

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**

«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

На правах рукописи

ЯГОФАРОВ МИХАИЛ ИСКАНДЕРОВИЧ

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕМПЕРАТУРНЫХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Соломонов Борис Николаевич

Казань – 2024

Оглавление

Введение.....	10
1 Современное состояние термодинамики фазовых переходов органических соединений	18
1.1 Основные понятия и определения	18
1.2 Термодинамика фазовых переходов органических неэлектролитов в решении фундаментальных и прикладных задач физической химии.....	20
1.2.1 Термодинамика фазовых переходов органических неэлектролитов и фундаментальные исследования их физико-химических свойств.....	20
1.2.1.1 Термодинамика фазовых переходов и физическая органическая химия.....	21
1.2.1.2 Термодинамика фазовых переходов и вычислительная химия	21
1.2.1.3 Термодинамика фазовых переходов и кристаллохимия.....	22
1.2.1.4 Термодинамика фазовых переходов и стеклообразное состояние вещества ..	23
1.2.1.5 Термодинамика, кинетика и механизмы кристаллизации.....	25
1.2.2 Термодинамика фазовых переходов в технологических процессах	27
1.2.2.1 Термодинамика испарения и сублимации в технологических процессах	27
1.2.2.2 Термохимия плавления и кристаллизации в технологических процессах	28
1.2.2.3 Термодинамика фазовых переходов и фазовые равновесия в многокомпонентных системах.....	29
1.2.3 Заключение к параграфу 1.2.....	31
1.3 Способы определения термодинамических функций парообразования	32
1.3.1 Особенности экспериментального определения термодинамических функций испарения и сублимации.	34
1.3.1.1 Статические методы тензиметрии	36
1.3.1.2 Кинетические методы тензиметрии.....	37
1.3.1.3 Динамические методы тензиметрии	38
1.3.1.4 Калориметрия.....	39
1.3.1.5 Газовая хроматография	40
1.3.1.6 Заключение к параграфу 1.3.1	41
1.3.2 Подходы к расчёту термодинамических функций парообразования.....	45
1.3.2.1 Подходы к расчёту термодинамических функций испарения	47
1.3.2.1.1 Ab initio расчёты и молекулярные симуляции.....	47
1.3.2.1.2 Правило Трутона и его модификации.....	47
1.3.2.1.3 Оценка энтальпий испарения и давлений насыщенного пара на основе принципа термодинамического подобия и уравнений состояния.....	48
1.3.2.1.4 Аддитивные подходы к расчёту энтальпий испарения и давлений насыщенного пара	49

1.3.2.1.5	Корреляционные подходы к оценке термодинамических функций испарения	52
1.3.2.2	Подходы к предсказанию термодинамических функций сублимации	53
1.3.2.2.1	Ab initio подходы и молекулярные симуляции.....	53
1.3.2.2.2	Аддитивные схемы и многопараметровые корреляции.....	54
1.3.2.3	Заключение к параграфу 1.3.2	55
1.4	Особенности определения термодинамических функций плавления.....	56
1.4.1.1	Адиабатическая калориметрия.....	58
1.4.1.2	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	59
1.4.1.3	Калориметрия сброса	60
1.4.1.4	Заключение к параграфу 1.4.1.	60
1.4.2	Подходы к расчёту термодинамических функций плавления.....	62
1.4.2.1	Ab initio расчёты и молекулярные симуляции.....	62
1.4.2.2	Правило Вальдена и модели для описания энтропий плавления	62
1.4.2.3	Аддитивные схемы для оценки энтальпий и энтропий плавления органических соединений.....	64
1.4.2.4	Корреляционные подходы к оценке энтальпий и энтропий плавления.....	65
1.4.2.5	Заключение к параграфу 1.4.2	66
1.5	Температурная зависимость термодинамических функций фазовых переходов	67
1.5.1	Экстраполяция и интерполяция температурных зависимостей давлений насыщенного пара.....	68
1.5.2	Экспериментальное определение теплоёмкостей кристаллов и жидкостей	71
1.5.2.1	Адиабатическая и изопериболическая калориметрия.....	72
1.5.2.2	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	73
1.5.2.3	Калориметрия сброса	74
1.5.2.4	Проточная калориметрия	74
1.5.2.5	АС-калориметрия.....	74
1.5.2.6	Релаксационная калориметрия	75
1.5.2.7	Экспериментальное определение теплоёмкостей газов	75
1.5.2.8	Заключение к параграфу 1.5.2	77
1.5.3	Расчёт теплоёмкостей и их разностей для кристаллических, жидких и газообразных органических соединений	79
1.5.3.1	Расчёт теплоёмкостей идеального газа. Схема Бенсона	79
1.5.3.2	Моделирование и расчёт теплоёмкостей кристаллов. Модели Эйнштейна, Дебая, уравнения Тарасова, мультифрактальная модель; аддитивные схемы.....	81
1.5.3.3	Моделирование и расчёт теплоёмкостей жидких органических соединений .	83

1.5.3.4	Способы предсказания разностей теплоёмкостей органических соединений в различных фазах.....	84
1.5.3.4.1	Предельные значения $\Delta_{\phi 1}^{\phi 2} C_{V,m}$ и $\Delta_{\phi 1}^{\phi 2} C_{p,m}$, ожидаемые из статистико-термодинамических соображений.....	85
1.5.3.4.2	Модели двух состояний.....	86
1.5.3.4.3	Расчёт согласно принципу термодинамического подобия и по уравнениям состояния.....	87
1.5.3.4.4	Корреляционные соотношения. Схема Чикоса.....	87
1.5.3.5	Заключение к параграфу 1.5.3.....	90
1.6	Использование методов и представлений термодинамики растворов в термодинамике фазовых переходов.....	92
1.6.1	Подходы к оценке энтальпий парообразования органических соединений с помощью калориметрии растворения.....	92
1.6.2	Компенсационное соотношение между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения.....	94
1.7	Заключение к главе 1.....	98
2	Материалы и методы исследований.....	101
2.1	Объекты исследования.....	101
2.2	Измерение энтальпий плавления при $T_{пл}$ и твердофазных переходов.....	105
2.3	Измерение теплоёмкостей конденсированных фаз.....	106
2.3.1	Измерение теплоёмкостей с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.....	106
2.3.2	Измерение теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей с помощью сверхбыстрой калориметрии.....	107
2.4	Измерение давлений насыщенного пара и энтальпий парообразования.....	113
2.5	Экспериментальное определение энтальпий растворения.....	115
2.6	Расчёт теплоёмкостей идеального газа.....	116
2.7	Статистическая обработка результатов экспериментальных измерений.....	118
2.8	Методика анализа литературных данных.....	120
2.8.1	Анализ сходимости литературных результатов измерений между собой.....	120
2.8.2	Анализ сходимости предсказываемых и литературных величин.....	122
3	Новые подходы к исследованию термохимии фазовых переходов органических неэлектролитов при 298,15 К.....	125
3.1	Расчёт энтальпий парообразования органических неэлектролитов при 298,15 К по данным об энтальпиях растворения и сольватации.....	127
3.1.1	Расчёт энтальпий испарения ароматических неэлектролитов при 298,15 К по молекулярной структуре.....	128
3.1.1.1	Термохимия растворения жидких ароматических соединений в бензоле.....	128

3.1.1.2	Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения ароматических соединений при 298,15 К	131
3.1.1.2.1	Полициклические ароматические углеводороды	133
3.1.1.2.2	Ароматические гетероциклы	136
3.1.1.2.3	Алкилароматические производные	136
3.1.1.2.4	Галогенпроизводные ароматических углеводородов	137
3.1.1.2.5	Замещённые ароматические соединения	138
3.1.1.2.6	Замещённые гетероароматические соединения	139
3.1.1.2.7	Замещённые фенолы, ароматические амины и пирролы	140
3.1.1.3	Заключение к параграфу 3.1.1	140
3.1.2	Расчёт энтальпий испарения алкилароматических и алкилгетероароматических производных при 298,15 К по энтальпиям испарения молекулярных фрагментов	144
3.1.2.1	«Молекулярная» аддитивность энтальпий испарения алкилароматических и алкилгетероароматических производных при 298,15 К	144
3.1.2.2	Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения алкилароматических и алкилгетероароматических производных при 298,15 К	148
3.1.2.2.1	Полифенилалканы	148
3.1.2.2.2	Галогенпроизводные полифенилалканов	150
3.1.2.2.3	Фенилсодержащие простые эфиры	151
3.1.2.2.4	Арилсодержащие спирты и кислоты	152
3.1.2.2.5	Арилсодержащие кетоны, альдегиды и сложные эфиры	152
3.1.2.2.6	Ароматические амины	153
3.1.2.2.7	Серу- и азотсодержащие ароматические соединения	154
3.1.2.2.8	Производные гетероаренов	155
3.1.2.2.9	Сопряжённые системы	156
3.1.2.3	Заключение к параграфу 3.1.2	158
3.2	Расчёт энтальпий плавления органических неэлектролитов при 298,15 К с помощью калориметрии растворения	160
3.2.1	Соотношения между энтальпиями плавления и растворения неассоциированных соединений	163
3.2.1.1	Ароматические соединения	163
3.2.1.2	Алифатические соединения	168
3.2.2	Соотношения между энтальпиями плавления и растворения ассоциированных соединений	170
3.2.3	Заключение к параграфу 3.2	176
3.3	Заключение к главе 3	177

