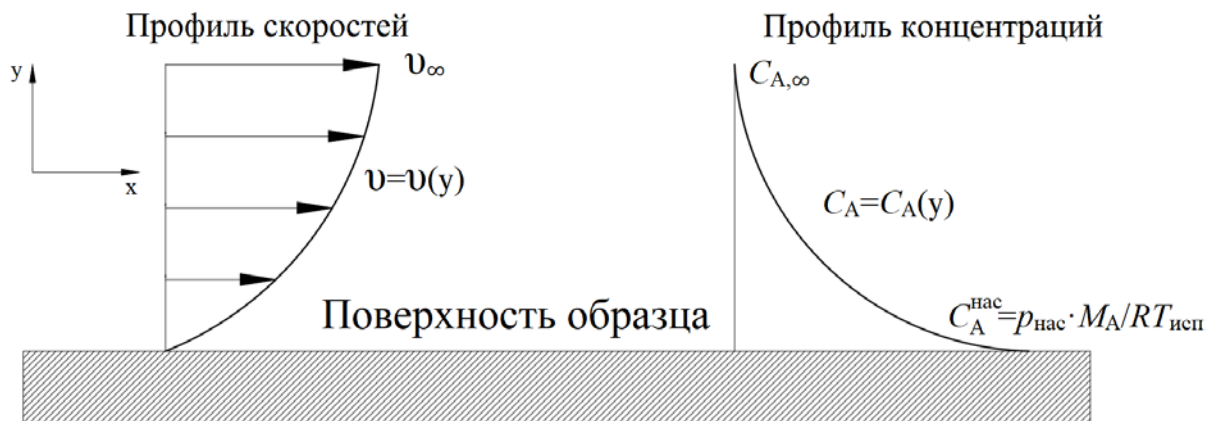
7. Время, проходящее с момента начала процесса потери массы до установления постоянства концентрации вещества **A** в окружающем газе, намного меньше времени изотермы (4) на Рисунке 2.1. Поэтому справедливо предположение, что C_A во всех точках пространства не зависит от времени.

8. В пограничном слое перенос массы происходит без завихрений, кроме того, предполагается, что скорость потока газа **B** в направлении оси- x не зависит от координаты x .

9. Скорость потока газа **V** достаточно велика, чтобы скорость потери массы определялась только вынужденной конвекцией (проверка допустимости этого предположения представлена в Приложении В).

Опираясь на выше представленные предположения процесс массопереноса в стационарных условиях можно описать уравнением (47) [87]:

Как отмечалось в литературном обзоре (см. пункт 1.2.4), строгое решение уравнения (47) для всего объема системы является нетривиальной расчетной задачей, поэтому анализ процесса массопереноса будет вестись в рамках теории пограничного слоя [87]. Схематичное изображение пограничного слоя показано на Рисунке 3.2.



v_∞ – скорость набегающего потока-носителя; $C_{A,\infty}$ – концентрация вещества на бесконечном удалении от поверхности; $C_A^{\text{нас}}$ – концентрация у поверхности вещества.

Рисунок 3.2 – Схема распределения скоростей и концентраций в поверхностном слое.

Для двумерной задачи, изображенной на Рисунке 1.8, уравнение (47) примет следующий вид:

$$v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} = D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2}, \quad (61)$$

где v_x и v_y – компоненты вектора скорости вдоль осей x и y (см. Рисунок 3.2); $D_{A,B}(T_{\text{исп}})$ – коэффициент диффузии вещества **A** через газ **B** при температуре $T_{\text{исп}}$, для расчета которого, как и в работах Шика с соавторами [91, 92] использовалась схема, предложенная Фуллером, Шеттлером и Гидденгсом [93]; $c_A = (C_A - C_A^{\text{нас}})/(C_{A,\infty} - C_A^{\text{нас}})$ – концентрация вещества в каждой точке

слоя, выраженная в безразмерном виде. Стоит отметить, что в отличие от работы [110], терм, связанный с v_y , считался сопоставимым по величине с термом, связанным с v_x .

Решение уравнения (61) с учетом граничных условий представлено в Приложении В. Итоговое выражение для расчета β_c может быть представлено следующим уравнением:

$$\beta_c = \frac{0,499 D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \sqrt{v_\infty a / \nu_B} \sqrt[3]{v_B / D_{A,B}(T_{\text{исп}})}}{a}, \quad (62)$$

где ν_B – кинематическая вязкость газа **В** при температуре поверхности, $T_{\text{исп}}$, для расчета которой были применены эмпирические схемы [126-128], ранее использованные в работах Шика с соавторами [91, 92].

Из-за сложной геометрии экспериментальной установки (см. Рисунок 3.1) скорость набегающего газового потока (v_∞) не доступна для экспериментального определения. По этой причине было сделано предположение, что v_∞ пропорционально объемному расходу, Q_B , определяемому расходомером, и может быть выражено как:

$$v_\infty = Q_B k, \quad (63)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрии установки и природы газа **В**.

Для нахождения параметра k были объединены уравнения (12), (25), (62), (63):

$$k = \left(\frac{dm}{dt} \frac{0,638 R T_{\text{исп}} \nu_B^{0,17}}{p_{\text{нас}} M_A D_{A,B}(T_{\text{исп}})^{0,67} a^{1,5} Q_B^{0,5}} \right)^2. \quad (64)$$

Подставляя в уравнение (64) литературные значения давлений насыщенного пара гексадеканола-1 [129], значения $D_{A,B}(T_{\text{исп}})$, рассчитанные по схеме, предложенной Фуллером, Шеттлером и Гидденгсом [93], а также экспериментально определенные скорости потери массы, были получены параметры k для трех газов, которые представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения параметра k , полученные в работе

Газ В	$k, (6 \cdot 10^7 \cdot \text{мкм}^2)^{-1}$	Температурный диапазон	Объемный расход, мл·мин ⁻¹
1	2	3	4
He	0,0174±0,0021 ^a	328-423	106
N ₂	0,0261±0,0018 ^a	328-423	30
SF ₆	0,063±0,005 ^a	329-424	7

^a ошибка соответствует стандартному отклонению; среднее значение рассчитывалось из 50-60 индивидуальных значений.

Как видно из Таблицы 3.1, относительное стандартное отклонение параметра k не превышает 13%, что является допустимой погрешностью.

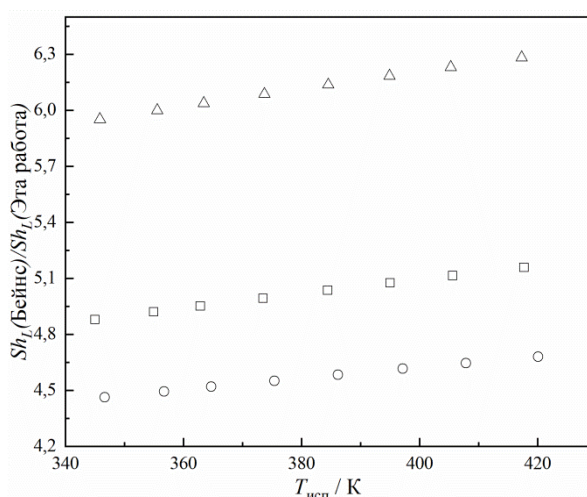
Для сопоставления модели массопереноса, разработанной в этой работе, с моделью, предложенной в исследовании [110] (см. пункт 1.2.4), объединим уравнения (13), (62) и (63). В результате получим следующее выражение для расчета числа Шервуда:

$$Sh_L = 0,499(kQ_B a/v_B)^{1/2} (v_B/D_{A,B}(T_{исп}))^{1/3}. \quad (65)$$

Далее сопоставим значения Sh_L , полученные из уравнений (65) и (52). Для этого в качестве верхней оценки δ в равенстве (52) используем выражение:

$$\delta \approx 0,1a. \quad (66)$$

Результаты проведенного сопоставления приведены на Рисунке 3.3.



Δ – He; \square – N_2 ; \circ – SF_6 .

Рисунок 3.3 – Сопоставление значений Sh_L , получаемых с использованием уравнений (65) и (52) для трех газов-носителей.

Как видно из анализа Рисунка 3.3, найденные по уравнению (52) значения Sh_L , в 4-6 раз больше величин, полученных с использованием уравнения (65). Кроме того, с ростом температуры наблюдается систематическое увеличение расхождений. Таким образом, можно сделать вывод, что выражение (52) не может быть использовано в качестве альтернативы выражению, полученному в работе.

3.2.2. Сопоставление полученных методом сверхбыстрой калориметрии давлений пара в условиях движущегося газа-носителя с литературными данными

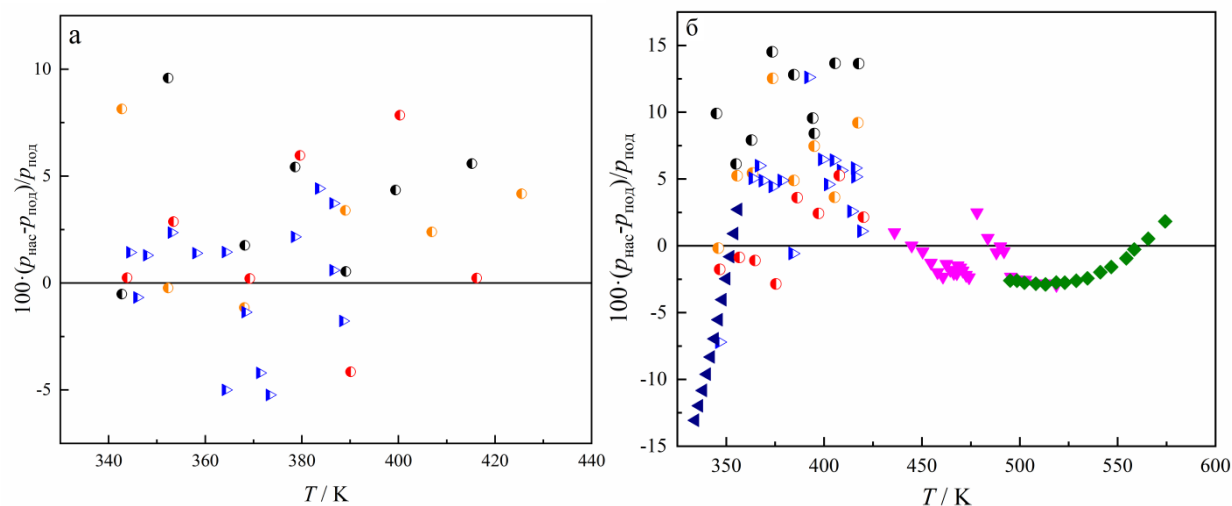
Для проверки работоспособности предложенной в пунктах 3.1 и 3.2 методики, были определены давления насыщенных паров для гепта- и октадеканола-1 в широком температурном диапазоне. Полученные величины для трех различных газов представлены в Таблице А.5

Температурная зависимость давлений пара для изученных в работе веществ была аппроксимирована при помощи уравнения Кларка-Глю [130].

$$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} G_{\text{м}}^0(T_{\text{ст}})}{T_{\text{ст}}} + \Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ст}}) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) + \Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} C_{p,\text{м}}^o(T_{\text{ст}}) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right), (67)$$

где $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} G_{\text{м}}^0(T_{\text{ст}})$ – стандартная молярная энергия Гиббса сублимации/испарения; $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ст}})$ – стандартная молярная энтальпия сублимации/испарения; $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} C_{p,\text{м}}^o(T_{\text{ст}})$ – разница молярных теплоемкостей газовой и жидкой/твердой фазы при постоянном давлении (значения $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} C_{p,\text{м}}^o(T_{\text{ст}})$, использованные при расчетах, представлены в Таблице А.6). $T_{\text{ст}}$ – произвольно выбранная температура ($T_{\text{ст}}=298,15$ К), p^0 – стандартное давление ($p^0=10^5$ Па).

Для сопоставления полученных давлений с литературными данными, а также с давлениями, определенными методом транспирации в ходе работы, была использована следующая методика. Все доступные данные о давлениях пара, кроме величин, полученных при помощи сверхбыстрой калориметрии, были использованы для расчета оптимизируемых параметров в уравнении (67). Энтальпия, $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{м,под}}^o(T_{\text{ст}})$, и энергия Гиббса, $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} G_{\text{м,под}}^o(T_{\text{ст}})$ (см. Таблица А.7), были выбраны в качестве оптимизируемых величин, разность теплоемкостей была постоянной (см. Таблица А.6). На следующем этапе было рассчитано относительное отклонение, $(p_{\text{нас}} - p_{\text{под}})/p_{\text{под}}$, экспериментально определенных давлений, $p_{\text{нас}}$, от значений, рассчитанных исходя из оптимизированных значений энтальпии и энергии Гиббса, $p_{\text{под}}$. Полученные отклонения представлены на Рисунке 3.4 как функции температуры.



◀ – метод Кнудсена, Дэвис и др. (1965) [131]; ▼ – эбулиометрия, Эмброс и др. (1974) [132]; ◆ – эбулиометрия; Эмброс и др. (1970) [133]; ●, ●, ● – движущийся газ-носитель, газ: N₂, SF₆ и He, соответственно [28] (см. Таблица А.5); ▶ – метод транспирации (см. Таблица А.4) [28].

Рисунок 3.4 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для гептадеканола-1 (а) и октадеканола-1 (б) в жидком состоянии.

Анализ представленных на Рисунке 3.4 отклонений показал, что полученные в работе давления пара методом ССК, отличаются от $p_{\text{под}}$ не более чем на 15%.

Для дополнительного подтверждения надежности полученных в работе давлений в работе были рассчитаны энтальпии испарения, сопоставление которых с литературными данными и полученными по методу транспирации в ходе работы приведено в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Энтальпии испарения ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$) гепта- и октадеканола-1

Соединение	М ^а	T -диапазон (К) ^б	$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^в	Источник
1	2	3	4	5
Гептадеканол-1	КГХ	298,15	$112,5 \pm 0,5^{\text{г}}$	[8]
	Раств.	298,15	$112,7 \pm 1,4^{\text{г}}$	[28]
	Оцен.	298,15	$111,0 \pm 2,0^{\text{г}}$	[28]
	T	344,4-386,5	$110,0 \pm 1,6$	Эта работа ^д
	ССК (движ. газ) (N ₂)	342,7-415,2	$110,0 \pm 1,7$	Эта работа ^д
	ССК (движ. газ) (He)	342,7-425,5	$109,9 \pm 1,8$	Эта работа ^д

	ССК (движ. газ) (SF ₆)	343,8-416,2	110,0 ± 2,1	Эта работа ^д
	ССК (движ. газ) (В)	342,7-425,5	110,0 ± 1,5	Эта работа ^д
	-	-	111,6 ± 1,3	ср. лит. ^е
Октадеканол-1	МК	334,0-356,0	(121,7 ± 2,8)	[131]
	Э	495,0-574,0	115,5 ± 3,5	[132]
	Э	436,0-519,0	113,8 ± 2,8	[133]
	КГХ	298,15	116,8 ± 0,6 ^г	[134]
	Раств.	298,15	117,4 ± 1,9 ^г	[28]
	Оцен.	298,15	116,7 ± 2,5 ^г	[28]
	Т	346,4-419,0	115,1 ± 1,8	Эта работа ^д
	ССК (движ. газ) (N ₂)	345,0-417,7	115,2 ± 1,6	Эта работа ^д
	ССК (движ. газ) (He)	345,9-417,3	115,2 ± 1,5	Эта работа ^д
	ССК (движ. газ) (SF ₆)	346,7-420,1	115,4 ± 1,4	Эта работа ^д
	ССК (движ. газ) (В)	345,0-420,1	115,3 ± 1,6	Эта работа ^д
		115,9 ± 1,3	ср. лит. ^е	

^а Методы: КГХ – Корреляционная газовая хроматография; Т – Метод транспирации; Раств. – оценено по сумме аддитивной энтальпии сольватации и аддитивной энтальпии растворения; Оцен. – Оценено по разности энтальпий плавления и сублимации; ССК (движ. газ) (N₂) – Сверхбыстрая калориметрия. Движущийся газ – N₂; ССК (движ. газ) (He) – Сверхбыстрая калориметрия. Движущийся газ – He; ССК (движ. газ) (SF₆) – Сверхбыстрая калориметрия. Движущийся газ – SF₆; ССК (движ. газ) (В) – Сверхбыстрая калориметрия, все три газа-носителя; МК – Метод Кнудсена; Э – Эбулиометрия.^б Температурный диапазон экспериментов.^в Энтальпия испарения $\Delta_{ж}^{\circ} H_{м}(T_{ст})$ при 298.15 К. Литературные величины были либо рассчитаны по уравнению (67) из давлений пара, предложенных в источнике, либо взяты напрямую из литературы, если давления не приводились. Значения в скобках не использовались для расчета среднего из-за большого отклонения от остальных данных. Ошибки энтальпий (уровень достоверности 0,68, К = 1), рассчитанных по уравнению (67), были оценены как сумма неопределенностей энтальпии сублимации при средней температуре и корректировки к стандартной температуре (см. ПРИЛОЖЕНИЕ В).^г Ошибка была предложена авторами работ.^д Эта работа – диссертационная работа. Данные величины были ранее опубликованы в работе [28].^е Среднее значение, полученное из литературных данных. Погрешности рассчитывались на основе разброса вокруг среднего значения.

Как видно из Таблицы 3.2, полученные методом сверхбыстрой калориметрии энтальпии испарения совпадают в пределах ошибки как со средними значениями, полученными из литературных данных, так и с величинами, полученными методом транспирации.

Таким образом, на основании Рисунка 3.4 и Таблицы 3.2 можно сделать вывод о надежности модифицированной методики для определения давления

пара и энтальпий испарения/сублимации с использованием коммерческих сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+.

В процессе использования разработанной методики был выявлен ее существенный недостаток, который заключался в том, что даже незначительное изменение положения иглы для подачи газа-носителя относительно сенсора приводит к изменению коэффициента пропорциональности (k) в уравнении (63). Этот экспериментальный факт делает методику более трудоемкой, что усложняет ее практическое использование. Поэтому дальнейшие усилия были сосредоточены на условиях, когда образец находится в условиях неподвижного газа-носителя.

3.3. Массоперенос в условиях неподвижного газа-носителя

Схематическое изображение такой ситуации представлено на Рисунке 3.5. Подача газа-носителя в этом случае осуществляется через отверстия в опоре датчика, предусмотренные конструкцией прибора.

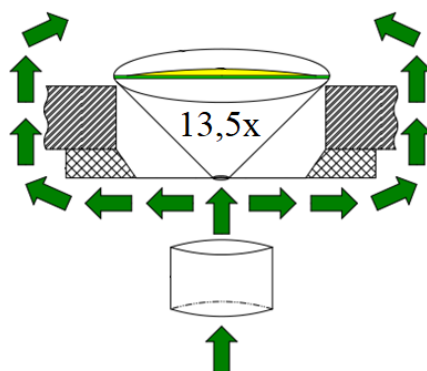


Рисунок 3.5 – Схематическое изображение способа подачи газа-носителя через отверстия в опоре датчика (неподвижный газ-носитель).

Как и в случае движущегося газа-носителя, в данной части работы будут рассмотрены важные детали вывода уравнения для расчета β_c . Затем будет проверена работоспособность найденного уравнения.

3.3.1. Методика определения коэффициента массопереноса в условиях неподвижного газа-носителя

В отличие от условий движущегося газа-носителя, работы с использованием неподвижного газа-носителя в методе сверхбыстрой калориметрии ранее не проводились. Поэтому методика определения коэффициента массопереноса для неподвижного газа-носителя была разработана впервые [135].

Далее будем полагать, что форма капли после предварительного плавления представляет собой сферический сегмент, расположенный на плоской нагреваемой поверхности сенсора (см. Рисунок 1.6). Для упрощения вычислений будем использовать предположения 1-4, 6, 7, которые ранее были использованы при работе в движущемся газе (см. пункт 3.2.1), а также введем ряд дополнительных предположений:

1. При работе в неподвижном газе-носителе в окружающем газе создается температурный градиент. Аналитическое решение уравнения в частных производных, описывающего массоперенос и учитывающего зависимость коэффициента диффузии от положения, остается открытой проблемой. В исследованиях скорости испарения с нагретой поверхности [103, 107] коэффициент диффузии предполагается постоянным во всем объеме газа-носителя над образцом. В случае метода ССК температура газа уменьшается очень быстро по мере удаления от нагреваемой области [136], поэтому в расчетах используется коэффициент диффузии при температуре окружающей среды (T_{ss}) – вдали от нагревателей. Остающееся влияние градиента температуры в газовой фазе на процесс потери массы было учтено путем введения эмпирической функции $F(\Delta T)$ (см. ниже).

2. Для упрощения математического описания процесса диффузии часто предполагается, что среднемассовая скорость равна нулю. Это предположение справедливо для бинарных систем газов, когда поток A равен

по величине, но действует в направлении, противоположном потоку **В**, как в случае эквимольной контрдиффузии [85]. Более подробное описание такого механизма массопереноса можно найти в работе [87].

3. Скорость переноса вещества **А** обусловлена только случайными перескоками, то есть диффузией, и не связана со скоростью потока газа **В**.

4. В рамках метода сверхбыстрой калориметрии образец располагается на нагретой поверхности, температура которой, T_s , значительно превышает температуру окружающего газа-носителя, T_{ss} , что может привести к образованию потока свободной конвекции. Как будет показано ниже, количеством вещества, переносимым за счет свободной конвекции, можно пренебречь.

Экспериментальное подтверждение для использованных предположений представлено в Приложении С.

Опираясь на ранее представленные предположения, можно использовать уравнение Лапласа для описания потери массы. В цилиндрической системе координат из-за симметрии основания капли (см. Рисунок 1.6) уравнение Лапласа имеет следующий вид:

$$\frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{A,B}(T_{ss}) \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D_{A,B}(T_{ss}) \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) \right\} = 0, \quad (68)$$

где r и z – радиальная и осевая координата, соответственно; $D_{A,B}(T_{ss})$ – коэффициент диффузии при температуре окружающего газа-носителя, T_{ss} , ($T_{ss} = 303\text{K}$).

При этом граничные условия для уравнения (68) были следующими: (i) концентрация в тонком слое вокруг образца постоянна и соответствует давлению насыщенного пара, (ii) из-за непроницаемости поверхности сенсора поток массы при $z = 0$ равен нулю и (iii) концентрация вещества вдали от поверхности капли равна нулю.

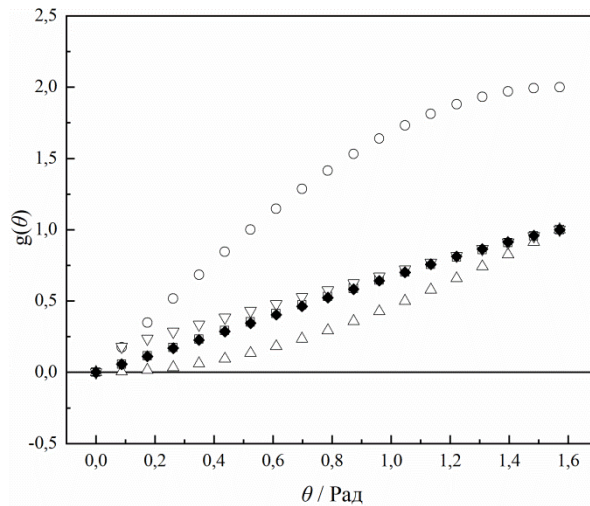
Детали решения возникшей краевой задачи приведены в Приложении С. Здесь лишь представим конечное выражение:

$$\frac{dm}{dt} = D_{A,B}(T_{ss})\pi a \frac{p_{\text{нас}} M_A}{RT_{\text{исп}}} (0,254\theta^2 + 0,062\theta + 1,2740). \quad (69)$$

Для сопоставления уравнения (69) с моделями, рассмотренными в пункте 1.2.2, была, как и ранее, использована функция $g(\theta)$.

$$g(\theta) = \frac{2C_x}{R_c} = \frac{\sin\theta}{2} (0,254\theta^2 + 0,062\theta + 1,2740). \quad (70)$$

Результаты этого сопоставления приведены на Рисунке 3.6.



□ – модель Пикнета – Бексена; ○ – модель Берди; △ – модель Роузны; ▽ – модель Бурж-Монье – Шанахана; ◆ – эта работа.

Рисунок 3.6 – Сопоставление функции $g(\theta)$ для модели, полученной в работе с такими же функциями для моделей известных в литературе.

Как видно из данных Рисунка 3.6 полученные в работе значения функции $g(\theta)$ практически неотличимы от величин, найденных из модели Пикнета – Бексена. Из чего можно сделать вывод о надежности уравнения (69).

Для дальнейших расчетов необходимо учесть тот факт, что в экспериментах с неподвижным газом-носителем образец располагается на поверхности нагретой мембраны, температура которой T_s больше температуры окружающего газа-носителя ($T_{ss}=303$ К). По этой причине распределение температур, имеющееся в окружающей атмосфере, будет оказывать влияние на процесс массопереноса. Для учета этого влияния правая часть уравнения (69), которое описывает процесс потери массы для

случая $T_s=T_{ss}$, была домножена на корректирующую функцию, зависящую от разности температур $\Delta T=T_s - T_{ss}$. Таким образом, было получено следующее уравнение:

$$\frac{dm}{dt} = D_{A,B}(T_{ss}) \frac{p_{\text{нас}} M_A}{RT_{\text{исп}}} \pi a (0,254 \cdot \theta^2 + 0,062 \cdot \theta + 1,2740) F(\Delta T). \quad (71)$$

Для поиска аналитического вида функции $F(\Delta T)$ преобразуем уравнение (71) следующим образом:

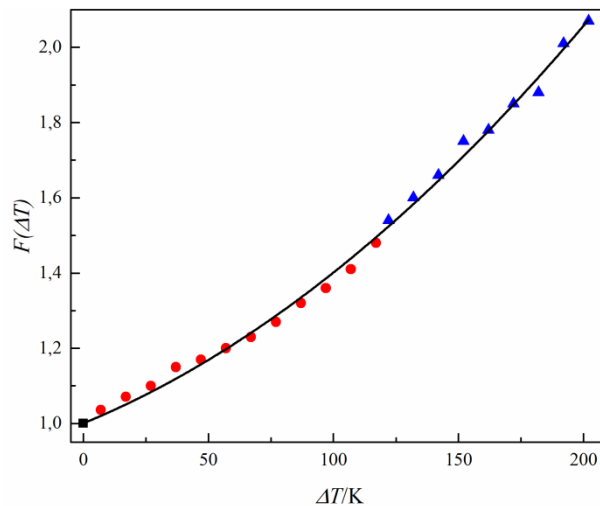
$$F(\Delta T) = \frac{dm}{dt} \left(D_{A,B}(T_{ss}) \frac{p_{\text{нас}} M_A}{RT_{\text{исп}}} \pi a F(\theta) \right)^{-1}, \quad (72)$$

где $F(\theta)=0,254 \cdot \theta^2+0,062 \cdot \theta+1,2740$.

Далее подставляя в правую часть уравнения (72) экспериментально определенные скорости потери массы с поверхности пирена для различных T_s ($T_s=T_{\text{исп}}$, см. предположение 4, пункт 3.3.1) и рекомендованные значения давлений пара [137], была получена следующая зависимость $F(\Delta T)$ от ΔT .

$$F(\Delta T) = \frac{(128 \pm 4) \cdot 10^{-7}}{\text{К}^2} (\Delta T)^2 + \frac{(273 \pm 7) \cdot 10^{-5}}{\text{К}} \Delta T + (1 \pm 0,001). \quad (73)$$

Графическое представление соотношения (73) показано на Рисунке 3.7



● – данные, полученные на основании сублимации; ▲ – данные, полученные на основании испарения; ■ – $F(0)$. $T_{ss}=303$ К.

Рисунок 3.7 – Экспериментально полученная зависимость $F(\Delta T)$ от ΔT на основании скоростей потери массы с поверхности пирена.

Параметры уравнения были получены исходя из экспериментальных скоростей потери массы для жидкого и кристаллического пирена. Для случая ΔT , равного 0, скорость потери массы будет определяться уравнением (69), поэтому $F(\Delta T)$ должно равняться единице. По этой причине при расчете параметров в уравнении (73) статистический вес этого значения был в 50 раз больше, чем у остальных точек. Также стоит отметить, что при расчетах $F(\Delta T)$ для каждой из температур было использовано как минимум 10 экспериментальных значений скоростей потери массы.

В завершение, объединяя уравнения (12), (24) и (71), было получено следующее соотношение для расчета коэффициента массопереноса:

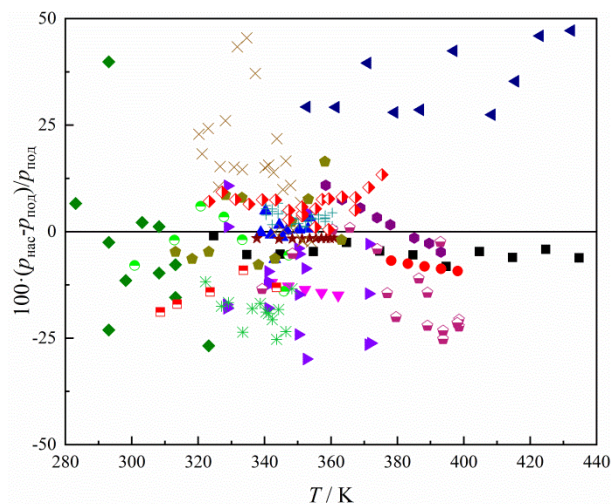
$$\beta_c = \frac{a}{a^2 + h^2} D_{A,B}(T_{ss}) \cdot (0,254 \cdot \theta^2 + 0,062 \cdot \theta + 1,2740) \cdot F(\Delta T). \quad (74)$$

Таким образом, коэффициент массопереноса (β_c) в условиях неподвижного газа-носителя будет зависеть от радиуса основания, a , высоты, h , коэффициента диффузии, $D_{A,B}(T_{ss})$, угла смачивания, θ , и разницы температур, ΔT .

3.3.2. Сопоставление полученных методом сверхбыстрой калориметрии давлений пара в условиях неподвижного газа-носителя с литературными данными

Работоспособность методики, описанной в пункте 3.3.1 для определения коэффициента массопереноса, была проверена на примере ряда полиароматических и длинноцепочечных соединений. Для этого, используя уравнение (С20), были определены давления пара в широком температурном диапазоне, которые представлены в Таблице А.8. Для сопоставления полученных давлений пара с литературными данными была использована процедура, описанная в пункте 3.2.2.

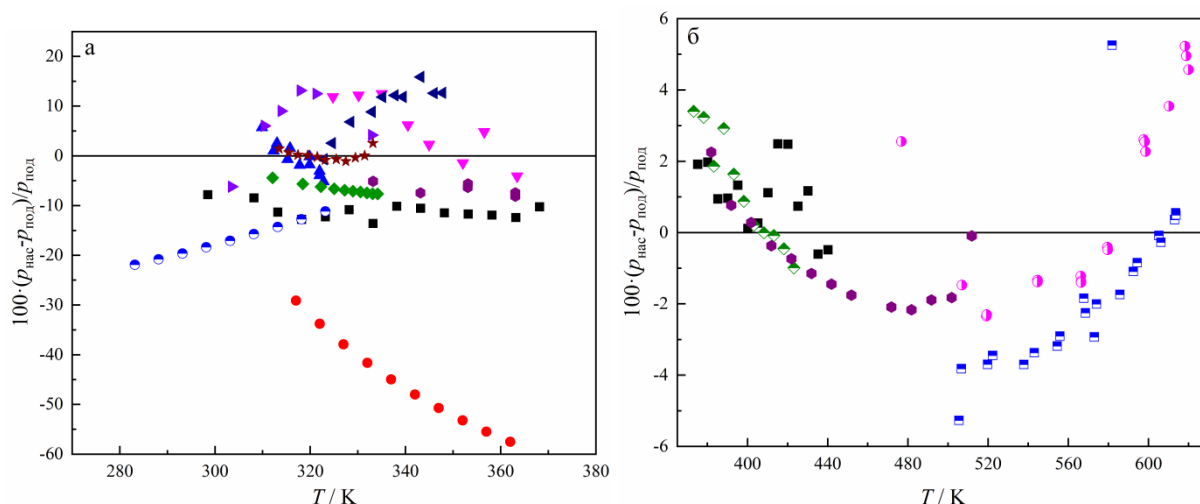
Из Рисунка 3.8 можно заметить, что литературные значения для антрацена имеют отклонения в пределах от -35% до +50%, в то же время давления, полученные с использованием сверхбыстрой калориметрии, ниже «усредненных» литературных значений, $p_{\text{под}}$, примерно на 5%.



● – статический метод, Сиарс и др. [138]; ▲ – метод Кнудсена, Брэдли и др. [139]; ▼ – метод Кнудсена, Кели и др. [140]; ◆ – метод Лэнгмюра, Мак-Ичерн и др. [141]; ◀ – метод Кнудсена, Маласпина и др. [142]; ▶ – метод Кнудсена, Тейлор и др. [143]; ● – метод транспирации, Мэкник и др. [144]; ★ – торсионный метод Кнудсена, де Круиф и др. [145]; ◆ – метод транспирации, Хансен и др. [146]; ● – метод Кнудсена, Ойа и др. [147]; + – метод Кнудсена, да Силва и др. [53]; × – метод Кнудсена, Чен и др. [148]; ✱ – метод Кнудсена, Гольдфарб и др. [149]; ◊ – метод Кнудсена, Сиддики и др. [150]; ◆ – метод Кнудсена, Сантос и др. [151]; ◻ – метод транспирации, Куромочи и др. [152]; ■ – неподвижный газ-носитель (N_2) (см. Таблица А.8.).

Рисунок 3.8 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для антрацена в кристаллическом состоянии.

Сопоставление с литературными данными для кристаллического (а) и жидкого (б) фенантрена представлено на Рисунке 3.9. Согласно этому рисунку, давления над кристаллом примерно на 12 % ниже $p_{\text{под}}$, при этом над жидкостью отклонения колеблются в пределах 2%.



■ – статический метод, Нельсон и др. [153]; ● – статический метод, Мортимер и др. [154];
 ▲ – метод Кнудсена, Брэдли и др. [139]; ◇ – статический метод, Осборн и др. [155]; ▼ –
 метод транспирации, Мэкник и др. [144]; ◆ – торсионный метод Кнудсена, де Круиф и др.
 [145]; ○ – торсионный метод Кнудсена, Феро и др. [156]; ● – метод транспирации,
 Зонефелд и др. [157]; ◀ – метод транспирации, Сато и др. [158]; ▶ – метод Кнудсена, Ойа и
 др. [147]; ● – статический метод, Ружичка и др. [137]; ★ – метод Кнудсена, да Силва и
 др. [53]; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂) (см. Таблица А.8.).

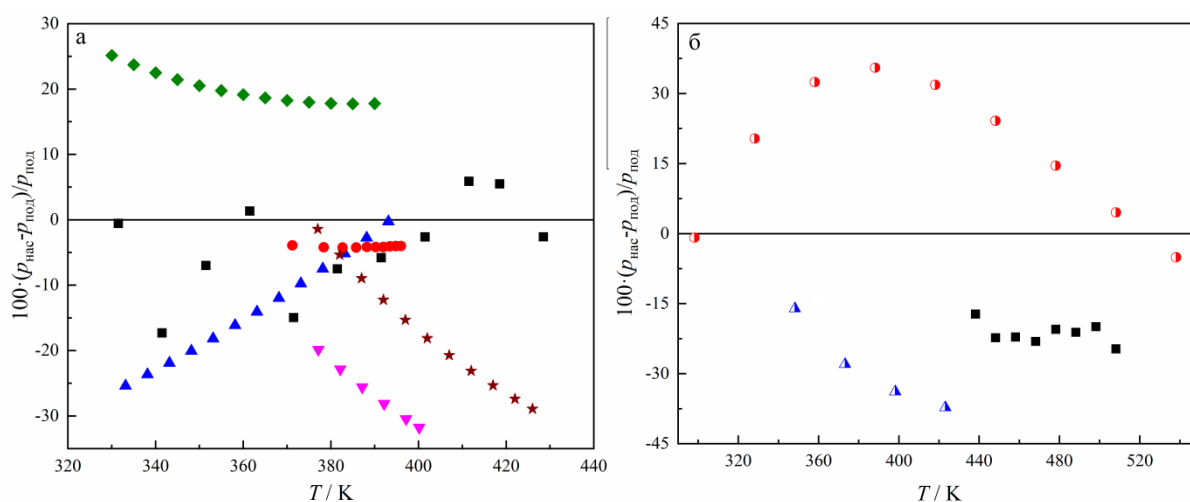
Рисунок 3.9 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для фенантрена в кристаллическом состоянии (а) и жидком состоянии (б).