4	Новые подходы к исследованию температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов органических неэлектролитов	181
4.1	Температурная зависимость энтальпий испарения органических неэлектролитов	181
4.1.1	Корреляция между разностью теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения органических неэлектролитов при 298,15 К.....	182
4.1.1.1	Сбор и анализ данных о теплоёмкостях жидкости, идеального газа и энтальпиях испарения при 298,15 К.....	183
4.1.1.2	Корреляция между разностью изобарных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения органических неэлектролитов при 298,15 К	184
4.1.1.2.1	Неассоциированные ароматические и гетероароматические, алифатические соединения и алкилароматические производные.....	184
4.1.1.2.2	Ассоциированные ароматические и алифатические соединения	194
4.1.1.3	Корреляция между разностью изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения	199
4.1.1.3.1	Изохорные теплоёмкости и энтальпии испарения неассоциированных соединений	199
4.1.1.3.2	Изохорные теплоёмкости и энтальпии испарения соединений, ассоциированных за счёт межмолекулярной водородной связи	206
4.1.2	Предсказание энтальпий испарения органических соединений при произвольной температуре	208
4.1.2.1.1	Влияние температуры на разность изобарных теплоёмкостей жидкости и идеального газа	208
4.1.2.1.2	Расчёт энтальпий испарения неассоциированных ароматических и гетероароматических соединений при произвольной температуре	211
4.1.2.1.3	Расчёт энтальпий испарения неассоциированных алифатических соединений при произвольной температуре	213
4.1.2.1.4	Расчёт энтальпий испарения неассоциированных алкилароматических производных при произвольной температуре	216
4.1.2.1.5	Пересчёт энтальпий испарения замещённых фенолов и анилинов к 298,15 К	217
4.1.2.1.6	Расчёт энтальпий испарения алифатических спиртов и аминов при произвольной температуре	219
4.1.3	Измерение энтальпий испарения труднолетучих органических неэлектролитов при повышенных температурах и сопоставление с предсказанными значениями	220
4.1.4	Заключение к параграфу 4.1	223
4.2	Температурная зависимость энтальпий плавления органических неэлектролитов	226
4.2.1	Соотношение между энтальпиями плавления при $T_{пл}$ и энтальпиями растворения органических неэлектролитов и температурная зависимость энтальпии плавления	226

4.2.2	Измерение теплоёмкостей переохлаждённых жидких органических неэлектролитов с помощью техники сверхбыстрой калориметрии	231
4.2.3	Линейная интерполяция температурной зависимости энтальпий плавления	238
4.2.4	Анализ взаимосвязи между изменениями энтальпии и объёма при плавлении ароматических соединений	241
4.3	Температурная зависимость энтальпий сублимации органических неэлектролитов ...	247
4.3.1	Сопоставление расчётных и литературных энтальпий сублимации ароматических и гетероароматических соединений при различных температурах	248
4.3.1.1	Полиароматические углеводороды	254
4.3.1.2	Замещённые ароматические соединения	255
4.3.1.3	Ароматические гетероциклы	256
4.3.2	Проверка согласованности предсказываемых температурных зависимостей энтальпий сублимации с теплоёмкостями кристаллической и газовой фаз	257
4.4	Заключение к главе 4	261
5	Предсказание энергий Гиббса фазовых переходов органических неэлектролитов	263
5.1	Анализ компенсационного соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации	263
5.1.1	Системы без водородного связывания	265
5.1.1.1	Влияние разности теплоёмкостей жидкости и идеального газа на корреляцию между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения	268
5.1.2	Системы с межмолекулярной водородной связью	274
5.1.2.1	Системы ассоциированный растворитель – неассоциированное растворимое вещество 274	
5.1.2.2	Системы с водородной связью между растворимым веществом и неассоциированным растворителем	280
5.1.2.3	Системы с водородной связью между растворимым веществом и ассоциированным растворителем	284
5.2	Способы предсказания энергий Гиббса парообразования и сольватации, температурной зависимости давлений насыщенных паров	288
5.3	Заключение к главе 5	296
6	Заключение	299
7	Список литературы	301
8	Приложение	375
8.1	Приложение к главе 2. Материалы и методы исследования	375
8.2	Приложение к Главам 3-5	393
8.3	Список литературы к Приложению	488

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ – стандартная молярная энтальпия плавления, т.е. перехода из кристаллической в жидкую фазу при $p^{\circ} = 1$ бар;

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}$ – стандартная молярная энтальпия сублимации, т.е. перехода из кристаллической в газовую фазу при $p^{\circ} = 1$ бар;

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ – стандартная молярная энтальпия испарения, т.е. перехода из жидкой в газовую фазу при $p^{\circ} = 1$ бар;

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ – стандартная молярная энтальпия растворения кристаллической фазы, т.е. перехода из кристаллической фазы в бесконечно разбавленный раствор при $p^{\circ} = 1$ бар;

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ – стандартная молярная энтальпия растворения жидкой фазы, т.е. перехода из жидкой фазы в бесконечно разбавленный раствор при $p^{\circ} = 1$ бар;

$\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ – стандартная молярная энтальпия сольватации, т.е. перехода из идеальной газовой фазы в бесконечно разбавленный раствор при $p^{\circ} = 1$ бар;

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}$ – стандартная молярная энергия Гиббса плавления;

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} G^{\circ}$ – стандартная молярная энергия Гиббса сублимации;

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}$ – стандартная молярная энергия Гиббса испарения;

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} G^{\circ}$ – стандартная молярная энергия Гиббса растворения кристаллической фазы;

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} G^{\circ}$ – стандартная молярная энергия Гиббса растворения жидкой фазы;

$\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} G^{\circ}$ – стандартная молярная энергия Гиббса сольватации;

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S^{\circ}$ – стандартная энтропия испарения;

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}$ – стандартная энтропия плавления;

$\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} f$ – термодинамические функции сольватации;

$\Delta_{\text{сп}} f$ – вклад специфических взаимодействий в термодинамические функции сольватации;

$\Delta_{\text{несп}} f$ – вклад неспецифических взаимодействий в термодинамические функции сольватации;

$\Delta_{\text{с.э.}} f$ – вклад сольвофобных эффектов в термодинамические функции сольватации;

$p_{\text{нас}}$ – давление насыщенных паров;

$f_{\text{нас}}$ – фугитивность насыщенных паров;

p° – стандартное давление (1 бар);

$C_{\text{р,м}}$ – изобарная молярная теплоёмкость кристаллической (кр), жидкой (ж) или газовой (г) фазы;

$C_{\text{V,м}}$ – изохорная молярная теплоёмкость кристаллической (кр), жидкой (ж) или газовой (г) фазы;

V_m – молярный объём кристаллической (кр), жидкой (ж) или газовой (г) фазы, равен отношению молярной массы к плотности вещества;

α_p – объёмный коэффициент изобарного расширения, $\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$;

κ_T – коэффициент изотермического сжатия, $\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T$;

$T_{ст}$ – температура расстекловывания;

$T_{кр}$ – критическая температура;

$p_{кр}$ – критическое давление;

$V_{кр}$ – критический объём;

T_r – приведённая температура, $T/T_{кр}$;

p_r – приведённое давление, $p/p_{кр}$;

V_r – приведённый объём, $V/V_{кр}$;

β_c – коэффициент массопереноса;

Φ – тепловой поток;

v – скорость сканирования;

MR – молекулярная рефракция;

R – универсальная газовая постоянная, $8,314462 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [1];

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

СБК – сверхбыстрая калориметрия.

Квазиравновесная жидкость – гипотетическое состояние жидкости ниже $T_{пл}$, устойчивое к кристаллизации и не претерпевающее стеклообразного перехода при глубоком переохлаждении.

Введение

Актуальность темы исследования. Данные о термодинамических функциях сублимации, испарения и плавления органических соединений при различных температурах востребованы в химической технологии и самых разных областях химии, включая физическую органическую химию, вычислительную химию, кристаллохимию, исследования стеклообразного состояния вещества и кристаллизации, фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Этим обусловлен неослабевающий интерес исследователей к измерениям параметров фазовых переходов, разработке новых экспериментальных методов их определения и углублению теоретических представлений с момента зарождения термодинамики.

Сегодня специалисты в области термодинамики фазовых переходов органических соединений сталкиваются с принципиальными вызовами. В недавней публикации редактор *The Journal of Chemical Thermodynamics* У. Акри отметил, что в условиях дефицита кадровых и материальных ресурсов на экспериментальные измерения термодинамических параметров вновь синтезируемых веществ исследователи перенаправили усилия на разработку предсказательных подходов. Проблему представляет как растущее число неизученных соединений, так и сложность экспериментального изучения новых фармацевтических препаратов, катализаторов, органических полупроводников, ионных жидкостей, связанная с их малой летучестью, возможной нестабильностью по отношению к нагреву и окружающей среде. В зависимости от доступного оборудования, измерения проводят при конкретных температурах, уникальных для каждого объекта, однако для исследователей и технологов важно располагать информацией о давлениях пара и энтальпиях фазовых переходов в широком температурном диапазоне. Наиболее точно температурную зависимость можно учесть по данным об изобарных теплоёмкостях равновесных фаз, однако эти данные редко доступны, а их определение – предмет отдельного исследования.

Сложность измерений термодинамических параметров фазовых переходов труднолетучих, термически нестабильных объектов, необходимость их изучения при высоких температурах, малая доступность данных о температурных зависимостях образуют замкнутый круг. В этом свете актуальной представляется работа по созданию новых подходов к определению энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов как функций температуры, которые помогли бы уйти от обозначенных проблем.

Степень проработанности темы исследования. Вышеуказанные проблемы в литературе частично решаются совершенствованием экспериментальных методов. Так, благодаря развитию техники сверхбыстрой калориметрии стало возможным прямое определение температур и энтальпий плавления тугоплавких органических соединений, нестабильных выше $T_{пл}$, таких как азотистые основания, аминокислоты; расширились возможности измерений экстремально

низких давлений насыщенного пара. Совершенствуются традиционные техники измерения давлений насыщенного пара и энтальпий парообразования (метод Кнудсена, транспирация). За последние 10 лет отработаны квантово-химические и статистико-термодинамические методы расчёта теплоёмкостей и энтропий достаточно сложных органических молекул в идеальной газовой фазе, что частично упрощает расчёт температурных зависимостей термодинамических функций парообразования.

Однако материальные, временные затраты не позволяют рассчитывать, что экспериментальные измерения удовлетворят растущие потребности исследователей и инженеров в термодинамических данных. Более того, до сих пор были ограничены медленно кристаллизующимися веществами возможности экспериментального определения температурных зависимостей энтальпий плавления органических соединений, энтальпий испарения переохлаждённых жидкостей.

Теоретический расчёт термодинамических параметров фазовых переходов сложных молекулярных соединений остаётся нерешённой задачей. В отсутствие строгих теоретических предпосылок, успешность эмпирических подходов (на основе аддитивных соображений, корреляционных соотношений, принципа термодинамического подобия) зависит от качества и количества доступных экспериментальных данных. На объектах вне исходного набора данных могут наблюдаться непрогнозируемые ошибки. Известные эмпирические способы оценки температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов, как показано в настоящем исследовании, зачастую характеризуются систематическими отклонениями, неприемлемыми для решения практических задач.

В настоящей диссертационной работе термодинамика межмолекулярных взаимодействий, определяющая параметры фазовых переходов, была исследована в свете закономерностей, известных из термодинамики растворов органических неэлектролитов. Эксперименты по определению термодинамических функций растворения обычно проводятся при 298,15 К и гораздо меньше ограничены летучестью и термической нестабильностью вещества. Поэтому для достижения поставленной цели в первую очередь были рассмотрены термодинамические параметры растворения и фазовых переходов при 298,15 К.

Целью работы было создание комплекса новых расчётно-экспериментальных подходов, основанных на объединении представлений и инструментария термодинамики растворов и термодинамики фазовых переходов, позволяющих сократить материальные и моральные затраты на установление температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов органических неэлектролитов. Ошибки этих подходов должны быть сопоставимы с современными экспериментальными методами. В соответствии с этим, были сформулированы следующие **задачи**:

Анализ преимуществ, ограничений и ошибок современных экспериментальных методов определения энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации и плавления и их температурных зависимостей.

Исследование предсказательной способности и области применимости существующих подходов к расчёту энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов при различных температурах.

Разработка подходов к расчёту энтальпий парообразования органических неэлектролитов при 298,15 К по молекулярной структуре с использованием представлений о групповой аддитивности энтальпии сольватации органических соединений.

Анализ литературных и собственных данных о теплоёмкостях кристаллических, жидких, газообразных органических неэлектролитов для последующей разработки эмпирических способов оценки температурных зависимостей энтальпий испарения, плавления и сублимации.

Исследование компенсационного соотношения между энтальпиями и энергиями Гиббса испарения и сольватации органических неэлектролитов при 298,15 К и создание подходов к расчёту энергий Гиббса испарения и сольватации, давлений насыщенного пара при различных температурах по энтальпиям испарения и сольватации при 298,15 К.

Проверка правильности предлагаемых подходов с использованием литературных и собственных экспериментальных данных об энтальпиях растворения, плавления, сублимации, испарения, давлениях насыщенного пара органических неэлектролитов.

Научная новизна:

1. Разработан новый комплексный подход к исследованиям термодинамики фазовых переходов органических неэлектролитов, в рамках которого для расчёта температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса плавления, испарения и сублимации были применены закономерности, известные из термодинамики растворов при 298,15 К.

2. Впервые установлена эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К и найдены различия в соотношениях между этими величинами, характерные для алифатических, ароматических и гетероароматических соединений, алкилароматических производных с разной способностью к водородному связыванию.

3. Разработан подход к расчёту энтальпий испарения алифатических, ароматических и гетероароматических соединений, алкилароматических производных как функций температуры по их молекулярной структуре. Предсказательная способность этого подхода существенно превосходит другие известные методы оценки.

4. Показано, что энтальпии плавления органических неэлектролитов между 298,15 К и $T_{пл}$ могут быть с удовлетворительной точностью найдены линейной интерполяцией данных

калориметрии растворения при 298,15 К и собственно энтальпий плавления при $T_{пл}$, а по интерполированным значениям энтальпий плавления и расчётным значениям энтальпий испарения могут быть рассчитаны энтальпии сублимации ароматических неэлектролитов с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

5. Впервые установлено 4 типа количественных соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения органических неэлектролитов, проявляющихся в системах с различной способностью к водородному связыванию.

6. Впервые показана возможность расчёта температурной зависимости давления насыщенного пара органических неэлектролитов по энтальпии испарения при 298,15 К или единственному измерению давления насыщенного пара с точностью, сопоставимой с экспериментальной, исходя из компенсационного соотношения, в системах с различной способностью к водородному связыванию.

7. Установлена аналитическая взаимосвязь между коэффициентами линейных зависимостей между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения, с одной стороны, и между разностями теплоёмкостей жидких и газообразных органических соединений и энтальпиями испарения, с другой стороны.

Теоретическая значимость работы:

Продемонстрированы ограничения известных аддитивных и корреляционных подходов к оценке термодинамических функций фазовых переходов органических соединений.

Предложенные экспериментальные и расчётные методы оценки температурных зависимостей энтальпий плавления, термодинамических свойств органических неэлектролитов в квазиравновесном жидком состоянии между 298,15 К и $T_{пл}$ могут быть использованы для критического анализа термохимических данных, параметризации температурных зависимостей растворимостей, скоростей нуклеации и роста кристаллов, описания термодинамического состояния глубоко переохлаждённых, сверхстабильных стекол.

Предложенные способы расчёта энтальпий испарения при 298,15 К и при произвольной температуре могут использоваться при расчёте энтальпий образования в идеальной газовой фазе для изучения стабильности, электронных эффектов в органических молекулах сложного строения и проверки корректности квантово-химических расчётов.

Анализ компенсационного соотношения позволил обобщить закономерности во взаимосвязи между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения в неассоциированных системах растворитель – растворённое вещество и системах, где присутствует водородная связь растворитель-растворитель и/или растворитель-растворённое вещество.

Практическая значимость работы:

Предложенные методы оценки температурных зависимостей энтальпий плавления могут использоваться при поиске материалов для хранения энергии в форме скрытой теплоты.