Следует отметить, что давления пара, полученные в работах: Хойер и др. [159], Хиро и др. [160], Феро и др. [156], Зонефелд и др. [157], не были использованы для расчета параметров: $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} H_{м,под}^{\circ}(T_{ст})$ и $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} G_{м,под}^{\circ}(T_{ст})$. Давления пара, получаемые из уравнений, предложенных в работах: [159] и [160], в несколько раз больше остальных найденных в литературе величин. Причиной исключения из рассмотрения работ: [156] и [157], является заниженные значения энтальпий сублимации (см. Таблица А.9).

Также стоит отметить, что хотя для фенантрена в кристаллическом состоянии наблюдаются несколько более значительные отклонения от литературных данных, чем в жидком состоянии, тем не менее в обоих случаях они меньше погрешности определения давления пара (см. Таблица А.8., колонка 4).

Анализ отклонений для 1,2-бензантрацена в кристаллическом (а) и жидком (б) состоянии представлен на Рисунке 3.10. Найденные отклонения для литературных значений находятся в пределах 30% и 40% для кристаллического и жидкого состояния, соответственно. Отклонения

полученных в работе давлений пара для кристаллического 1,2-бензантрацена составляют от -17% до +5% со значительными колебаниями около линейного тренда. Для жидкого состояния отклонения составляют порядка -20%.



▲ – метод Кнудсена, Хойер и др. [159]; ▼ – метод Кнудсена, Кели и др. [140]; ◆ – метод Кнудсена, Мюррей и др. [161]; ● – торсионный метод Кнудсена, де Круиф и др. [145]; ★ – торсионный метод Кнудсена, Феро и др. [156]; ▲ – корреляционная газовая хроматография, Хафтка и др. [162]; ● – корреляционная газовая хроматография, Ханшав и др. [163]; ■ – неподвижный газ-носитель (N_2) (см. Таблица А.8.).

Рисунок 3.10 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 1,2-бензантрацена в кристаллическом состоянии (а) и жидком состоянии (б).

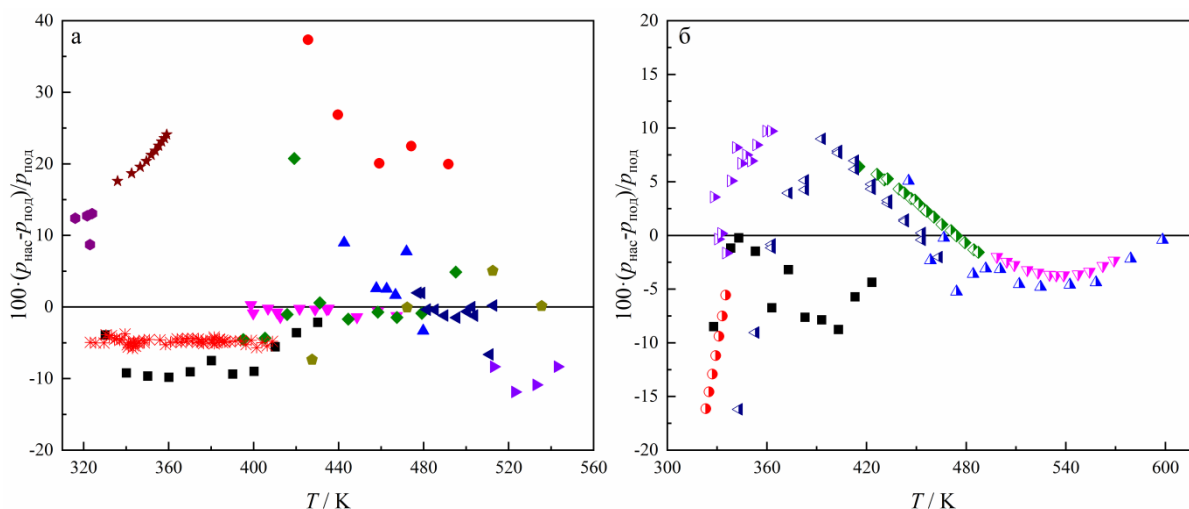
Из-за заниженных значений энтальпий сублимации для 1,2-бензантрацена, измеренных в работах: Феро и др. [156] и Кели и др. [140], а также из-за отсутствия информации о чистоте образцов, давления пара этих работ не были использованы для расчета оптимизируемых параметров (см. пункт 3.2.2).

Далее стоит отметить, что в случае жидкого 1,2-бензантрацена, отклонения от $p_{\text{под}}$, больше, чем относительные погрешности (см. Таблица А.8., колонка 4). Одним из объяснений является большая погрешность данных, получаемых по методу корреляционной газовой хроматографии (КГХ).

Поэтому для дополнительного подтверждения надежности давлений пара над жидким 1,2-бензантраценом была определена температура тройной точки – $T_{\text{тр}}$. Для этого была использована точка пересечения зависимостей натурального логарифма давления пара от обратной температуры для

твердого и жидкого состояний. Полученное значение составило – 435,4 К. Эта величина совпадает в пределах погрешности определения температуры с рекомендованным в литературе значением – 434,3 К [164].

Для дальнейшего тестирования методики были определены давления пара для ряда длинноцепочечных соединений. Сопоставление с литературой для *n*-метилоктадеканоата (а) и гексадеканола-1 (б) проведено на Рисунке 3.11, для гепта- (а) и октадеканола-1 (б) – на Рисунке 3.12. Давления паров *n*-метилоктадеканоата были изучены в литературе в широком диапазоне температур (от 320 до 550 К). Отклонения литературных значений составляют от -15% до + 35%. Отклонения полученных в работе давлений пара составляют от -10% до -2% со средним отклонением порядка -10%.

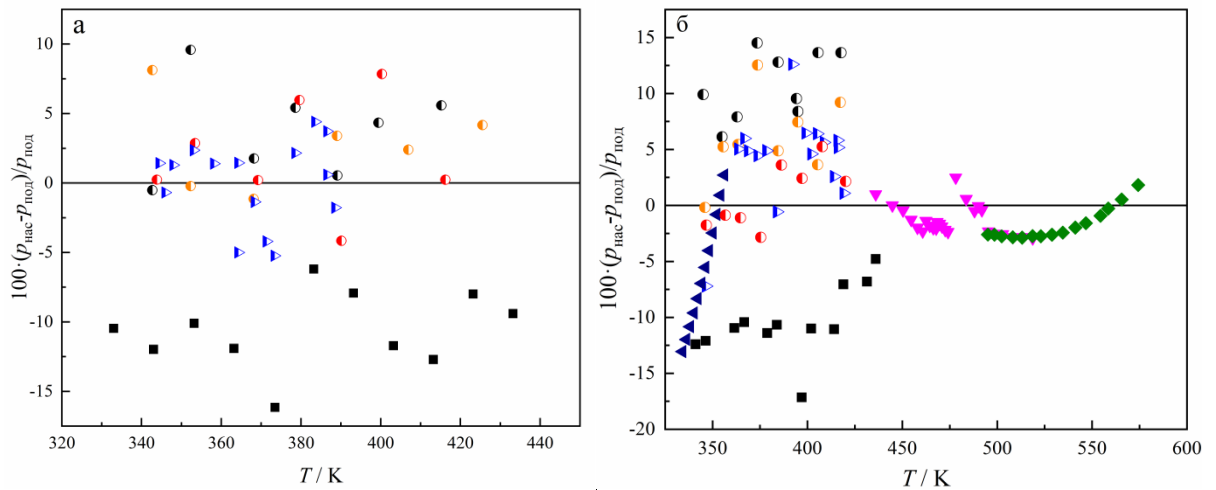


● – эбулиометрия, Норис и др. [165]; ▲ – статический метод, Бонхорст и др. [166]; ▼ – статический метод, Скот и др. [167]; ◆ – эбулиометрия, Штаге [168]; ◀ – эбулиометрия, Рос и др. [169]; ◐ – метод Кнудсена, Дэвис и др. [131]; ▲ – дифференциальный термический анализ, Кем и др. [170]; ▼ – эбулиометрия, Эмброс и др. [132]; ◆ – эбулиометрия, Эмброс и др. [133]; ◀ – статический метод, Ньюгумбий и др. [171]; ▶ – комбинированный метод газовой хроматографии и эбулиометрии, Хусаин и др. [172]; ▽ – метод транспирации, Куликов и др. [129]; ● – статический метод, ван Гендерен и др. [173]; ★ – торсионный метод Кнудсена, ван Гендерен и др. [173]; ◆ – эбулиометрия, Хоу и др. [174]; ✱ – статический метод, Зайцев и др. [175]; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂) (см. Таблица А.8.).

Рисунок 3.11 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для *n*-метилоктадеканоата (а) и гексадеканола-1 (б) в жидком состоянии.

В случаях гекса-, гепта- и октадеканола-1 отклонения для литературных значений составляют от -16% до +10%, от -5% до +5% и от -17% до +13%, соответственно. Давления пара, измеренные в неподвижном

газе-носителе, имеют отклонения в среднем около -5% для гексадеканола-1 и около -10% для гепта- и октадеканола-1. Во всех трех случаях наблюдается значительный разброс возле среднего отклонения. Для двух последних соединений давления пара уже были определены с использованием движущегося газа-носителя [28]. Как показано на Рисунках 3.11 и 3.12, более ранние результаты, полученные при помощи метода сверхбыстрой калориметрии, несколько лучше согласуются с данными, полученными другими методами. Однако даже отклонение порядка 17% не является значительным с учетом погрешностей (см. Таблица А.8., колонка 4).



◀ – метод Кнудсена, Дэвис и др. (1965) [131]; ▼ – эбулиометрия, Эмброс и др. (1974) [132]; ◆ – эбулиометрия; Эмброс и др. (1970) [133]; ●, ●, ● – движущийся газ-носитель, газ: N_2 , SF_6 и He, соответственно [28] (см. Таблица А.5); ▶ – метод транспирации (см. Таблица А.4) [28]; ■ – неподвижный газ-носитель (N_2) (см. Таблица А.8.).

Рисунок 3.12 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для гептадеканола-1 (а) и октадеканола-1 (б) в жидком состоянии.

В заключение анализа Рисунков 3.8 – 3.12 следует отметить, что полученные в работе давления пара при помощи неподвижного газа-носителя отличаются от $p_{\text{под}}$ меньше, чем ошибка их определения (см. Таблица А.8., колонка 4).

Для дополнительного подтверждения надежности предложенной в пункте 3.3.1 методики, были рассчитаны энтальпии сублимации и испарения, которые представлены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Энтальпии испарения/сублимации ($\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$) полициклических ароматических соединений, длинноцепочечных спиртов и *n*-метилоктадеканата

Вещество	Комментарий ^а	<i>T</i> -диапазон / К ^б	$\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^в
1	2	3	4
Антрацен (кр.)	ср. лит.		101,2 ± 1,8
	ССК (непод. газ)	324,7-434,7	101,4 ± 0,4
Фенантрен (кр.)	ср. лит.		92,3 ± 2,9
	ССК (непод. газ)	298,5-368,2	92,4 ± 0,3
1,2-Бензантрацен (кр.)	ср. лит.		117 ± 3
	ССК (непод. газ)	331,5-428,5	118,2 ± 1,1
Фенантрен (ж.)	ср. лит.		77,6 ± 1,3
	ССК (непод. газ)	375,2-440,2	77,1 ± 0,6
1,2-Бензантрацен (ж.)	ср. лит.		99 ± 5
	ССК (непод. газ)	438,2-508,2	99,7 ± 1,3
<i>n</i> -Метилоктадеканат (ж.)	ср. лит.		103,4 ± 2,3
	ССК (непод. газ)	330,2-430,2	104,0 ± 0,6
Гексадеканол-1 (ж.)	ср. лит.		106,2 ± 1,8
	ССК (непод. газ)	327,9-423,2	105,0 ± 1,4
Гептадеканол-1 (ж.)	ср. лит.		111,2 ± 1,3
	ССК (непод. газ)	333,0-433,2	110,2 ± 1,5
Октадеканол-1 (ж.)	ср. лит.		115,8 ± 1,2
	ССК (непод. газ)	341,1-436,0	115,1 ± 1,6

^а ССК (непод. газ) – метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя; ср. лит. – среднее значение, посчитанное из литературных данных (см. Таблица А.9). ^б Температурный диапазон давлений (см. Таблица А.8.). ^в Ошибки соответствуют стандартному отклонению (доверительная вероятность 0,68, К=1). Для расчета ошибок литературных значений были использованы данные, собранные в Таблице А.9.

Для сопоставления полученных энтальпий испарения/сублимации с литературными данными были рассчитаны средние значения последних. При расчёте средних значений экспериментальные данные (см. Таблица А.9) были подвергнуты критической оценке. Все энтальпии испарения/сублимации, отклонения которых от среднего значения более чем в два раза превышают стандартную погрешность не использовались. Кроме того, энтальпии испарения/сублимации, полученные в условиях неподвижного газа-носителя, не были использованы для расчета среднего значения.

Из анализа Таблицы 3.3 видно, что найденные в работе энтальпии фазовых переходов согласуются в диапазоне экспериментальных погрешностей со средними значениями. Для наиболее широко

исследованных в литературе антрацена и фенантрена отклонения составляют 0,2 и 0,1 кДж·моль⁻¹, соответственно. Для других соединений они не превышают 1,2 кДж·моль⁻¹.

Для дополнительного подтверждения надежности данных о фазовых переходах, были рассчитаны энтальпии плавления ($\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}})$) для фенантрена и 1,2-бензантрацена на основании разницы энтальпий сублимации и испарения:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}}) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}}). \quad (75)$$

Для фенантрена рассчитанная по уравнению (75) энтальпия плавления составила $15,3 \pm 0,7$ кДж·моль⁻¹, для 1,2-бензантрацена – $18,5 \pm 1,7$ кДж·моль⁻¹. Эти значения отлично согласуются с литературными энтальпиями плавления [176] ($15,9$ кДж·моль⁻¹ и $18,0$ кДж·моль⁻¹ для фенантрена и 1,2-бензантрацена, соответственно).

Хорошая согласованность энтальпий испарения, плавления и сублимации, полученных с использованием метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя, с величинами, найденными в литературе, является дополнительным подтверждением надежности предложенной методики.

3.4. Преимущества и ограничения использования сверхбыстрых калориметров для определения давления пара

Существует несколько очень важных преимуществ и ограничений использования коммерческих сверхбыстрых калориметров для получения термодинамических данных.

Помимо доступности для реализации, применение коммерческих приборов также будет иметь все преимущества использования самодельного

оборудования, которые были подробно рассмотрены в работе Шика с соавторами [91]. Далее будут представлены основные из них.

1. Благодаря высокой чувствительности и очень высоким скоростям нагрева и охлаждения, метод ССК может использоваться для получения надежных данных по давлениям пара при температурах даже выше точки начала термической деструкции, определенной методами медленного сканирования (ДСК, ТГА) [91].

2. Большое отношение поверхности образца к его объему способствует парообразованию, что позволяет изучать труднолетучие соединения при относительно низких температурах [91]. В данной работе были с хорошей воспроизводимостью (порядка 6% погрешности) определены давления пара на уровне 10^{-4} Па, что соответствует длительности одной изотермы около 16 часов. По этой причине было сделано предположение, что предел детектирования давлений пара ограничен только временем доступным для эксперимента.

3. Используя метод ССК, могут быть определены энтальпии испарения и сублимации, по разнице которых можно найти энтальпию плавления. Полученную таким образом величину можно сравнить с энтальпией плавления, определенной интегрированием пика плавления. Таким образом, разработанная методика позволяет использовать Flash DSC 1 и Flash DSC 2+ для получения исчерпывающей информации о термодинамике фазовых переходов.

4. Преимуществом метода ССК в условиях движущегося газа-носителя по сравнению с неподвижным газом является возможность его использования для соединений с меньшими величинами давления пара.

Однако применение представленных в работе методик имеет ряд ограничений. Прежде всего стоит отметить, что при работе в условиях движущегося газа-носителя было выяснено, что даже незначительное изменение взаимного положения иглы и сенсора ведет к изменению уравнения для расчёта коэффициента массопереноса. Поэтому эта методика

является более сложной для практической реализации. В то же время при подаче газа снизу такой проблемы не возникало. Однако для условия неподвижного газа-носителя были обнаружены следующие ограничения:

1. Для изотерм (4) (см. Рисунок 2.1) короче 0,1 с потери массы во время сканирований (3) и (5) могут быть значительными. По этой причине рекомендуется избегать измерений давления пара выше 1 кПа.
2. Существуют также ограничения, обусловленные возможным значением $T_{\text{исп}}$. Чип-сенсор типа UFS 1 может нагреваться до температуры 723 К в атмосфере азота без риска его поломки. Тем не менее экспериментально найдены значения $F(\Delta T)$ для температур меньше 505 К. По этой причине измерение давлений при значительно более высоких температурах ($T_{\text{исп}} > 515$ К) требует дополнительных уточнений. Нижний предел обнаружения ограничен лишь температурой опоры (T_{ss}).
3. Также стоит отметить, что приближение Дигана для потока испарения (уравнение (C1)) применимо только для углов смачивания, меньших, чем $\pi/2$. По этой причине соединения, которые не смачивают поверхность сенсора не могут быть исследованы.

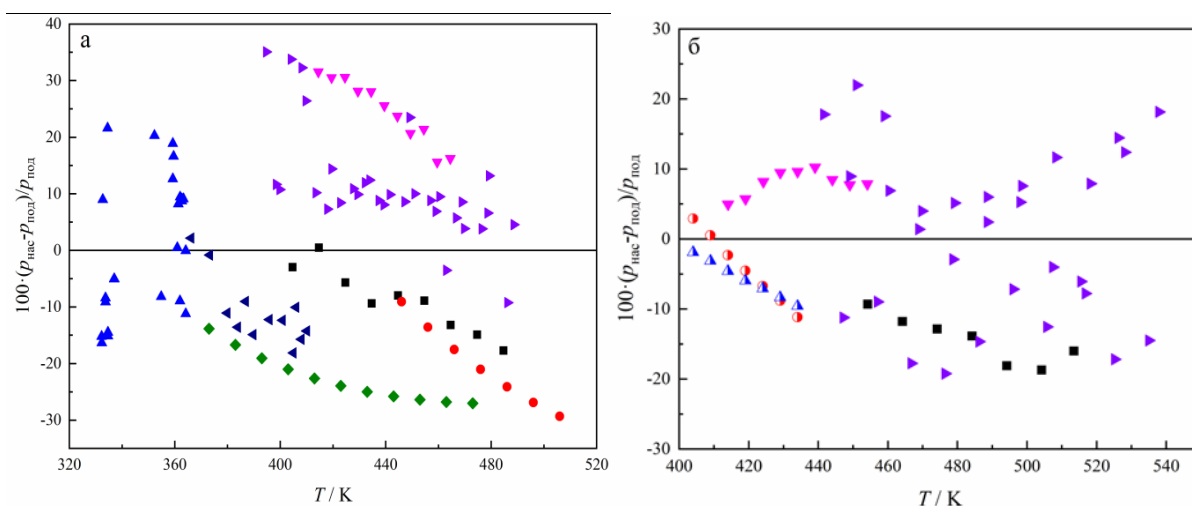
3.5. Применение метода сверхбыстрой калориметрии для изучения труднолетучих соединений

Как было показано в пунктах 3.2.2 и 3.3.2, метод сверхбыстрой калориметрии может быть с успехом применен для определения давлений пара и энтальпий фазовых переходов труднолетучих соединений. В данном пункте разработанная методика на основе неподвижного газа-носителя была использована для определения давлений пара ряда производных пурина и ацетанилида, некоторых гормонов и дипивалоилметаната железа (III).

3.5.1. Термодинамические параметры фазовых переходов для гетероароматических соединений пуринового ряда

В качестве объектов исследования термодинамики фазовых равновесий с помощью метода сверхбыстрой калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя были взяты гетероароматические соединения пуринового ряда. Полученные в работе давления пара представлены в Таблице А.10.

Сопоставление с литературными данными давлений пара для кофеина (а) и теофиллина (б) проведено на Рисунке 3.13.



● – статический метод, Боте и др. [177]; ◆ – статический метод, Эделинг и др. [178]; ○ – торсионный метод Кнудсена, де Круиф [179]; ▲ – метод Кнудсена, де Круиф [179]; △ – метод Кнудсена, Болер и др. [180]; ▼ – метод транспирации, Гриесер и др. [181]; ◀ – метод транспирации, Емельяненко и др. [182]; ▶ – метод сверхбыстрой калориметрии с ламинарным потоком газа-носителя, Абделаиз и др. [124]; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂) (см. Таблица А.10).

Рисунок 3.13 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для кофеина (а) и теофиллина (б) в кристаллическом состоянии.

Эти соединения были ранее изучены путем ступенчатой сублимации в ламинарном потоке продувочного газа-носителя с использованием калориметра, сконструированного сотрудниками университета города Росток (Германия), используя методику расчета коэффициента массопереноса, предложенную Шиком и соавторами [124].

Кофеин и теофиллин имеют кинетически контролируемый переход между низкотемпературной (кристалл β) и высокотемпературной (кристалл

а) фазой. Поскольку в работе были использованы очень высокие скорости нагрева и охлаждения, а также короткие изотермы (не более 30 секунд), α -форма, полученная при предварительном плавлении, не переходит в β -форму. Отсутствие такого перехода подтверждено совпадением в пределах погрешности эксперимента температур плавления образца, определенных перед первой сублимационной изотермой и перед последней.

Отклонения литературных данных для кофеина находятся в пределах от -30% до + 40%. Полученные в работе давления пара отличаются от $p_{\text{под}}$ в диапазоне от -18% до 1% с систематически растущим занижением. Растущее занижение давления пара с повышением температуры связано с разницей в 3,5 кДж/моль между энтальпией сублимации, рассчитанной из литературных данных (см. Таблица А.9) и полученной в этой работе. В случае теофиллина относительные отклонения литературных данных составляют $\pm 20\%$. Давления пара, измеренные в этой работе, занижены примерно на 15%. В случае теофиллина и кофеина давления паров, полученные в данной работе, несколько ниже, чем те, которые были получены ранее с использованием калориметра, сконструированного в научной группе Шика [124]. Однако наблюдаемые отклонения находятся в пределах погрешностей экспериментов.

Исходя из полученных в работе давлений, используя уравнение (67), были рассчитаны энтальпии сублимации. Сопоставление их с литературой представлено в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$) для производных пурина

Соединение	M^{a}	T -диапазон (K) ^б	$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^в	Источник
1	2	3	4	5
Кофеин (кр.) (α -форма)	С	446-506	$105,2 \pm 1,2$	[177]
	УФ	373-473	111 ± 3	[178]
	МК	332-364	$117,3 \pm 1,9$	[180]
	Т	414-464	$108,9 \pm 0,8$	[181]
	Т	366-410	$108,6 \pm 1,4$	[182]
	Сам. ССК	395-489	$109,8 \pm 1,1$	[124]

Продолжение Таблицы 3.4

	ССК (непод. газ)	404,7-484,7	109,5 ± 0,9	Эта работа ^Г
			110 ± 4	ср. лит. ^Д
Теofilлин (кр.) (α-форма)	МК	404-434	129,5 ± 2,4	[179]
	ТМК	404-434	126,4 ± 2,4	[179]
	Т	414-454	134,3 ± 1,0	[181]
	Сам. ССК	442-538	131,7 ± 2,2	[124]
	ССК (непод. газ)	454,2-513,5	130,2 ± 1,3	Эта работа ^Г
			130 ± 3	ср. лит. ^Д

^а Методы: С – Статический метод; УФ – УФ-спектроскопия равновесного пара; МК – Метод Кнудсена; Т – метод транспирация; Сам. ССК – сверхбыстрая калориметрия с использованием самодельного калориметра; ССК (непод. газ) – метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя; ТМК – торсионный метод Кнудсена; Погрешности в таблице представлены как стандартное отклонение (доверительная вероятность 0,68, К = 1). ^б Температурный диапазон эксперимента. ^в Энтальпия испарения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{с}}(T_{\text{ст}})$ при 298,15 К. Литературные величины были либо рассчитаны по уравнению (67) из давлений пара, предложенных в источнике, либо взяты напрямую из литературы, если давления не приводились. Значения в скобках не использовались для расчета среднего из-за большого отклонения от остальных данных. Ошибки энтальпий (уровень достоверности 0,68, К = 1), рассчитанных по уравнению (67), были оценены как сумма неопределенностей энтальпии сублимации при средней температуре и корректировки к стандартной температуре. ^Г Эта работа – диссертационная работа. Данные величины были ранее опубликованы в работе [135]. ^Д Среднее значение, полученное из литературных данных. Погрешности рассчитывались на основе разброса вокруг среднего значения.

Как видно из Таблицы 3.4, средние значения энтальпий сублимации для кофеина и теofilлина имеют большую ошибку, что свидетельствует о значительном расхождении между собой литературных данных. Полученные в работе величины энтальпий сублимации хорошо согласуются со средними литературными значениями и имеют более высокую точность. Поэтому полученные в работе давления пара и энтальпии сублимации методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя рекомендуются для термодинамических расчётов.

3.5.2. Термодинамические параметры фазовых переходов для ряда производных ацетанилида

Производные ацетанилида известны своей биологической активностью [183, 184]. Некоторые из них являются эффективными анальгетиками [185,

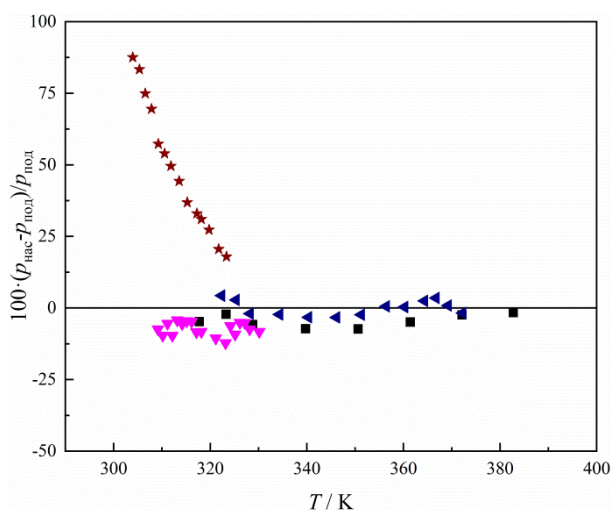
186]. Природа этой активности обусловлена межмолекулярными взаимодействиями, поэтому изучение их энергетических характеристик является важной задачей. Вместе с тем термодинамические данные о фазовых переходах для этих соединений малоизучены и зачастую противоречивы. Поэтому в этой работе было проведено экспериментальное определение давлений пара в широком температурном диапазоне для этого класса веществ и рассчитаны на их основе энтальпии фазовых переходов.

3.5.2.1. Давления пара производных ацетанилида

Для сопоставления давлений пара производных ацетанилида, представленных в Таблице А.11, был использован прием, подробно описанный в пункте 3.2.2. Однако из-за зачастую очень противоречивых данных для расчета $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м,под}}^0(T_{\text{ст}})$ и $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} G_{\text{м,под}}^0(T_{\text{ст}})$ был использован только один набор давлений пара. В дальнейшем, в подписях рисунков, он будет выделен знаком (*). В качестве эталонных использовались наиболее надежные величины. Прежде всего, это давления, измеренные при помощи метода транспирации в работах проф. Веревкина и соавторов [187, 188]. Если данные, полученные в группе проф. Веревкина, не были обнаружены, как, например, для 4-этоксияцетанилида, были использованы давления пара, найденные другими научными группами при помощи наиболее хорошо разработанных методов (статический метод, метод транспирации). В случае жидкого 4-гидроксиацетанилида, ввиду отсутствия более надежных значений, были использованы давления пара, определенные в работе [83] при помощи изотермической термогравиметрии.

Одним из наиболее изученных соединений в ряду производных ацетанилида является незамещенный ацетанилид. Сопоставление имеющихся в литературе данных с полученными в ходе работы величинами представлено

на Рисунке 3.14. Из его анализа видно, что давления пара, найденные в работах Аихары [189, 190] по методу Кнудсена, значительно отличаются от величин, определенных в дальнейшем [187, 191], как по уровню давлений [189], так и по энтальпии сублимации [189, 190]. В то же время отклонения полученных в работе давлений не превышают 7% и не демонстрируют значительных изменений с ростом температуры.

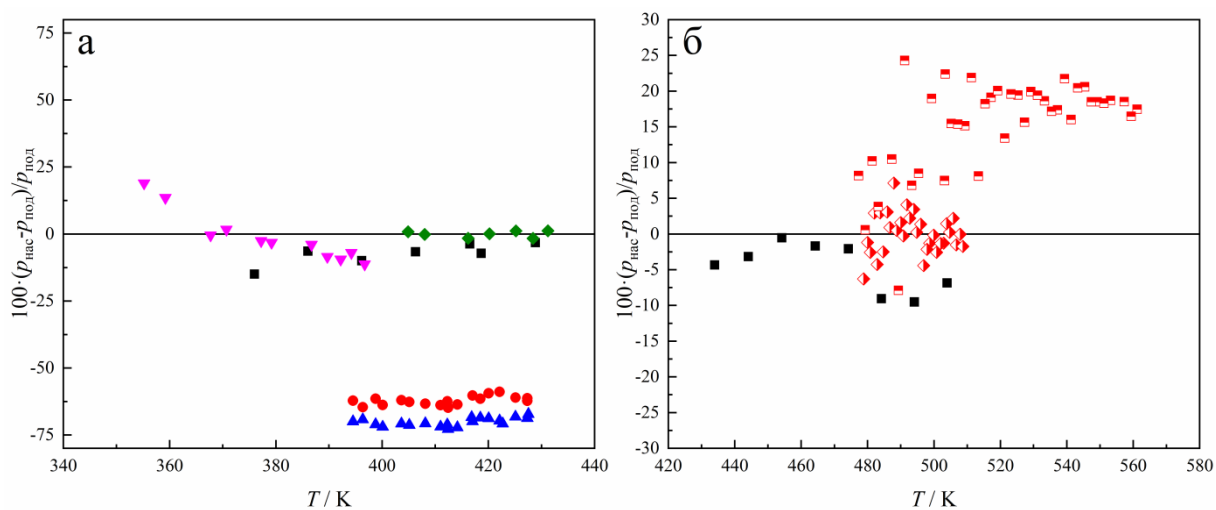


★ – метод Кнудсена, Аихара [189] [190]; ▼ – метод транспирации, Перлович и др. [191];
 ◀ – метод транспирации, Хелд и др. [187]*; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂) (см. Таблица А.11).

Рисунок 3.14 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для ацетанилида в кристаллическом состоянии.

Другим достаточно изученным соединением является 4-гидроксиацетанилид (парацетамол). Сопоставление его давлений пара с литературными данными проведено на Рисунке 3.15. Как видно из Рисунка 3.15 (а) для кристаллического 4-гидроксиацетанилида имеющиеся в литературе данные образуют 2 набора давлений, отличающихся друг от друга примерно на 70 %. Значения, полученные в рамках данной работы, лучше совпадают с величинами, определенными по методу транспирации в работах Перловича и Нагриманова [188, 192], чем с давлениями, полученными по методу Кнудсена [193]. Таким образом, полученные в работе данные, подтверждают результаты метода транспирации. Сопоставление давлений пара для жидкого 4-гидроксиацетанилида проведено на Рисунке 3.15 (б). Полученные в работе величины очень близки к значениям, найденным Вечио

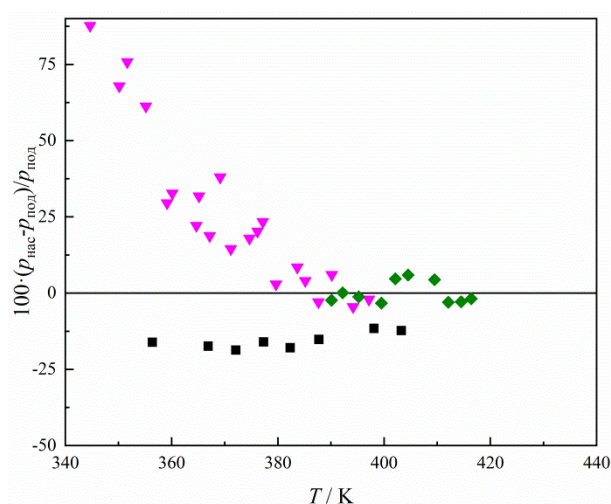
и соавторами [83] с помощью метода изотермической термогравиметрии, но в то же время ощутимо меньше давлений, определенных с использованием подхода неизотермической термогравиметрии.



▼ – метод транспирации, Перлович и др. [192]; ◊ – изотермическая термогравиметрия, Вечио и др. [83]*; ■ – неизотермическая термогравиметрия, Вечио и др. [83]; ● – метод Кнудсена, Пициочий и др. [193]; ▲ – метод Кнудсена, Пициочий и др. [193]; ◆ – метод транспирации, Нагриманов и др. [188]*; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂). (см. Таблица А.11).

Рисунок 3.15 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 4-гидроксиацетанилида в кристаллическом (а) и жидком (б) состоянии.

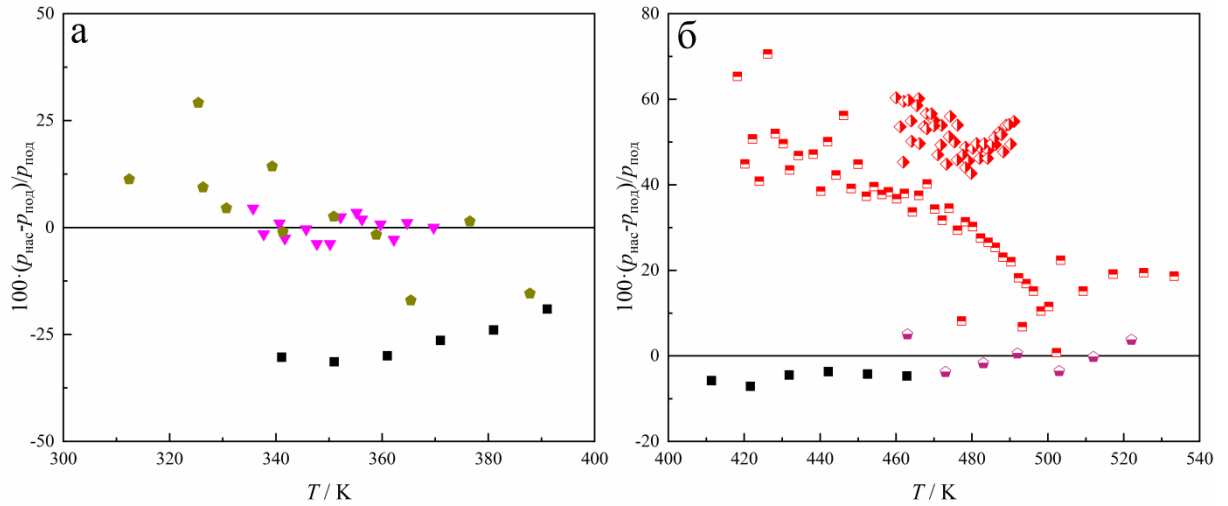
Помимо парацетамола при помощи сверхбыстрой калориметрии был изучен его изомер, 3-гидроксиацетанилид. Результаты сопоставления его давлений в кристаллическом состоянии с литературой приведены на Рисунке 3.16. Как видно из анализа Рисунка 3.16, полученные в работе значения примерно на 17% ниже величин, измеренных ранее в работе [188] по методу транспирации. Хотя такое отклонение несколько больше ранее наблюдаемых (см. Рисунки 3.14 и 3.15), оно все еще меньше экспериментальных погрешностей (см. Таблица А.11).



▼ – метод транспирации, Перлович и др. [194]; ◆ – метод транспирации, Нагриманов и др. [188]*; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂) (см. Таблица А.11).

Рисунок 3.16 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 3-гидроксиацетанилида в кристаллическом состоянии.

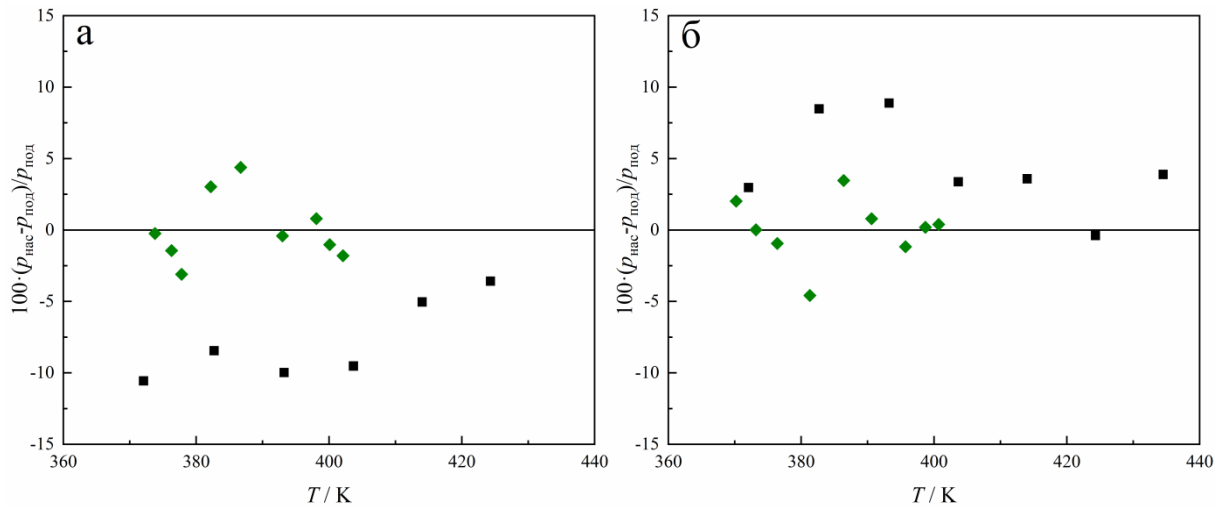
Другим широко изученным соединением в данном ряду является лекарственный препарат, 4-этоксацетанилид (фенацетин). Сопоставление его давлений пара с имеющимися в литературе величинами приведено на Рисунке 3.17. Для кристаллического состояния (см. Рисунок 3.17 (а)) были получены отклонения от данных, представленных Перловичем и др. [194], примерно на 3-4% больше чем относительная ошибка определения давлений пара. В то же время данные, полученные Видеманом с соавторами [195] при помощи термогравиметрии, согласуются с эталонными значениями [194]. Таким образом, данное соединение необходимо изучить дополнительными методами для установления истинного уровня давлений. В жидком состоянии (см. Рисунок 3.17 (б)) отклонения полученных в работе величин от значений, измеренных при помощи статического метода [196], составляют около 5%, что намного меньше погрешности метода сверхбыстрой калориметрии (см. Таблица А.11).



◊ – статический метод, Крамер и др. [196]*; ◆ – термогравиметрия, Видеман и др. [195]
 ▼ – метод транспирации, Перлович и др. [191]* ◈ – изотермическая термогравиметрия,
 Вечю и др. [83]; ◻ – неізотермическая термогравиметрия, Вечю и др. [83]; ■ –
 неподвижный газ-носитель (N₂) (см. Таблица А.11).

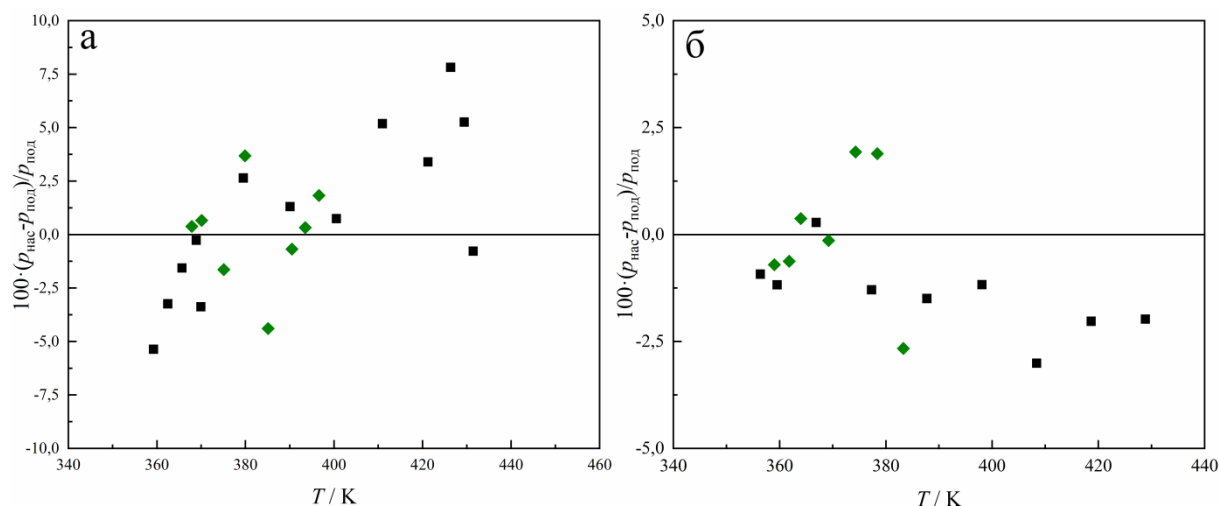
Рисунок 3.17 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 4-этоксиацетанилида в кристаллическом (а) и жидком (б) состоянии.

Далее рассмотрим ряд менее изученных соединений. К таким можно отнести: 4-бром-, 3-бром-, 4-хлор- и 3-хлор-ацетанилиды. Сопоставление их давлений пара с литературными значениями приведено на Рисунках 3.18 и 3.19. Как видно из анализа этих рисунков, отклонения давлений пара, полученных при помощи сверхбыстрой калориметрии, не превышают 10%.



◆ – метод транспирации, Нагриманов и др. [188]*; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂)
 (см. Таблица А.11).

Рисунок 3.18 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 4-бром- (а) и 4-хлор- (б) ацетанилидов в кристаллическом состоянии.



◆ – метод транспирации, Нагриманов и др.[188]*; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂) (см. Таблица А.11).

Рисунок 3.19 – Сопоставление экспериментальных давлений пара для 3-бром- (а) и 3-хлор- (б) ацетанилидов в жидком состоянии.

В заключение стоит отметить, что для 3-гидроксиацетанилида в жидком состоянии и 4-нитроацетанилида в кристаллическом состоянии данные по давлениям пара (см. Таблица А.11) были получены впервые.

3.5.2.2. Энтальпии сублимации/испарения производных ацетанилида

Полученные в ходе работы по уравнению (67) энтальпии сублимации/испарения вместе с имеющимися в литературе данными собраны в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Энтальпии сублимации/испарения ($\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{M}}^{\circ}(T_{\text{ст}})$) производных ацетанилида

Соединение	M ^a	T-диапазон (K) ^б	$\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{M}}^{\circ}(T_{\text{ст}})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^в	Источник
1	2	3	4	5
Ацетанилид (кр.)	МК	304,0-323,4	(80,6 ± 0,7)	[189]
	МК	317,7-335,8	(87,8 ± 1,7)	[190]
	Т	309,2-330,2	100,1 ± 0,9	[191]
	Т	322,3-372,2	100,4 ± 0,7	[187]
	Т	316,3-368,4	98,9 ± 0,7	[187]

	ССК (непод. газ)	317,8-382,8	100,9±0,7	Эта работа ^д
			99,8±0,8	ср. лит. ^е
4'-этоксиацетанилид (кр.)	ТГ	312,4-387,8	(117,8±1,5)	[195]
	Т	335,7-369,7	121,9±1,1	[191]
	Раств.	298,15	123,1±2,0 ^г	[197]
	Сольв.	298,15	125,9±2,0 ^г	[187]
	Исп.	298,15	122,3±2,3 ^г	[188]
	ССК (непод. газ)	341,1-401,2	125,5±1,0	Эта работа ^д
			123,3±1,8	ср. лит. ^е
4'-этоксиацетанилид (ж.)	С	463-522	100,7±2,7	[196]
	ТГ	410-500	(79,3±3,0) ^г	[198]
	ДСК	410-522	(76,3±3,1) ^г	[198]
	НТГ	418-502	93,8±1,5	[83]
	ИТГ	460-491	98,4±1,9	[83]
	КГХ	298,15	94,8 ± 3,5	[199]
	Адд.		96,4±1,5 ^г	[188]
	ССК (непод. газ)	411,4-462,9	100,6±1,2	Эта работа ^д
			96,8±2,8	ср. лит. ^е
3'-гидрокиацетанилид (кр.)	Т	344,7-397,2	(111,8±1,6)	[194]
	Раств.	298,15	127,9±2,0 ^г	[197]
	Сольв.	298,15	125,1±2,0 ^г	[187]
	Исп.	298,15	128,8±2,5 ^г	[188]
	Т	390,1-416,4	126,0±2,4	[188]
	ССК (непод. газ)	356,4-408,4	128,5±1,3	Эта работа ^д
			127,0±1,7	ср. лит. ^е
3'-гидрокиацетанилид (ж.)	Адд.		110,8±1,5 ^г	[188]
	ССК (непод. газ)	423,8-494,1	113,1±1,3	Эта работа ^д
			110,8±1,5	ср. лит. ^е
4'-гидрокиацетанилид (кр.)	Т	355,2-396,7	(118,3±1,4)	[192]
	КК	398,9	129,9±2,2	[193]
	МК	394,5-427,3	128,6±2,2	[193]
	МК	394,5-427,5	128,9±2,8	[193]
	Раств.	298,15	127,7±2,0 ^г	[197]
	Сольв.	298,15	127,8±2,0 ^г	[187]
	Исп.	298,15	131,6±2,8 ^г	[188]
	Т	404,9-431,2	126,0±1,5	[188]
	ССК (непод. газ)	376,0-428,9	128,7±1,6	Эта работа ^д
			128,6±1,8	ср. лит. ^е
4'-гидрокиацетанилид (ж.)	НТГ	477-559	121,7±3,2	[83]
	ИТГ	477-509	118,2±1,7	[83]
	Адд.		112,0±1,5 ^г	[188]
	ССК (непод. газ)	434,0-504,0	115,8±1,9	Эта работа ^д
			117±5	ср. лит. ^е

3'-хлорацетанилид (ж.)	Т	359,0-383,3	92,4±1,3	[188]
	Адд.		89,9±1,5 ^Г	[188]
	ССК (непод. газ)	356,4-428,9	91,8±0,7	Эта работа ^Д
			91,2±1,8	ср. лит. ^Е
3'-бромацетанилид (ж.)	Т	367,9-396,6	93,1±1,3	[188]
	Адд.		89,6±1,5 ^Г	[188]
	ССК (непод. газ)	359,2-431,5	94,6±0,9	Эта работа ^Д
			91,4±2,5	ср. лит. ^Е
4'-хлорацетанилид (кр.)	Раств.	298,15	(110,8±2,0) ^Г	[197]
	Сольв.	298,15	114,5±2,0 ^Г	[187]
	Исп.	298,15	112,5±2,7 ^Г	[188]
	Т	370,2-400,7	113,7±1,5	[188]
	ССК (непод. газ)	372,1-434,5	112,7±1,3	Эта работа ^Д
			113,6±1,0	ср. лит. ^Е
4'-бромацетанилид (кр.)	Раств.	298,15	112,2±2,0 ^Г	[197]
	Сольв.	298,15	112,6±2,0 ^Г	[187]
	Исп.	298,15	(109,2±2,7) ^Г	[188]
	Т	373,8-402,1	113,4±1,6	[188]
	ССК (непод. газ)	372,1-424,3	114,5±1,2	Эта работа ^Д
			112,7±0,6	ср. лит. ^Е
4'-нитроацетанилид (кр.)	Раств.	298,15	122,4±2,0 ^Г	[197]
	Сольв.	298,15	124,8±2,0 ^Г	[187]
	Исп.	298,15	128,6±3,4 ^Г	[188]
	ССК (непод. газ)	408,9-474,4	128,7±1,2	Эта работа ^Д
			125±3	ср. лит. ^Е

^а Методы: МК – метод Кнудсена; Т – метод транспирации; ССК (непод. газ) – метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях неподвижного газа-носителя; ТГ – термогравиметрия; Раств. – оценено как сумма аддитивной энтальпии сольватации и экспериментальной энтальпии растворения; Сольв. – оценено как сумма аддитивной энтальпий сольватации и экспериментальной энтальпии плавления. Исп. – оценено по сумме экспериментальной энтальпии плавления и энтальпии испарения, определенной по аддитивной схеме; С – статический метод; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; НТГ – неизотермическая термогравиметрия; ИТГ – изотермическая термогравиметрия; КГХ – корреляционная газовая хроматография; Адд. – аддитивная схема; КК – капельная калориметрия.^б Температурный диапазон экспериментов.^в Энтальпия сублимации/испарения $\Delta_{ж}^{\Gamma} H_{м}^0(T_{ст})$ при 298.15 К. Литературные величины были либо рассчитаны по уравнению (67) из давлений пара, предложенных в источнике, либо взяты напрямую из литературы, если давления не приводились. Значения в скобках не использовались для расчета среднего из-за большого отклонения от остальных данных. Ошибки энтальпий (уровень достоверности 0,68, К = 1), рассчитанных по уравнению (67), были оценены как сумма неопределенностей энтальпии сублимации при средней температуре и корректировки к стандартной температуре.^Г Ошибка была предложена авторами работ.^Д Эта работа – диссертационная работа.^Е Среднее значение, полученное из литературных данных. Величины, указанные в скобках, не использовались в расчете. Погрешности определялись на основе разброса вокруг среднего значения.

Количество доступных термодинамических данных для производных ацетанилида не велико. Поэтому в дополнении к энтальпиям сублимации, полученным «классическими» методами, в Таблице 3.5 собраны данные, полученные на основании трех полуэмпирических процедур [187, 188, 197]. Согласно первой из них, для расчета энтальпии сублимации используется сумма экспериментальной теплоты растворения и аддитивно рассчитанной теплоты сольватации, согласно второй – сумма экспериментальной теплоты плавления и аддитивной теплоты сольватации и, согласно третьей – сумма экспериментальной теплоты плавления и аддитивной теплоты испарения.

Из анализа Таблицы 3.5 можно сделать несколько выводов. Во-первых, большинство полученных в работе величин совпадают со средними значениями в пределах погрешности. Во-вторых, средние величины зачастую имеют заметно большую погрешность, что обусловлено значительным расхождением между собой имеющихся в литературе энтальпий сублимации/испарения.

3.5.2.3. Энтальпии плавления производных ацетанилида

Для дополнительного подтверждения надежности получаемых по уравнению (67) энтальпий сублимации и испарения были определены энтальпии плавления. С одной стороны, эта величина была рассчитана по уравнению (75), а с другой – из данных о площади пика, фиксируемого при нагревании, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$. Для пересчета $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$ к 298,15 К в случае легко переохлаждаемых 3'- и 4'-гидроксиацетанилидов была использована разность теплоемкостей, рассчитанная из экспериментальных теплоемкостей жидкой (определенной с помощью ССК) и твердой (определенной с помощью ДСК) фаз (см. Таблица А.2). В случае 4'-этоксиацетанилида перевести его в состояние переохлажденной жидкости доступными в рамках

сверхбыстрой калориметрии скоростями не удалось, а при исследовании выше температуры плавления данное соединение было слишком летучим для надежного детектирования сигнала. Поэтому за неимением экспериментального пути для этого вещества, пересчет к 298,15 К осуществлялся с помощью методики Чикоса [200, 201].

Сопоставление полученных энтальпий плавления с литературными данными приведено в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Энтальпии плавления производных ацетанилида при температурах плавления и $T_{ст} = 298,15 \text{ К}$ ^а

Соединение	$T_{пл}/ \text{К}^б$	$\frac{\Delta_{кр}^ж H_m^0(T_{пл})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^в	$\frac{\Delta_{кр}^ж H_m^0(T_{ст})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^г	Источник ^д
1	2	3	4	5
4'-этоксацетанилид	407,2	31,3±1,0	-	[202]
	410	(21,4±0,9)	-	[198]
	407,7	30,7±1,0	-	[203]
	409,6	30,0±1,0	-	[83]
	407,0	32,0±0,1	-	[199]
	408,3	31,0±0,9	25,1±2,0	ср. лит
	408,7	32,3±1,2	26,4±2,1	ССК
			24,9±1,6	ур-ние (108)
3'-гидроксиацетанилид	416,2	24,6±0,3	14,1±1,1	[194]
	420,1	26,5±0,8	15,7±1,3	ССК
			15,4±1,8	ур-ние (108)
4'-гидроксиацетанилид	442,4	27,5±0,2	-	[204]
	443,0	26,2± 1,0	-	[205]
	441,9	26,5± 0,5	-	[206]
	443,2	27,6± 0,5	-	[207]
	445,6	27,0±1,0	-	[83]
	442,2	28,1±0,5	-	[208]
	441,7	27,2±0,3	-	[209]
	442,2	27,4±0,5	-	[210]
	441,9	27,8±0,5	-	[211]
	442,1	27,7±0,5	-	[212]
	442,2	27,5± 0,3	-	[213]
	441,1	28,1±0,8	-	[214]
	442,3	28,8±1,0	-	[188]
	442,4	27,5±0,7	15,1±1,4	ср. лит
	442,3	25,7±1,1	13,4±1,7	ССК
		12,9±2,5	ур-ние (108)	

^а Все неопределенности представленные в таблице соответствуют стандартному отклонению (уровень достоверности 0,68, $K = 1$). ^б Температура плавления. Среднее значение получено из литературных значений. ^в Энтальпия плавления при температуре плавления. Ошибка среднего значения рассчитывалась на основе разброса вокруг среднего значения. Значения в скобках не использовались при расчетах. Ошибка величины полученной методом ССК была рассчитана из 4-6 индивидуальных значений. ^г Энтальпия плавления при стандартной температуре. Ошибки были

рассчитаны по правилу накопления ошибок (см. уравнение (B20)). В случае использования схемы Чикоса, погрешность корректировки к эталонной температуре составляла 30% от общей корректировки [215]. В случае использования экспериментальных данных погрешность была оценена на уровне 10% [216]. ^а Источник представленного значения. ср. лит – среднее значение, полученное из литературных данных; ССК – сверхбыстрая сканирующая калориметрия; ур-ние (108) – значение, полученное как разница энтальпий сублимации и испарения.

Анализ результатов, приведенных в Таблице 3.6, свидетельствует о том, что как литературные энтальпии плавления, так и рассчитанные нами с использованием двух рассмотренных ранее подходов, согласуются между собой в пределах погрешностей их определения.

Таким образом, проведенное сопоставление с литературными данными показывает, что полученные в ходе работы данные о термодинамических параметрах фазовых переходов для производных ацетанилида являются взаимосогласованными в пределах экспериментальных ошибок.

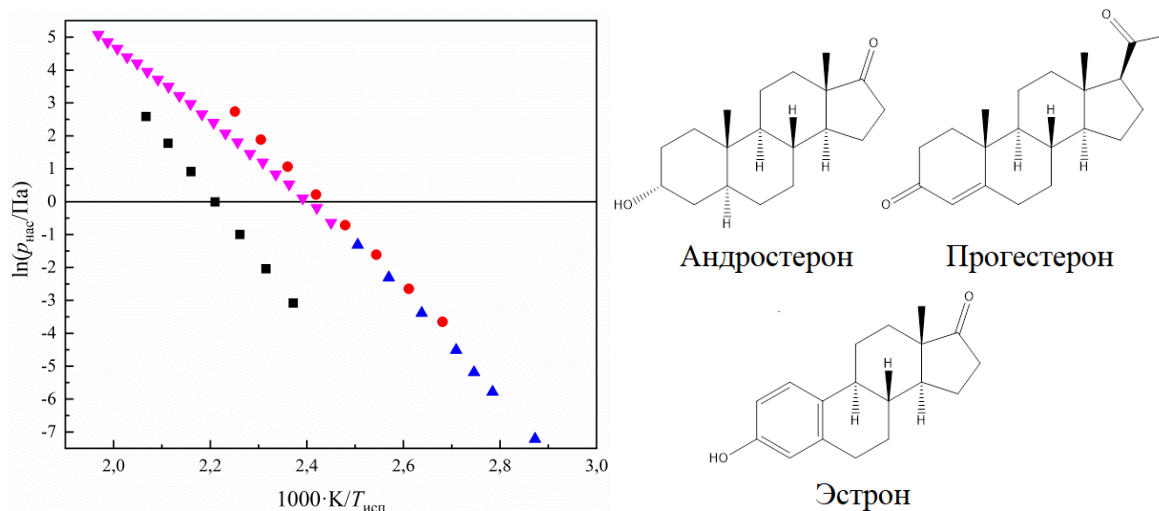
3.5.3. Термодинамические параметры фазовых переходов для некоторых гормонов

Помимо соединений, давления пара которых были ранее изучены в литературе, в этой работе были изучены вещества, относящиеся к гормонам, для которых не имелось данных о давлениях пара. Как уже отмечалось ранее, природа биологической активности обусловлена межмолекулярными взаимодействиями, поэтому изучение их энергетических характеристик является актуальной задачей.

3.5.3.1. Давления пара гормонов

Полученные в ходе работы давления пара при помощи метода сверхбыстрой калориметрии представлены в Таблице А.12.

Для удобства сопоставления собранные в Таблице А.12 величины дополнительно представлены в графическом виде на Рисунке 3.20, как зависимости натурального логарифма давления пара от обратной температуры.



● – андростерон (кр.); ▲ – прогестерон (кр.) ▼ – прогестерон (ж.); ■ – эстрон (кр.) (см. Таблица А.12).

Рисунок 3.20 – Слева – зависимость $\ln(p_{\text{vap}}/\text{Па})$ от $1000 \cdot K/T_{\text{исп}}$, для гормонов, изученных в работе, справа – структурные формулы гормонов.

Из анализа Рисунка 3.20 видно, что прогестерон и эстрон имеют очень близкие давления пара, в то время как эстрон обладает значительно меньшими давлениями. Однако при рассмотрении химических структур этих гормонов такое положение вещей кажется необычным. На первый взгляд, обладающие возможностью образовывать межмолекулярные водородные связи (МВС) и имеющие очень близкие структуры андростерон и эстрон должны иметь близкие давления пара, но меньшие, чем у прогестерона.

Объяснение факту более низких давлений пара у эстрогена можно найти, детально изучив кристаллические упаковки этих соединений, что является отдельной задачей и находится вне рамок данной работы. Здесь лишь стоит отметить, что большая эффективность кристаллической упаковки эстрогена, помимо значительно более низких давлений пара, также подтверждается более высокой температурой плавления (528 К), чем у андростерона (453 К).

Поэтому можно сделать вывод, что имеющиеся данные являются внутренне не противоречивыми.

3.5.3.2. Энтальпии фазовых переходов гормонов

Далее, используя уравнение (67), были рассчитаны энтальпии сублимации/испарения, собранные в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Энтальпии сублимации/испарения ($\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$) гормонов при 298,15 К

Вещество	T -диапазон / К ^a	$\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ст}})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^b
1	2	3
Андростерон (кр)	373,0-444,2	129,6±2,3
Прогестерон (кр.)	364,2-399,2	138,4±1,2
Эстрон (кр.)	421,6-483,8	163,2±2,9
Прогестерон (ж.)	408,2-508,2	120,6±1,3

^a Температурный диапазон давлений (см. Таблица А.12). ^b Энтальпия сублимации/испарения при стандартной температуре, 298,15 К. Ошибки соответствуют стандартному отклонению (доверительная вероятность 0,68, $K = 1$).

Из данных, представленных в Таблице 3.7, видно, что энтальпия сублимации андростерона, несмотря на принципиальную возможность образовывать ВС, меньше, чем у прогестерона, что совпадает с трендами, обнаруженными при анализе давлений пара (см. пункт 3.5.3.1).

Так как для прогестерона доступны и энтальпия сублимации, и энтальпия испарения, то, как и ранее, по их разнице была рассчитана энтальпия плавления с использованием уравнения (108), которая была сопоставлена с величиной, найденной интегрированием пика, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$. Для пересчёта $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$ к 298,15 К была использована разность теплоемкостей, рассчитанная из экспериментальных теплоемкостей жидкой и твердой фаз (см. Таблица А.2).

Сопоставление полученных в ходе работы энтальпий плавления между собой, а также с литературными данными приведено в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Энтальпии плавления прогестерона при температурах плавления и $T_{ст} = 298,15 \text{ K}$ ^a

Соединение	$T_{пл}/ \text{K}^b$	$\frac{\Delta_{кр}^j H_M^0(T_{пл})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^в	$\frac{\Delta_{кр}^j H_M^0(T_{ст})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^г	Источник ^д
1	2	3	4	5
Прогестерон	403,5	24,43	-	[217]
	401	27,95	-	[218]
	404	26,99	-	[219]
	402,2	26,7	-	[220]
	402,4	26,16	-	[221]
	402,2	26,71	-	[222]
	408,3	26,5±1,2	19,4±1,4	ср. лит
	408,7	25,2±0,4	18,1±0,8	ССК
-	-	-	17,8±1,8	ур-ние (108)

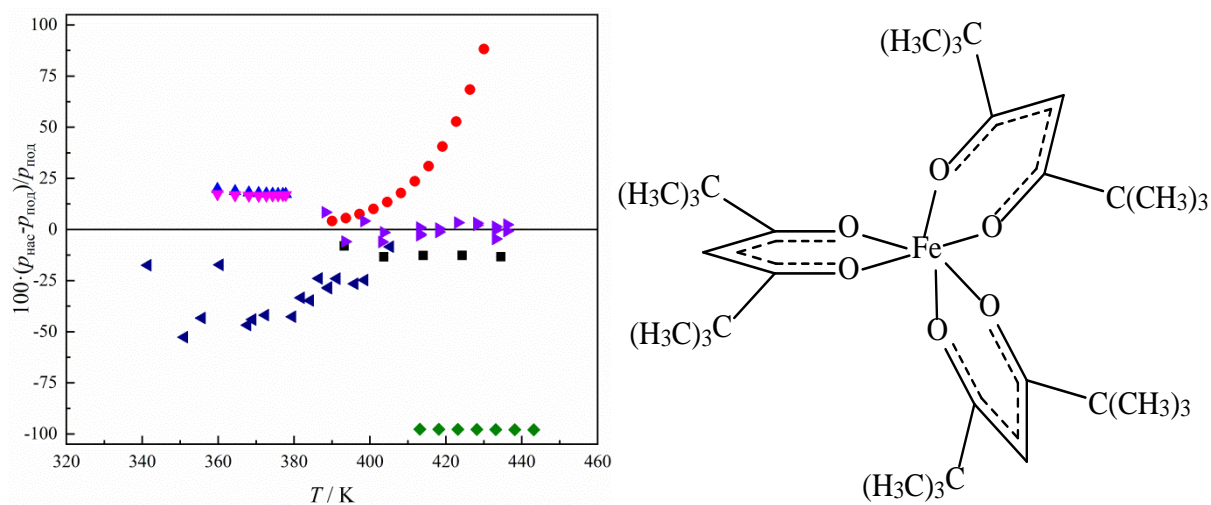
^a Все неопределенности представленные в таблице соответствуют стандартному отклонению (уровень достоверности 0,68, $K = 1$). ^б Температура плавления. Среднее значение получено из литературных значений. ^в Энтальпия плавления при температуре плавления. Ошибка среднего значения рассчитывалась на основе разброса вокруг среднего значения. Значения в скобках не использовались при расчетах. Ошибка величины, полученной методом ССК, была рассчитана из 4-6 индивидуальных значений. ^г Энтальпия плавления при стандартной температуре. Ошибки были рассчитаны по правилу накопления ошибок (см. уравнение (B20)). Погрешность корректировки к эталонной температуре была оценена на уровне 10% [216]. ^д Источник представленного значения. ср. лит – среднее значение, полученное из литературных данных; ССК – сверхбыстрая сканирующая калориметрия; ур-ние (108) – значение, полученное как разница энтальпий сублимации и испарения.

Как видно из данных Таблицы 3.8, энтальпия плавления, полученная из разности энтальпий сублимации и испарения, совпадает в пределах ошибки как со средним значением, найденным в литературе, так и с величиной, определенной методом сверхбыстрой калориметрии. Наблюдаемая хорошая согласованность данных в Таблице 3.8 позволяет сделать вывод о надежности полученных в работе давлений пара и энтальпий фазовых переходов.

3.5.4. Определение термодинамических параметров фазовых переходов для дипивалоилметанат железа (III)

Помимо органических веществ, в работе было изучено металлокомплексное соединение, дипивалоилметанат железа (III), давления

пара которого приведены в Таблице А.13. Структурная формула этого вещества, а также сопоставление давлений пара с литературными величинами приведены на Рисунке 3.21.



● – метод Кнудсена, Бруннер и др. [223]; ▲ – метод Кнудсена, да Силва и др. [224]; ▼ – торсионный метод Кнудсена, да Силва и др. [224]; ◆ – метод термогравиметрии, Фальман и др. [225]; ► – метод транспирации, Стабников и др. [226] *; ◀ – метод Кнудсена, Сиддики и др. [227]; ■ – неподвижный газ-носитель (N₂).

Рисунок 3.21 – Слева – сопоставление экспериментальных давлений пара для дипивалоилметаната железа (III) в кристаллическом состоянии. Справа – структурная формула дипивалоилметаната железа (III).

Как и в случае производных ацетанилида, имеющиеся в литературе давления пара противоречивы, поэтому в качестве эталонных был использован один набор величин [226]. Из Рисунка 3.21 видно, что имеющиеся в литературе данные имеют отклонения от «референсных» давлений в пределах 100%. При этом полученные в работе величины ниже эталонных примерно на 12%. Однако стоит отметить, что при расчёте коэффициента диффузии, $D_{A,B}(T_{ss})$, с использованием подхода, предложенного Фуллером [93], не был учтен диффузионный объем атома железа, а также возможное сжатие, обусловленное делокализацией электронной плотности в лигандах. Поэтому найденные в работе давления пара будут, вероятно, немного занижены.

Подробный анализ имеющихся в литературе данных об энтальпиях сублимации этого соединения был выполнен в работе Жериковой с соавторами [228]. Согласно результатам этой работы, рекомендуемое для

термохимических расчётов значение $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$ составило: $136,4 \pm 1,5$ кДж·моль⁻¹. Используя полученные в ходе работы значения давлений пара, в данном исследовании была получена величина равная $134,5 \pm 1,7$ кДж·моль⁻¹, которая совпадает в пределах ошибки с рекомендованным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики определения давления пара с применением сверхбыстрой сканирующей калориметрии в условиях движущегося и неподвижного газа-носителя. Показано, что в условиях неподвижного газа-носителя могут быть определены давления пара в диапазоне от 10^{-4} до 10^3 Па, в диапазоне температур от 308 К до 513 К.
2. Разработанная методика в условиях неподвижного газа-носителя была проверена на ряде соединений, давления пара и энтальпии испарения/сублимации которых измерены в литературе несколькими авторами и методами. Показано, что относительное отклонение измеренных в работе давлений пара от литературных данных не превышает 20%. Показано, что стандартное отклонение полученных методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии энтальпии испарения и сублимации от литературных данных не превышает $0,9$ кДж·моль⁻¹.
3. Предложено уравнение для скорости потери массы в условиях неподвижного газа-носителя, которое позволит учитывать влияние процесса потери массы на калориметрический сигнал.
4. Разработанная методика в условиях неподвижного газа-носителя была использована для определения новых данных об энтальпиях фазовых переходов, давлениях пара и теплоемкостях для ряда малоизученных веществ: производных пурина и ацетанилида, соединений, относящихся к гормонам, а также металлокомплексного соединения.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СКОРАЩЕНИЙ

Латинские символы

$(\vec{J} \cdot \vec{n})$	Вектор плотности потока испарения, спроецированный на нормаль к элементу поверхности ($\text{г} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)
$\nabla C_A \cdot \vec{n}$	Проекция вектора градиента концентрации на нормаль к элементу поверхности
A	Условное обозначение исследуемого вещества
<i>a</i>	Радиус основания капли (м)
a_{Sh} и b_{Sh}	Эмпирические константы для расчета числа Шервуда (безразмерные)
A', R', θ'	Площадь поверхности (м^2); радиус кривизны (м) и угол смачивания (рад) для сферического сегмента, который находится на некотором удалении от поверхности капли
$A_{\text{исп}}$	Площадь поверхности вещества, с которой происходит испарение/сублимация (м^2)
B	Условное обозначение газа-носителя
<i>b</i>	Показатель степени температуры в схемах для расчета коэффициента диффузии (безразмерный)
C_A	Концентрация вещества A в каждой точке газовой фазы ($\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$)
c_A	$c_A = (C_A - C_A^{\text{нас}}) / (C_{A,\infty} - C_A^{\text{нас}})$ (безразмерная)
$C_{A,\infty}$	Концентрация вещества A на бесконечно большом расстоянии от поверхности образца ($\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$)
$C_{A,\text{гр}}$	Концентрация вещества A на верхней границе тигля ($\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$)
C_A^1	Концентрация вещества на расстоянии, $a + \Delta$, от центра капли ($\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$)
$C_A^{\text{нас}}$	Концентрация вещества A в тонком паровом слое у поверхности образца, соответствующая давлению насыщенного пара ($\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$)
$C_{A,\text{яч}}$	Концентрация вещества A в газовой фазе закрытой ячейки
$c_p(T)$	Удельная теплоемкость вещества A при температуре T ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$)
C_x	Электростатическая емкость конденсатора
<i>D</i>	Проекция Ω на плоскость сенсора
$D_{A,B}(T_{ss})$	Коэффициент диффузии вещества A в газе B при температуре T_{ss} ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)
$D_{A,B}(T_{\text{исп}})$	Коэффициент диффузии вещества A в газе B при температуре $T_{\text{исп}}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)
$dA_{\text{исп}}$	Элемент поверхности плоского диска (м^2)
dm/dt	Скорость потери массы ($\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$)
$(dm/dt)_0$	Скорость потери массы с поверхности капли, находящейся в движущемся потоке при нулевой скорости потока газа B ($\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$)
$(dm/dt)_i$	Скорость потери массы определенная на основании одной изотермы испарения/сублимации ($\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$)
$(dm/dt)_{\text{ТГ}}$	Скорость потери массы, определенная из данных о теплоемкости при каждой температуре ($\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$)
$(dm/dt)_{\text{диф}}$	Скорость потери массы, определяемая процессом диффузии ($T_s = T_{ss}$) ($\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$).
$(dm/dt)_{\text{нас}}$	Скорость, с которой молекулы будут прибывать к поверхности с концентрацией C_A^1 ($\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$)
$(dm/dt)_{\text{отв}}$	Скорость отвода молекул из зоны с концентрацией C_A^1 за счет