Предложенные подходы к расчёту энтальпий испарения и сублимации при различных температурах могут использоваться при направленном дизайне горючих и взрывчатых соединений для экспрессной оценки энтальпий образования в газовой фазе и учёта тепловых потерь на парообразование.

Разработанный способ расчёта температурной зависимости давления насыщенных паров органических неэлектролитов используется в лаборатории при планировании условий вакуумной дистилляции малоизученных соединений, осаждения плёнок из органических полупроводников из паровой фазы, и может быть применён для аналогичных целей в промышленности.

Установленные соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации могут применяться при планировании процессов дистилляции смесей органических неэлектролитов.

Измеренные в работе термодинамические функции фазовых переходов и теплоёмкости органических неэлектролитов могут быть применены при расчётах тепловых балансов, температурных режимов процессов дистилляции, осаждения тонких плёнок, газофазных реакций в промышленности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Комплекс расчётно-экспериментальных подходов к оценке температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации и плавления органических соединений с ожидаемой ошибкой, сопоставимой с экспериментальной, основанный на сочетании представлений и методов термодинамики фазовых переходов и термодинамики растворов.

2. Подходы к расчёту энтальпий испарения ароматических, гетероароматических, алкилароматических производных при 298,15 К по структурным характеристикам молекулы.

3. Общая схема исследования температурной зависимости энтальпий плавления органических неэлектролитов, основанная на применении техник калориметрии растворения и сканирующей калориметрии.

4. Эмпирические корреляции между разностями теплоёмкостей жидких и газообразных органических неэлектролитов и их энтальпиями испарения при 298,15 К с коэффициентами, различающимися в зависимости от строения углеродного скелета (алифатические, ароматические соединения и алкилароматические производные) и способности к водородному связыванию, позволяющие рассчитать энтальпии испарения органических неэлектролитов как функции температуры по структуре молекулы.

5. Подход к оценке энтальпий сублимации органических неэлектролитов как функций температуры по данным об энтальпиях плавления при температуре плавления, энтальпиях растворения при 298,15 К и молекулярной структуре.

6. Способ расчёта температурной зависимости энергий Гиббса сольватации и испарения, давлений насыщенного пара органических неэлектролитов по молекулярной структуре, или по энтальпии испарения, или по давлению насыщенного пара при единственной температуре, в основе которого лежат 4 установленных в работе варианта количественных соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации органических неэлектролитов в молекулярных растворителях при 298,15 К, различающихся в зависимости от способности растворяемого вещества и растворителя к водородному связыванию.

7. Коэффициенты корреляции между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями испарения в явном виде связаны с коэффициентами зависимости между разностями теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения при 298,15 К, что отражается в различии соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения ароматических и алифатических соединений.

Соответствие диссертации специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Достоверность результатов подтверждается использованием широкого набора экспериментальных и теоретических методов, воспроизводимостью и согласованностью данных, сопоставлением с литературой, широкой апробацией. Надёжность предложенных предсказательных подходов была проверена сопоставлением с более чем 5000 литературными значениями энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов. Материалы диссертационной работы опубликованы в специализированных журналах первого и второго квартала (Scopus/WoS), в большинстве которых в качестве обязательных рецензентов выступают сотрудники Национального института стандартов и технологий.

Личный вклад автора. Цели и задачи исследования, стратегия их решения сформулированы в основном автором. Ряд проблем, связанных с термодинамикой растворов, обсуждались совместно с научным консультантом, профессором Б.Н. Соломоновым.

Экспериментальные работы проведены лично автором при участии студентов и аспирантов под его руководством, а также сотрудников кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета. Оформление публикаций проводилось в сотрудничестве с соавторами, и вклад диссертанта был определяющим. В тексте работы используются результаты одной кандидатской диссертации (Болматенков Д.Н.) и трёх выпускных квалификационных работ студентов специалитета (Валиахметов Т.Ф., Соколов А.А., Балахонцев И.С.), подготовленных под руководством автора.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXII, XXIII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Санкт-Петербург, 2019 г.; Казань, 2022 г.), 5-й Международной конференции «Central and Eastern Europe Conference on Thermal Analysis and Calorimetry» (Италия, г. Рим, 2019 г.), 18-м Международном симпозиуме «International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes» (Франция, г. Тур, 2018), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2022, 2023 гг.), Международной конференции FEMS Junior Euromat 2018 (Венгрия, г. Будапешт, 2018 г.), Международном семинаре Laehnwitzseminar on Calorimetry 2018 (Германия, г. Росток, 2018 г.), 4-м Международном семинаре «International Seminar on Advanced Calorimetry» (Казань, 2020 гг.), XIII-й Всероссийской школе-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения, Иваново, 2021), IV Всероссийской школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» с международным участием (Казань, 2021), международном симпозиуме «International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers» (Лаурино, Италия, 2022), XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023), XII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2023). Тезисы докладов опубликованы в материалах конференций. Результаты работы представлены и обсуждались на семинарах в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук и Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 29 статьях в зарубежных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах научного цитирования Web of Science и Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 374 страницах, содержит 62 таблицы, 66 рисунков и 928 библиографических ссылок. К работе имеется приложение объемом 136 страниц, состоящее из 28 таблиц и дополнительного списка литературы. Работа состоит из

введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов в трех главах, заключения, списка литературы и приложения.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» при поддержке Мегагранта Правительства РФ (№14.У26.31.0019), грантов Российского научного фонда №21-73-00006, №22-43-04412, №23-73-10014, Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (рег. номер ЕГИСУ НИОКТР 122071900028-4), договоров №0671-2020-0061 и №FZSM-2023-0020 о выделении субсидии Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности от Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

1 Современное состояние термодинамики фазовых переходов органических соединений

В настоящей работе рассматриваются переходы между тремя фазовыми состояниями: кристаллическим, жидким и газообразным. Анализируется набор сразу двух экспериментально измеряемых термодинамических функций: энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов. Обсуждаются данные по термодинамике сублимации, испарения и плавления органических неэлектролитов, структура которых охватывает самые разнообразные классы низкомолекулярных соединений. Поэтому, по-видимому, в литературном обзоре трудно претендовать на полноценный анализ достижений и проблем в каждом из рассматриваемых вопросов. Практически по каждому из них уже написаны монографии и книги крупнейших специалистов. Поэтому перед автором стояла задача написать достаточно краткий литературный обзор, который бы показал, что он в курсе достижений и проблем в областях, затронутых в диссертации.

1.1 Основные понятия и определения

Среди множества типов фазовых переходов, в настоящей работе будут обсуждаться процессы переноса из кристаллической в газовую фазу (сублимация), из жидкой в газовую фазу (испарение) и из кристаллической в жидкую фазу (плавление). Под парообразованием в тексте подразумевается как испарение, так и сублимация. Также будут рассмотрены процессы переноса из кристаллической или жидкой фаз в раствор (растворение) и из газовой фазы в раствор (сольватация). В качестве характеристик этих процессов будут рассматриваться, прежде всего, соответствующие изменения энтальпий (или просто энтальпии, ΔH) и энергий Гиббса (ΔG) в расчёте на 1 моль вещества. Меньшее внимание будет уделено энтропиям (ΔS) этих процессов, которые могут быть найдены из известного соотношения:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Стандартным изменениям термодинамических функций (ΔH° , ΔG°) в тексте работы соответствуют переходы из начального состояния при давлении $p^\circ = 1$ бар в конечное состояние при давлении $p^\circ = 1$ бар. ΔH° и ΔG° для процессов испарения и сублимации соответствуют переносу в идеальную газовую фазу ($p^\circ = 1$ бар) и из неё в случае процесса сольватации. Обозначения ΔH , ΔS и ΔG в работе означают перенос между фазами, находящимися в равновесии. ΔH° для процессов растворения и сольватации соответствует переносу в предельно разбавленный раствор. То же справедливо для ΔG° растворения и сольватации; при этом

конечное стандартное состояние определяется как гипотетический предельно разбавленный раствор с мольной долей растворённого вещества $x^\circ = 1$. Стандартные энтальпии растворения ($\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{p-p}} H^\circ$), сольватации ($\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ$), испарения и сублимации ($\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^\circ$) связаны между собой через закон Гесса:

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{p-p}} H^\circ = \Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^\circ + \Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ \quad (1.2)$$

То же справедливо для энергий Гиббса:

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{p-p}} G^\circ = \Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^\circ + \Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} G^\circ \quad (1.3)$$

Температурная зависимость термодинамических функций фазовых переходов связана с разностью теплоёмкостей сосуществующих фаз. В частности, по термохимическому закону Кирхгофа для температурной зависимости энтальпии перехода из фазы 1 (ф1) в фазу 2 (ф2) справедливо уравнение (1.4):

$$\Delta_{\text{ф1}}^{\text{ф2}} H^\circ(T) = \Delta_{\text{ф1}}^{\text{ф2}} H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_{\text{ф1}}^{\text{ф2}} C_{\text{p,m}} dT \quad (1.4)$$

где $\Delta_{\text{ф1}}^{\text{ф2}} C_{\text{p,m}} = C_{\text{p,m}}(\text{ф2}) - C_{\text{p,m}}(\text{ф1})$ – разность изобарных теплоёмкостей ($C_{\text{p,m}}$) фаз 1 и 2.