	диффузии ($\Gamma \cdot \text{с}^{-1}$)
$(dm/dt)_{\text{св.конв}}$	Скорость потери массы, определяемая процессом свободной конвекции ($\Gamma \cdot \text{с}^{-1}$).
$(dm/dt)_{\text{ср}}$	$(dm/dt)_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^N dm/dt_i / N$ ($\Gamma \cdot \text{с}^{-1}$)
$(dm/\lambda dt)_{\text{в}}$	Скорость потери массы, нормированная на a и $F(\theta)$ для висящей капли ($\Gamma \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$)
$(dm/\lambda dt)_{\text{л}}$	Скорость потери массы, нормированная на a и $F(\theta)$ для лежащей капли ($\Gamma \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$)
$D_{\text{опт}}$	Оптическая плотность
$d_{\text{тг}}$	Диаметр основания тигля (м)
$d\sigma$	Элемент поверхности капли (м^2)
E	Энергия активации ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$)
$E_{\text{диф}}$	Энергия активации диффузии ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$)
$F(\Delta T)$	Функция, зависящая от разницы температур (безразмерная)
$f(\eta)$	$f(\eta) = \frac{\Psi(x, y)}{(v_{\infty} v_B x)^{0.5}}$
$f(\theta)$	Функция, описывающая влияние угла θ на плотность потока в центре капли (безразмерная)
$F(\theta)$	Функция, зависящая от угла смачивания $F(\theta) = f(\theta)/(1 - \lambda(\theta) - \delta(\theta))$ (безразмерная)
$g(r)$	Функция, описывающая поверхность капли в цилиндрических координатах
$g(\theta)$	Эмпирический полином, связывающий емкость конденсатора с углом смачивания (безразмерный)
Gr	Число Грасгофа (безразмерное)
h	Высота капли в центре (м)
$H_{\text{А,В}}$	Постоянная Сазерленда
$h_{\text{т}}$	Высота трубы (м)
$J_0(\pi/2)$	Плотность потока в точке пересечения оси z с поверхностью капли, для случая угла смачивания равного 90° ($\Gamma \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)
$J_{\text{А}}$	Плотность потока относительно вектора молярной усредненной скорости ($\Gamma \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)
k	Константа пропорциональности между $Q_{\text{В}}$ и v_{∞} ($60 \cdot \text{мкм}^{-2}$)
K	Константа Кляузинга (безразмерная)
k'	Коэффициент пропорциональности между вектором скорости потока газа В вдоль оси x ($k' = 8v_{\infty}/h_{\text{т}}$)
k_1	Параметр, связывающий площадь поверхности сферического сегмента, и проекцию вектора градиент концентрации на нормаль к элементу поверхности
K_1 и K_2	Константы интегрирования
$k_{\text{д}}$	Константа для расчета коэффициента диффузии, зависящая от размерностей величин.
$k_{\text{тг}}$	Калибровочная константа; $k_{\text{тг}} = (2\pi R)^{0.5}/\gamma$
$k_{\text{экст}}$	Молярный коэффициент экстинкции
L	Характеристический размер (м)
l	Длина стороны квадрата, площадь которого равна $A_{\text{исп}}$
l_0	Толщина отверстия (м)
$l_{\text{яч}}$	Длина пути поглощения (м)
m	Средняя масса образца до и после изотермы сублимации/испарения (г)

m_A	Масса вещества А, собранного в криоловушке (г)
M_A	Молярная масса в паровой фазе вещества А ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$)
M_B	Молярная масса газа В ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$)
$m_{\text{нач}}$ и $m(t)$	Масса капли в начале и в определенный момент времени, t .
n	Порядок реакции
N_A	Плотность потока вещества А относительно начала координат в теории пограничного слоя ($\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$)
$N_{A,z}$	Плотность потока вещества А вдоль оси тигля относительно начала координат ($\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$)
$N_{B,z}$	Плотность потока вещества В вдоль оси тигля относительно начала координат ($\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$)
p^0	$p^0=10^5$ Па
p_A	Парциальное давление вещества А в различных точках пространства (Па)
Pr	Число Прандтля (безразмерное)
$p_{\text{иск}}$	Давление пара над искривлённой поверхностью (Па)
$p_{\text{нас}}$	Давление насыщенного пара (Па)
$P_{\text{общ}}$	Общее давление (101325 Па)
$p_{\text{под}}$	Давления пара, рассчитанные исходя из подгоночных параметров (Па)
Q_B	Объемный расход газа В ($\text{мл}\cdot\text{мин}^{-1}$)
q и w	Эмпирические константы для расчета $Sh_{L,\text{св.конв}}$ (безразмерные)
R	Универсальная газовая постоянная ($8,314463 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)
r и z	Радиальная и осевая координата для случая цилиндрических координат (м)
R_c	Радиус кривизны (м)
Re	Число Рейнольдса; $Re=v_{\infty}L/v_B$ (безразмерное)
Re_T	Число Рейнольдса для квадратной трубы $Re_T=v_{\infty}h_T/v_B$ (безразмерное)
r_o	Радиус отверстия (м)
Sc	Число Шмидта $v_B/D_{A,B}(T_{\text{исп}})$ (безразмерное)
$Sh(\theta)$	$Sh(\theta)=4g(\theta)/\sin(\theta)$ (безразмерное)
Sh_L	Число Шервуда (безразмерное)
$Sh_{L,\text{св.конв}}$	Число Шервуда для свободной конвекции (безразмерное)
$Sh_{\text{внут}}$ и $Sh_{\text{внеш}}$	Значение чисел Шервуда для процесса потери массы внутри и снаружи тигля (безразмерные)
S_o	Площадь отверстия в методе Кнудсена (м^2)
$S_{\text{осн}}$	Площадь основания капли (м^2)
t	Время (с)
T_s	Температура подложки, на которой покоится капля (К)
T_{ss}	Температура окружающего газа вдали от поверхности испарения/сублимации (К)
T_{Γ}	Локальная температура газа в различных точках пространства (К)
$T_{\text{исп}}$	Температура поверхности испарения (К)
$t_{\text{испр}}$	Исправленное время удерживания (мин)
$T_{\text{к,А}}$ и $T_{\text{к,В}}$	Температуры кипения веществ А и В при давлении $P_{\text{общ}}$
$T_{\text{кр,А}}$, $T_{\text{кр,В}}$	Критические температуры для веществ А и В (К)
$T_{\text{нач}}$	Температура начала пика плавления (К)
$T_{\text{пл}}$	Температура плавления (К)
$T_{\text{расх}}$	Температура расходомера (К)
$t_{\text{реф}}$	Референсное время равное 1 минуте
$T_{\text{ср}}$	Средняя температура эксперимента для определения энтальпии

	сублимации/испарения (К)
$t_{ст}$	Время установления стационарности массопереноса (с)
$T_{ст}$	Произвольно выбранная температура; $T_{ст}=298,15$ К
$T_{яч}$	Температура закрытой ячейки
$u(F(\Delta T))$	Погрешность определения $F(\Delta T)$
$u(F(\theta))$	Погрешность определения $F(\theta)$
$u(S)$	Погрешность определения S
$u(x_i)$	Погрешность определения входных параметров, x_i
$u(y)$	Погрешность определяемого параметра, y ;
$u(\Delta_{ж/кр}^r C_{p,m}^o(T_{ст}))$	Ошибка определения разницы теплоемкостей конденсированной и газовой фазы при стандартной температуре
$u(p_{нас})$	Ошибка определения давлений пара (Па)
$u(T_{исп})$	Ошибка определения температуры $T_{исп}$ (К)
V	Объем капли (m^3)
\bar{v}	Вектор скорости потока газа носителя относительно покоящихся координат ($m \cdot s^{-1}$)
V_{N_2}	Объем азота, прошедший через вещество (m^3)
$V_{г,А}$	Вклад вещества А в объем газовой фазы (m^3)
$v_{ТГ}$	Переменная, зависящая от природы вещества и температуры; $v_{ТГ}=dm/dt \cdot (T_{исп}/M_A)^{0,5}$
x и y	Координаты вдоль нормали к плоскости субстрата и параллельно ей, соответственно, для случая прямоугольных координат (м)
y_A	Мольная доля вещества А в газовой смеси А+В в каждой точке пространства (безразмерная)
$z_{ТГ}$	Диффузионный путь (м)
<i>Греческие символы</i>	
α_L	Коэффициент испарения/конденсации, показывающий вероятность конденсации молекулы при соударении с конденсированной фазой (безразмерный)
β_c	Коэффициент массопереноса (м/с)
Δ	Толщина слоя, в котором молекулы перемещаются под действием закона испарения в вакуум (м)
$\delta(\theta)$	Эмпирическая функция угла смачивания, учитывающая изменения при проецировании сферического сегмента на плоскость сенсора (безразмерная)
Δm	Изменение массы образца в течение одной изотермы испарения/сублимации (г)
ΔT	Разница температур $\Delta T = T_s - T_{ss}$ (К)
Δt	Длительность изотермы испарения/сублимации (с)
$\Delta \Delta_{пл} H^0(t, T_{пл})$	Разница в энтальпиях плавления образца при температуре плавления, $T_{пл}$, до и после испарения (Дж)
$\Delta_{ж/кр}^r C_{p,m}^o(T_{ст})$	Разница молярных теплоемкостей газовой и жидкой/твердой фазы при постоянном давлении, p^0 , и стандартной температуре, $T_{ст}$. (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
$\Delta_{ж/кр}^r G_{m,под}^0(T_{ст})$	Подгоночная энергия Гиббса сублимации/испарения. (Дж·моль ⁻¹)
$\Delta_{ж/кр}^r G_m^0(T_{ст})$	Молярная энергия Гиббса сублимации/испарения при стандартной температуре, $T_{ст}$, и давлении, p^0 . (Дж·моль ⁻¹)
$\Delta_{ж/кр}^r h^0(T_{исп})$	Энтальпия испарения вещества, при температуре $T_{исп}$ (Дж·г ⁻¹)
$\Delta_{ж/кр}^r H_{m,под}^0(T_{ст})$	Подгоночная энтальпия сублимации/испарения. (Дж·моль ⁻¹)

$\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ср}})$	Молярная энтальпия испарения/сублимации при средней температуре (Дж·моль ⁻¹)
$\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ст}})$	Молярная энтальпия сублимации/испарения при стандартной температуре, $T_{\text{ст}}$, и давлении, p^0 . (Дж·моль ⁻¹)
$\delta_{\text{к}}$ и $\delta_{\text{г}}$	Толщина концентрационного и гидродинамического слоя, соответственно (м)
$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^0(T_{\text{пл}})$	Молярная энтальпия плавления при температуре плавления, $T_{\text{пл}}$, и давлении, p^0 . (Дж·моль ⁻¹)
$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ст}})$	Молярная энтальпия плавления при стандартной температуре, $T_{\text{ст}}$, и давлении, p^0 . (Дж·моль ⁻¹)
$\Delta_{\text{н}}^{\circ} \Phi_{1,2}^{\text{ср}}(T)$	Разница тепловых потоков на охлаждении и нагреве при температуре T до процесса испарения/сублимации (Дж·с ⁻¹)
$\Delta_{\text{н}}^{\circ} \Phi_{6,7}^{\text{ср}}(T)$	Разница тепловых потоков на охлаждении и нагреве при температуре T после процесса испарения/сублимации (Дж·с ⁻¹)
$\Delta_{\text{н}}^{\circ} \Phi_{\text{обр}}^{\text{ср}}(T)$ и	Разницы тепловых потоков на охлаждении и нагреве при температуре T , определенные для сенсора с образцом и пустого сенсора (Дж·с ⁻¹)
$\Delta_{\text{н}}^{\circ} \Phi_{\text{пуст}}^{\text{ср}}(T)$	
$\Delta_{\text{пл}} h^0(T_{\text{пл}})$	Удельная энтальпия плавления вещества А при температуре плавления, $T_{\text{пл}}$ (Дж·г ⁻¹).
$\Delta C_p(T)$	Изменение теплоемкости образца при температуре T в результате сублимации/испарения (Дж·К ⁻¹)
η	$\eta(x, y) = \frac{y}{2} \left(\frac{v_{\infty}}{v_{\text{в}} x} \right)^{0,5}$
θ	Угол смачивания (Рад)
$\lambda(\theta)$	Параметр, учитывающий неоднородность потока вдоль поверхности испарения (безразмерная)
$\lambda_{\text{в}}(T_{\text{ss}})$	Теплопроводность газа В при температуре T_{ss} (Вт·К ⁻¹ ·м ⁻¹)
μ	$\mu = \sqrt[3]{k'/3D_{\text{А,В}}(T_{\text{исп}})} \cdot y/x^{1/3}$
$\nu_{\text{в}}$	Кинематическая вязкость газа В при температуре поверхности (м ² ·с ⁻¹)
ξ	Параметр в интеграле, определяющем гамма-функцию
ρ	Плотность образца, при комнатной температуре (г·м ³)
v_{∞}	Скорость потока газа В вдали от поверхностей равная скорости на верхней границе пограничного слоя (м·с ⁻¹)
v_x и v_y	Компоненты вектора скорости вдоль осей x и y (м·с ⁻¹)
v_x^0	Компонента вектора скорости вдоль оси x у поверхности образца (м·с ⁻¹)
$\Upsilon_{\text{н/о}}$	Скорость нагрева и охлаждения (К·с ⁻¹)
φ	Азимутальная координата в цилиндрической системе координат (Рад)
ϕ	Безразмерная концентрация $\phi = (C_{\text{А}} - C_{\text{А,}\infty}) / (C_{\text{А}}^{\text{нас}} - C_{\text{А,}\infty})$
$\Phi_{\text{б}}$	Тепловых поток от пустого тигля (Дж·с ⁻¹)
$\Phi_{\text{диф}}$	Тепловой поток, отводимый от поверхности капли за счет разницы температур, ΔT (Дж·с ⁻¹)
$\Phi_{\text{исп}}$	Тепловой поток, отводимый от поверхности капли за счет испарения/сублимации (Дж·с ⁻¹)
$\Phi_{\text{об}}$	Тепловых поток от тигля с образцом (Дж·с ⁻¹)
$\Phi_{\text{с}}$	Тепловых поток от тигля с сапфиром (Дж·с ⁻¹)
$\Psi(x, y)$	Функция потока
ω	$\omega = 2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta$

Ω	Поверхность капли; $\Omega = \{g(r) r \leq a\}$
Ω_D	Интеграл столкновения
$\nabla C_A \cdot \vec{n}$	Проекция вектора градиента концентрации на нормаль к элементу поверхности $d\sigma$.
$\nabla T \cdot \vec{n}$	Проекция вектора градиента температуры на нормаль к элементу поверхности $d\sigma$
<i>Названия приборов и методов</i>	
VX3M	Модель оптического микроскопа
DIN 51004	Название метода, использованного для нахождения теплоемкости
DSC204 F1 Phoenix	Модель дифференциального сканирующего калориметра использованного в работе
Flash DSC 1	Коммерческое название калориметра на английском языке
Flash DSC 2+	Коммерческое название калориметра на английском языке
GEFTA	Общество термического анализа
Netzsch Proteus Thermal Analysis 6.1.0	Название программы, использованной для нахождения теплоемкости
STA 449F1 Jupiter	Модель термогравиметра, использованного в работе
UFS 1	Тип чип сенсора, использованный в работе
XI-460	Тип чип сенсора использованный в работе Шика с соавторами
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ССК	Сверхбыстрая сканирующая калориметрия
ТГА	Термогравиметрический анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verevkin, S. P. Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds / S. P. Verevkin, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2012. – V. 538. – P. 55-62.
2. Flint, G. W. Vapor pressures of low-volatile esters of 2,4-D / G. W. Flint, J. J. Alexander, O. P. Funderburk // *Weed Sci.* – 2017. – V. 16, N 4. – P. 541-544.
3. Cappa, C. D. Determination of evaporation rates and vapor pressures of very low volatility compounds: A Study of the C4–C10 and C12 Dicarboxylic Acids / C. D. Cappa, E. R. Lovejoy, A. R. Ravishankara // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, N 16. – P. 3099-3109.
4. Chattopadhyay, S. A. Method for measuring vapor pressures of low-volatility organic aerosol compounds using a thermal desorption particle beam mass spectrometer / S. Chattopadhyay, H. J. Tobias, P. J. Ziemann // *Anal. Chem.* – 2001. – V. 73, N 16. – P. 3797-3803.
5. Mackay, D. Vapor-pressure correlations for low-volatility environmental chemicals / D. Mackay, A. Bobra, D. W. Chan, W. Y. Shiu // *Environ. Sci. Technol.* – 1982. – V. 16, N 10. – P. 645-649.
6. Verevkin, S. P. 1 - Development of direct and indirect methods for the determination of vaporization enthalpies of extremely low-volatile compounds / S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, C. Schick, F. Heym // *Handbook of thermal analysis and calorimetry* / S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick. – Amsterdam, 2018. – P. 1-46.
7. Verevkin, S. P. 2 Phase changes in purecomponent systems: Liquids and gases / S. P. Verevkin // *Measurements of the thermodynamic properties of multiple phase. Experimental Thermodynamics* / R. D. Weir, T. W. D. Loos. – Amsterdam, 2005. – P. 5-30.

8. Vitorino, J. F. Thermochemistry of 1,1,3,3-tetramethylguanidine and 1,1,3,3-tetramethylguanidinium nitrate / J. F. Vitorino Agapito, M. F. M. Piedade, C. E. S. Bernardes, H. P. Diogo, J. P. Leal, M. E. Minas da Piedade // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – V. 77. – P. 179-189.
9. Vitorino, J. C. A general strategy for the experimental study of the thermochemistry of protic ionic liquids: enthalpy of formation and vaporisation of 1-methylimidazolium ethanoate / J. C. Vitorino, E. S. Bernardes, M. E. Minas da Piedade // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14, N 13. – P. 4440-4446.
10. Santos, L. M. N. B. F. Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy / L. M. N. B. F. Santos, J. N. Canongia Lopes, J. A. P. Coutinho, J. M. S. S. Esperança, L. R. Gomes, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, N 2. – P. 284-285.
11. Kiyobayashi, T. The standard molar enthalpy of sublimation of 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, N 1. – P. 11-21.
12. Solomonov, B. N. Additive scheme for calculation of solvation enthalpies of heterocyclic aromatic compounds. Sublimation/vaporization enthalpy at 298.15K / B. N. Solomonov, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov // *Thermochim. Acta.* – 2016. – V. 633. – P. 37-47.
13. Solomonov, B. N. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15K / 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.
14. Solomonov, B. N. Enthalpies of solution, enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of polyaromatic hydrocarbons: Instruments for determination of sublimation enthalpy at 298.15K / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov, V. B. Novikov // *Thermochim. Acta.* – 2015. – V. 622. – P. 107-112.

15. Nagrimanov, R. N. Thermochemical properties of mono- and di-cyanoaromatic 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.
16. Zaitsau, D. H. Vapor pressures and vaporization enthalpies of 5-nonanone, linalool and 6-methyl-5-hepten-2-one. Data evaluation / D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin, A. Y. Sazonova // *Fluid Phase Equilib.* – 2015. – V. 386. – P. 140-148.
17. Berg, R. F. Apparatus to measure the vapor pressure of slowly decomposing compounds from 1 Pa to 105 Pa / R. F. Berg // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – V. 60, N 12. – P. 3483-3495.
18. Site, A. D. The Vapor Pressure of Environmentally Significant Organic Chemicals: A Review of Methods and Data at Ambient Temperature / A. D. Site // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1997. – V. 26, N 1. – P. 157-193.
19. Siitsman, C. Extension of the DSC method to measuring vapor pressures of narrow boiling range oil cuts / C. Siitsman, V. Oja // *Thermochim. Acta.* – 2015. – V. 622. – P. 31-37.
20. Siitsman, C. Vapor pressure data of nicotine, anabasine and cotinine using differential scanning calorimetry / C. Siitsman, I. Kamenev, V. Oja // *Thermochim. Acta.* – 2014. – V. 595. – P. 35-42.
21. Damaceno, D. S. Boiling points of short-chain partial acylglycerols and tocopherols at low pressures by the differential scanning calorimetry technique / D. S. Damaceno, R. M. Matricarde Falleiro, M. A. Krähenbühl, A. J. A. Meirelles, R. Ceriani // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – V. 59, N 5. – P. 1515-1520.
22. Brozena A. Vapor pressure of 1-octanol below 5kPa using DSC / Brozena A. // *Thermochim. Acta.* – 2013. – V. 561. – P. 72-76.
23. Matricarde, F. R. M. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique / F. R. M. Matricarde, L. Y. Akisawa Silva, A. J. A. Meirelles, M. A. Krähenbühl // *Thermochim. Acta.* – 2012. – V. 547. – P. 6-12.
24. Akisawa, S. L. Y. Vapor-liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC / S. L. Y. Akisawa, R. M. Matricarde Falleiro, A. J. A.

- Meirelles, M. A. Krähenbühl // *Thermochim. Acta.* – 2011. – V. 512, N 1. – P. 178-182.
25. Matricarde, F. R. M. A. Experimental determination of the (vapor+liquid) equilibrium data of binary mixtures of fatty acids by differential scanning calorimetry / F. R. M. Matricarde, A. J. A. Meirelles, M. A. Krähenbühl // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – V. 42, N 1. – P. 70-77.
26. Troni, K. L. Improving a variation of the DSC technique for measuring the boiling points of pure compounds at low pressures / K. L. Troni, D. S. Damaceno, R. Ceriani // *J. Chem. Thermodyn.* – 2016. – V. 100. – P. 191-197.
27. Sbirrazzuoli, N. Isoconversional kinetic study of alachlor and metolachlor vaporization by thermal analysis / N. Sbirrazzuoli, S. Vecchio, A. Catalani // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2005. – V. 37, N 2. – P. 74-80.
28. 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.
29. Mokbel, I. A Gas saturation apparatus for very low vapor or sublimation pressure measurements (10^{-3} Pa): Vapor – liquid equilibria of n-alkanes (n-C10, n-C24, n-C28) / I. Mokbel, A. Razzouk, A. Hajjaji, N. Msakni, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, N 5. – P. 1720-1725.
30. Razzouk, A. Vapor and sublimation pressures of three normal alkanes: C20, C24, and C28 / A. Razzouk, R. A. Naccoul, I. Mokbel, J. Saab, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – V. 54, N 4. – P. 1214-1219.
31. Verevkin, S. P. Transpiration method: Vapor pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko // *Fluid Ph. Equilibria.* – 2008. – V. 266, N 1. – P. 64-75.
32. Hikal, W. M. Estimating vapor enthalpies of sublimation by rising-temperature absorbance spectroscopy / W. M. Hikal, B. L. Weeks // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – V. 122, N 3. – P. 1055-1060.

33. Hikal, W. M. Spectroscopic determination of enthalpies of sublimation of organic materials in the vapor phase: Benzoic acid, ferrocene, and naphthalene / W. M. Hikal, B. L. Weeks // *Chem. Phys.* – 2013. – V. 415. – P. 228-231.
34. Hikal, W. M. In situ direct measurement of vapor pressures and thermodynamic parameters of volatile organic materials in the vapor phase: benzoic acid, ferrocene, and naphthalene / W. M. Hikal, B. L. Weeks // *ChemPhysChem.* – 2013. – V. 14, N 9. – P. 1920-1925.
35. Chickos, J. S. Sublimation vapor pressures as evaluated by correlation-gas chromatography / J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55, N 4. – P. 1558-1563.
36. Lipkind, D. The vaporization enthalpies and vapor pressures of a series of unsaturated fatty acid methyl esters by correlation gas chromatography / D. Lipkind, Y. Kapustin, P. Umnahanant, J. S. Chickos // *Thermochim. Acta.* – 2007. – V. 456, N 2. – P. 94-101.
37. Gobble, C. Vapor pressures and vaporization enthalpies of a series of dialkyl phthalates by correlation gas chromatography / C. Gobble, J. Chickos, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – V. 59, N 4. – P. 1353-1365.
38. Chickos, J. S. The vaporization enthalpies and vapor pressures of fatty acid methyl esters C18, C21 to C23, and C25 to C29 by correlation – gas chromatography / J. S. Chickos, H. Zhao, G. Nichols // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V. 424, N 1. – P. 111-121.
39. Wilson, J. A. Vapor pressures and vaporization, sublimation, and fusion enthalpies of some fatty acids / J. A. Wilson, J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2013. – V. 58, N 2. – P. 322-333.
40. Růžička, K. Indirect determination of vapor pressures by capillary gas–liquid chromatography: analysis of the reference vapor pressure data and their treatment / K. Růžička, B. Koutek, M. Fulem, M. Hoskovec // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. – V. 57, N 5. – P. 1349-1368.
41. 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. Sevruk // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 48, N 6. – P. 1393-1400.
42. Несмеянов, А. Н. Давление пара химических элементов. / А. Н. Несмеянов. – М. : Изд-во АН СССР, 1961.
43. Clausing, P. Über die Strahlformung bei der Molekularströmung / P. Clausing // *Zeit. für Physik.* – 1930. – V. 66, N 7. – S. 471-476.
44. Edwards, J. W. Thermodynamic properties of ferrocene. Part 2.—Vapour pressure and latent heat of sublimation at 25°C by the effusion and thermistor manometer methods / J. W. Edwards, G. L. Kington // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1962. – V. 58, N 0. – P. 1323-1333.
45. Liepmann, H. W. Gaskinetics and gasdynamics of orifice flow / H. W. Liepmann // *J. Fluid Mech.* – 2006. – V. 10, N 1. – P. 65-79.
46. Wahlbeck, P. G. Effusion VII. The failure of isotropy of a gas in an effusion cell and the transition region / P. G. Wahlbeck // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 55, N 4. – P. 1709-1715.
47. Wey, S. J. Effusion VIII. Orifice transmission probabilities as a function of pressure for a near-ideal and for right-circular cylindrical orifices / S. J. Wey, P. G. Wahlbeck // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 57, N 7. – P. 2932-2937.
48. Wey, S. J. Effusion IX. Application of the failure of isotropy. Theory for the effusion of gaseous mixtures / S. J. Wey, P. G. Wahlbeck // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 57, N 7. – P. 2937-2939.
49. Wahlbeck, P. G. Simulated speed distributions for effusing gases in the transition region / P. G. Wahlbeck // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109, N 39. – P. 8944-8949.
50. Zaitsau, D. The effect of the failure of isotropy of a gas in an effusion cell on the vapor pressure and enthalpy of sublimation for alkyl derivatives of carbamide / D. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Kozyro, V. M. Sevruk // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 406, N 1. – P. 17-28.

51. Bazyleva, A. B. The thermodynamic properties of 1-bromoadamantane in the gaseous state / A. B. Bazyleva, G. J. Kabo, Y. U. Paulechka, D. H. Zaitsau, A. V. Blokhin, V. M. Sevruk // *Thermochim. Acta.* – 2005. – V. 436, N 1. – P. 56-67.
52. Zaitsau, D. H. Thermodynamics of ethyl decanoate / D. H. Zaitsau, Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, A. V. Yermalayeu, A. G. Kabo, M. R. Ivanets // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – V. 54, N 11. – P. 3026-3033.
53. Ribeiro da Silva, M. A. V. The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus / M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – V. 38, N 6. – P. 778-787.
54. Fonseca, J. M. S. Development and test of a new Knudsen effusion apparatus for the measurement of low vapour pressures / J. M. S. Fonseca, O. Pfohl, R. Dohrn // *J. Chem. Thermodyn.* – 2011. – V. 43, N 12. – P. 1942-1949.
55. Zaitsau, D. H. Heintz. Experimental vapor pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids / D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110, N 22. – P. 7303-7306.
56. Paulechka, Y. U. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide / Y. U. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan // *Thermochim. Acta.* – 2005. – V. 439, N 1. – P. 158-160.
57. Langmuir, I. The vapor pressure of metallic tungsten / I. Langmuir // *Phys. Rev.* – 1913. – V. 2, N 5. – P. 329-342.
58. Eames, I. W. The evaporation coefficient of water: a review / I. W. Eames, N. J. Marr, H. Sabir // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 1997. – V. 40, N 12. – P. 2963-2973.
59. Littlewood, R. On the evaporation coefficient / Littlewood R., E. Rideal // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1956. – V. 52, N 0. – P. 1598-1608.

60. Thorn, R. J. Vaporization coefficient of graphite and composition of the equilibrium vapor / R. J. Thorn, G. H. Winslow // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 26, N 1. – P. 186-196.
61. Pound, G. M. Selected Values of evaporation and condensation coefficients for simple substances / G. M. Pound // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1972. – V. 1, N 1. – P. 135-146.
62. Paulechka, Y. U. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state / Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, O. A. Vydrov, J. W. Magee, M. Frenkel // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 48, N 3. – P. 457-462.
63. Vyazovkin, S. Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes. / S. Vyazovkin – Cham : Springer International Publishing, 2015. – 239 p.
64. Gückel, W. A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection II. Applications to formulated products / W. Gücke, F. R. Rittig, G. Synnatschke // *Pestic. Sci.* – 1974. – V. 5, N 4. – P. 393-400.
65. Gückel, W. A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection. Part III: The temperature relationship between vapour pressure and evaporation rate / W. Gückel, R. Kästel, J. Lewerenz, G. Synnatschke // *Pestic. Sci.* – 1982. – V. 13, N 2. – P. 161-168.
66. Gückel, W. A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection / W. Gückel, G. Synnatschke, R. Rittig // *Pestic. Sci.* – 1973. – V. 4, N 1. – P. 137-147.
67. Elder, J. Sublimation measurements of pharmaceutical compounds by isothermal thermogravimetry / J. Elder // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1997. – V. 49, N 2. – P. 897-905.
68. Price, D. M. Calorimetry of two disperse dyes using thermogravimetry / D. M. Price, M. Hawkins // *Thermochim. Acta.* – 1998. – V. 315, N 1. – P. 19-24.
69. Price, D. M. Sublimation properties of x,y-dihydroxybenzoic acid isomers as model matrix assisted laser desorption ionisation (MALDI) matrices / D. M. Price, S. Bashir, P. R. Derrick // *Thermochim. Acta.* – 1999. – V. 327, N 1. – P. 167-171.

70. Price, D. M. Vapor pressure determination by thermogravimetry / D. M. Price // *Thermochim. Acta.* – 2001. – V. 367-368. – P. 253-262.
71. Price, D. Volatilisation, evaporation and vapour pressure studies using a thermobalance / D. Price // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2001. – V. 64, N 1. – P. 315-322.
72. Wright, S. F. The initial thermal characterization of hair color rinse ingredients — adipic acid / S. F. Wright, K. A. Alexander, D. Dollimore // *Thermochim. Acta.* – 2001. – V. 367-368. – P. 29-35.
73. Burnham, L. Calculation of the vapor pressure – temperature relationship using thermogravimetry for the drug allopurinol / L. Burnham, D. Dollimore, K. Alexander // *Thermochim. Acta.* – 2001. – V. 367-368. – P. 15-22.
74. Phang, P. A comparative method for developing vapor pressure curves based on evaporation data obtained from a simultaneous TG–DTA unit / P. Phang, D. Dollimore, S. J. Evans // *Thermochim. Acta.* – 2002. – V. 392-393. – P. 119-125.
75. Phang, P. The calculation of the vapor pressures of antioxidants over a range of temperatures using thermogravimetry / P. Phang, D. Dollimore // *Thermochim. Acta.* – 2001. – V. 367-368. – P. 263-271.
76. Chatterjee, K. A thermal analysis study of hydroxy benzoic acid derivatives using rising temperature thermogravimetry / K. Chatterjee, D. Dollimore, K. Alexander // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2001. – V. 63, N 3. – P. 629-639.
77. Chatterjee, K. A new application for the Antoine equation in formulation development / K. Chatterjee, D. Dollimore, K. Alexander // *Int. J. Pharm.* – 2001. – V. 213, N 1. – P. 31-44.
78. Chatterjee, K. Calculation of vapor pressure curves for ethyl, propyl, and butyl parabens using thermogravimetry / K. Chatterjee, D. Dollimore, K. Alexander // *Instrum. Sci. Technol.* – 2001. – V. 29, N 2. – P. 133-144.
79. Chatterjee, K. Calculation of vapor pressure curves for hydroxy benzoic acid derivatives using thermogravimetry / K. Chatterjee, D. Dollimore, K. S. Alexander // *Thermochim. Acta.* – 2002. – V. 392-393. – P. 107-117.

80. Vecchio, S. Standard molar enthalpies and entropies of vaporization for low-melting trichlorophenoxy herbicides / S. Vecchio // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2006. – V. 84, N 1. – P. 271-278.
81. Vecchio, S. Vapor pressures and standard molar sublimation enthalpies of three 6-methylthio-2,4-di(alkylamino)-1,3,5-triazine derivatives: simetryn, ametryn, and terbutryn / S. Vecchio, B. Brunetti // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, N 5. – P. 1585-1594.
82. Vecchio, S. Contribution of thermal analysis to the description of transport phenomena of pesticides: Vaporization enthalpies of two acetanilide pesticides / S. Vecchio // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – V. 87, N 1. – P. 79-83.
83. Vecchio, S. Vapor pressures and standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation of three 4-substituted acetanilide derivatives / S. Vecchio, M. Tomassetti // *Fluid Ph. Equilibria.* – 2009. – V. 279, N 1. – P. 64-72.
84. Focke, W. W. A revised equation for estimating the vapour pressure of low-volatility substances from isothermal TG data / W. W. Focke // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – V. 74, N 1. – P. 97-107.
85. Pieterse, N. Diffusion-controlled evaporation through a stagnant gas: estimating low vapour pressures from thermogravimetric data / N. Pieterse, W. W. Focke // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 406, N 1. – P. 191-198.
86. Barontini, F. Assessment of systematic errors in measurement of vapor pressures by thermogravimetric analysis / F. Barontini, V. Cozzani // *Thermochim. Acta.* – 2007. – V. 460, N 1. – P. 15-21.
87. Welty, J.R. *Wilson Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer* / J.R. Welty, C.E. Wicks, R.E. Wilson. – 5th Ed. – New York : John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 711 p.
88. F. Heym. An improved method to measure the rate of vaporisation and thermal decomposition of high boiling organic and ionic liquids by thermogravimetric analysis / F. Heym, B. J. M. Etzold, C. Kern, A. Jess // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12, N 38. – P. 12089-12100.

89. Bathe, K.-J. Finite element method / K.-J. Bathe. – 2nd Ed. – New York : Wiley Encyclopedia of Computer Science and Engineering, 2019. – 1043 p.
90. Kendler, R. Method for estimating vapour pressures based on thermogravimetric measurements with a magnetic suspension balance / R. Kendler, F. Dreisbach, R. Seif, S. Pollak, M. Petermann // *Thermochim. Acta.* – 2018. – V. 664. – P. 128-135.
91. Ahrenberg, M. A. Reliable absolute vapor pressures of extremely low volatile compounds from fast scanning calorimetry / M. A. Ahrenberg, Ostonen, J. W. P. Schmelzer, M. Beck, C. Schmidt, O. Keßler, U. Kragl, S. P. Verevkin, C. Schick. // *Fast scanning calorimetry* / C. Schick, V. Mathot – Cham, 2016. – P. 259-298.
92. 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, N 7. – P. 2971-2980.
93. Fuller, E. N. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients / E. N. Fuller, P. D. Schettler, J. C. Giddings // *Ind. Eng. Chem.* – 1966. – V. 58, N 5. – P. 18-27.
94. Hu, H. Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate / H. Hu, R. G. Larson // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, N 6. – P. 1334-1344.
95. Erbil, H. Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review / H. Y. Erbil // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 170, N 1. – P. 67-86.
96. R. G. Picknett. The evaporation of sessile or pendant drops in still air / R. G. Picknett, R. Bexon // *J. Colloid Interface Sci.* – 1977. – V. 61, N 2. – P. 336-350.
97. Coutant, R. W. Experimental evaluation of mass transfer from sessile drops / R. W. Coutant, E. C. Penski // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1982. – V. 21, N 3. – P. 250-254.
98. Birdi, K. S. A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface / K. S. Birdi, D. T. Vu, A. Winter // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93, N 9. – P. 3702-3703.