Список используемых обозначений и сокращений приведён на стр. 8.

1.2 Термодинамика фазовых переходов органических неэлектролитов в решении фундаментальных и прикладных задач физической химии

Фазовые переходы: сублимация, испарение, плавление – встречаются повсеместно. Способность веществ принимать газообразное, жидкое или твёрдое состояние и переходить из одного состояния в другое при конкретных условиях – удивительное свойство материи. Универсальность этих процессов определяет фундаментальную значимость их исследований в самых разных областях наук – физике, химии, биологии. Планирование подавляющего большинства химико-технологических процессов требует понимания, при каких условиях протекают фазовые переходы и какова их энергетика. С этим связан непрекращающийся интерес к предмету термодинамики фазовых переходов с середины XIX века: изучение самых разнообразных объектов, совершенствование экспериментальных техник, развитие теоретических представлений.

1.2.1 Термодинамика фазовых переходов органических неэлектролитов и фундаментальные исследования их физико-химических свойств

Постановка и решение задач на стыке термодинамики фазовых переходов и других областей физической химии часто оказывались сопряжены с совершенствованием их инструментария и теоретических представлений [2-4]. Например, формулировка и экспериментальное подтверждение Третьего начала термодинамики тесно связаны с развитием техники низкотемпературной адиабатической калориметрии и прецизионными измерениями теплоёмкостей и энтальпий фазовых переходов [2, 5-7]. Теоретические модели, изначально разработанные для описания фазовых переходов, критических явлений в однокомпонентных системах, плодотворно применяются к схожим процессам в «мягкой материи» – коллоидных системах, жидких кристаллах, растворах полимеров, биомакромолекул, поверхностно-активных веществ [8, 9].

Ниже рассмотрены другие области (частично пересекающиеся между собой), широко вовлекающие методы и данные о термодинамике фазовых переходов органических соединений. Каждая из них могла бы стать предметом самостоятельного обзора.

1.2.1.1 Термодинамика фазовых переходов и физическая органическая химия

Накопление данных об энтальпиях и энергиях Гиббса фазовых переходов, термодинамических функций образования в различных фазах и растворе определило развитие физической органической химии. Данные об энтальпиях сгорания при 298,15 К, вместе с энтальпиями испарения и сублимации, позволили определить энтальпии образования в газовой фазе при 298,15 К, а затем энергии связей широкого круга органических соединений [10, 11]:

$$\Delta_{\text{обр}} H^{\circ}(\text{г}) = \Delta_{\text{обр}} H^{\circ}(\text{кр/ж}) + \Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ} \quad (1.5)$$

Отслеживание закономерностей во взаимосвязи этих величин с молекулярной структурой помогло количественно охарактеризовать термодинамическую стабильность молекул, энергию напряжения циклов, явления сопряжения и ароматичности [12, 13]. Термодинамика кислотно-основных равновесий в растворе и газовой фазе оказалась базисом для оценки электронных (индуктивных и мезомерных) эффектов [14]. Влияние среды на скорость химических реакций оценивалось с привлечением термодинамических параметров парообразования и растворения [15]. Термодинамические данные, включая термодинамические функции фазовых переходов при 298,15 К, стали фундаментом для количественного анализа соотношения между реакционной способностью и структурой органических соединений.

Сегодня проблематику физической органической химии в значительной степени унаследовали биоорганическая, металлоорганическая, супрамолекулярная химии и химия полимеров [16]. Перед учёными в этой области стоят схожие вызовы [17-19], требующие определения термодинамических функций объектов, исследования которых традиционными экспериментальными подходами часто затруднены из-за термической нестабильности и малой летучести. Экспериментальные данные, полученные в области достаточной летучести и высоких температур, необходимо пересчитывать к 298,15 К для расчёта других термодинамических функций (образования, сольватации). Это тоже нетривиальная задача.

Читатель может возразить, что задачи физической органической химии, связанные с энергетикой молекул в газовой фазе и межмолекулярными взаимодействиями, сегодня успешно решаются вычислительными методами [20]. Это не всегда возможно.

1.2.1.2 Термодинамика фазовых переходов и вычислительная химия

Экспериментальные данные об энтальпиях образования органических соединений в газовой фазе при 298,15 К, найденные согласно уравнению (1.5), широко используются для параметризации полуэмпирических и эмпирических методов квантовой химии [21], а энтальпии парообразования и давления насыщенного пара – для параметризации силовых полей при

расчётах методами молекулярной динамики и Монте-Карло [22-24], а также проверки их правильности [25, 26].

Сегодня эффективность вычислительных методов оказывается удовлетворительной для многих задач, связанных с расчётом энтальпий образования небольших органических молекул в газовой фазе, а накопленный опыт достаточен для выбора оптимального пути расчёта, включая способ учёта электронной корреляции и базисный набор [27]. Однако и для относительно простых систем встречаются неразрешённые противоречия между рассчитанными и экспериментальными величинами [28, 29].

В случае более сложных по строению (содержащих более 10 неводородных атомов [30]), объектов, вывод о правильности выбранного метода расчёта и базисного набора часто можно сделать только после сопоставления вычисленных разными способами и измеренных величин [31]. Таким образом, требуется дальнейшее накопление экспериментальных данных, чтобы обеспечить удовлетворительную точность эмпирических и полуэмпирических методов и подтвердить правильность неэмпирических подходов [23].

Ab initio оценки энергий взаимодействий часто применяются к молекулярным димерам [32-34]. Однако возможность описания реальных систем (индивидуальных веществ, растворов, биомакромолекул), выделения различных типов взаимодействий (ван-дер-Ваальсовы, кулоновские, водородное связывание, комплексообразование [32, 33]), вкладов молекулярных фрагментов зависит от уровня проработанности расчётов термодинамических функций испарения, сублимации, сольватации. Методология вычислительных методов для решения этой задачи даже на самых простых органических объектах и определения энергий межмолекулярных взаимодействий в системах из большого числа частиц продолжает совершенствоваться [35-39].

1.2.1.3 Термодинамика фазовых переходов и кристаллохимия

Инструментарий современной кристаллохимии органических соединений и термодинамики фазовых переходов в значительной степени пересекается – это методы термического анализа, исследования морфологии и зародышеобразования кристаллов, равновесия кристалл – газ, а также рентгеновская дифракция и расчётные оценки энергий взаимодействий в кристалле. Развитие экспериментальных методов термодинамики фазовых переходов способствует решению задач кристаллохимиков [40]. Так, применение техники сверхбыстрой калориметрии недавно позволило получить и охарактеризовать ранее неизвестные полиморфные модификации дантролена [41] и производных каликсарена [42].

Отвечая на один из ключевых вопросов химии твёрдого тела о том, можно ли предсказать кристаллическую структуру органического соединения, А. Гавеззотти сформулировал ещё 7

вопросов, первые три из которых очевидным образом связаны с проблематикой термодинамики фазовых переходов [43]:

1. Кристаллизуется ли соединение?
2. Какова его температура плавления?
3. Какова энергия кристаллической решётки (энтальпия сублимации)?
4. Будет ли кристаллическая структура centrosymmetric?
5. Обладают ли фрагменты молекулы предсказуемой ориентацией в кристалле?
6. Какой может быть пространственная группа симметрии и количество молекул в асимметричной ячейке?
7. Каковы параметры ячейки?

Тесно соотносится с этим кругом вопросов проблема оценки относительной стабильности полиморфов по структуре молекулы [37, 44]. Для оптимизации энергии кристаллической решётки по структуре молекулы необходимо определение энтальпий сублимации с точностью выше, чем разность энтальпий различных полиморфов [37]. Типичная величина энтальпии твердофазного перехода в случае органических соединений составляет 1-5 кДж·моль⁻¹ [45]. Экспериментальное определение энтальпий сублимации с точностью на уровне 1 кДж·моль⁻¹ возможно, но требует прецизионного оборудования или тщательного критического анализа многократно воспроизведённых данных. Расчётные подходы на сегодня позволяют оценить энтальпии сублимации органических молекул не точнее, чем на уровне 5-10 кДж·моль⁻¹ [46]. Прогресс в этом направлении требует как накопления прецизионных данных об энтальпиях сублимации органических соединений, так и разработки принципиально новых подходов к расчёту.