99. Rowan, S. M. Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces / S. M. Rowan, M. I. Newton, G. McHale // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, N 35. – P. 13268-13271.
100. Bourges-Monnier, C. Influence of evaporation on contact angle / C. Bourges-Monnier, M. E. R. Shanahan // *Langmuir.* – 1995. – V. 11, N 7. – P. 2820-2829.
101. Fang, X. Factors controlling the drop evaporation constant / X. Fang, B. Li, E. Petersen, Y. Ji, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 43. – P. 20554-20557.
102. Erbil, H. Y. Drop evaporation on solid surfaces: constant contact angle mode / H. Y. Erbil, G. McHale, M. I. Newton // *Langmuir.* – 2002. – V. 18, N 7. – P. 2636-2641.
103. Girard, F. Influence of heating temperature and relative humidity in the evaporation of pinned droplets / F. Girard, M. Antoni, S. Faure, A. Steinchen // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2008. – V. 323, N 1. – P. 36-49.
104. Sobac, B. Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation / B. Sobac, D. Brutin // *Phys. Rev. E.* – 2012. – V. 86, N 2. – P. 021602.
105. Carle, F. Experimental evidence of the atmospheric convective transport contribution to sessile droplet evaporation / F. Carle, B. Sobac, D. Brutin // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102, N 6. – P. 061603.
106. Dash, S. Droplet evaporation on heated hydrophobic and superhydrophobic surfaces / S. Dash, S. V. Garimella // *Physical Review E.* – 2014. – V. 89, N 4. – P. 042402.
107. Girard, F. M. Evaporation and marangoni driven convection in small heated water droplets / F. Girard, M. Antoni, S. Faure, A. Steinchen // *Langmuir.* – 2006. – V. 22, N 26. – P. 11085-11091.
108. Girard, F. Influence of substrate heating on the evaporation dynamics of pinned water droplets / F. Girard, M. Antoni // *Langmuir.* – 2008. – V. 24, N 20. – P. 11342-11345.
109. VDI Heat Atlas / (ed. in. chief.) P. Stephan. – 2nd Ed. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. – 1584 p.

110. Baines, W. D. Evaporation of a droplet on a surface / W. D. Baines, D. F. James // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1994. – V. 33, N 2. – P. 411-416.
111. Schawe, J. E. K. Material characterization by fast scanning calorimetry: practice and applications / J. E. K. Schawe, S. Pogatscher. // *Fast scanning calorimetry* / C. Schick, V. Mathot – Cham, 2016. – P. 3-80.
112. Iervolino, E. Temperature calibration and electrical characterization of the differential scanning calorimeter chip UFS1 for the Mettler-Toledo Flash DSC 1 / E. Iervolino, A. W. van Herwaarden, F. G. van Herwaarden, E. van de Kerkhof, P. P. W. van Grinsven, A. C. H. I. Leenaers, V. B. F. Mathot, P. M. Sarro // *Thermochim. Acta.* – 2011. – V. 522, N 1. – P. 53-59.
113. Gataullina, K.V. Using fast scanning calorimetry to detect guest-induced polymorphism by irreversible phase transitions in the nanogram scale / K.V. Gataullina, A.V. Buzyurov, M.A. Ziganshin, P.L. Padnya, I.I. Stoikov, C. Schick, V.V. Gorbachuk // *CrystEngComm.* – 2019. – V. 21(6). – P.1034-1041.
114. Quick, C. R. Measurement of specific heat capacity via fast scanning calorimetry—Accuracy and loss corrections / C. R. Quick, J. E. K. Schawe, P. J. Uggowitzer, S. Pogatscher // *Thermochim. Acta.* – 2019. – V. 677. – P. 12-20.
115. Sabbah, R. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis / R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres // *Thermochim. Acta.* – 1999. – V. 331, N 2. – P. 93-204.
116. 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, N 12. – P. 2538-2541.
117. Sarge, S. M. Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC / S. M. Sarge, W. Hemminger, E. Gmelin, G. W. H. Hohne, H. K. Cammenga, W. Eysel // *J. Therm. Anal.* – 1997. – V. 49. – P. 1125-1134.
118. Jariyavidyanont, K. Experimental analysis of lateral thermal inhomogeneity of a specific chip-calorimeter sensor / K. Jariyavidyanont, A. Abdelaziz, R. Androsch, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2019. – V. 674. – P. 95-99.

119. Höhne, G. W. H. DSC curves and further evaluations / G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim. // *Differential Scanning Calorimetry* / G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim – Berlin, Heidelberg, 2003. – P. 115-146.
120. 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.
121. Abdelaziz, A. Melting temperature and heat of fusion of cytosine revealed from fast scanning calorimetry / A. Abdelaziz, D. H. Zaitsau, T. A. Mukhametzyanov, B. N. Solomonov, P. Cebe, S. P. Verevkin, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2017. – V. 657. – P. 47-55.
122. Ventola, L. Melting behaviour in the n-alkanol family. Enthalpy-entropy compensation / L. Ventola, T. Calvet, M. Cuevas-Diarte, M. Ramirez, H. A. J. Oonk, D. Mondieig, P. Negrier // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. V. 6. – P. 1786-1791.
123. Wall, L. A. Rates of molecular vaporization of linear alkanes / L. A. Wall, J. H. Flynn, S. Straus // *J. Phys. Chem.* – 1970. – V. 74, N 17. – P. 3237-3242.
124. Abdelaziz, A. Fast scanning calorimetry: Sublimation thermodynamics of low volatile and thermally unstable compounds / A. Abdelaziz, D. H. Zaitsau, A. Buzyurov, A. A. Minakov, S. P. Verevkin, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2019. – V. 676. – P. 249-262.
125. Abdelaziz, A. Sublimation thermodynamics of nucleobases derived from fast scanning calorimetry / A. Abdelaziz, D. H. Zaitsau, A. V. Buzyurov, S. P. Verevkin, C. Schick // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22, N 2. – P. 838-853.

126. Cole, W. A. The Viscosity of nitrogen, oxygen, and their binary mixtures in the limit of zero density / W. A. Cole, W. A. Wakeham // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1985. – V. 14, N 1. – P. 209-226.
127. Bich, E. The viscosity and thermal conductivity of pure monatomic gases from their normal boiling point up to 5000 K in the limit of zero density and at 0.101325 MPa / E. Bich, J. Millat, E. Vogel // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1990. – V. 19, N 6. – P. 1289-1305.
128. Quiñones-Cisneros, S. E. Correlation for the viscosity of sulfur hexafluoride (SF_6) from the triple point to 1000 K and pressures to 50 MPa / S. E. Quiñones-Cisneros, M. L. Huber, U. K. Deiters // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2012. – V. 41, N 2. – P. 023102.
129. Kulikov, D. Determination of Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the Aliphatic Branched C5 and C6 Alcohols / D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – V. 46, N 6. – P. 1593-1600.
130. Clarke, E. C. W. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants / E. C. W. Clarke, D. N. Glew // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1966. – V. 62, N 0. – P. 539-547.
131. Davies, M. Sublimation and vaporization heats of long-chain alcohols / M. Davies, B. Kybett // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1965. – V. 61, N 0. – P. 1608-1617.
132. Ambrose, D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols / D. Ambrose, C. H. S. Sprake // *J. Chem. Thermodyn.* – 1970. – V. 2, N 5. – P. 631-645.
133. Ambrose, D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXV. Vapour pressures of aliphatic alcohols / D. Ambrose, J. H. Ellender, C. H. S. Sprake // *J. Chem. Thermodyn.* – 1974. – V. 6, N 9. – P. 909-914.
134. Nichols, G. Evaluation of the vaporization, fusion, and sublimation enthalpies of the 1-alkanols: the vaporization enthalpy of 1-, 6-, 7-, and 9-heptadecanol, 1-octadecanol, 1-eicosanol, 1-docosanol, 1-hexacosanol, and cholesterol at $T =$

- 298.15 K by correlation gas chromatography / G. Nichols, S. Kweskin, M. Frericks, S. Reiter, G. Wang, J. Orf, B. Carvallo, D. Hillesheim, J. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, N 2. – P. 475-482.
135. 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. Mukhametzyanov, A. Abdelaziz, B. N. Solomonov, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2021. – V. 706. – P. 179067.
136. Minakov, A. Temperature distribution in a thin-film chip utilized for advanced nanocalorimetry / A. Minakov, J. Morikawa, T. Hashimoto, H. Huth, C. Schick // *Meas. Sci. Technol.* – 2006. – V. 17. – P. 199-207.
137. 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, N 1. – P. 107-137.
138. Sears, G. W. Vapor Pressures of Naphthalene, Anthracene and Hexachlorobenzene in a Low Pressure Region / G. W. Sears, E. R. Hopke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71, N 5. – P. 1632-1634.
139. Bradley, R. S. The vapour pressure and lattice energy of some aromatic ring compounds / R. S. Bradley, T. G. Cleasby // *J. Chem. Soc. (Resumed).* – 1953. N 0. – P. 1690-1692.
140. Kelley, J. D. The vapor pressures of some polynuclear aromatic hydrocarbons / J. D. Kelley, F. O. Rice // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, N 12. – P. 3794-3796.
141. McEachern, D. M. A molecular flow evaporation apparatus for measuring vapour pressures and heats of sublimation of organic compounds / D. M. McEachern, O. Sandoval // *J. Phys. E: Sci. Instr.* – 1973. – V. 6, N 2. – P. 155-161.
142. Malaspina, L. Microcalorimetric determination of the enthalpy of sublimation of benzoic acid and anthracene / L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 59, N 1. – P. 387-394.

143. Taylor, J. W. Vapour pressure and enthalpy of sublimation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-azacyclo-octane (HMX) / J. W. Taylor, R. J. Crookes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1976. – V. 72, N 0. – P. 723-729.
144. Macknick, A. B. Vapor pressures of high-molecular-weight hydrocarbons / A. B. Macknick, J. M. Prausnitz // J. Chem. Eng. Data – 1979. – V. 24, N 3. – P. 175-178.
145. De Kruif, C. G. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons / C. G. De Kruif // J. Chem. Thermodyn. – 1980. – V. 12, N 3. – P. 243-248.
146. Hansen, P. C. An improved transpiration method for the measurement of very low vapor pressures / P. C. Hansen, C. A. Eckert // J. Chem. Eng. Data. – 1986. – V. 31, N 1. – P. 1-3.
147. Oja, V. Vapor pressures and enthalpies of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives / V. Oja, E. M. Suuberg // J. Chem. Eng. Data – 1998. – V. 43, N 3. – P. 486-492.
148. Chen, X. Vapor pressure characterization of several phenolics and polyhydric compounds by Knudsen effusion method / X. Chen, V. Oja, W. G. Chan, M. R. Hajaligol // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – V. 51, N 2. – P. 386-391.
149. Goldfarb, J. L. Vapor pressures and enthalpies of sublimation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons determined via the Knudsen effusion method / J. L. Goldfarb, E. M. Suuberg // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – V. 53, N 3. – P. 670-676.
150. Siddiqi, M. A. Thermal stability, sublimation pressures, and diffusion coefficients of anthracene, pyrene, and some metal β -diketonates / M. A. Siddiqi, R. A. Siddiqui, B. Atakan // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – V. 54, N 10. – P. 2795-2802.
151. Santos, L. M. N. B. F. New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection / L. M. N. B. F. Santos, L. M. S. S. Lima, C. F. R. A. C. Lima, F. D. Magalhães, M. C. Torres, B.

Schröder, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* – 2011. – V. 43, N 6. – P. 834-843.

152. Kuramochi, H. Measurement of vapor pressures of selected PBDEs, hexabromobenzene, and 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane at elevated temperatures / H. Kuramochi, H. Takigami, M. Scheringer, S.-i. Sakai // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – V. 59, N 1. – P. 8-15.

153. 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. Eng. Chem.* – 1922. – V. 14, N 1. – P. 58-62.

154. Mortimer, F. S. The Vapor Pressures of Some Substances Found in Coal Tar / F. S. Mortimer, R. V. Murphy // *Ind. Eng. Chem.* – 1923. – V. 15, N 11. – P. 1140-1142.

155. Osborn, A. G. Vapor pressures and derived enthalpies of vaporization for some condensed-ring hydrocarbons / A. G. Osborn, D. R. Douslin // *J. Chem. Eng. Data.* – 1975. – V. 20, N 3. – P. 229-231.

156. Ferro, D. Study of the stability of the phenanthrene- and 1,2-benzanthracene-choleic acids by vapor pressure measurements / D. Ferro, P. Imperatori, C. Quagliata // *J. Chem. Eng. Data.* – 1983. – V. 28, N 2. – P. 242-244.

157. Sonnefeld, W. J. Dynamic coupled-column liquid-chromatographic determination of ambient-temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons / W. J. Sonnefeld, W. H. Zoller, W. E. May // *Anal. Chem.* – 1983. – V. 55, N 2. – P. 275-280.

158. Sato, N. Measurement of vapor pressure for coal-related aromatic compounds by gas saturation method / N. Sato, H. Inomata, K. Arai, S. Saito // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1986. – V. 19, N 2. – P. 145-147.

159. Hoyer, H. Dampfdruckmessungen an organischen Substanzen und ihre Sublimationswärmern / H. Hoyer, W. Peperle // *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1958. – V. 62, N 1. – P. 61-66.

160. Hiroo, I. Heats of sublimation of condensed polynuclear aromatic hydrocarbons / I. Hiroo, S. Sukekuni, H. Takashi, A. Hideo // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1952. – V. 25, N 5. – P. 299-302.
161. Murray, J. J. The Vapor pressures and enthalpies of sublimation of five polycyclic aromatic hydrocarbons / J. J. Murray, R. F. Pottie, C. Pupp // *Can. J. Chem.* – 1974. – V. 52, N 4. – P. 557-563.
162. Haftka, J. J. H. Supercooled liquid vapour pressures and related thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons determined by gas chromatography / J. J. H. Haftka, J. R. Parsons, H. A. J. Govers // *J. Chromatogr. A.* – 2006. – V. 1135, N 1. – P. 91-100.
163. Hanshaw, W. Hypothetical thermodynamic properties. subcooled vaporization enthalpies and vapor pressures of polyaromatic hydrocarbons / W. Hanshaw, M. Nutt, J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – V. 53, N 8. – P. 1903-1913.
164. Casellato, F. Differential calorimetric study of polycyclic aromatic hydrocarbons / F. Casellato, C. Vecchi, A. Girelli, B. Casu // *Thermochim. Acta.* – 1973. – V. 6, N 4. – P. 361-368.
165. Norris, F. A. Precise laboratory fractional distillation of fatty acid esters / F. A. Norris, D. E. Terry // *Oil Soap.* – 1945. – V. 22, N 2. – P. 41-46.
166. Bonhorst, C. W. Esters of naturally occurring fatty acids - physical properties of methyl, propyl, and isopropyl esters of C6 to C18 saturated fatty acids / C. W. Bonhorst, P. M. Althouse, H. O. Triebold // *Ind. Eng. Chem.* – 1948. – V. 40, N 12. – P. 2379-2384.
167. Scott, T. A. Vapor pressure and distillation of methyl esters of some fatty acids / T. A. Scott, D. Macmillan, E. H. Melvin // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1952. – V. 44, N 1. – P. 172-175.
168. Stage, H. Die destillative Trennung natürlicher und synthetischer Fettsäure-Gemische, 1. Teil / H. Stage // *Fette, Seifen, Anstrichmittel.* – 1953. – V. 55, N 4. – P. 217-224.

169. Rose, A. Vapor pressure and vapor-liquid equilibrium data for methyl esters of the common saturated normal fatty acids / A. Rose, W. R. Supina // *J. Chem. Eng. Data.* – 1961. – V. 6, N 2. – P. 173-179.
170. Kemme, H. R. Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols / H. R. Kemme, S. I. Kreps // *J. Chem. Eng. Data.* – 1969. – V. 14, N 1. – P. 98-102.
171. N'Guimbi, J. Tensions de vapeur d'alcools primaires dans le domaine 0,3 Pa à 1,5 kPa / J. N'Guimbi, H. Kasehgari, I. Mokbel, J. Jose // *Thermochim. Acta.* – 1992. – V. 196, N 2. – P. 367-377.
172. Husain, S. Determination of physicochemical properties of some fatty acid methyl esters by gas liquid chromatography / S. Husain, P. N. Sarma, G. Y. S. K. Swamy, K. S. Devi // *J. Am. Oil. Chem. Soc.* – 1993. – V. 70, N 2. – P. 149-155.
173. van Genderen, A. C. G. Oonk. Liquid–vapour equilibria of the methyl esters of alkanolic acids: vapour pressures as a function of temperature and standard thermodynamic function changes / A. C. G. van Genderen // *Fluid Ph. Equilibria.* – 2002. – V. 202, N 1. – P. 109-120.
174. Hou, J. Isobaric vapor–liquid equilibrium of the mixture of methyl palmitate and methyl stearate at 0.1 kPa, 1 kPa, 5 kPa, and 10 kPa / J. Hou, S. Xu, H. Ding, T. Sun // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. – V. 57, N 10. – P. 2632-2639.
175. Zaitsau, D. H. Fatty acids methyl esters: Complementary measurements and comprehensive analysis of vaporization thermodynamics / D. H. Zaitsau, A. A. Pimerzin, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 132. – P. 322-340.
176. 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.
177. Bothe, H. Phase transitions and thermodynamic properties of anhydrous caffeine / H. Bothe, H. K. Cammenga // *J. Therm. Anal.* – 1979. – V. 16, N 2. – P. 267-275.

178. Ebeling, H. Spectroscopic determination of caffeine solubility in supercritical carbon dioxide / H. Ebeling, E. U. Franck // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1984. – V. 88, N 9. – P. 862-865.
179. De Kruif, C. G. The use of a simultaneous torsion and mass-loss effusion apparatus for determining vapour pressures and enthalpies of sublimation / C. G. De Kruif // *Thermochemistry and its applications to chemical and biochemical systems: the thermochemistry of molecules, ionic species and free radicals in relation to the understanding of chemical and biochemical systems* / M. A. V. Ribeiro da Silva – Dordrecht, 1984. – P. 143-156.
180. Boller, A. Vapor pressure determination by pressure DSC / A. Boller, H. G. Wiedemann // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1998. – V. 53, N 2. – P. 431-439.
181. Griesser, U. J. Vapor pressure and heat of sublimation of crystal polymorphs / U. J. Griesser, M. Szelagiewicz, U. C. Hofmeier, C. Pitt, S. Cianferani // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1999. – V. 57, N 1. – P. 45-60.
182. Emel'yanenko, V. N. Thermodynamic properties of caffeine: Reconciliation of available experimental data / V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – V. 40, N 12. – P. 1661-1665.
183. Pernerstorfer, T. Acetaminophen has greater antipyretic efficacy than aspirin in endotoxemia: A randomized, double-blind, placebo-controlled trial / T. Pernerstorfer, R. Schmid, C. Bieglmayer, H.-G. Eichler, S. Kapiotis, B. Jilma // *Clin. Pharmacol. Ther.* – 1999. – V. 66, N 1. – P. 51-57.
184. Buchman, R. Design, synthesis, and biological activity of rigid acetanilide herbicides / R. Buchman, D. N. Hamilton // *J. Agric. Food Chem.* – 1981. – V. 29, N 6. – P. 1285-1286.
185. Giamarellos-Bourboulis, E. J. Intravenous paracetamol as an antipyretic and analgesic medication: the significance of drug metabolism / E. J. Giamarellos-Bourboulis, A. Spyridaki, A. Savva, M. Georgitsi, T. Tsaganos, M. Mouktaroudi, M. Raftogiannis, A. Antonopoulou, V. Papaziogas, F. Baziaka, K. Sereti, P. Christopoulos, A. Marioli, T. Kanni, P. Maravitsa, I. Pantelidou, K.

- Leventogiannis, P. Tsiaoussis, K. Lymberopoulou, I. M. Koutelidakis // *J. Pharmacol. Sci.* – 2014. – V. 124, N 2. – P. 144-152.
186. Clissold, S. P. Paracetamol and phenacetin / S. P. Clissold // *Drugs.* – 1986. – V. 32 N 4. – P. 46-59.
187. Held, C. Solubility predictions of acetanilide derivatives in water: Combining thermochemistry and thermodynamic modeling / C. Held, J. Brinkmann, A. D. Schröder, M. I. Yagofarov, S. P. Verevkin // *Fluid Ph. Equilibria.* – 2018. – V. 455. – P. 43-53.
188. Nagrimanov, R. N. Thermochemistry of drugs: experimental and theoretical study of analgesics / R. N. Nagrimanov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin // *Struct. Chem.* – 2019. – V. 30, N 1. – P. 247-261.
189. Aihara, A. A study of hydrogen bondings by the measurement of vapour pressures. V-VII. V. The vapour pressures of biphenyl, acetanilide, and N-Methylbenzamide. / A. Aihara // *J. Chem. Soc. Jpn.* – 1955. – V. 76, N 5. – P. 492-494.
190. Aihara, A. Estimation of the Energy of Hydrogen Bonds Formed in Crystals. III. Amides / A. Aihara // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1960. – V. 33, N 9. – P. 1188-1194.
191. Perlovich, G. L. Towards an understanding of the molecular mechanism of solvation of drug molecules: A thermodynamic approach by crystal lattice energy, sublimation, and solubility exemplified by paracetamol, acetanilide, and phenacetin / G. L. Perlovich, T. V. Volkova, A. Bauer-Brandl // *J. Pharm. Sci.* – 2006. – V. 95, N 10. – P. 2158-2169.
192. Perlovich, G. L. Polymorphism of paracetamol / G. L. Perlovich, T. V. Volkova, A. Bauer-Brandl // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – V. 89, N 3. – P. 767-774.
193. Picciochi, R. Thermochemistry of paracetamol / R. Picciochi, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V. 100, N 2. – P. 391-401.

194. Perlovich, G. L. Influence of position and size of substituents on the mechanism of partitioning: A thermodynamic study on cacetaminophens, hydroxybenzoic acids, and parabens / G. L. Perlovich, T. V. Volkova, A. N. Manin, A. Bauer-Brandl // *AAPS Pharm. Sci. Tech.* – 2008. – V. 9, N 1. – P. 205-216.
195. Wiedemann, H. G. Applications of thermogravimetry for vapor pressure determination / H. G. Wiedemann // *Thermochim. Acta.* – 1972. – V. 3, N 5. – P. 355-366.
196. Cramer, J. S. N. Dampfdruckbestimmungen an einigen organischen Stoffen / J. S. N. Cramer // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1943. – V. 62, N 9. – P. 606-610.
197. Yagofarov, M. I. Sublimation enthalpies of 9 substituted acetanilides at 298 K estimated by solution calorimetry approach / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* – 2017. – V. 656. – P. 85-89.
198. Vecchio, S. Thermal analysis study on vaporization of some analgesics. Acetanilide and derivatives / S. Vecchio, A. Catalani, V. Rossi, M. Tomassetti // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V. 420, N 1. – P. 99-104.
199. Umnahanant, P. Vaporization and sublimation enthalpies of acetanilide and several derivatives by correlation gas chromatography / P. Umnahanant, J. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. – V. 57, N 4. – P. 1331-1337.
200. Chickos, J. S. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002 / J. S. Chickos, W. E. J. Acree // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2003. – V. 32, N 2. – P. 519-878.
201. 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, N 4. – P. 271-278.
202. Manzo, R. H. Effects of solvent medium on solubility. V: Enthalpic and entropic contributions to the free energy changes of di-substituted benzene derivatives in ethanol:water and ethanol:cyclohexane mixtures / R. H. Manzo, A. A. Ahumada // *J. Pharm. Sci.* – 1990. – V. 79, N 12. – P. 1109-1115.

203. Baena, Y. Estimation of the aqueous solubility of some acetanilide derivatives from octanol-water partition coefficients and entropies of fusion / Y. Baena, H. J. Barbosa, J. A. Pinzón, F. Martínez // *Acta Farm. Bonaerense*. – 2004. – V. 23, N 1. – P. 33-38.
204. Matsuda, H. Determination and prediction of solubilities of active pharmaceutical ingredients in selected organic solvents / H. Matsuda, K. Mori, M. Tomioka, N. Kariyasu, T. Fukami, K. Kurihara, K. Tochigi, K. Tomono // *Fluid Phase Equilibr.* – 2015. – V. 406. – P. 116-123.
205. Romero, S. Characterization of the solid phases of paracetamol and fenamates at equilibrium in saturated solutions / S. Romero, P. Bustamante, B. Escalera, M. Cirri, P. Mura // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2004. – V. 77, N 2. – P. 541-554.
206. Xu, F. Adiabatic calorimetry and thermal analysis on acetaminophen / F. Xu, L. X. Sun, Z. C. Tan, J. G. Liang, T. Zhang // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2006. – V. 83, N 1. – P. 187-191.
207. Mota, F. L. Temperature and solvent effects in the solubility of some pharmaceutical compounds: Measurements and modeling / F. L. Mota, A. P. Carneiro, A. J. Queimada, S. P. Pinho, E. A. Macedo // *Eur. J. Pharm. Sci.* – 2009. – V. 37, N 3. – P. 499-507.
208. Hojjati, H. Measurement and prediction of solubility of paracetamol in water-isopropanol solution. Part 2. Prediction / H. Hojjati, S. Rohani // *Org. Process Res. Dev.* – 2006. – V. 10, N 6. – P. 1110-1118.
209. Rosa, F. Influence of particle size on the melting characteristics of organic compounds / F. Rosa, Y. Corvis, R. Lai-Kuen, C. Charrueau, P. Espeau // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – V. 120, N 1. – P. 783-787.
210. Hahnenkamp, I. Measurement and prediction of solubilities of active pharmaceutical ingredients / I. Hahnenkamp, G. Graubner, J. Gmehling // *Int. J. Pharm.* – 2010. – V. 388, N 1-2. – P. 73-81.
211. Klímová, K. DSC study and phase diagrams calculation of binary systems of paracetamol / K. Klímová, J. Leitner // *Thermochim. Acta.* – 2012. – V. 550. – P. 59-64.

212. Ledru, J. High pressure differential scanning calorimetry investigations on the pressure dependence of the melting of paracetamol polymorphs I and II / J. Ledru, C. T. Imrie, C. R. Pulham, R. Ceolin, J. M. Hutchinson // *J. Pharm. Sci.* – 2007. – V. 96, N 10. – P. 2784-2794.
213. Sakata, Y. Effects of solid-state reaction between paracetamol and cloperastine hydrochloride on the pharmaceutical properties of their preparations / Y. Sakata, E. Tanabe, T. Sumikawa, S. Shiraishi, Y. Tokudome, M. Otsuka // *Int. J. Pharm.* – 2007. – V. 335, N 1-2. – P. 12-19.
214. Avula, S. G. Predicting eutectic behavior of drugs and excipients by unique calculations / S. G. Avula, K. Alexander, A. Riga // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V. 99, N 2. – P. 655-658.
215. Chickos, J. S. Enthalpies of Sublimation of Organic and Organometallic Compounds. 1910–2001 / J. S. Chickos, W. E. J. Acree // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2002. – V. 31, N 2. – P. 537-698.
216. Zhuravlev, E. Fast scanning power compensated differential scanning nanocalorimeter: 2 Heat capacity analysis / E. Zhuravlev, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2010. – V. 505, N 1-2. – P. 14-21.
217. Cameroni, R. Gamberini G. Bernabei M.T. Facchini M. Polimorfismo del Progesterone. Nota 1- Preparazione e caratterizzazione delle Forme Polimorfe. / R. Cameroni, G. Gamberini, M. T. Bernabei, M. Facchini // *Farmaco.* – 1973. – V. 28. – P. 621-635.
218. Muramatsu, M. Thermodynamic relationship between α - and β -Forms of crystalline progesterone / M. Muramatsu, M. Iwahashi, U. Takeuchi // *J. Pharm. Sci.* – 1979. – V. 68, N 2. – P. 175-177.
219. Regosz, A. Prediction of the solubility of steroid hormones / A. Regosz, A. Chmilewska, T. Pelplinska, P. Kowalski // *Pharmazie.* – 1994. – V. 49, N 5. – P. 371-373.
220. Cai, X. Analysis of the solubilization of steroids by bile salt micelles / X. Cai, D. J. W. Grant, T. S. Wiedmann // *J. Pharm. Sci.* – 1997. – V. 86, N 3. – P. 372-377.

221. Legendre, B. Importance of heat capacity determination in homogeneous nucleation: application to progesterone / B. Legendre, Y. Feutelais, G. Defossefont // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 400, N 1. – P. 213-219.
222. Barrio, M. Polymorphism of progesterone: Relative stabilities of the orthorhombic phases I and II inferred from topological and experimental pressure-temperature phase diagrams / M. Barrio, P. Espeau, J. Lluís Tamarit, M.-A. Perrin, N. Veglio, R. Ceolin // *J. Pharm. Sci.* – 2009. – V. 98, N 5. – P. 1657-1670.
223. Brunner, H. R. The vapour pressures of several metal-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione complexes measured by a Knudsen effusion method / H. R. Brunner, B. J. Curtis // *J. Therm. Anal.* – 1973. – V. 5, N 1. – P. 111-115.
224. Ribeiro da Silva, M. A. V. Vapour pressures and standard molar enthalpies of sublimation of two crystalline iron(III) β -diketonates. The mean molar (Fe-O) bond-dissociation enthalpies / M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. Huinink // *J. Chem. Thermodyn.* – 1996. – V. 28, N 4. – P. 413-419.
225. Fahlman, B. D. Substituent effects on the volatility of metal β -diketonates / B. D. Fahlman, A. R. Barron // *Adv. Mater. Opt. Electron.* – 2000. – V. 10, N 3-5. – P. 223-232.
226. Стабников, П. А. Давления паров бета-дикетаноатов железа (III). / П. А. Стабников, С. В. Сысоев, Н. С. Ванина, С. В. Трубин, П. П. Семьянников, И. К. Игуменов // *Electronic Journal "Investigated in Russia.* – 2001.
227. Siddiqi, M. A. Vapor pressures, and diffusion coefficients of some metal 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionate [M(tmhd)_n] compounds / M. A. Siddiqi, R. A. Siddiqui, B. Atakan // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55, N 6. – P. 2149-2154.
228. Zherikova, K. V. Error or exemption to the rule? Development of a diagnostic check for thermochemistry of metal-organic compounds / K. V. Zherikova, S. P. Verevkin // *RSC Advances.* – 2020. – V. 10, N 63. – P. 38158-38173.
229. Ueberreiter, K. Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit einiger substituierter Benzole und polycyclischer Systeme / K. Ueberreiter, H.-J. Orthmann // *Z. Naturforsch.* – 1950. – V. 5a. – P. 101-108.

230. Boldyreva, E. V. DSC and adiabatic calorimetry study of the polymorphs of paracetamol / E. V. Boldyreva, V. A. Drebushchak, I. E. Paukov, Y. A. Kovalevskaya, T. N. Drebushchak // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2004. – V. 77, N 2. – P. 607-623.
231. Ge, R. Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 MPa. Measurement and prediction / R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow, D. W. Rooney // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – V. 53, N 9. – P. 2148-2153.
232. Khasanshin, T. S. Specific heat of saturated monatomic alcohols / T. S. Khasanshin, T. B. Zykova // *J. Eng. Phys.* – 1989. – V. 56, N 6. – P. 698-700.
233. Dong, J.-X. The standard molar enthalpy of formation, molar heat capacities, and thermal stability of anhydrous caffeine / J.-X. Dong, Q. Li, Z.-C. Tan, Z.-H. Zhang, Y. Liu // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – V. 39, N 1. – P. 108-114.
234. van Bommel, M. J. Heat capacity measurements of 13 methyl esters of n-carboxylic acids from methyl octanoate to methyl eicosanoate between 5 K and 350 K / M. J. van Bommel, H. A. J. Oonk, J. C. van Miltenburg // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – V. 49, N 4. – P. 1036-1042.
235. Wong, W.-K. Thermodynamics of polynuclear aromatic molecules I. Heat capacities and enthalpies of fusion of pyrene, fluoranthene, and triphenylene / W.-K. Wong, E. F. Westrum // *J. Chem. Thermodyn.* – 1971. – V. 3, N 1. – P. 105-124.
236. Finke, H. L. Comprehensive thermodynamic studies of seven aromatic hydrocarbons / H. L. Finke, J. F. Messerly, S. H. Lee, A. G. Osborn, D. R. Douslin // *J. Chem. Thermodyn.* – 1977. – V. 9, N 10. – P. 937-956.
237. Lide, D. R. Handbook of data on organic compounds / D. R. Lide, G. W. A. Milne. – Boca Raton: CRC Press, 1994. – 2796 p.
238. Gouw, T. H. Physical properties of fatty acid methyl esters. I. density and molar volume / T. H. Gouw, J. C. Vlugter // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1964. – V. 41, N 2. – P. 142-145.

239. ACD/Labs Percepta Platform – PhysChem Module, Theophylline [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – [б.м.], 2020. Режим доступа: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2068.html/>. – Дата обращения: 28. 04. 2021. – Загл. с экрана.
240. Schilderman, A. Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(Trifluoromethylsulfonyl)imide / A. Schilderman, S. Raeissi, C. Peters // *Fluid Ph. Equilibria*. – 2007. – V. 260. – P. 19-22.
241. ACD/Labs Percepta Platform – PhysChem Module, Estrone [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – [б.м.], 2020. Режим доступа: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5660.html/>. – Дата обращения: 28. 04. 2021. – Загл. с экрана..
242. ACD/Labs Percepta Platform - PhysChem Module, Androsterone [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – [б.м.], 2020. Режим доступа: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5668.html/>. – Дата обращения: 28. 04. 2021. – Загл. с экрана.
243. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger, R. N. Goldberg, H. V. Kehiaian, K. Kuchitsu, G. Rosenblatt, D. L. Roth, D. Zwillinger. – 85th Ed. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 2661 p.
244. Verevkin, S. P. Transpiration method: Vapor pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko // *Fluid Ph. Equilibria*. – 2008. – V. 266, N 1. – P. 64-75.
- 5 Verevkin, S. P. Thermochemistry of halogen-substituted methylbenzenes / S. P. Verevkin, A. Y. Sazonova, V. N. Emel'yanenko, D. H. Zaitsau, M. A. Varfolomeev, B. N. Solomonov, K. V. Zherikova // *J. Chem. Eng. Data*. – 2015. – V. 60, N 1. – P. 89-103.
246. Emel'yanenko, V. N. Benchmark thermodynamic properties of 1,3-propanediol: Comprehensive experimental and theoretical study / V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2015. – V. 85. – P. 111-119.

247. Frenkel, M. Thermodynamics of organic compounds in the gas state. / M. Frenkel, G. J. Kabo, K. N. Marsh, G. N. Roganov, R. C. Wilhoit – 2nd Ed. – College Station: The Texas A&M System, 1994. – 750 p.
248. 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, N 11. – P. 1051-1059.
249. Gnanasambandan, T. Experimental and theoretical study of p-nitroacetanilide / T. Gnanasambandan, S. Gunasekaran, S. Seshadri // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2014. – V. 117. – P. 557-567.
250. Bespyatov, M. A. Universal interaction of thermodynamical and structural characteristics in molecular crystals of metal β -diketonates / M. A. Bespyatov, V. N. Naumov // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – V. 55, N 1. – P. 46-51.
251. Chickos, J. S. Enthalpies of Sublimation of Organic and Organometallic Compounds. 1910–2001 / Chickos J. S., W. E. Acree. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – V. 31, N 2. – P. 537-698.
252. Wiedemann, H. G. Applications of thermogravimetry for vapor pressure determination / H. G. Wiedemann // Thermochim. Acta. – 1972. – V. 3, N 5. – P. 355-366.
253. Nass, K. Calculation of the Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by an Incremental Procedure / K. Nass, D. Lenoir, A. Kettrup // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – V. 34, N 16. – P. 1735-1736.
254. Chickos, J. D. Sublimation enthalpies at 298.15K using correlation gas chromatography and differential scanning calorimetry measurements / J. Chickos, D. Hesse, S. Hosseini, G. Nichols, P. Webb // Thermochim. Acta. – 1998. – V. 313, N 2. – P. 101-110.
255. Roux, M. V. Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons / M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2008. – V. 37, N 4. – P. 1855-1996.
256. Morawetz, E. Enthalpies of vaporization for a number of aromatic compounds / E. Morawetz // J. Chem. Thermodyn. – 1972. – V. 4, N 3. – P. 455-460.

257. Torres-Gómez, L. A. A new method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry / L. A. Torres-Gómez, G. Barreiro-Rodríguez, A. Galarza-Mondragón // *Thermochim. Acta.* – 1988. – V. 124. – P. 229-233.
258. Stephenson, R. M. Handbook of the thermodynamics of organic compounds. / R. M. Stephenson, S. Malanowski – 1st Ed. – New York: Elsevier, 1987. – 552 p.
259. Rojas, A. Measurement of the enthalpies of vaporization and sublimation of solids aromatic hydrocarbons by differential scanning calorimetry / A. Rojas, E. Orozco // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 405, N 1. – P. 93-107.
260. Hinckley, D. A. Determination of vapor pressures for nonpolar and semipolar organic compounds from gas chromatographic retention data / D. A. Hinckley, T. F. Bidleman, W. T. Foreman, J. R. Tuschall // *J. Chem. Eng. Data.* – 1990. – V. 35, N 3. – P. 232-237.
261. 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. Růžička, R. Gani // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44, N 22. – P. 8436-8454.
262. Krop, H. B. Determination of environmentally relevant physical-chemical properties of some fatty acid esters / H. B. Krop, M. J. M. V. Velzen, J. R. Parsons, H. A. J. Govers // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1997. – V. 74, N 3. – P. 309-315.
263. Samatov, A. A. Vaporization/sublimation enthalpies of mono- and dimethyl-esters estimated by solution calorimetry method / A. A. Samatov, R. N. Nagrimanov, E. A. Miroshnichenko, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* – 2020. – V. 685. – P. 178529.
264. Howarth L., L. Bairstow. On the solution of the laminar boundary layer equations / Howarth L., L. Bairstow // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* – 1938. – V. 164, N 919. – P. 547-579.
265. Pohlhausen, E. Der Wärmeaustausch zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten mit kleiner reibung und kleiner Wärmeleitung / E. Pohlhausen //

ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. – 1921. – V. 1, N 2. – P. 115-121.

266. Farrance, I. Uncertainty of measurement: A review of the rules for calculating uncertainty components through functional relationships / I. Farrance, R. Frenkel // Clin. Biochem. Rev. – 2012. – V. 33, N 2. – P. 49-75.

267. Poel, G. V. Performance and calibration of the Flash DSC 1, a new, MEMS-based fast scanning calorimeter / G. V. Poel, D. Istrate, A. Magon, V. Mathot // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – V. 110, N 3. – P. 1533-1546.

268. 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, N 10. – P. 5585-5598.

269. Lebedev, N. N. Special Functions and Their Applications Science. / N. N. Lebedev – New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1965. – 1362 p.

270. Deegan, R. D. Contact line deposits in an evaporating drop / R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten // Phys. Rev. E. – 2000. – V. 62, N 1. – P. 756-765.

271. Fuchs, N. A. Chapter I - quasistationary evaporation and growth of droplets motionless relative to the medium / N. A. Fuchs // Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media / R. S. Bradley – Pergamon, 1959. – P. 1-37.

272. Topley, B. Experiments on the rate of evaporation of small spheres as a method of determining diffusion coefficients.— The diffusion coefficient of iodine / B. Topley, T. Whytlaw-Gray // Lond. Edinb. Dublin philos.. – 1927. – V. 4, N 24. – P. 873-888.

273. Bradley, R. S. The rate of evaporation of droplets; evaporation and diffusion coefficients, and vapour pressures of dibutyl phthalate and butyl stearate / R. S. Bradley, M. G. Evans, R. W. Whytlawgray // Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci. – 1946. – V. 186, N 1006. – P. 368-390.

274. Langstroth, G. O. The evaporation of droplets in still air / G. O. Langstroth, C. H. H. Diehl, E. J. Winhold // *Can. J. Res.*. – 1950. – V. 28a, N 6. – P. 580-595.
275. Minakov, A. Variations of interfacial thermal conductance at melting and crystallization of an indium micro-particle in contact with a solid / A. Minakov, J. Morikawa, M. Ryu, E. Zhuravlev, C. Schick // *Mater. Des.*. – 2021. – V. 201. – P. 109475.
276. Minakov, A. Thermal contact conductance at melting and crystallization of metal micro-droplets / A. Minakov, J. Morikawa, E. Zhuravlev, M. Ryu, C. Schick // *Mater. Res. Express.*. – 2020. – V. 7, N 6. – P. 066524.
277. Gustafson, K. E. Molecular diffusivity of polycyclic aromatic hydrocarbons in air / K. E. Gustafson, R. M. Dickhut // *J. Chem. Eng. Data.*. – 1994. – V. 39, N 2. – P. 286-289.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Справочная информация о веществах, использованных в работе

Таблица А.1 – Список веществ, использованных в работе

Название	CAS номер	Поставщик	Массовая доля основного компонента ^а
1	2	3	4
1,2-бензантрацен (кр.)	56-55-3	Sigma-Aldrich	0,99
3-бромацетанилид (кр.)	591-19-5	Sigma-Aldrich	0,98
3-гидроксиацетанилид (кр.)	621-42-1	Sigma-Aldrich	0,97
3-метил-1- этилимидазолий <i>бис</i> (трифторметилсульфонил) имид (ж)	174899-82-2	Sigma-Aldrich	≥0,97
3-хлорацетанилид (кр.)	588-07-8	Sigma-Aldrich	0,98
4-бромацетанилид (кр.)	103-88-8	Sigma-Aldrich	0,98
4-гидроксиацетанилид (кр.)	103-90-2	Sigma-Aldrich	0,98
4-нитроацетанилид (кр.)	104-04-1	Sigma-Aldrich	0,98
4-хлорацетанилид (кр.)	539-03-7	Sigma-Aldrich	0,97
4-этоксацетанилид (кр.)	62-44-2	Sigma-Aldrich	0,99
андростерон (кр.)	53-41-8	Sigma-Aldrich	≥0,99
антрацен (кр.)	120-12-7	Acros Organics	0,99
ацетанилид (кр.)	103-84-4	Acros Organics	≥0,99
бензойной кислоты (кр.)	65-85-0	Sigma-Aldrich	0,995
бифинил (кр.)	92-52-4	Sigma-Aldrich	0,995
гексадеканол-1 (кр.)	36653-82-4	Sigma-Aldrich	0,99
гептадеканол-1 (кр.)	1454-85-9	Acros Organics	0,97
дипивалоилметанат железа (III) (кр.)	14876-47-2	Sigma-Aldrich	>0,98
кофеин (кр.)	58-08-2	Acros Organics	0,985
н-метилоктадеканоат (кр.)	112-61-8	Sigma-Aldrich	0,99
октадеканол-1 (кр.)	112-92-5	Sigma Aldrich	0,99
пирен (кр.)	129-00-0	Sigma-Aldrich	0,98
прогестерон (кр.)	57-83-0	Sigma-Aldrich	≥0,99
теофиллин (кр.)	58-55-9	Sigma-Aldrich	≥0,99
фенантрен (кр.)	85-01-8	Sigma-Aldrich	0,98
эстрон (кр.)	53-16-7	TCI	>0,98

^а согласно заявлениям поставщика

Таблица А.2 – Данные об удельной теплоемкости веществ

Название	Уравнение для определения удельной теплоемкости,	Температурный диапазон, К	Источник ^a
	$\frac{C_p^{0,ж/кр}(T)}{\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}}$		
1	2	3	4
1,2-Бензантрацен (кр)	$0,003810 \cdot T + 0,06180$	293-368	[229]
3-Бромацетанилид (ж)	$0,001795 \cdot T + 0,6764$	386,3-422,1	ДСК
3-Гидрокиацетанилид (ж)	$0,002039 \cdot T + 1,3370$	336,3-416,3	ССК ^б
3-Гидроксиацетанилид (кр)	$0,003745 \cdot T + 0,1383$	200-300	[230] ^б
3-Метил-1-этилимидазолий бис (трифторметилсульфонил) имид (ж)	$0,001164 \cdot T + 0,9961$	293-358	[231]
3-Хлорацетанилид (ж)	$0,003248 \cdot T + 0,9591$	365,7-392,1	ДСК
4-Бромацетанилид(кр)	$0,002765 \cdot T + 0,0384$	337,2-392,1	ДСК
4-Гидрокиацетанилид (ж)	$0,002039 \cdot T + 1,3370$	336,3-416,3	ССК
4-Гидроксиацетанилид (кр)	$0,003745 \cdot T + 0,1383$	200-300	[230]
4-Нитроацетанилид (кр)	$0,003253 \cdot T + 0,2129$	328,7-452,1	ДСК
4-Хлорацетанилид (кр)	$0,003302 \cdot T + 0,0306$	318,6-342,1	ДСК ^б
4-Этоксиацетанилид (кр)	$0,005410 \cdot T - 0,2969$	339,2-397,1	ДСК
Андростерон (кр)	$0,004642 \cdot T - 0,0533$	230,4-396,9	ДСК
Антрацен (кр)	$0,00428 \cdot T - 0,0931$	298-450	[116]
Ацетанилид (кр)	$0,005104 \cdot T - 0,3223$	328,7-372,2	ДСК
Гексадеканол-1 (ж)	$0,00616 \cdot T + 0,5198$	343-373	[232]
Гептадеканол-1 (ж)	$0,00616 \cdot T + 0,5143$	343-373	[232]
Дипивалоилметанат железа (III) (кр.)	$0,00398 \cdot T + 1,3296$	328,7-422,1	ДСК
Кофеин (кр)	$0,002751 \cdot T + 0,3448$	330-363	[233]
н-Метилоктадеканоат (ж)	$0,00281 \cdot T + 1,2410$	320-350	[234]
Октадеканол-1 (ж)	$0,00643 \cdot T + 0,4078$	343-373	[232]
Пирен (сг)	$0,00513 \cdot T - 0,4138$	330-380	[235]
Прогестерон (ж)	$0,003007 \cdot T + 0,7614$	318,2-443,7	ССК
Прогестерон (кр)	$0,004987 \cdot T - 0,1143$	230,4-396,9	ДСК
Теofilлин (кр)	$0,002682 \cdot T + 0,2816$	300-420	[124]
Фенантрен (кр)	$0,00739 \cdot T - 0,9691$	298-375	[236]
Эстрон (кр)	$0,004250 \cdot T - 0,0242$	230,4-396,9	ДСК

^a ДСК – метод дифференциальной сканирующей калориметрии; ССК – метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии; ^б – данные полученные с использованием изомера, представленного в этой же таблице.

Таблица А.3 – Данные о плотностях веществ.

Название	$\rho, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	Источник
1	2	3
Гексадеканол-1 (кр)	0,811	[237]
Гептадеканол-1 (кр)	0,836	[237]
Октадеканол-1 (кр)	0,80	[237]
н-Метилоктадеканоат (кр)	0,86	[238]
Антрацен (кр)	1,25	[237]

Фенантрен (кр)	1,17	[237]
Пирен (кр)	1,271	[237]
1,2-Бензантрацен (кр)	1,2544	[237]
Кофеин (кр)	1,23	[237]
Теofilлин (кр)	1,5 ^a	[239]
3-Метил-1-этилимидазолий бис (трифторметилсульфонил) имид (ж)	1,53	[240]
Эстрон (кр)	1,2 ^a	[241]
Андростерон (кр)	1,1 ^a	[242]
Прогестерон (кр)	1,166	[243]

^a рассчитано с помощью ACD/Labs Precepta Platform

Таблица А.4 – Давления пара, определенные по методу транспирации

T_U^a/K	$m^b/мг$	$V(N_2)^b/л$	$T_{расх}^r/K$	$Q^d/л·ч^{-1}$	$p_{нас}^e/Па$	$u(p_{нас})^ж/Па$
Гептадеканол-1 (ж)						
$R \ln\left(\frac{p_{нас}}{p^0}\right) = -\frac{46000 \pm 120}{T_{ст}} + (110000 \pm 600) \cdot \left(\frac{1}{T_{ст}} - \frac{1}{T_U}\right) - (168 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{ст}}{T_U} - 1 + \ln\left(\frac{T_U}{T_{ст}}\right)\right)^3$						
344,4	3,01	101,9	293,7	4,63	0,28	0,01
345,9	2,26	67,40	293,7	4,63	0,32	0,01
347,9	3,24	76,96	293,7	4,63	0,40	0,02
353,0	2,43	34,47	293,7	4,63	0,67	0,02
358,1	2,50	22,05	293,7	4,63	1,08	0,03
364,2	1,87	9,424	293,7	4,71	1,89	0,05
364,2	1,04	5,576	293,7	4,71	1,77	0,05
368,3	1,85	6,675	293,7	4,71	2,64	0,07
371,3	1,64	4,712	293,7	4,71	3,32	0,09
373,3	1,77	4,319	293,7	4,71	3,89	0,10
378,5	1,88	2,776	293,7	4,63	6,44	0,19
383,5	2,06	2,005	293,7	4,63	9,80	0,27
386,5	1,93	1,542	293,7	4,63	11,91	0,32
386,5	1,89	1,465	293,7	4,63	12,28	0,33
388,5	1,86	1,311	293,7	4,63	13,54	0,36
Октадеканол-1 (ж)						
$R \ln\left(\frac{p_{нас}}{p^0}\right) = -\frac{48680 \pm 130}{T_{ст}} + (115100 \pm 600) \cdot \left(\frac{1}{T_{ст}} - \frac{1}{T_U}\right) - (176 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{ст}}{T_U} - 1 + \ln\left(\frac{T_U}{T_{ст}}\right)\right)^3$						
346,4	0,90	56,62	293,7	4,31	0,14	0,01
363,5	2,61	27,11	293,7	2,06	0,87	0,03
366,7	2,07	15,87	293,7	4,11	1,18	0,03
368,7	1,82	11,77	293,7	4,28	1,40	0,04
373,7	2,25	9,341	293,7	4,31	2,17	0,06
378,3	2,46	6,898	293,7	4,31	3,23	0,09
383,9	1,84	3,425	293,7	4,28	4,86	0,13
392,0	3,99	3,454	293,7	1,58	10,41	0,29
399,0	3,09	1,682	293,7	1,65	16,60	0,44
402,0	2,29	1,020	293,7	1,65	20,25	0,53
405,0	3,58	1,268	293,7	1,65	25,47	0,66
408,6	1,98	0,551	293,7	1,65	32,43	0,84
413,9	2,50	0,501	293,7	1,58	44,94	1,15

415,8	2,46	0,422	293,7	1,58	52,50	1,34
416,0	2,47	0,422	293,7	1,58	52,86	1,35
419,0	2,88	0,422	293,7	1,58	61,63	1,57

^a Температура U-образной трубки (стандартная ошибка $u(T) = 0,1$ К). ^b Масса вещества, собранного в криоловушке, при 293,15 К. ^c Объем азота, (стандартная ошибка $u(V) = 0,01$ л³) использованный для переноса массы образца, m , (стандартная ошибка $u(m) = 0,0001$ г). ^d $T_{\text{расх}}$ – температура расходомера, используемого для измерения расхода газа. ^e Среднее показание расходомера. ^f Давление пара при температуре T , рассчитанное на основе m и остаточного давления пара при температуре конденсации, которое определяли с помощью итерационной процедуры. ^g Стандартные ошибки давлений были рассчитаны с помощью: $U(p_{\text{нас}}/\text{Па}) = 0,005 + 0,025(p_{\text{нас}}/\text{Па})$ для давлений ниже 5 Па и с помощью: $U(p_{\text{нас}}/\text{Па}) = 0,025 + 0,025(p_{\text{нас}}/\text{Па})$ для давлений от 5 до 3000 Па. Погрешности T , V , p , m , имеют доверительную вероятность 0,68 и рассчитаны согласно процедуре описанной в работах [244-246]. ^h $p^0 = 10^5$ Па, $T_{\text{ст}} = 298,15$ К.

Таблица А.5 – Давления пара, $p_{\text{нас}}$, полученные в условиях движущегося газа - носителя^a

$T_{\text{исп}} / \text{K}^{\text{b}}$	$p_{\text{нас}} / \text{Па}$	$u(p_{\text{нас}}) / \text{Па}^{\text{b}}$	$100 \cdot u(p_{\text{нас}}) / p_{\text{нас}}$
1	2	3	4
Гептадеканол-1 (ж).			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{46000 \pm 90}{T_{\text{ст}}} + (110000 \pm 400) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (168 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)^{\text{g}}$			
N ₂			
342,7	0,23	0,05	22
352,3	0,67	0,14	21
368,2	2,7	0,5	19
378,6	6,7	1,3	19
389,1	14,5	2,6	18
399,4	31,8	6	19
415,2	92	15	16
He			
342,7	0,25	0,06	24
352,3	0,61	0,13	21
368,1	2,6	0,5	19
389,0	14,8	2,8	19
406,9	52	9	17
425,5	170	28	16
SF ₆			
343,8	0,26	0,06	23
353,4	0,7	0,15	21
369,2	2,9	0,6	21
379,6	7,3	1,4	19
390,1	14,9	2,7	18
400,3	35	6	17
416,2	93	15	16
Октадеканол-1 (ж).			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{48730 \pm 100}{T_{\text{ст}}} + (115300 \pm 500) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (176 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)^{\text{g}}$			
N ₂			

345,0	0,14	0,03	21
355,0	0,38	0,08	21
362,9	0,83	0,17	20
373,5	2,3	0,5	22
384,5	5,7	1,1	19
394,2	11,8	2,1	18
395,0	12,4	2,2	18
405,6	28	5	18
417,7	63	10	16
He			
345,9	0,14	0,03	21
355,6	0,4	0,09	23
363,4	0,85	0,18	21
373,7	2,3	0,5	22
384,5	5,3	1,0	19
394,9	12,2	2,3	19
405,3	25	5	20
417,3	59	10	17
SF ₆			
346,7	0,15	0,03	20
356,7	0,42	0,09	21
364,7	0,9	0,18	20
375,4	2,3	0,4	17
386,2	6,0	1,1	18
397,1	13,7	2,4	18
407,8	30,2	5	17
420,1	66	11	17

^a Все ошибки в таблице представлены в виде стандартного отклонения, u , (Уровень достоверности 0,68). ^b Ошибка определения температуры испарения, $u(T_{\text{исп}})$, составляет 2,0 К. ^b Ошибка определения давления пара, $u(p_{\text{нас}})$, была рассчитана как описано в Приложении В, $p_{\text{нас}}$, определенного из как минимум десяти индивидуальных значений. ^г для расчета коэффициентов использовались давления, полученные во всех трех газах

Таблица А.6 – Молярные теплоемкости при стандартной температуре^a

Вещество	$C_{p,m}^{0,j/кр}(T_{ст})$ ^b	$C_{p,m}^{0,g}(T_{ст})$ ^b	$-\Delta_{ж/кр}^g C_{p,m}^0(T_{ст})$ ^г
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Антрацен (кр.)	210,5 ± 2,5 ^д [116]	184,7 ± 1,0 ^н [247]	25,8 ± 2,7 ^к
Фенантрен (кр.)	220,6 ± 2 ^д [236]	186,6 ± 2,8 ^н [248]	34 ± 3 ^к
1,2-Бензантрацен (кр.)	274 ± 3 ^д [229]	234,3 ± 1,5 ^н [247]	39 ± 3 ^к
Кофеин (кр.)	227,9 ± 1,5 ^д [233]	198,5 ± 2,5 ^н [124]	29,4 ± 2,9 ^к
Теofilлин (кр.)	194,4 ± 2,9 ^д [124]	178,3 ± 1,7 ^н [124]	16 ± 3 ^к
Фенантрен (ж.)	259,6 ± 2,8 ^е [176]	186,6 ± 2,8 ^н [248]	73 ± 4 ^к
1,2-Бензантрацен (ж.)	323,4 ± 2,8 ^е [176]	234,3 ± 1,5 ^н [247]	89 ± 3 ^к
н-Метилוקтадеканоат (ж.)	-	-	130 ± 4 [175] ^л
Гексадеканол-1 (ж.)			159 ± 14 ^м
Гептадеканол-1 (ж.)			168 ± 14 ^м
Октадеканол-1 (ж.)			176 ± 14 ^м
Ацетанилид (кр.)			28 ± 6 ^м
4-Бромацетанилид (кр.)			31 ± 6 ^м

4-Гидроксиацетанилид (кр.)			29 ± 6^M
3-Гидроксиацетанилид (кр.)			29 ± 6^M
4-Нитроацетанилид (кр.)	$213 \pm 3^{\text{ж}}$	$184,7 \pm 1,5^{\text{и}}$ [249]	$28 \pm 4^{\text{к}}$
4-Хлорацетанилид (кр.)			$30 \pm 6^{\text{м}}$
4-Этоксиацетанилид (кр.)			$43 \pm 6^{\text{м}}$
3-Бромацетанилид (ж.)			$80 \pm 6^{\text{м}}$
4-Гидроксиацетанилид (ж.)			$85 \pm 6^{\text{м}}$
3-Гидроксиацетанилид (ж.)			$85 \pm 6^{\text{м}}$
3-Хлорацетанилид (ж.)			$79 \pm 6^{\text{м}}$
4-Этоксиацетанилид (ж.)			$96 \pm 6^{\text{м}}$
Андростерон (кр.)			$59 \pm 14^{\text{м}}$
Прогестерон (кр.)	$431 \pm 5^{\text{ж}}$	$373 \pm 4^{\text{и}}$	$58 \pm 6^{\text{к}}$
Эстрон (кр.)			$51 \pm 14^{\text{м}}$
Прогестерон (ж.)	519 ± 5^3	$373 \pm 4^{\text{и}}$	$146 \pm 6^{\text{к}}$
Дипивалоилметанат железа (III) (кр.)	$887,7[250]^{\text{д}}$		$133,9 \pm 14^{\text{м}}$

^а Все неопределенности, представленные в этой таблице, соответствуют стандартному отклонению от среднего (доверительная вероятность 0,68, $K = 1$), $T_{\text{ст}}=298,15$ К. ^б Молярная теплоемкость жидкой/кристаллической фазы при стандартной температуре. ^в Молярная теплоемкость газовой фазы при стандартной температуре. ^г Разница молярных теплоемкостей конденсированной и газовой фазы при стандартной температуре. ^д Значения, полученные в литературе, с использованием калориметрических методов. ^е Значения, полученные по аддитивной схеме, предложенной в работе [176]. ^ж Значения, полученные с использованием ДСК в данной работе. ^з Значения, полученные с использованием метода ССК в данной работе. ^и Значения, полученные с использованием квантово-химических расчетов. ^к Значение, полученное как разница теплоемкостей конденсированной и газовой фаз. Погрешность получена исходя из закона накопления ошибок. ^л Значение, полученное из уравнения Кларка-Глю. ^м Значение, полученное на основании подхода Чикоса и Акри [200, 251]. Погрешности для ацетанилида и его производных были оценены как отклонение полученного в работе значения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^0(T_{\text{ст}})$ для 4-нитроацетанилида от величины предсказанной по схеме Чикоса и Акри.

Таблица А.7 – Параметры уравнения Кларка-Глю, использованные для сопоставления полученных с помощью ССК давлений пара с имеющимися данными^а.

Соединение ^б	$\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м,под}}^0(T_{\text{ст}})^{\text{в}}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} G_{\text{м,под}}^0(T_{\text{ст}})^{\text{г}}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^0(T_{\text{ст}})^{\text{д}}}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$
Антрацен (кр)	$101,6 \pm 0,4$	$46,05 \pm 0,06$	$25,8 \pm 2,7$
Фенантрен (кр)	$92,6 \pm 0,6$	$38,24 \pm 0,06$	34 ± 3
1,2-Бензантрацен (кр.)	$116,9 \pm 1,5$	$56,9 \pm 0,3$	39 ± 3
Кофеин (кр.)	$113,1 \pm 0,5$	$53,82 \pm 0,14$	$29,4 \pm 2,9$
Теofilлин (кр.)	$133,4 \pm 0,6$	$69,40 \pm 0,23$	16 ± 3
Фенантрен (ж.)	$77,46 \pm 0,10$	$35,21 \pm 0,04$	73 ± 4
1,2-Бензантрацен (ж.)	$100,7 \pm 1,6$	$50,3 \pm 0,4$	89 ± 3
н-Метилоктадеканонат (ж.)	$103,46 \pm 0,18$	$46,01 \pm 0,05$	130 ± 4
Гексадеканол-1 (ж.)	$105,45 \pm 0,13$	$43,62 \pm 0,04$	159 ± 14
Гептадеканол-1 (ж.)	$109,7 \pm 0,4$	$46,02 \pm 0,09$	168 ± 14
Октадеканол-1 (ж.)	$114,20 \pm 0,12$	$48,58 \pm 0,04$	176 ± 14
Ацетанилид (кр.) [187]	$100,4 \pm 0,5$	$40,40 \pm 0,07$	28 ± 6
4-Бромацетанилид (кр.) [188]	$113,3 \pm 1,0$	$51,18 \pm 0,24$	31 ± 6
4-Гидроксиацетанилид (кр.) [83]	$126,0 \pm 0,8$	$61,72 \pm 0,22$	29 ± 6

3-Гидроксиацетанилид (кр.) [188]	126,0 ± 1,8	60,0 ± 0,5	29 ± 6
4-Хлорацетанилид (кр.) [188]	113,7 ± 0,9	50,00 ± 0,21	30 ± 6
4-Этоксиацетанилид (кр.) [191]	122,0 ± 0,8	52,36 ± 0,11	43 ± 6
3-Бромацетанилид (ж.) [188]	93,2 ± 1,1	43,63 ± 0,24	80 ± 6
4-Гидроксиацетанилид (ж.) [188]	117,7 ± 1,2	57,4 ± 0,5	85 ± 6
3-Хлорацетанилид (ж.) [188]	92,2 ± 0,9	42,05 ± 0,18	79 ± 6
4-Этоксиацетанилид (ж.) [196]	98,5 ± 1,4	45,7 ± 0,6	96 ± 6
Дипивалоилметанат железа (III) (кр.) [226]	136,1 ± 0,9	56,94 ± 0,25	133,9 ± 14

^a Погрешности в таблице соответствуют стандартному отклонению. $T_{ст}=298,15$ К; $p^0=10^5$ Па. ^б Для ацетанилида и его производных даны ссылки на давления пара, использованные для расчета параметров. ^в $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} H_M^0(T_{ст})$ – стандартная молярная энтальпия сублимации/испарения при. ^г $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} G_M^0(T_{ст})$ – стандартная молярная свободная энергия Гиббса сублимации/испарения. ^д $\Delta_{ж/кр}^{\Gamma} C_{p,м}^0(T_{ст})$ – разница молярных теплоемкостей газовой и жидкой/кристаллической фаз при постоянном давлении.

Таблица А.8 – Давления пара, $p_{нас}$, полученные в условиях неподвижного газа-носителя^а

$T_{исп} / K^{\circ}$	$p_{нас} / Па$	$u(p_{нас}) / Па^B$	$100 \cdot u(p_{нас}) / p_{нас}$
1	2	3	4
Антрацен (кр.)			
$R \ln\left(\frac{p_{нас}}{p^0}\right) = -\frac{46110 \pm 40}{T_{ст}} + (101350 \pm 170) \cdot \left(\frac{1}{T_{ст}} - \frac{1}{T_{исп}}\right) - (25,8 \pm 2,7) \cdot \left(\frac{T_{ст}}{T_{исп}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{исп}}{T_{ст}}\right)\right)$			
324,7	0,024	0,006	25
334,7	0,07	0,018	26
344,7	0,20	0,05	25
354,7	0,54	0,13	24
364,7	1,4	0,3	21
374,7	3,3	0,7	21
384,7	7,5	1,6	21
394,7	16	4	25
404,7	35	7	20
414,7	70	15	21
424,7	140	29	21
434,7	260	50	19
Фенантрен (кр.)			
$R \ln\left(\frac{p_{нас}}{p^0}\right) = -\frac{38529 \pm 24}{T_{ст}} + (92390 \pm 200) \cdot \left(\frac{1}{T_{ст}} - \frac{1}{T_{исп}}\right) - (34 \pm 3) \cdot \left(\frac{T_{ст}}{T_{исп}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{исп}}{T_{ст}}\right)\right)$			
308,2	0,061	0,015	24
313,2	0,105	0,024	23
318,2	0,18	0,04	22
323,2	0,31	0,07	23
328,2	0,53	0,11	21
333,2	0,85	0,17	20
338,2	1,44	0,28	19
343,2	2,3	0,4	17

348,2	3,6	0,7	19
353,2	5,6	1,0	18
358,2	8,6	1,5	17
363,2	13	2,2	17
368,2	20	3	15

1,2-Бензантрацен (кр.)

$$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{38529 \pm 24}{T_{\text{ст}}} + (92390 \pm 200) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (34 \pm 3) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$$

331,5	0,0012	0,0003	25
341,5	0,0034	0,0008	24
351,5	0,0121	0,0028	23
361,5	0,039	0,008	21
371,5	0,091	0,019	21
381,5	0,26	0,05	19
391,5	0,66	0,12	18
401,5	1,62	0,29	18
411,5	4,0	0,7	18
418,5	6,9	1,1	16
428,5	13,5	2,1	16

Фенантрен (ж.)

$$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{35100 \pm 50}{T_{\text{ст}}} + (77100 \pm 170) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (73 \pm 4) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$$

375,2	34	4	12
380,2	46	6	13
385,2	61	7	11
390,2	81	10	12
395,2	107	12	11
400,2	138	16	12
405,2	179	20	11
410,2	232	25	11
415,2	300	30	10
420,2	380	40	11
425,2	470	50	11
430,2	590	60	10
435,2	720	70	10
440,2	890	90	10

1,2-Бензантрацен (ж.)

$$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{50490 \pm 290}{T_{\text{ст}}} + (99700 \pm 800) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (89 \pm 3) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$$

438,2	28	4	14
448,2	45	6	13
458,2	75	10	13
468,2	120	16	13
478,2	196	25	13
488,2	300	40	13
498,2	460	60	13
508,2	640	80	13

Гексадеканол-1 (ж.)

$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{43670 \pm 80}{T_{\text{ст}}} + (105000 \pm 400) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (159 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
327,9	0,091	0,025	27
338,2	0,30	0,08	27
343,1	0,50	0,12	24
353,1	1,3	0,29	22
363,0	3,0	0,7	23
373,0	7,2	1,5	21
383,0	15	3	20
393,0	31	6	19
403,1	61	12	20
413,1	119	22	18
423,2	220	40	18
Гептадеканол-1 (ж.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{46340 \pm 80}{T_{\text{ст}}} + (110200 \pm 400) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (168 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
333,0	0,072	0,018	25
343,0	0,21	0,05	24
353,2	0,60	0,13	22
363,2	1,5	0,3	20
373,5	3,5	0,7	20
383,2	8,6	1,5	17
393,2	18	3	17
403,2	35	6	17
413,2	67	12	18
423,2	131	23	18
433,2	230	40	17
Октадеканол-1 (ж.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{49090 \pm 90}{T_{\text{ст}}} + (115100 \pm 400) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (176 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
341,1	0,073	0,018	25
346,4	0,13	0,03	23
361,5	0,60	0,13	22
366,7	0,98	0,21	21
378,8	2,8	0,6	21
383,9	4,3	0,82	19
397,0	11,0	2,0	18
402,0	17,0	2,9	17
414,1	39	6	15
419,0	56	8	14
431,4	120	18	15
436,0	160	24	15
н-Метилгептадеканол (ж.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{46320 \pm 70}{T_{\text{ст}}} + (104000 \pm 300) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (130 \pm 4) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
330,2	0,044	0,011	25
340,2	0,12	0,03	25
350,2	0,32	0,08	25
360,2	0,8	0,19	24

370,2	1,9	0,4	21
380,2	4,3	0,9	21
390,2	8,9	1,8	20
400,2	18	4	22
410,3	36	7	19
420,3	68	12	18
430,2	123	21	17

^a Все ошибки в таблице представлены в виде стандартного отклонения, u , (Уровень достоверности 0,68. $K = 1$). ^b Ошибка определения температуры испарения, $u(T_{\text{исп}})$, составляет 2,0 К. ^в Давление насыщенного пара, $p_{\text{нас}}$, определено как минимум из десяти индивидуальных значений. ^г Ошибка определения давления пара, $u(p_{\text{нас}})$, была рассчитана по процедуре описанной в Приложении С.