Стоит отметить, что альтернативный путь заключается в установлении соотношения между молекулярной структурой и энтальпией плавления. Хотя эксперимент по измерению энтальпий плавления характеризуется меньшими погрешностями, существующие расчётные подходы характеризуются ошибками на уровне оценок $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ (параграф 1.4). Сам сопоставительный анализ термохимии плавления индивидуальных соединений затруднён тем фактом, что их энтальпии плавления определяются при уникальной для каждого вещества $T_{\text{пл}}$, а сопоставляться должны величины в одних условиях, а именно при 298,15 К.

1.2.1.4 Термодинамика фазовых переходов и стеклообразное состояние вещества

При охлаждении жидкости ниже $T_{\text{пл}}$ первоначально образуется переохлажденная жидкость. Она может достаточно быстро кристаллизоваться, как происходит в случае

большинства органических соединений, либо, при условии достаточно быстрого охлаждения, перейти в стеклообразное состояние. Феномен стеклообразного перехода и кристаллизации переохлаждённой жидкости – среди ключевых предметов современного материаловедения и физики конденсированного состояния, в связи с фундаментальным интересом к столь общим явлениям, обнаружением новых феноменов, таких как полиморфизм [47-49], и из-за влияния на технологические процессы получения полимеров, лекарств, сплавов. Проблематика исследований стеклообразного состояния вещества изложена в книге Гутзова и Шмельцера [50].

При охлаждении жидкости ниже температуры стеклования ($T_{ст}$) в отсутствие кристаллизации наблюдается скачкообразное снижение теплоёмкости (Рис. 1.1А).

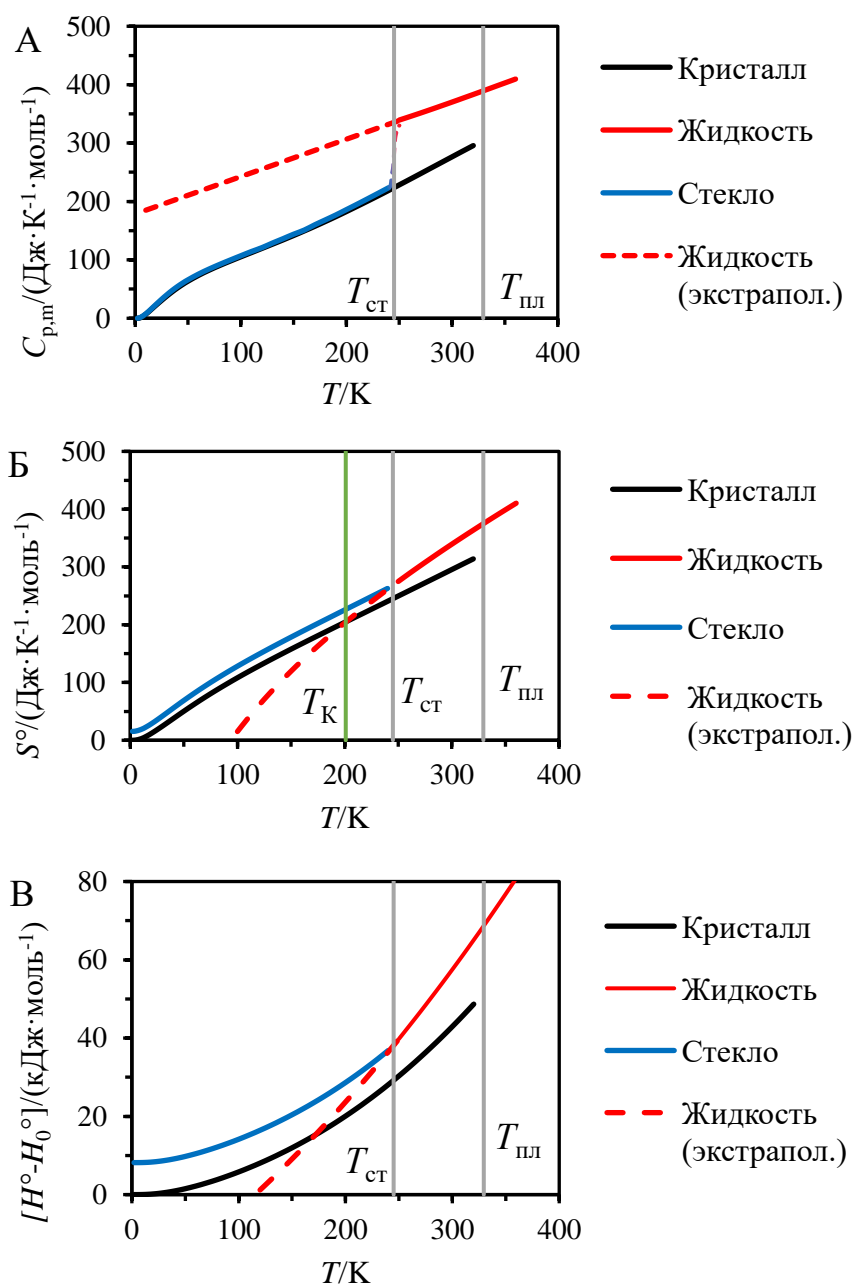


Рис. 1.1. Температурные зависимости термодинамических функций *o*-терфенила, по данным С. Чанга и А. Бестула [51]. А) Теплоёмкости. Б) Энтропии. В) Энтальпии.

Это кинетический феномен, обусловленный тем, что в образующемся вязком стекле характеристическое время релаксации ($\gg 100$ с) на порядки больше, чем время, в течение которого происходит полный отклик неравновесного стекла на нагрев или охлаждение [52]. Однако механизм этого процесса остаётся предметом дискуссий. Наряду с реологическими и спектроскопическими исследованиями, данные о термодинамических функциях переходов между стеклом, жидкостью и кристаллом стали фундаментом для построения теоретических моделей, например описывающих стеклообразный переход как фазовый переход второго или первого рода [53-56].

Так как $C_{p,m}(ж) > C_{p,m}(кр)$, при экстраполяции температурных зависимостей энтальпий (по уравнению 1.4) и энтропий кристалла и жидкости ниже $T_{пл}$ должны наблюдаться отрицательные значения $\Delta_{кр}^* H^\circ$ и $\Delta_{кр}^* S^\circ$ (Рис. 1.1Б,В). Для гипотетической квазиравновесной жидкости, свойства которой не подвержены влиянию кинетических эффектов, абсолютная энтропия может сравняться с 0 при $T > 0$ К, что противоречило бы третьему началу термодинамики. Этот парадокс носит имя В. Козманна, а температура, при которой $\Delta_{кр}^* S$ достигает 0, называется температурой Козманна (T_K) [50]. Для многих соединений T_K совпадает с температурой T_0 , при которой вязкость (η), параметризуемая уравнением Вогеля-Фулчера-Тамманна, стремится к бесконечности [52] (A и B – эмпирические константы):

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.6)$$

С течением времени энтальпия неравновесного стекла падает. Глубоко релаксированное стекло с энтропиями и энтальпиями, близкими к характеристикам квазиравновесной жидкости, может быть получено при длительном отжиге, либо медленным осаждением из паровой фазы [57] и раствора [58, 59]. Эти наблюдения поддерживают гипотезу о существовании «идеального стекла», которое претерпевает фазовый переход при T_K . Тем не менее, время, требующееся для полной релаксации при $T \leq T_K$, достигает астрономических масштабов и превосходит характеристическое время кристаллизации стекла [60].

1.2.1.5 Термодинамика, кинетика и механизмы кристаллизации

Очевидным образом с исследованиями термодинамики плавления связано изучение феномена кристаллизации из расплавов – её механизма и кинетики. Проблематика в этой области тоже подробно описана Гутзовым и Шмельцером [50].

Основными этапами кристаллизации стёкол и переохлаждённых жидкостей являются зародышеобразование и рост кристаллической фазы. Наряду с микроскопией, рентгеновской дифракцией, дилатометрией, спектроскопическими методами [61], калориметрия является одним

из основных экспериментальных методов исследования феномена кристаллизации [62-64]. По отношению энтальпии плавления/кристаллизации частично кристаллического образца к энтальпии плавления полностью кристаллического образца оценивают степень кристалличности ($x_{кр}$) (1.7):

$$x_{кр} = \Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(\text{аморф}) / \Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(\text{кр}) \quad (1.7)$$

Часто более удобным в экспериментальном отношении является определение энтальпии кристаллизации частично кристаллического образца. В этом случае для расчёта $\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(\text{аморф})$ важно учитывать температурную зависимость энтальпии плавления, так как числитель и знаменатель в уравнении (1.7) должны относиться к одной температуре. Ошибки, связанные с пренебрежением температурной зависимости $\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}$, изложены в работах [65-67].