Таблица А.9 – Энтальпии сублимации/испарения доступные в литературе

Вещество	Метод ^a	T/K Диапазон ^b	$\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ср}})^{\text{в}}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ст}})^{\text{г}}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	Источник ^д
Антрацен (кр.)	С	378,15-398,15	$97,7 \pm 1,2^{\text{e}}$	$100,00 \pm 1,4$	[138]
	МК	323-383	$92,3 \pm 1,3^{\text{e}}$	$(93,7 \pm 1,4)$	[160]
	МК	338,85-353,55	$101,6 \pm 2,1$	$102,9 \pm 2,2$	[139]
	МК	342,15-362,15	$98,5 \pm 2,3^{\text{e}}$	$99,9 \pm 2,4$	[140]
	МК	290,1-358,0	$84,2 \pm 1,4$	$(84,7 \pm 1,4)$	[252]
		283,11-323,15	$96 \pm 3^{\text{e}}$	$(96 \pm 3)^{\text{e}}$	
	МК	352,7-423,3	$100,9 \pm 0,8$	$103,3 \pm 1,0$	[142]
	К	352,7-423,3	$99,7 \pm 0,8^{\text{e}}$	$102,1 \pm 1,0$	[142]
	МК	328,9-372,0	$97,3 \pm 2,0$	$98,6 \pm 2,2$	[143]
	Т	358,4-393,1	$94,74 \pm 0,12$	$(96,73 \pm 0,33)$	[144]
	Т	283,15-323,15	$91,74 \pm 1,0^{\text{e}}$	$(91,85 \pm 1,0)^{\text{e}}$	[157]
	Т	313,15-363,15	$102,6 \pm 1,3$	$103,6 \pm 1,5^{\text{e}}$	[146]
	Т	313-453	$99,7 \pm 2,5$	$101,9 \pm 2,7$	[253]
	МК	300,85-347,25	$100,1 \pm 1,6$	$100,8 \pm 1,7$	[147]
	КГХ-ДСК	298	$100,8 \pm 1,7$	$100,8 \pm 1,7$	[254]
	364,65-453,15	$97,6 \pm 0,5$	$100,4 \pm 0,8$	[255]	
МК	340,41-360,38	$99,2 \pm 0,4$	$100,5 \pm 0,5$	[53]	
МК	320,2-354,1	$93,4 \pm 2,5$	$(94,4 \pm 2,6)$	[148]	

	МК	322,2- 348,2	98,4 ± 1,6	99,4 ± 1,7	[149]	
	МК	339,3- 398,6	96,1 ± 1,4	98,0 ± 1,6	[150]	
	МК	323,31- 375,36	100,5 ± 0,5	101,8 ± 0,6	[151]	
	Т	308,62- 343,60	103,2 ± 0,9	103,9 ± 1,0	[152]	
	КР (бензол)			102,1 ^ж	[14]	
	ССК (конф. II)	324,7- 434,7	99,37 ± 0,17	101,4 ± 0,4	ДР	
				101,2 ± 1,8	Среднее	
Фенантрен (кр.)	МК	298- 333	90,8 ± 1,3 ^е	91,3 ± 1,3	[160]	
	МК	312- 322	86,6 ± 0,8	87,3 ± 0,8	[139]	
	МК	273- 333	95,9	96,0	[159]	
	К	298	90,9	90,9	[256]	
	МК	325- 364	87,2 ± 0,8	88,8 ± 1,0	[144]	
	ТМК, МК	312- 334	90,5 ± 1,0	91,4 ± 1,1	[145]	
	ТМК	317- 362	80,5 ± 1,8	(81,9 ± 2,0)	[156]	
	Т	283 - 323	95,0 ± 0,6 ^е	95,2 ± 0,6	[157]	
	Т	323- 348	96,1 ± 0,8	97,4 ± 0,9	[158]	
	ДСК	350	87,2 ± 2,2 ^е	90,0 ± 2,5	[257]	
	КГХ-ДСК	298	91,6 ± 1,8 ^е	91,6 ± 1,8	[254]	
	МК	304- 333	94,9 ± 2,5	95,5 ± 2,6	[147]	
	С	333- 363	90,3 ± 0,4	92,0 ± 0,6	[137]	
	МК	313- 333	91,8 ± 0,5	92,6 ± 0,5	[53]	
		ССК (конф. II)	295,5- 368,2	91,22 ± 0,20	92,4 ± 0,3	ДР
					92,3 ± 2,9	Среднее
1,2-Бензантрацен (кр.)	МК	333,15- 393,15	119,7	122,1	[159]	
	МК	377,15- 400,15	105 ± 5 ^е	(108 ± 5)	[140]	
	МК	330- 390	113,4 ± 0,7	115,8 ± 0,9	[161]	
	ТМК, МК	371,22- 396,02	113,51 ± 1	116,9 ± 1,3	[145]	
	ТМК	377- 426	104 ± 4 ^е	(108 ± 4)	[156]	
	Т	283,15- 323,15	81,3 ± 2,5 ^е	(81,5 ± 2,5)	[157]	

	-	377-426	108,0	111,5	[258]
	T	313-453	115,5 ± 2,9	118,8 ± 3,0	[253]
	КР (бензол)			116,2 ^ж	[14]
	КР (ацетонитрил)			117,8 ^ж	[14]
	КР (тетрагидрофуран)			116,1 ^ж	[14]
	ССК (конф. II)	331,5-428,5	115,2 ± 0,9	118,2 ± 1,1	ДР
				117 ± 3	Среднее
Кофеин (кр.)	C	446-506	100 ± 0,7	105,2 ± 1,2	[177]
	УФ	373-473	107 ± 3	111 ± 3	[178]
	МК	332-364	115,8 ± 1,7	117,3 ± 1,9	[180]
	T	414-464	104,7 ± 0,4	108,9 ± 0,8	[181]
	T	366-410	105,9 ± 1,1	108,6 ± 1,4	[182]
	Сам. ССК	395-489	105,7 ± 0,7	109,8 ± 1,1	[124]
	ССК (конф. II)	404,7-484,7	105,3 ± 0,5	109,5 ± 0,9	ДР
				110 ± 4	Среднее
Теofilлин (кр.)	МК	404-434	127,6 ± 2,0 ^е	129,5 ± 2,4	[179]
	ТМК	404-434	124,5 ± 2,0 ^е	126,4 ± 2,4	[179]
	T	414-454	132,2 ± 0,6	134,3 ± 1,0	[181]
	Сам. ССК	442-538	128,7 ± 1,6	131,7 ± 2,2	[124]
	ССК (конф. II)	454,2-513,5	127,2 ± 0,7	130,2 ± 1,3	ДР
				130 ± 3	Среднее
Фенантрин (ж.)	C	505-614	59,6 ± 0,7	78,6 ± 1,8	[153]
	C	477-620	59,7 ± 0,3	78,2 ± 1,3	[154]
	C	373-423	68,95 ± 0,10	76,2 ± 0,5	[155]
	-	372-463	68,4 ± 0,5 ^е	77,3 ± 1,2	[47]
	КГХ	298	78,7 ± 1,1 ^е	78,7 ± 1,1	[254]
	C	382-512	66,47 ± 0,09	76,9 ± 0,7	[137]
	ДСК	388	68,9 ± 1,6 ^е	75,6 ± 2,0	[259]
	ГХ	-	-	79,0 ± 2,4 ^е	[162]

1,2-Бензантрацен (ж.)	ССК (конф. II)	375,2- 440,2	69,20 ± 0,17	77,1 ± 0,6	ДР
				77,6 ± 1,3	Среднее
	ГХ	343- 453	91,0	98,8	[260]
	ГХ			96,6 ± 1,4 ^e	[162]
	КГХ			105,8 ± 1,9 ^e	[163]
н- Метилоктадеканол-1 (ж.)	Адд. схема			94,3 ± 2,1 ^e	[261]
	ССК (конф. II)	438,2- 508,2	84,3 ± 0,8	99,7 ± 1,3	ДР
				99 ± 5	Среднее
	Э	426- 492	79,35 ± 1,0	100,0 ± 1,7	[165]
	С	443- 480	78,2 ± 2,2	99,2 ± 2,9	[166]
	С	467 - 399	86,11 ± 0,11	103,2 ± 0,6	[167]
	Э	395 - 495	85,0 ± 1,2	103,6 ± 1,8	[168]
	Э	477- 513	75,3 ± 1,00	100,8 ± 1,8	[169]
	ГХ	513- 543	73,2 ± 2,5	103 ± 3	[172]
	ГХ			106,2 ± 0,2 ^e	[262]
	С	316 - 324	100 ± 3	102,9 ± 3	[173]
	ТМК	336- 359	99,69 ± 0,16	106,1 ± 0,4	[173]
	КГХ	298		106,1 ± 2,5 ^e	[38]
	Э	427- 536	81,7 ± 0,9	104,8 ± 1,6	[174]
	ТГ	323- 383	90,2 ± 0,5 ^e	(97,3 ± 0,7)	[1]
	С	323- 409	95,33 ± 0,19 ^e	103,7 ± 0,5	[175]
	КР			105,1	[263]
Гексадеканол-1 (ж.)	ССК (конф. II)	330,2- 430,2	93,9 ± 0,3	104,0 ± 0,6	ДР
				103,4 ± 2,3	Среднее
	МК	323 - 335	109,5 ± 2,1 ^e	(114,4 ± 2,5)	[131]
	ДТА	445 - 598	70,7 ± 0,4	105 ± 3	[170]
	Э	498 - 569	68,08 ± 0,19	105 ± 3	[132]
	Е	415 - 487	79,07 ± 0,07	103,5 ± 2,2	[133]
	С	343 - 464	90,2 ± 0,5	106,3 ± 1,9	[171]
	Т	328- 362	100,9 ± 0,6	108,2 ± 1,2	[129]
	КГХ	298		107,7 ± 1,2 ^e	[134]

Гептадеканол-1 (ж.)	КР	298		$108,0 \pm 1,7^e$	[28]
	ССК (конф. II)	327,9- 423,2	$93,3 \pm 0,4$	$105,0 \pm 1,4$	ДР
					$106,2 \pm 1,8$
	КГХ	298		$112,5 \pm 0,5^e$	[134]
	Т	344- 386	$98,6 \pm 0,6$	$110,0 \pm 1,6$	[28]
	ССК (конф. I)	343- 425	$96,7 \pm 0,4$	$109,9 \pm 1,5$	[28]
		КР	298		$112,7 \pm 1,4^e$
Оцен.	298		$111,0 \pm 2,0^e$	[28]	
Октадеканол-1 (ж.)	ССК (конф. II)	333,0- 433,2	$96,7 \pm 0,4$	$110,2 \pm 1,5$	ДР
					$111,2 \pm 1,3$
	МК	334 - 356	$113,5 \pm 2,1^e$	$(121,7 \pm 2,8)$	[131]
		Э	495 - 574	$74,40 \pm 0,20$	$115,5 \pm 3,5$
	Э	436- 519	$82,33 \pm 0,22$	$113,8 \pm 2,8$	[133]
	КГХ	298		$116,8 \pm 0,6^e$	[134]
	Т	346 - 419	$99,9 \pm 0,6$	$115,1 \pm 1,8$	[28]
	КР	298		$117,4 \pm 1,9$	[28]
	ССК (конф. I)	345- 420	$101,0 \pm 0,5$	$115,3 \pm 1,6$	[28]
		Оцен.	298		$116,7 \pm 2,5$
	ССК (конф. II)	341,1- 436,0	$99,8 \pm 0,4$	$115,1 \pm 1,6$	ДР
					$115,8 \pm 1,2$

^a Методы: С – Статический метод; МК – Метод Кнудсена; Т – метода транспирация; КГХ-ДСК – корреляционная газовая хроматография + дифференциальная сканирующая калориметрия; КР – калориметрия растворения (В скобках указан использованный растворитель); К – калориметрия; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; УФ – УФ-спектроскопия равновесного пара; Сам. ССК – сверхбыстрая калориметрия с использованием самодельного калориметра; ТМК – торсионный метод Кнудсена; ГХ – газовая хроматография; КГХ – корреляционная газовая хроматография; Э – эбулиометрия; ТГ – термогравиметрия; Оцен. – оценивается как разница между средней энтальпией сублимации и плавления; ДТА – дифференциальный термический анализ; ССК (конф. II) – метод Сверхбыстрой сканирующей калориметрии (Конфигурация II); ССК (конф. I) – метод Сверхбыстрой сканирующей калориметрии (Конфигурация I). Погрешности в таблице представлены как стандартное отклонение (доверительная вероятность 0,68, $k = 1$). ^b Температурный диапазон эксперимента. ^c Значение энтальпии сублимации/испарения, полученное при средней температуре (T_{cp}). Погрешность рассчитывалась на основе давлений пара, представленных в источнике, если не указано иное. ^d Значение энтальпии сублимации/испарения, полученное при стандартной температуре ($T_{ст}=298,15$ К). Литературные величины были получены с использованием значений $\Delta_{ж/кр}^r C_{p,m}^0(T_{ст})$, представленных в Таблице А.6. Значения в скобках не учитывались при расчетах среднего значения из-за большого отклонения от других данных. Погрешности были рассчитаны как сумма неопределенностей энтальпии сублимации/испарения при средней температуре и неопределенности корректировки к стандартной температуре (см. Приложение В). ^e ДР – диссертационная работа; Среднее – значение, полученное из литературных данных. Погрешности рассчитывались на основе разброса вокруг среднего значения. ^e Погрешность предложена авторами. ^g Значение, полученное как сумма энтальпий растворения и

сольватации. Энтальпию сольватации оценивали по молекулярной рефракции соединений.

Таблица А.10 – Давления пара, $p_{\text{нас}}$, производных пурина

$T_{\text{исп}} / \text{K}^{\text{б}}$	$p_{\text{нас}} / \text{Па}$	$u(p_{\text{нас}}) / \text{Па}^{\text{б}}$	$100 \cdot u(p_{\text{нас}}) / p_{\text{нас}}$
1	2	3	4
Кофеин (кр.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{52890 \pm 160}{T_{\text{ст}}} + (92390 \pm 500) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (29,4 \pm 2,9) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
404,7	5,1	1,3	25
414,7	11,6	2,5	22
424,7	23	5	22
434,7	45	10	22
444,7	90	19	21
454,7	170	30	18
464,7	300	60	20
474,7	530	120	23
484,7	900	200	22
Теофиллин (кр.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{68550 \pm 280}{T_{\text{ст}}} + (130200 \pm 700) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (16 \pm 3) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
454,2	5,8	1,2	21
464,2	11,9	2,3	19
474,2	24	5	21
484,2	47	8	17
494,2	86	16	19
504,2	160	30	19
513,5	290	50	17

^а Все ошибки в таблице представлены в виде стандартного отклонения, u , (Уровень достоверности 0,68. $K = 1$). ^б Ошибка определения температуры испарения, $u(T_{\text{исп}})$, составляет 2,0 К. ^в Давление насыщенного пара, $p_{\text{нас}}$, определено как минимум из десяти индивидуальных значений. ^г Ошибка определения давления пара, $u(p_{\text{нас}})$, была рассчитана по процедуре описанной в Приложении С

Таблица А.11 – Давления пара, $p_{\text{нас}}$, производных ацетанилида^а

$T_{\text{исп}} / \text{K}^{\text{б}}$	$p_{\text{нас}} / \text{Па}^{\text{б}}$	$u(p_{\text{нас}}) / \text{Па}^{\text{г}}$	$100 \cdot u(p_{\text{нас}}) / p_{\text{нас}}$
1	2	3	4
Ацетанилид (кр.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{40570 \pm 60}{T_{\text{ст}}} + (100800 \pm 400) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (28 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
317,8	0,096	0,019	20
323,3	0,19	0,04	21
328,8	0,34	0,07	21

339,8	1,08	0,21	19
350,6	3,2	0,6	19
361,4	9	1,6	18
372,1	24	4	17
382,8	58	9	16
4-бромацетанилид (кр.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{51670 \pm 140}{T_{\text{ст}}} + (114500 \pm 600) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (31 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
372,1	0,79	0,19	24
382,7	2,17	0,46	21
393,2	5,4	1,1	20
403,7	13,0	2,6	20
414,0	31	6	19
424,3	66	12	18
4-гидроксиацетанилид (кр.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{62620 \pm 240}{T_{\text{ст}}} + (128700 \pm 900) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (29 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
376,0	0,044	0,011	25
386,0	0,137	0,029	21
396,2	0,35	0,08	23
406,3	0,93	0,2	22
416,5	2,3	0,5	22
418,7	2,7	0,5	19
428,9	6,5	1,3	20
3-гидроксиацетанилид (кр.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{60920 \pm 170}{T_{\text{ст}}} + (128500 \pm 800) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (29 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
356,4	0,0100	0,0026	26
366,9	0,033	0,008	24
372,1	0,057	0,014	25
377,3	0,102	0,024	24
382,3	0,17	0,04	24
387,7	0,30	0,07	23
398,1	0,83	0,18	22
403,2	1,33	0,29	22
408,4	2,3	0,5	22
4-нитроацетанилид (кр.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{63160 \pm 120}{T_{\text{ст}}} + (128700 \pm 400) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (28 \pm 4) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
408,9	0,94	0,17	18
414,0	1,5	0,3	20
424,3	3,6	0,7	19
434,5	8,3	1,6	19
444,6	18	3	17
454,6	39	7	18
464,6	75	13	17
474,4	151	26	17
4-хлорацетанилид (кр.)			

$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{49670 \pm 180}{T_{\text{ст}}} + (112700 \pm 700) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (30 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
372,1	1,5	0,3	20
382,7	4,2	1,1	26
393,2	10,8	2,4	22
403,7	25	5	20
414,0	56	11	20
424,3	117	21	18
434,5	250	50	20
4-этоксияцетанилид (кр.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{53790 \pm 110}{T_{\text{ст}}} + (125500 \pm 500) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (43 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
341,1	0,022	0,006	27
351,0	0,071	0,019	27
361,0	0,23	0,06	26
371,0	0,69	0,17	25
381,0	2,0	0,4	20
391,1	5,5	1,2	22
401,2	13,7	2,9	21
3-бромацетанилид (ж.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{43960 \pm 80}{T_{\text{ст}}} + (94600 \pm 300) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (80 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
359,2	1,1	0,22	20
362,5	1,46	0,28	19
365,7	1,9	0,4	21
368,9	2,5	0,5	20
370,0	2,6	0,5	19
379,5	5,7	1,1	19
390,1	11,8	2,1	18
400,6	23	4	17
410,9	46	8	17
421,2	83	13	16
426,4	115	18	16
429,4	132	21	16
431,5	140	22	16
4-гидроксиацетанилид (ж.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{56800 \pm 300}{T_{\text{ст}}} + (115800 \pm 900) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (85 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
434,0	12,6	2,3	18
444,1	25	4	16
454,2	48	8	17
464,3	86	12	14
474,3	151	25	17
484,2	240	30	13
494,1	390	60	15
504,0	650	90	14
3-гидроксиацетанилид (ж.)			

$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{55040 \pm 100}{T_{\text{ст}}} + (113070 \pm 290) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (85 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
423,8	9,7	1,7	18
434,0	19	3	16
444,1	36	6	17
454,2	65	10	15
464,2	119	20	17
474,2	200	30	15
484,2	330	50	15
494,1	540	80	15
3-хлорацетанилид (ж.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{41990 \pm 40}{T_{\text{ст}}} + (91820 \pm 170) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (79 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
356,4	1,6	0,3	19
359,5	2,1	0,4	19
366,9	3,8	0,7	18
377,3	8,2	1,5	18
387,7	17	3	18
398,1	34	6	18
408,4	63	11	17
418,7	115	18	16
428,9	200	30	15
4-этоксацетанилид (ж.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{46250 \pm 110}{T_{\text{ст}}} + (100600 \pm 300) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (96 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
411,4	33	6	18
421,6	61	10	16
431,9	113	18	16
442,2	200	30	15
452,5	340	50	15
462,9	560	90	16

^a Все ошибки в таблице представлены в виде стандартного отклонения, u , (Уровень достоверности 0,68. $K = 1$). ^б Ошибка определения температуры испарения, $u(T_{\text{исп}})$, составляет 2,0 К. ^в давление насыщенного пара, $p_{\text{нас}}$, определено как минимум из десяти индивидуальных значений. ^г Ошибка определения давления пара, $u(p_{\text{нас}})$, была рассчитана по процедуре описанной в пункте С.3.

Таблица А.12 – Давления пара, $p_{\text{нас}}$, гормонов^а

$T_{\text{исп}} / \text{K}^{\text{б}}$	$p_{\text{нас}} / \text{Па}^{\text{в}}$	$u(p_{\text{нас}}) / \text{Па}^{\text{г}}$	$100 \cdot u(p_{\text{нас}}) / p_{\text{нас}}$
1	2	3	4
Андростерон (кр.)			
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{63260 \pm 200}{T_{\text{ст}}} + (129600 \pm 800) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (59 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
373,0	0,026	0,006	23
383,0	0,071	0,017	24
393,1	0,20	0,05	25
403,3	0,49	0,1	20

413,4	1,24	0,26	21
423,7	2,9	0,6	21
433,9	6,6	1,3	20
444,2	15,5	2,9	19
Прогестерон (кр.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{66070 \pm 150}{T_{\text{ст}}} + (138400 \pm 800) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (58 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
348,2	0,00074	0,00022	30
359,2	0,0031	0,0009	29
364,2	0,0056	0,0015	27
369,2	0,011	0,003	27
379,2	0,034	0,009	26
389,2	0,100	0,025	25
399,2	0,27	0,06	22
Эстрон (кр.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{83130 \pm 270}{T_{\text{ст}}} + (163200 \pm 800) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (51 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
421,6	0,046	0,011	24
431,9	0,13	0,03	23
442,2	0,37	0,08	22
452,5	0,99	0,22	22
462,9	2,5	0,5	20
473,3	5,9	1,2	20
483,8	13,3	2,6	20
Прогестерон (ж.)			
$R \ln\left(\frac{P_{\text{нас}}}{P^0}\right) = -\frac{60540 \pm 110}{T_{\text{ст}}} + (120600 \pm 300) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (146 \pm 6) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
408,2	0,53	0,10	19
413,2	0,83	0,17	20
418,2	1,11	0,23	21
423,2	1,7	0,3	18
428,2	2,3	0,4	17
433,2	3,3	0,6	18
438,2	4,3	0,8	19
443,2	6,1	1,0	16
448,2	8,0	1,3	16
453,2	11,1	2,0	18
458,2	14,3	2,6	18
463,2	19,5	2,9	15
468,2	25	4	16
473,2	33	6	18
478,2	41	7	17
483,2	52	8	15
488,2	67	10	15
493,2	81	13	16
498,2	105	17	16
503,2	128	21	16
508,2	160	23	14

^a Все ошибки в таблице представлены в виде стандартного отклонения, u , (Уровень достоверности 0,68. $K = 1$). ^b Ошибка определения температуры испарения, $u(T_{\text{исп}})$, составляет 2,0 К. ^в давление

насыщенного пара, $p_{\text{нас}}$, определено как минимум из десяти индивидуальных значений. ^Г Ошибка определения давления пара, $u(p_{\text{нас}})$, была рассчитана по процедуре описанной в Приложении С.

Таблица А.13 – Давления пара, $p_{\text{нас}}$, дививалоилметаната железа (III)^а

$T_{\text{исп}} / \text{K}^{\text{б}}$	$p_{\text{нас}} / \text{Па}^{\text{в}}$	$u(p_{\text{нас}}) / \text{Па}^{\text{г}}$	$100 \cdot u(p_{\text{нас}}) / p_{\text{нас}}$
1	2	3	4
$R \ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p^0}\right) = -\frac{56820 \pm 30}{T_{\text{ст}}} + (134500 \pm 900) \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{ст}}} - \frac{1}{T_{\text{исп}}}\right) - (134 \pm 14) \cdot \left(\frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{исп}}} - 1 + \ln\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_{\text{ст}}}\right)\right)$			
434,5	101	18	18
424,3	46	9	19
414,0	20	4	20
403,7	8,0	1,6	20
393,2	3,2	0,7	22

^а Все ошибки в таблице представлены в виде стандартного отклонения, u , (Уровень достоверности 0,68. $K = 1$). ^б Ошибка определения температуры испарения, $u(T_{\text{исп}})$, составляет 2,0 К. ^в давление насыщенного пара, $p_{\text{нас}}$, определено как минимум из десяти индивидуальных значений. ^г Ошибка определения давления пара, $u(p_{\text{нас}})$, была рассчитана по процедуре описанной в Приложении С.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Справочная информация для массопереноса в условиях
движущегося газа носителя

В.1 Вывод уравнения (62)

Так как в тонком слое у поверхности движение газа носителя прекращается, то скорость массопереноса определяется только диффузией. Поэтому справедливо уравнение [87]:

$$N_A = -D_{A,B}(T_{исп}) \left. \frac{d(C_A - C_A^{нас})}{dy} \right|_{y=0}, \quad (B1)$$

где N_A – плотность потока вещества **A** относительно начала координат. Стоит отметить, что наряду с данной величиной в работе будет использован параметр J_A , обозначающий плотность потока относительно вектора молярной усредненной скорости. Так как в данной работе концентрация **A** очень мала, то оба потока будут эквивалентны. Поэтому выбор того или иного обозначения будет обусловлен нормой, устоявшейся в литературе.

С другой стороны, этот же поток может быть представлен через соотношение аналогичное уравнению Ньютона для охлаждения [87]:

$$N_A = \beta_c (C_A^{нас} - C_{A,\infty}). \quad (B2)$$

Приравнявая (B1) и (B2) а также проводя необходимые преобразования, можно получить:

$$\frac{\beta_c}{D_{A,B}(T_{исп})} = - \frac{d(C_A - C_A^{нас})/dy|_{y=0}}{(C_A^{нас} - C_{A,\infty})}. \quad (B3)$$

Далее, переводя уравнение (B3) в безразмерную форму, домножим обе его части на характеристический размер, L , который, как и в работах Шика с соавторами [91, 92], был определен как диаметр сферы, имеющей площадь равную $A_{исп}$, (при $a \gg h$, $L \approx a$). В результате получим:

$$\frac{\beta_c L}{D_{A,B}(T_{\text{исп}})} = - \frac{d(C_A - C_A^{\text{нас}})/dy|_{y=0}}{(C_A^{\text{нас}} - C_{A,\infty})/L} = Sh_L. \quad (\text{B4})$$

Правая часть выражения (B4) представляет собой отношение градиента концентрации у поверхности к общему градиенту концентрации. Соответственно, правую часть можно рассматривать как отношение сопротивления молекулярному массопереносу к сопротивлению конвективному массопереносу. Это соотношение называется числом Шервуда, Sh_L .

Для нахождения $d(C_A - C_A^{\text{нас}})/dy|_{y=0}$ воспользуемся аналогией между процессом переноса массы и импульса [87].

Уравнение Навье-Стокса для пограничного слоя имеет следующий вид:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu_B \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}, \quad (\text{B5})$$

где v_x и v_y – компоненты вектора скорости вдоль осей x и y ; ν_B – кинематическая вязкость газа В при температуре поверхности $T_{\text{исп}}$ [105, 106, 108]

Данное выражение можно свести к однородному дифференциальному уравнению путем замены независимых переменных x и y на η , а зависимых на $f(\eta)$, с использованием следующих соотношений [87]:

$$\eta(x, y) = \frac{y}{2} \left(\frac{v_\infty}{\nu_B x} \right)^{0,5}, \quad (\text{B6})$$

$$f(\eta) = \frac{\Psi(x, y)}{(\nu_\infty \nu_B x)^{0,5}}, \quad (\text{B7})$$

где $\Psi(x, y)$ – функция потока, полный дифференциал которой определяется через выражение:

$$d\Psi(x, y) = -v_y dx + v_x dy. \quad (\text{B8})$$

Подставляя выражения (B7) и (B6) в уравнение Навье-Стокса (B5) получим следующее дифференциальное уравнение:

$$f'''(\eta) + f(\eta)f''(\eta) = 0, \quad (\text{B9})$$

Со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} f'(\eta) = f(\eta) = 0; \quad \eta = 0 \\ f'(\eta) = 2; \quad \eta = \infty \end{aligned}$$

Уравнение (B9) было впервые решено Блаузиусом [87] с использованием разложения в ряд функции $f(\eta)$ в начале координат и асимптотического решения, соответствующего граничному условию, $\eta = \infty$. Позже Ховарт [264] выполнил похожее разложение, но получил более точные результаты:

Далее, применяя уравнение (47) к пограничному слою и учитывая, что вторая производная по концентрации в направлении оси x намного меньше, чем вдоль оси y , было получено следующее выражение:

$$v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} = D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2}, \quad (\text{B10})$$

где $c_A = (C_A - C_A^{\text{нас}}) / (C_{A,\infty} - C_A^{\text{нас}})$ – концентрация вещества в каждой точке слоя, выраженная в безразмерном виде.

Далее, проведя ряд преобразований с уравнениями (B6), (B7), (B8) и учитывая аналогию между процессом переноса импульса и массы (уравнения (B5) и (B10) имеют одинаковый вид), можно легко показать, что:

$$2 \frac{v_x}{v_\infty} = f'(\eta) = 2 \frac{v_x - v_x^0}{v_\infty - v_x^0} = 2 \frac{(C_A - C_A^{\text{нас}})}{(C_{A,\infty} - C_A^{\text{нас}})}, \quad (\text{B11})$$

где v_x^0 – скорость потока вдоль оси x при концентрации $C_A^{\text{нас}}$.

Дифференцируя уравнение (B11) по η и учитывая значение $f''(\eta)$ для $\eta=0$, найденное Ховартом, получим:

$$\left. \frac{df'(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta=0} = f''(0) = \frac{d[2(C_A - C_A^{\text{нас}}) / (C_{A,\infty} - C_A^{\text{нас}})]}{d[(y/2x)\sqrt{(x \cdot v_\infty)} / v_B]} = 1,328. \quad (\text{B12})$$

Выражение (B12) может быть легко преобразовано для нахождения градиента концентрации у поверхности образца:

$$\left. \frac{d(C_A - C_A^{\text{нас}})}{dy} \right|_{y=0} = 0,332 \frac{\sqrt{(x \cdot v_\infty) / \nu_B}}{x} (C_{A,\infty} - C_A^{\text{нас}}). \quad (\text{B13})$$

При выводе уравнения (B13) было использовано два важных упрощения. Во-первых, скорость испарения настолько мала, что скорость потока в направлении оси y , v_y , практически равна нулю. Во-вторых, в расчетах предполагалось, что безразмерный профиль скоростей в точности совпадает с профилем концентраций, т.е. число $Sc=1$. Последнее предположение строго выполняется не всегда. Для учета сжатия концентрационного слоя было использовано выражение, аналогичное уравнению, полученному Польшгаузенем, для теплопереноса [265]:

$$\frac{\delta_\Gamma}{\delta_\kappa} = \sqrt[3]{Sc} = \sqrt[3]{\nu_B / D_{A,B}(T_{\text{исп}})}, \quad (\text{B14})$$

где δ_κ и δ_Γ – толщина концентрационного и гидродинамического слоя, соответственно. Таким образом, учитывая сжатие, выражение (B13) примет следующий вид:

$$\left. \frac{d(C_A - C_A^{\text{нас}})}{dy} \right|_{y=0} = 0,332 \frac{\sqrt{(x \cdot v_\infty) / \nu_B}}{x} \sqrt[3]{Sc} (C_{A,\infty} - C_A^{\text{нас}}). \quad (\text{B15})$$

Далее, приравнивая выражения для скорости потери массы, получаемые из уравнений (B2) и (B1), и подставляя в получившееся выражение уравнение (B15), получим следующее равенство:

$$\beta_c \pi a^2 = \int_{A_{\text{исп}}} 0,332 D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \frac{\sqrt{(x \cdot v_\infty) / \nu_B}}{x} \sqrt[3]{Sc} dA_{\text{исп}}. \quad (\text{B16})$$

Чтобы найти интеграл в правой части уравнения (B16) в этой работе было сделано предположение, что капля плоская и ее площадь можно аппроксимировать площадью квадрата, имеющего сторону $a\pi^{0.5}$. Тогда выражение (B16) можно преобразовать к виду:

$$\beta_c \pi a^2 = \pi^{0.5} a \cdot D_{A,B}(T_{\text{исп}}) \cdot 0,332 \sqrt[3]{Sc} \left(\frac{v_\infty}{\nu_B} \right)^{0.5} \pi^{0.5} a \int_0^{\pi^{0.5} a} x^{-0.5} dx. \quad (\text{B17})$$

Вычленив из уравнения (B17) выражение для расчета β_c и проводя интегрирование, получим выражение (62).

В.2 Проверка влияния диффузии и свободной конвекции на скорость массопереноса

Рассмотрение валидности предположения 9 из пункта 3.2.1 начнем с вопроса влияния свободной конвекции. В данной работе образец находится на нагретой поверхности, температура которой, T_s , больше температуры окружающего газа – T_{ss} . В таком случае возможно формирование потока свободной конвекции. Для того чтобы оценить влияние этого потока на скорость массопереноса, было использовано следующее соотношение [87]:

$$Re \geq 0,4 \cdot Gr^{0,5} Sc^{-1/6}. \quad (B18)$$

Согласно работе [87], если нестрогое равенство (B18) выполняется, то влиянием свободной конвекции можно пренебречь. Проведенный в данной работе анализ показал, что $Gr \sim 10^{-3}$, $Sc \sim 3,5$, $Re \sim 10^1$. Таким образом, получаем: $10 \gg 0,01$. Поэтому влиянием свободной конвекции в данном случае можно пренебречь.

Далее рассмотрим вопрос влияния диффузии на скорость массопереноса. Как видно из уравнения (65), свободный член в зависимости числа Шервуда от чисел Рейнольдса и Шмидта равен нулю, а значит выражение (65) не учитывает влияние диффузии на потерю массы. Чтобы проверить, можно ли пренебречь ею при расчетах, в работе была изучена зависимость скорости потери массы от квадратного корня из объемного расхода газа носителя при постоянстве температуры, $T_{исп}$, и площади поверхности испарения, $A_{исп}$. Результаты этого эксперимента показаны на Рисунке В.1.

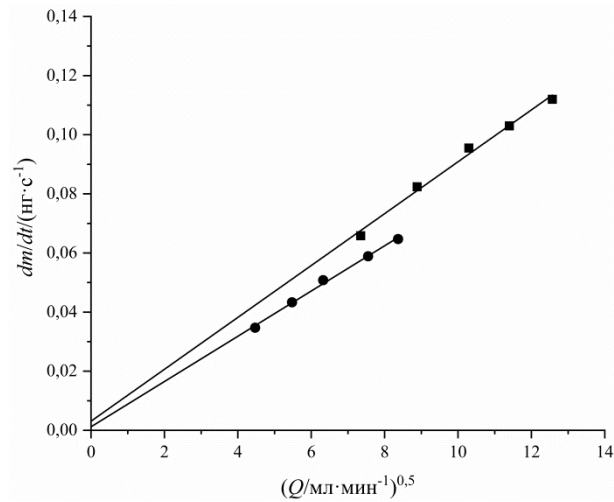


Рисунок В.1 – Зависимость скорости потери массы гексадеканола-1 при 338 К от квадратного корня из объемного расхода газа носителя. ● – N₂ ($A_{\text{исп}}=18300$ мкм²), ■ – He ($A_{\text{исп}}=16400$ мкм²).

Исходя из данных Рисунка В.1, было получено, что свободный член в случае азота равен 0,0012 нг·с⁻¹, в случае гелия 0,0031 нг·с⁻¹. При этом скорости потери массы при значениях Q_B , использованных для расчета давлений, (см. Таблица 3.1) равны 0,0433 нг·с⁻¹ и 0,0955 нг·с⁻¹. Откуда можно сделать вывод, что влияние диффузии не превышает 3%, чем можно пренебречь.

В.3 Погрешности определения давлений пара и энтальпий сублимации/испарения в условиях движущегося газа-носителя

Далее прежде чем переходить к анализу полученных давлений пара и энтальпий фазовых переходов, рассмотрим процедуру расчета погрешностей.

Объединяя уравнения (12), (62) и (53), получим следующее выражение для расчета давлений:

$$P_{\text{нас}} = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1,505RT_{\text{исп}}v_B^{0,17}}{M_A D_{A,B}(T_{\text{исп}})^{0,67} S^{0,75} v_{\infty}^{0,5}} \quad (\text{B19})$$

Согласно работе [266], если параметр, y , рассчитывается на основании входных параметров, x_i , с использованием известного функционального соотношения, следующий закон накопления ошибок может быть применен:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n (\partial f / \partial x_i)^2 u^2(x_i). \quad (\text{B20})$$

где $u(y)$ – погрешность определяемого параметра, y ; $\partial f / \partial x_i$ – частная производная f по x_i ; $u(x_i)$ – погрешность определения входных параметров, x_i . В уравнении (B19) x_i – это скорость потери массы, температура изотермы (4) (см. Рисунок 2.1), коэффициент диффузии, кинематическая вязкость газа \mathbf{V} , площадь контакта вещества и сенсора и скорость набегающего потока. В качестве $u(x_i)$, было использовано стандартное отклонение (доверительная вероятность 68 %; $k \approx 1$).

В.3.1 Скорость потери массы, dm/dt

При работе в движущемся газе для расчета скорости потери массы были использованы данные об удельной энтальпии плавления образца (см. уравнение (57)). Опираясь на уравнение (B20), для нахождения погрешности определения dm/dt было получено следующее выражение:

$$\left(\frac{u(dm/dt)}{dm/dt} \right)^2 = \left(\frac{u(\Delta\Delta_{пл} H^0(t, T_{пл}))}{\Delta\Delta_{пл} H^0(t, T_{пл})} \right)^2 + \left(\frac{u(\Delta_{пл} h^0(T_{пл}))}{\Delta_{пл} h^0(T_{пл})} \right)^2 \quad (\text{B21}),$$

Используя данные работы [267], было получено, что первое слагаемое в уравнении (B21) примерно равно 3%. Для расчета второго слагаемого были использованы ошибки нахождения $\Delta_{пл} h^0(T_{пл})$, приведенные в пункте 3.1.

В.3.2 Площадь контакта вещества и сенсора, S

Для расчета площади контакта вещества и сенсора были использованы фотографии, сделанные до и после каждого шага испарения. Чтобы оценить погрешность определения S , данный параметр был найден по нескольким фотографиям для одного и того же образца. Относительная погрешность составила 5%. Она же была использована в расчетах по уравнению (B20).

В.3.3 Температура, $T_{\text{исп}}$

Для учета влияния погрешности определения температуры на результирующую неопределенность расчета давлений пара было использовано уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

$$\frac{dp_{\text{нас}}}{dT_{\text{исп}}} = p_{\text{нас}} \left(-\frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ср}})}{RT_{\text{исп}}^2} \right), \quad (\text{B22})$$

где $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^0(T_{\text{ср}})$ – стандартная молярная энтальпия сублимации/испарения при средней температуре, $T_{\text{ср}}$.

Подставляя выражение (B22) в уравнение (B20) и беря во внимание погрешность определения температуры ($u(T_{\text{исп}})=2,0\text{K}$), было рассчитано влияние температуры на значения $u(p_{\text{нас}})$. Стоит отметить, что хотя температура входит в уравнение (C20), ее эффект, обусловленный смещением равновесия конденсированное состояние-газ, на конечное значение давления пара будет более значительным, чем эффект, связанный с расширением газа. Поэтому в расчетах не учитывалось влияние расширения.

В.3.4 Коэффициент диффузии, $D_{A,B}(T_{исп})$

В данной части работы коэффициенты диффузии рассчитывались с использованием эмпирической формулы, предложенной Фуллером, Шеттлером и Гидденгсом [93]. В работе [268] авторы на основании анализа литературных данных пришли к выводу, что стандартное отклонение коэффициентов диффузии, рассчитанных по этой схеме, составляют около 10%.

В.3.5 Кинематическая вязкость газа-носителя, ν_B

Для расчёта кинематической вязкости в работе были использованы эмпирические схемы [126-128]. По оценкам авторов этих работ в интересующем нас температурном диапазоне относительная погрешность этих схем составляет порядка 0,3%.

В.3.6 Скорость набегающего потока газа-носителя, v_∞

Для нахождения скорости набегающего потока газа **В** в работе было использовано уравнение (63). Таким образом, опираясь на уравнение (B20), легко получить следующее выражение:

$$\left(\frac{u(v_\infty)}{v_\infty}\right)^2 = \left(\frac{u(Q_B)}{Q_B}\right)^2 + \left(\frac{u(k)}{k}\right)^2 \quad (\text{B23})$$

В данном выражении относительная погрешность Q_B была оценена в работе [267] на уровне 0,3%. Данные о погрешности k приведены в Таблице 3.1.

В.3.7 Погрешность определения энтальпии испарения

Погрешности найденных по уравнению (67) энтальпий испарения были рассчитаны как сумма неопределенностей, обусловленных не идеальностью линейной зависимости $\ln p$ от T^{-1} , и ошибок, связанных с пересчетом к комнатной температуре (298,15 К). Ошибка пересчета к эталонной температуре оценивалась по следующему уравнению:

$$u_{\text{пер}} = (\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{М}}^0(T_{\text{ст}}) - \Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{М}}^0(T_{\text{ср}})) \cdot \frac{u(\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} C_{\text{р,м}}^0(T_{\text{ст}}))}{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} C_{\text{р,м}}^0(T_{\text{ст}})} \quad (\text{В24}),$$

где $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} H_{\text{М}}^0(T_{\text{ст}})$ – стандартная молярная энтальпия сублимации/испарения при температуре, $T_{\text{ст}}$, ($T_{\text{ст}} = 298,15$ К); $u(\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} C_{\text{р,м}}^0(T_{\text{ст}}))$ – ошибка определения разницы теплоемкостей при стандартной температуре, представленная в Таблице А.6.

ПРИЛОЖЕНИЕ С
Справочная информация для массопереноса в условиях
неподвижного газа носителя

С.1 Вывод уравнения (С9)

Аналитическое решение для краевой задачи, аналогичной рассмотренной в работе, в терминах электростатических полей было предложено Лебедевым [269]. К сожалению, предлагаемое им решение содержит интеграл от функции Лежандра комплексного порядка, поэтому его закрытая форма может быть найдена только численно [94]. В то же время Диган с соавторами [270] показал, что плотность потока испарения $(\vec{J} \cdot \vec{n})$ на поверхности сферического сегмента (см. Рисунок 1.6) может быть аппроксимирована с помощью следующего соотношения (ошибка такой аппроксимации меньше 10 %):

$$(\vec{J} \cdot \vec{n}) \approx J_0(\pi/2) \cdot f(\theta) \left(1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2\right)^{-\lambda(\theta)}, \quad (\text{C1})$$

где $J_0(\pi/2)$ – где плотность потока в точке пересечения оси z с поверхностью капли, для случая угла смачивания равного 90° ; $\lambda(\theta)$ – параметр, учитывающий неоднородность потока вдоль поверхности испарения; $f(\theta)$ – функция, описывающая влияние угла смачивания θ на плотность потока в центре капли. Стоит отметить, что уравнение (C1) применимо только в случае углов смачивания, находящихся в диапазоне от 0° до 90° .

Для нахождения θ в данной работе было использовано соотношение:

$$\theta = 2 \operatorname{arctg}\left(\frac{h}{a}\right). \quad (\text{C2})$$

Используя приближение Дигана, скорость потери массы может быть рассчитана с помощью следующего поверхностного интеграла первого рода:

$$\frac{dm}{dt} = \iint_{\Omega} (\vec{J}(r) \cdot \vec{n}) d\sigma = \iint_{\Omega} \left(J_0 \left(\frac{\pi}{2} \right) \cdot f(\theta) \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right)^{-\lambda(\theta)} \right) d\sigma, \quad \Omega = \{g(r) | r \leq a\}, \quad (C3)$$

где Ω – поверхность капли, уравнение которой в цилиндрических координатах принимает вид:

$$g(r) = \sqrt{R_c^2 - r^2} - (R_c - h), \quad (C4)$$

Интеграл (C3) легко преобразуется к повторным интегралам, которые, благодаря независимости пределов интегрирования, превращаются в определенный интеграл вида:

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= \iint_{\Omega} (\vec{J}(r) \cdot \vec{n}) d\sigma = \\ &= \iint_D \left(J_0 \left(\frac{\pi}{2} \right) f(\theta) \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right)^{-\lambda(\theta)} \sqrt{\left(\frac{\partial g(r)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial g(r)}{\partial \phi} \right)^2 + 1} \right) r dr d\phi = \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^a \left(J_0 \left(\frac{\pi}{2} \right) \cdot f(\theta) \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right)^{-\lambda(\theta)} \cdot \sqrt{\left(\frac{-r}{\sqrt{R_c^2 + r^2}} \right)^2 + 1} \right) dr = \\ &= \int_0^a \left(2\pi r J_0 \left(\frac{\pi}{2} \right) \cdot f(\theta) \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right)^{-\lambda(\theta)} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right)^{-0.5} \right) dr \end{aligned} \quad (C5),$$

где D – проекция Ω на плоскость сенсора; ϕ – азимутальная координата.

Далее, чтобы упростить дальнейшее интегрирование, было использовано следующее приближенное соотношение [94]:

$$\left(1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right)^{-0.5} \approx \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{-\delta(\theta)}, \quad (C6)$$

где $\delta(\theta)$ – эмпирическая функция угла смачивания, учитывающая изменения при проецировании сферического сегмента на плоскость сенсора [94].

После этого, подставляя в интеграл (C5) в соотношение (C6) и проводя интегрирование, получим следующее выражение для расчета скорости потери массы:

$$\frac{dm}{dt} = J_0(\pi/2) \cdot \pi a^2 \frac{f(\theta)}{1 - \lambda(\theta) - \delta(\theta)}. \quad (C7)$$

В этом соотношении, благодаря симметрии, $J_0(\pi/2)$ будет эквивалентно плотности потока с поверхности сферической капли, находящейся в атмосфере покоящегося газа, со следующими граничными условиями: (i) у поверхности сферы концентрация вещества равна $C_A^{\text{нас}}$, (ii) на бесконечном удалении от поверхности $C_A=0$ [94]. То есть справедливо уравнение:

$$J_0(\pi/2) = \frac{D_{A,B}(T_{ss})C_A^{\text{нас}}}{a}, \quad (\text{C8})$$

Далее, подставляя уравнение (C8) в (C7) и используя закон идеального газа, было получено уравнение:

$$\frac{dm}{dt} = D_{A,B}(T_{ss}) \frac{p_{\text{нас}} M_A}{RT_{\text{исп}}} \frac{\pi a \cdot f(\theta)}{1 - \lambda(\theta) - \delta(\theta)}. \quad (\text{C9})$$

Уравнение (C9) содержит один неизвестный терм, связанный с углом смачивания, θ . Для нахождения аналитической функции, описывающей этот терм, уравнение (C9) было преобразовано следующим образом:

$$\frac{f(\theta)}{1 - \lambda(\theta) - \delta(\theta)} = F(\theta) = \frac{dm}{dt} \cdot \left(D_{A,B}(T_{ss}) \frac{p_{\text{нас}} M_A}{RT_{\text{исп}}} \pi a \right)^{-1}. \quad (\text{C10})$$

Подставляя в правую часть уравнения (C10) экспериментально определенные скорости потери массы с поверхности фенантрена для различных углов смачивания и рекомендованное значение давления пара [137], была получена следующая зависимость $F(\theta)$ от θ :

$$F(\theta) = \frac{(0,254 \pm 0,007)}{\text{рад}^2} \theta^2 + \frac{(0,062 \pm 0,011)}{\text{рад}} \theta + (1,2740 \pm 0,0025). \quad (\text{C11})$$

Графическое представление данной зависимости показано на Рисунке С.1

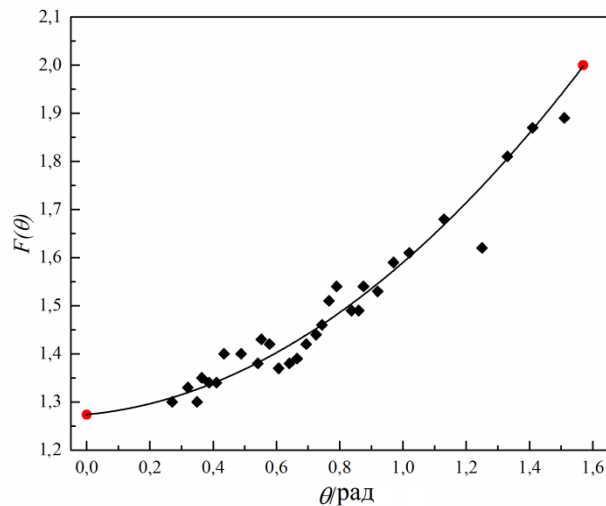


Рисунок С.1 – Экспериментально полученная зависимость $F(\theta)$ от θ на основании скоростей потери массы с поверхности фенантрена. Температуры сублимационной изотермы и окружающего газа-носителя были одинаковыми и равнялись 303 К.

Значения $F(\theta)$ для углов смачивания 0 и $\pi/2$ (● красные круги) были получены из аналитического решения [94], поэтому их статистический вес был в 50 раз больше.

Стоит отметить, что все эксперименты для определения параметров в уравнении (С11) были проведены при температуре изотермы (4) (см. Рисунок 2.1), равной температуре окружающего газа-носителя, T_{ss} . Кроме того, подчеркнем, что значения $F(\theta)$ для крайних углов 0 и $\pi/2$ были получены из аналитического решения уравнения (68) [94]. По этой причине статистический вес этих точек был взят в 50 раз больше, чем для остальных.

С.2 Экспериментальная валидация предположений, использованных при выводе уравнения (С9)

Как было указано ранее, при выводе уравнения (С9) было использовано несколько упрощающих предположений. Поэтому ниже будут приведены экспериментальные факты в поддержку этих предположений.

С.2.1 Условие насыщенности

В этой работе было сделано предположение, что паровой слой в непосредственной близости поверхности раздела фаз имеет концентрацию вещества А, соответствующую насыщенному давлению пара. Однако как было показано в ряде работ [271-274] при уменьшении размера сферических капель, когда их размер становится сопоставим с величиной свободного пробега молекул воздуха, при расчетах необходимо учитывать тот факт, что скорость перехода через границу раздела фаз является конечной, из-за чего наблюдается недонасыщение. Теория для такого случая была разработана Фуксом. В своих работах он показал, что молекулы, прежде чем начать перемещаться под воздействием законов диффузии, достигают некоторой поверхности, удаленной от основания сферы на расстояние $(a+\Delta)$, где Δ составляет порядка нескольких свободных пробегов молекул воздуха. Таким образом, в сферической оболочке толщиной Δ концентрация вещества очень мала, что соответствует условию вакуума. Влияние этого пространства в случае относительно больших капель (1-0,1 мм) пренебрежимо мало, но для микрометровых капель может оказывать значительное влияние.

Чтобы проверить влияние эффекта недонасыщения, в работе были проведены вычисления, аналогичные тем, что сделал Фукс для капли, покоящейся на поверхности субстрата. По Фуксу, скорость, с которой молекулы будут прибывать в зону, находящуюся на расстоянии $(a+\Delta)$, будет равна:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{нас}} = A_{\text{исп}} \alpha_{\text{л}} \sqrt{\frac{RT_{\text{исп}}}{2\pi M_{\text{А}}}} (C_{\text{А}}^{\text{нас}} - C_{\text{А}}^1) = \pi (a^2 + h^2) \alpha_{\text{л}} \sqrt{\frac{RT_{\text{исп}}}{2\pi M_{\text{А}}}} (C_{\text{А}}^{\text{нас}} - C_{\text{А}}^1) \quad (\text{С12}),$$

где $C_{\text{А}}^1$ – концентрация вещества на расстоянии, $a+\Delta$, от центра капли, $\alpha_{\text{л}}$ – коэффициент испарения/конденсации, показывающий вероятность конденсации молекулы при соударении с конденсированной фазой.

В то же время скорость вывода молекул из этой зоны будет определяться уравнением:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{отв}} = D_{A,B}(T_{ss})C_A^1\pi(a+\Delta)F(\theta)F(\Delta T) \quad (\text{C13})$$

В состоянии равновесия обе скорости будут равны. Откуда получаем:

$$C_A^1 = \frac{(a^2 + h^2)\alpha_{\text{л}}\sqrt{\frac{RT_{\text{исп}}}{2\pi M_A}}C_A^{\text{нас}}}{D_{A,B}(T_{ss})(a+\Delta)F(\theta)F(\Delta T) + (a^2 + h^2)\alpha_{\text{л}}\sqrt{\frac{RT_{\text{исп}}}{2\pi M_A}}} \quad (\text{C14})$$

Подставляя (C14) в (C13) и проводя математические преобразования, получаем:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{отв}} = \frac{dm}{dt} = \frac{D_{A,B}(T_{ss}) \cdot \pi \cdot (a+\Delta) \cdot F(\theta) \cdot F(\Delta T) \cdot C_A^{\text{нас}}}{\frac{D_{A,B}(T_{ss}) \cdot (a+\Delta) \cdot F(\theta) \cdot F(\Delta T)}{(a^2 + h^2)\alpha_{\text{л}}\sqrt{\frac{RT_{\text{исп}}}{2\pi M_A}}} + 1} \quad (\text{C15})$$

Далее проведем сопоставление уравнений (71) и (C15). Как видно из анализа, в случае если для описания паттернов массопереноса хорошо подходит уравнение (71), то график зависимости скорости потери массы, нормированной на $F(\theta)$, от радиуса основания, a , будет прямой линией со свободным членом равным 0. В случае если больше подходит уравнение (C15) прямолинейная зависимость наблюдаться не будет.

В качестве примера рассмотрим такую зависимость для антрацена, который сублимировался при температуре 404,7 К (см. Рисунок 2.2). Результаты этого эксперимента показаны на Рисунке С.2.

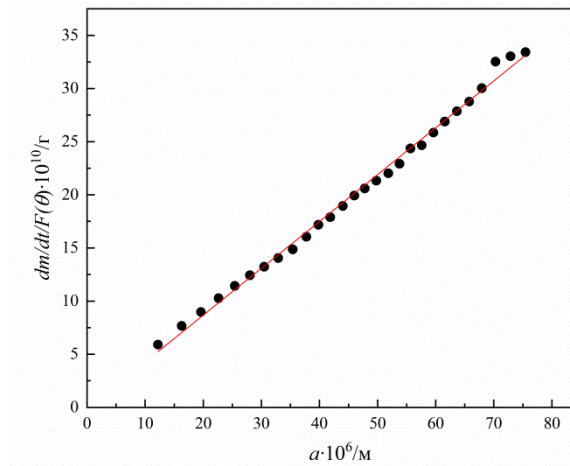


Рисунок С.2 – Экспериментально определенная зависимость нормированной скорости потери массы, $dm/dt/F(\theta)$, от радиуса основания a . Параметры зависимости $y=kx+b$: $k=0,441 \pm 0,006$; $b=0,14 \pm 0,29$; коэффициент корреляции $r^2=0,995$. Для эксперимента использован образец антрацена который сублимировался при температуре 404,7 К (см. Рисунок 2.2).

Как видно из Рисунка С.2, наблюдается хорошая линейная зависимость в предложенных координатах со свободным членом близким к нулю, что говорит о том, что уравнение (71) хорошо описывает процесс потери массы, и, по-видимому, проблема недонасыщения паровой фазы не возникает в этой работе. Также стоит отметить, что аналогичные зависимости могут быть представлены для других соединений, изученных в работе.

С.2.2 Вынужденная конвекция

В части 3.2.1 данной работы было получено уравнение (64), преобразуя которое получим следующее выражение:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k^{0,5} p_{\text{нас}} M_A D_{A,B} (T_{\text{исп}})^{0,67} a^{1,5} Q_B^{0,5}}{0,638 RT_{\text{исп}} \nu_B^{0,17}}. \quad (\text{C16})$$

Уравнение (С16) может быть использовано для нахождения скорости потери массы в условиях вынужденной конвекции. Согласно этому выражению, при постоянстве температуры и линейных размеров образца скорость потери массы будет линейной функцией квадратного корня из

объемной скорости потока газа носителя. Таким образом, изучая зависимость dm/dt от Q_B , можно изучить влияние вынужденной конвекции на процесс потери массы.

Результаты такого эксперимента показаны на Рисунке С.3. По оси y отложено относительное отклонение измеренной скорости потери массы

dm/dt_i от среднего значения ($dm/dt_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^N dm/dt_i}{N}$). По оси x – квадратный корень из объемной скорости потока газа носителя, $Q_B^{0,5}$.

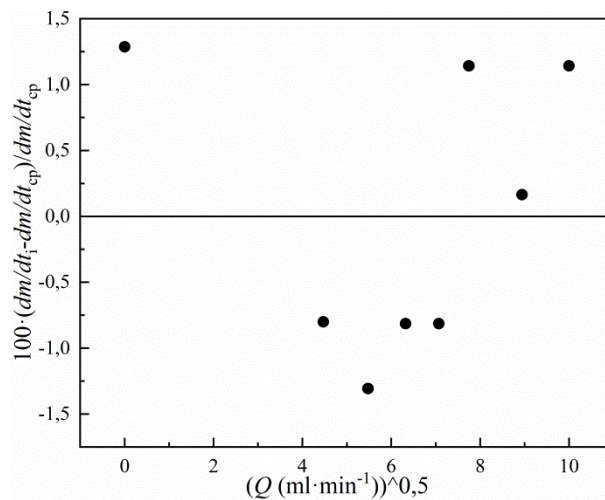


Рисунок С.3 – Зависимость относительных отклонений скоростей потери массы $((dm/dt_i - dm/dt_{cp}) / dm/dt_{cp})$ от квадратного корня из объемной скорости потока газа носителя, $Q_B^{0,5}$. Температура эксперимента – 346 К, площадь поверхности испарения – $1,80 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, использованное соединение – гептадеканол-1.

Как видно из Рисунка С.3, скорость потери массы с поверхности гептадеканол-1 при 346 К практически не изменяется при увеличении объемного расхода. Таким образом, можно сделать вывод, что вынужденная конвекция не оказывает значительного влияния на процесс массопереноса.

С.2.3 Свободная конвекция

Из-за разницы температур между датчиком и окружающим газом, ΔT , в процессе испарения может возникать поток свободной конвекции. Чтобы

оценить влияние этого потока на скорость потери массы, было проведено ступенчатое испарение образцов пирена при разных температурах, которые располагались наверху мембраны (лежащая капля) и на обратной стороне мембраны (висящая капля). Если свободная конвекция играет значительную роль, паттерны массопереноса для двух случаев должны существенно отличаться. В случае лежащей капли поток свободной конвекции, который противоположен вектору силы земного тяготения, должен способствовать потере массы. В случае висящей капли, наоборот, препятствовать.

Результаты этого эксперимента показаны на Рисунке С.4. По оси y отложены относительные отклонения нормированных на a и $F(\theta)$ скоростей потери массы, измеренных для висящей капли $(dm/\lambda dt_B)$, от нормированных скоростей, измеренных для лежащей капли $(dm/\lambda dt_L)$. По оси x – разница температур, $\Delta T = T_s - T_{ss}$.

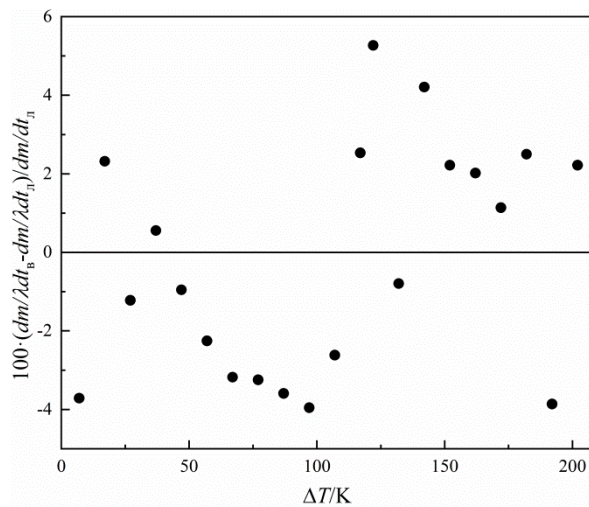


Рисунок С.4 – Зависимость относительных отклонений нормированных скоростей потери массы $((dm/\lambda dt_B - dm/\lambda dt_L) / dm/\lambda dt_L)$ от разницы температур, $\Delta T = T_s - T_{ss}$. Соединение, использованное для экспериментов – пирен.

Как видно из Рисунка С.4, относительные отклонения не демонстрируют систематического изменения с ростом разницы температур ΔT и находятся в пределах $\pm 5\%$. Поэтому можно сделать вывод, что свободная конвекция не оказывает значительного влияния на массоперенос. Аналогичный вывод, об отсутствии влияния свободной конвекции на

перенос тепла при работе с чип-калориметрами, были сделан в работах [275, 276].

С.2.4 Стационарность массопереноса

Одним из предположений данной работы является независимость процесса массопереноса от времени. Аргументом в пользу стационарности может выступать постоянство скорости потери массы при неизменных $T_{\text{исп}}$, a и $F(\theta)$ с изменением длины изотермы (4) (см. Рисунок 2.1). Для поддержания постоянства $F(\theta)$ угол смачивания должен быть меньше чем $\pi/12$ (см. Рисунок С.1). Однако значительная убыль массы образца по мере увеличения продолжительности испарения не позволяет поддерживать неизменным радиус основания, a , для органических веществ, давления пара которых изучены в работе. В то же время в работе, посвященной изучению энтальпий испарения ионных жидкостей [91], было показано, что использование специального покрытия позволяет избежать изменение площади контакта вплоть до практически полного испарения образца. Таким образом, для подтверждения стационарности была изучена зависимость скорости потери массы от длины изотермы (4) (см. Рисунок 2.1) для 3-метил-1-этилимидазолий *бис* (трифторметилсульфонил) имида ([EMIm] [NTf2]) с поверхности сенсора, покрытого наночастицами на основе смеси двуокиси кремния и гидроксиапатита. Больше информации об использованном покрытии можно найти в работе [91].

Результаты данного эксперимента представлены на Рисунке С.5. По оси y отложены относительные отклонения скоростей потери массы, определенных при каждой длине изотермы (dm/dt_i), от среднего значения

$(dm/dt_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^N dm/dt_i}{N})$. По оси x – длина изотермы (4) (см. Рисунок 2.1).

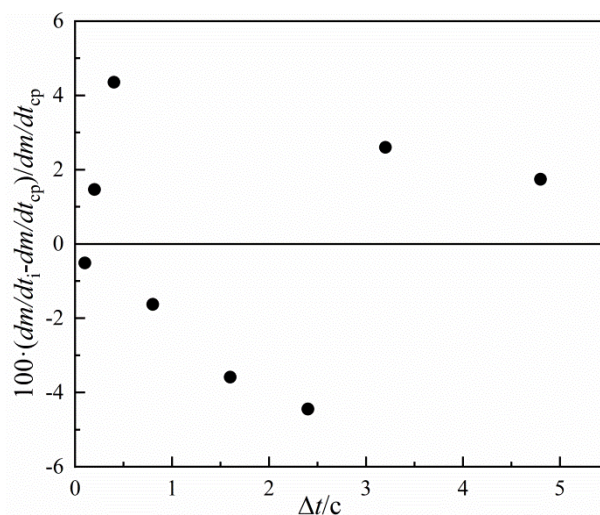


Рисунок С.5 – Зависимость относительных отклонений скоростей потери массы $((dm/dt_i - dm/dt_{cp}) / dm/dt_{cp})$ от длины изотермы (4) (см. Рисунок 2.1) (Δt) для образца [EMIm] [NTf2], покоящегося на поверхности сенсора, покрытого наночастицами. Температура испарения, $T_{исп}$, равна 600 К.

Таким образом, как видно из Рисунка С.5, при изменении длины изотермы (4) (см. Рисунок 2.1) примерно в 50 раз (от 0,1 до 4,8 с) отклонения не превышают 5% и не наблюдаются систематические изменения. Поэтому можно заключить, что процесс переноса массы является стационарным для изотерм длиннее 0,1 с.

Кроме того, оценить влияние времени на процесс потери массы можно, сравнив время установления стационарного режима диффузии с длиной изотермы (4). В большинстве работ [94, 96, 97, 103, 107, 270] по изучению процесса испарения с поверхности сферического сегмента для оценки такого времени используют соотношение: $a^2/D_{A,B}(T_{ss})$. В данной работе это время составляет порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ с, что намного меньше времени изотермы (4).

С.2.5 Температура поверхности испарения/сублимации

Одной из важнейших особенностей экспериментов с использованием сверхбыстрой калориметрии является возможная разница температур поверхности сублимации/испарения, $T_{исп}$, и температуры поверхности

сенсора, T_s , в изотермических условиях [124, 125]. Для определения $T_{исп}$ в изотермических условиях в ходе работы была изучена температура плавления кусочка индия, расположенного в верхней точке поверхности образца эстрона. Выбор эстрона для данного эксперимента обусловлен очень низкими значениями давлений пара вплоть до температуры плавления индия (429.75 К [117]), что позволяет избежать искажения калориметрического сигнала за счет сублимации в течение низкоскоростных нагревов.

На Рисунке С.6 (а) показана зависимость температуры начала пика плавления индия от скорости нагрева для различных высот образца. Экстраполируя эти прямые на нулевую скорость нагрева, были получены зависимости температуры плавления индия от высоты (см. Рисунке С.6 (б)).

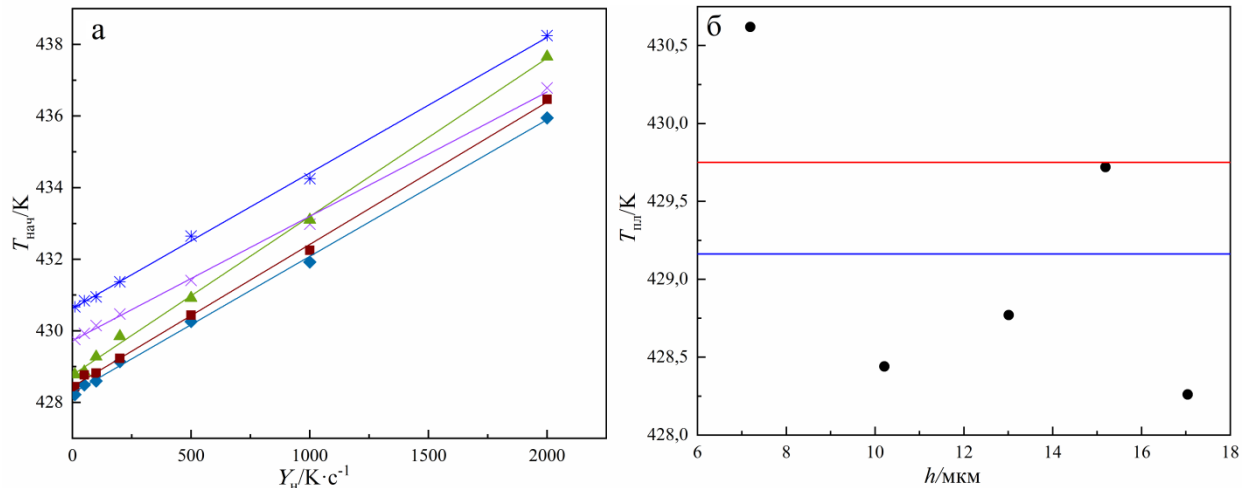


Рисунок С.6 – (а) Зависимости температур начала пика плавления, $T_{нач}$, от скорости нагрева, Y_n , для различных высот образца. \blacklozenge – $h=17$ мкм; \times – $h=15$ мкм; \blacktriangle – $h=13$ мкм; \blacksquare – $h=10$ мкм; \ast – $h=7$ мкм. (б) Зависимость температуры плавления индия в изотермических условиях, $T_{пл}$, от высоты образца эстрона, h . Красная линия соответствует рекомендованному в литературе значению (429,75 К [117]). Синяя – среднему значению.

В изотермических условиях температура плавления индия будет равна температуре поверхности эстрона. Таким образом, из анализа Рисунка .6 (б) становится видно, что $T_{исп}$ не изменяется по мере испарения образца. Кроме того, так как среднее значение температуры плавления отличается от литературного всего на 0,6 К (что меньше ошибки определения температуры; см. часть 2.2.1), можно заключить, что $T_{исп}$ будет равна T_s . Поскольку

органические соединения имеют близкие значения теплопроводности, этот вывод применим для всех изученных в работе веществ.

Далее рассмотрим вопрос влияния потери массы на охлаждение поверхности. Так как в течение высокотемпературной изотермы образец теряет массу, то от его поверхности отводится тепловой поток, $\Phi_{\text{исп}}$, равный:

$$\Phi_{\text{исп}} = \Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} h^0(T_{\text{исп}}) \frac{dm}{dt}, \quad (\text{C17})$$

где $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} h^0(T_{\text{исп}})$ – энтальпия испарения вещества, при температуре изотермы (4) (см. Рисунок 2.1) в Дж·г⁻¹.

В то же время из-за разницы температур, ΔT , с поверхности капли будет отводиться тепловой поток $\Phi_{\text{диф}}$, для оценки которого можно использовать уравнение (71), заменив в нем массовые характеристики на тепловые. Отсюда имеем:

$$\Phi_{\text{диф}} = \lambda_{\text{В}}(T_{\text{ss}}) \Delta T \pi a F(\theta) F(\Delta T), \quad (\text{C18})$$

где $\lambda_{\text{В}}(T_{\text{ss}})$ – теплопроводность азота при температуре, T_{ss} , равная 0,026 Вт·К⁻¹·м⁻¹.

Таким образом, комбинируя уравнения (71), (C17) и (C18), было получено следующее соотношение между $\Phi_{\text{исп}}$ и $\Phi_{\text{диф}}$:

$$\frac{\Phi_{\text{исп}}}{\Phi_{\text{диф}}} = \frac{\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} h^0(T_{\text{исп}}) \cdot D_{\text{А,В}}(T_{\text{ss}}) \frac{p_{\text{нас}} M_{\text{А}}}{RT_{\text{исп}}}}{\lambda_{\text{В}}(T_{\text{ss}}) \Delta T}. \quad (\text{C19})$$

Данное соотношение закономерно возрастает с температурой. Подставляя в него данные по пирену при 485,15 К [137, 277], было обнаружено, что значение выражения (C19) составляет 0,025, что является наибольшим значением среди всех изученных систем. Таким образом, можно заключить, что в абсолютном большинстве случаев тепловые потери, связанные с потерей массы, намного меньше тепловых потерь, обусловленных разницей температур. Отсюда можно сделать вывод, что даже при наличии потери массы, предположение $T_{\text{исп}} = T_{\text{с}}$ выполняется.

С.3 Погрешности определения давлений пара и энтальпий сублимации/испарения в условиях движущегося газа-носителя

Далее рассмотрим процедуру расчета погрешностей определяемых величин.

Объединяя уравнения (71) и (53), получим следующее выражение для расчета давлений:

$$p_{\text{нас}} = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{R}{\pi^{0.5} M_A D_{A,B}(T_{ss})} \frac{T_{\text{исп}}}{S^{0.5} F(\theta) F(\Delta T)}. \quad (\text{C20})$$

Для расчёта погрешности определения давлений было, как и ранее, использовано уравнение (B20). В данном случае x_i – это скорость потери массы, температура изотермы (4) (см. Рисунок 2.1), коэффициент диффузии, площадь контакта и эмпирические функции угла смачивания и разницы температур. Как и ранее, в качестве $u(x_i)$ было использовано стандартное отклонение (доверительная вероятность 68 %; $k \approx 1$).

С.3.1 Скорость потери массы, dm/dt

Для нахождения скорости потери массы при работе с неподвижным газом была использована разница теплоемкостей до и после процесса испарения, деленая на удельную теплоемкость (см. Таблица А.2). Таким образом, для каждого шага испарения/сублимации может быть найдена зависимость скорости потери массы от температуры. Типичные результаты для относительных отклонений скоростей потери массы, измеренных при каждой температуре (dm/dt_T), от среднего значения (dm/dt_{cp}) показаны на Рисунке С.7.

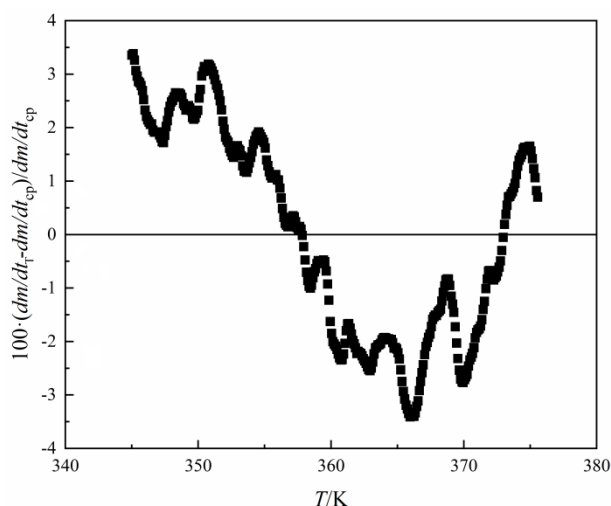


Рисунок С.7 – Зависимость относительных отклонений скоростей потери массы, измеренных при каждой температуре, $((dm/dt_T - dm/dt_{cp})/dm/dt_{cp})$ от температуры, T . Температура изотермы (4) (см. Рисунок 2.1) равна 363 К, вещество – гептадеканол-1.

Опираясь на данные с Рисунка С.7, можно сделать вывод, что систематической зависимости скорости потери массы от температуры не наблюдается и все отклонения от среднего случайны. Поэтому в расчетах было использовано среднее значение скорости потери массы.

Для расчета погрешности определения dm/dt_{cp} были использованы скорости потери массы при каждой температуре. В типичном случае относительное стандартное отклонение составляло 2-3% от общего значения dm/dt_{cp} .

С.3.2 Площадь контакта вещества и сенсора, S , и температура, $T_{исп}$

Для расчета погрешностей определения площади контакта и температуры поверхности испарения/сублимации были использованы подходы, описанные в Приложении В.

С.3.3 Коэффициент диффузии, $D_{A,B}$

В этой части работы для нахождения $D_{A,B}(T_{ss})$ были использованы два подхода. Первый – с использованием эмпирической формулы, предложенной Фуллером, Шеттлером и Гидденгсом [93]. Второй – на основании уравнения (С21), как это было в случае пирена, антрацена и фенантрена.

$$D_{A,B}(T_{ss}) = D_{A,B}(298 \text{ К}) \left(\frac{303}{298} \right)^{1,75}, \quad (\text{С21})$$

где $D_{A,B}(298 \text{ К})$ – экспериментально полученные Густафсеном с соавторами [277] значения коэффициента диффузии при 298 К.

Как и ранее, погрешность коэффициентов диффузии, рассчитанных по схеме Фуллера, Шеттлера и Гидденгса, была оценена на уровне 10%. Для антрацена, пирена и фенантрена относительные стандартные отклонения были оценены Густафсеном с соавторами [277] и составили 0,8; 0,9 и 3,6 %, соответственно.

С.3.4 Функция угла смачивания, $F(\theta)$

Для расчета $F(\theta)$ в данной работе было использовано следующее соотношение:

$$F(\theta) = (0,254 \pm 0,007) \left(2 \arctg\left(\frac{\pi^{0,5} h}{S^{0,5}}\right) \right)^2 + (0,06 \pm 0,01) \left(2 \arctg\left(\frac{\pi^{0,5} h}{S^{0,5}}\right) \right) + (1,274 \pm 0,003) \quad (\text{С22})$$

Чтобы рассчитать $u(F(\theta))$ закон накопления ошибок (см. уравнение (В20)) был применен к равенству (С22). Ошибка определения площади контакта, $u(S)$, как и ранее, была оценена на уровне 5%, для высоты, h , – порядка 10%.

С.3.5 Функция разницы температур, $F(\Delta T)$

Для расчета $F(\Delta T)$ было использовано следующее выражение:

$$F(\Delta T) = (128 \pm 4) \cdot 10^{-7} (T_{\text{исп}} - T_{\text{сс}})^2 + (273 \pm 7) \cdot 10^{-5} (T_{\text{исп}} - T_{\text{сс}}) + (1000 \pm 1) \cdot 10^{-3}, \quad (\text{C23})$$

Для расчета $u(F(\Delta T))$ был использован закон накопления ошибок (см. уравнение (B20)). Использованные при этом погрешности $T_{\text{исп}}$ и $T_{\text{сс}}$ составили 2,0 К и 0,1 К, соответственно.

С.3.6 Погрешность определения энтальпии сублимации/испарения.

Погрешности определения энтальпий испарения/сублимации были рассчитаны согласно подходу, описанному в Приложении В.