В течение XX века были теоретически описаны разнообразные модели процессов зародышеобразования (восходящие к классической теории нуклеации) и роста кристаллов (нормальный рост, поверхностный рост, рост на винтовых дислокациях) [50]. С помощью этих моделей параметризуют экспериментально определяемые температурные зависимости скорости зародышеобразования [68], роста кристаллов [69], характеристических времён зародышеобразования и кристаллизации [70], калориметрические кривые холодной кристаллизации [64]. В выражения, применяемые для параметризации, входит движущая сила процесса – энергия Гиббса кристаллизации, чья температурная зависимость определяется уравнением (1.8):

$$\Delta_{кр}^{\text{ж}} G^{\circ}(T) = \Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{пл}) \left(\frac{T}{T_{пл}} - 1 \right) + \int_{T_m}^T \Delta_{кр}^{\text{ж}} C_{p,m} dT - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta_{кр}^{\text{ж}} C_{p,m}}{T} dT \quad (1.8)$$

Экспериментальное определение величины $\Delta_{кр}^{\text{ж}} C_{p,m}$ не всегда возможно. Предлагались различные способы упрощённой оценки температурной зависимости $\Delta_{кр}^{\text{ж}} G^{\circ}(T)$ [71-74]. Из-за экспоненциального характера кинетических зависимостей, результаты параметризации весьма чувствительны к способу расчёта температурной зависимости $\Delta_{кр}^{\text{ж}} G^{\circ}(T)$.

Представляет интерес разработка подходов, позволяющих изучить термодинамические функции переохлаждённых жидкостей вне зависимости от их склонности к кристаллизации. Недавний прогресс, связанный с развитием техники сверхбыстрой калориметрии, позволил исследовать свойства переохлаждённых жидкостей, скорость кристаллизации в относительно быстро кристаллизующихся системах [49, 75]. Тем не менее, из-за быстрой кристаллизации большинство органических объектов в жидком состоянии могут быть изучены при переохлаждении не глубже 10-20 К.

1.2.2 Термодинамика фазовых переходов в технологических процессах

В 40-е годы XX века стала понятной необходимость количественных измерений и создания систематизированных баз данных с критически проанализированными термодинамическими свойствами химических веществ для целей химической промышленности [76]. В ведущих научных центрах СССР, США, Великобритании, Франции, ФРГ, Швеции, Японии, при частных компаниях (например, Dow Chemicals) появились лаборатории экспериментальных исследований термодинамики органических соединений.

Измерения теплоёмкостей, энтальпий сгорания и фазовых переходов, давлений насыщенного пара позволили находить стандартные энергии Гиббса образования индивидуальных соединений в газовой и конденсированной фазе. По этим величинам можно было рассчитать константы химического равновесия, а затем наиболее благоприятные пути синтеза с максимальным экономическим эффектом [76]. Особый интерес представляли исследования основных компонентов нефти [77, 78] – как в связи с необходимостью оценки реакционной способности, оптимизации условий химических реакций с их участием, так и для определения детонационных, теплотворных качеств топлив и упрощения подбора температурного режима разделения смесей. К началу XXI века большинство соединений, участвующих в крупнотоннажных химических процессах, уже были подробно охарактеризованы. Это, впрочем, не отменяет необходимости определения термодинамических параметров фазовых переходов перспективных растворителей, теплоносителей [79, 80], фармацевтических препаратов [81], топлив [82], органических полупроводников [83, 84], взрывчатых соединений [85]. В последнем случае отдельную проблему представляет термическая нестабильность, что требует развития методов исследования, не предполагающих существенного нагрева образца.

1.2.2.1 Термодинамика испарения и сублимации в технологических процессах

Определение температурной зависимости давления насыщенных паров, энтальпий испарения и сублимации представляет практический интерес главным образом при планировании параметров парофазных процессов. Самый крупнотоннажный из них – выделение компонентов смесей с помощью дистилляции. Создание энергоэффективных дистилляционных установок требует грамотного расчёта давления, температуры, теплового баланса [86] и, соответственно, знания давлений насыщенного пара, энтальпий испарения в широком температурном диапазоне, а также информации о взаимодействиях компонентов смесей между собой [87]. При разделении реакционных смесей необходима информация о летучести

растворителей, в том числе «зелёных» труднолетучих растворителей [88], которые постепенно вводятся в индустрию в последние годы.

Среди других распространённых парофазных процессов следует отметить осаждение тонких органических плёнок – компонентов оптоэлектронных устройств: органических светодиодов, транзисторов, фотоэлементов [89]. Усилия исследователей в этой области сконцентрированы на синтезе всё более эффективных материалов, но морфология тонких плёнок, определяемая режимом осаждения, существенно влияет на эксплуатационные свойства. Эффективность и долговечность устройств, созданных с помощью парофазного осаждения, остаётся заметно выше, по сравнению с осаждением из раствора, из-за лучшего контроля микроструктуры плёнок [90-92]. Последняя зависит от скорости осаждения и температуры подложки. Скорость осаждения и температурный режим испарения определяются давлением насыщенного пара органического полупроводника [93].

Другая широко развитая сфера, требующая исчерпывающей информации о термодинамике испарения, – конструирование холодильных установок и кондиционеров. Теплоотвод в таких установках осуществляется за счёт циркуляции хладагента, который испаряется при понижении давления и поглощает тепло из охлаждаемой зоны, и экзотермически конденсируется во внешнем контуре устройства. Температурная зависимость давления пара в этом случае определяет p - T режим внешнего и внутреннего контура, а энтальпия испарения – охлаждающую способность хладагента. Термодинамические характеристики наиболее распространённых фреонов подробно изучены [94]. Однако продолжается поиск эффективных хладагентов, не представляющих угроз для озонового слоя Земли и обладающих низким парниковым эффектом [95].

Горючесть топлив зависит от их летучести, а энтальпия испарения влияет на теплотворную способность; эндотермическое испарение топлива может использоваться для охлаждения частей двигателя. Поэтому исследования термодинамики испарения в широком температурном диапазоне – необходимый этап скрининга новых топлив [96].

Огромное количество органических соединений в окружающей среде имеет техногенное происхождение. Прогнозирование их распределения в производственных помещениях, атмосфере в виде паров, адсорбата на микрочастицах пыли, в каплях воды невозможно без информации о давлениях насыщенного пара вблизи 298,15 К и в диапазоне температур [97, 98].

1.2.2.2 Термохимия плавления и кристаллизации в технологических процессах

Исследования термохимии плавления как органических, так и неорганических соединений представляют интерес при поиске материалов для хранения тепловой энергии.

Сохранение избыточной энергии в виде теплоты плавления – это перспективный метод энергосбережения, который может существенно сократить расходы невозобновляемых ресурсов на отопление, горячее водоснабжение, производство электроэнергии. Сегодня их ограниченно применяют для аккумуляции солнечной энергии, в том числе на орбитальных станциях, и тепловой энергии на АЭС, поддержания микроклимата в помещениях, а также охлаждения электронных устройств, биоматериалов, вакцин, пищи [99, 100]. Более масштабному применению систем хранения тепловой энергии поспособствует дальнейший поиск химически стабильных материалов с релевантным диапазоном температур плавления и кристаллизации, максимальными объёмными и удельными теплотами плавления и теплоёмкостями, незначительным изменением объёма при плавлении, высокой теплопроводностью и хорошо контролируемой склонностью к переохлаждению [99, 101]. Интерес к этому направлению со стороны термодинамического сообщества подтверждается многочисленными работами по предсказанию энтальпий плавления [102] и теплоёмкостей [102, 103] индивидуальных соединений и их смесей – компонентов материалов для хранения энергии в форме теплоты плавления [101, 104].

Измерения энтальпий плавления и кристаллизации рутинно проводятся при анализе степени кристалличности частично аморфных материалов [65, 66], фармпрепаратов [67]. Упомянутые в параграфе 1.2.1.5 исследования кинетики кристаллизации необходимы для прогнозирования изменения свойств частично и полностью аморфных веществ, в частности аморфных форм лекарств, органических полупроводников, со временем. Кристаллизация снижает растворимость и биодоступность аморфизованных фармпрепаратов [105], ухудшает электролюминесцентные свойства полупроводников [106].

1.2.2.3 Термодинамика фазовых переходов и фазовые равновесия в многокомпонентных системах

Описание и предсказание параметров фазового равновесия в многокомпонентных системах способствует решению задач разделения смесей и очистки химических продуктов с помощью дистилляции и кристаллизации [87], определения термической стабильности смесей [107, 108], в последнее время – поиску глубоких эвтектических растворителей [109]. Первым этапом исследования многокомпонентной системы является изучение фазовых переходов индивидуальных составляющих. Трудоёмкость второго этапа – исследования смесей – растёт многократно ввиду громадного числа возможных комбинаций и соотношений компонентов.

Предсказание растворимостей, параметров равновесия жидкость-газ в смесях, исходя из свойств индивидуальных соединений, является одной из ключевых проблем термодинамики [87].

Накопленные на сегодня экспериментальные данные о термодинамике испарения, вместе с разработанными способами учёта неидеальности растворов (расчёт коэффициентов активности исходя из физико-химических свойств индивидуальных веществ, их группового состава или с использованием методов квантовой химии [87, 110-112]) позволяют предсказывать форму фазовых диаграмм жидкость – пар для смесей большинства промышленно значимых объектов простого строения, по крайней мере для оценок при скрининге.

Однако вопрос предсказания и параметризации растворимостей кристаллических соединений и формы фазовых диаграмм кристалл-расплав пока менее проработан [87, 113-117]. Измерение растворимостей связано с целым рядом технических трудностей: установление условий насыщения, контроль химического состава, полиморфной формы равновесной твёрдой фазы, влияния рН, фиксация концентрации насыщенного раствора [118, 119]. В случае органических неэлектролитов, фундаментальный интерес представляет уравнение идеальной растворимости [120, 121]. При условии полной нерастворимости растворителя S в твёрдом A, справедливо уравнение (1.9):

$$\left(\frac{\partial \ln a_{\text{нас}}^{A/S}(T)}{\partial T} \right)_{\text{нас}} = \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ A}(T)}{RT^2} \quad (1.9)$$

где $a_{\text{нас}}^{A/S}$ – активность вещества A в насыщенном растворе в S. В случае идеального раствора $a^{A/S}$ равна мольной доле компонента A в условиях насыщения. Интегрированием уравнения (1.10), учитывая, что активность A в насыщенном растворе становится равной 1 при $T_{\text{пл}}$, получается уравнение (1.10):

$$\ln a_{\text{нас}}^{A/S}(T) = \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ A}(T_{\text{пл}})}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}^A dT}{RT} + \frac{\int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}^A}{T} dT}{R} \quad (1.10)$$

Растворимость, выраженную как мольная доля A в насыщенном растворе в S ($x_{\text{нас}}^{A/S}$), можно найти из уравнения (1.10), если известна температура и энтальпия плавления как функция T , а также коэффициент активности A в S в условиях насыщения ($\gamma_{\text{нас}}^{A/S}$): $x_{\text{нас}}^{A/S} = a_{\text{нас}}^{A/S} / \gamma_{\text{нас}}^{A/S}$. Ввиду малой доступности экспериментальных значений $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}^A$, ранее предлагались и широко обсуждались различные способы их оценки [122-125]. Их использование не всегда ведёт к удовлетворительным результатам.

Параметризация температурной зависимости растворимости согласно уравнению (1.10) с заранее рассчитанными $\gamma_{\text{нас}}^{A/S}$ позволяет независимо найти энтальпию и температуру плавления. О возможностях такого расчёта на сегодня красноречиво свидетельствует сопоставление энтальпий и температур плавления глицина и аланина, выполненное в недавней работе Хельдом

и сотрудниками [126]. Ими были найдены в литературе оцененные с применением методов PC-SAFT, UNIFAC, NLF-HB $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ аланина от 9 до 24 кДж·моль⁻¹ и глицина от 3 до 22 кДж·моль⁻¹. $T_{\text{пл}}$ аланина варьировались между 539 и 1191 К, а глицина – между 433 и 714 К. Такой разброс свидетельствует о том, что на текущем этапе при оценке растворимости с помощью уравнения (1.10) предпочтительно использовать экспериментально определяемые величины $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$, и этот тренд, несмотря на трудоёмкость, в последние годы берёт верх [127-129].

1.2.3 Заключение к параграфу 1.2

У методов термодинамики фазовых переходов и данных о термодинамических функциях органических соединений большое количество потребителей. Решение фундаментальных проблем смежных областей наук и ответ на запросы промышленности обогатили инструментарий термодинамики фазовых переходов, но сегодня исследователи и технологи сталкиваются с новыми вызовами.

Развитие физической органической и вычислительной химии получит новый импульс, если доступнее станут способы определения термодинамических функций фазовых переходов экстремально труднолетучих, термически нестабильных органических соединений и способы их пересчёта к 298,15 К. Проблематика кристаллохимии тесно связана с предсказанием термодинамических функций плавления и сублимации и накоплением прецизионных данных об этих функциях, также при 298,15 К. Исследования феномена стеклообразного перехода, кристаллизации, равновесий кристалл-раствор затормаживаются ограниченностью данных и способов определения температурной зависимости энтальпии плавления.

Экспериментальные измерения затратны по времени и ресурсам. Планируя процессы с участием новых объектов, химик-технолог сегодня вынужден заменять оценочными параметрами по крайней мере часть экспериментально недоступных свойств вещества [110]. Проведение измерений термодинамических параметров фазовых переходов при высокопроизводительном скрининге может в принципе оказаться экономически нецелесообразным. В следующих параграфах будет проанализирована предсказательная способность расчётных подходов. Несмотря на увеличивающуюся среднюю точность, остаётся проблемным контроль промахов при расчёте, что во многом ограничивает применение оценочных параметров в индустрии.

Всё это подчёркивает актуальность разработки идейно новых подходов к определению температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов.

1.3 Способы определения термодинамических функций парообразования

Целью настоящей работы является разработка новых подходов к определению температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов, которые бы позволили сократить затраты на измерения при сохранении точности. Проверка их работоспособности потребует сопоставления с литературными величинами и результатами собственных измерений, выполненных с помощью традиционных экспериментальных техник. На основании такого сопоставления можно судить о точности новых подходов, сравнить ошибки с экспериментальными. Поэтому важно иметь представление о существующих методах измерения термодинамических функций фазовых переходов, их возможностях, ограничениях и типичных погрешностях, влиянии на них диапазона температур, давлений, выбора объекта исследования. С другой стороны, чтобы дать объективную характеристику новым подходам, предлагаемым в работе, необходимо в том же свете рассмотреть и предсказательные методы.

В этой главе будут проанализированы способы определения энергий Гиббса и энтальпий сублимации и испарения. Стандартные энергии Гиббса сублимации и испарения определяются фугитивностью насыщенного пара $f_{\text{нас}}$ при данной температуре, так как соответствуют изменению энергии Гиббса при расширении пара в равновесии с жидкостью до состояния идеального газа при давлении p° :

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^\circ = \int_{p_{\text{нас}}}^{p^\circ} V_{\text{м}} dp = -RT \ln \frac{f_{\text{нас}}}{p^\circ} \quad (1.11)$$

Для большинства неассоциированных соединений при $p_{\text{нас}}$ вплоть до 1 бар пар подчиняется закону идеального газа и $f_{\text{нас}}$ отличается от $p_{\text{нас}}$ в пределах 5 % [130], поэтому при расчёте $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^\circ$ принимают:

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^\circ \approx -RT \ln \frac{p_{\text{нас}}}{p^\circ} \quad (1.12)$$

Таким образом, для экспериментального определения энергии Гиббса при некоторой температуре обычно достаточно единственного измерения давления насыщенного пара.

В свою очередь, энтальпия испарения экспериментально может быть найдена калориметрически или по температурной зависимости давления насыщенного пара (тензиметрически) согласно уравнению Клаузиуса:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{нас}} = \frac{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H}{T \Delta V_{\text{м}}} \quad (1.13)$$

Определяемая таким образом энтальпия испарения соответствует переносу из жидкости в равновесный пар. Так как при $p_{\text{нас}} < 1$ бар $V_{\text{м}}(\text{ж}) \ll V_{\text{м}}(\text{г})$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} V_{\text{м}} \approx V_{\text{м}}(\text{г})$. Тогда в случае идеального газа уравнение (1.13) переходит в уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\text{нас}} = \frac{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H'}{RT^2} \quad (1.14)$$

Поправку в кажущуюся величину $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H'$, рассчитываемую по уравнению Клаузиуса-Клапейрона, можно оценить по разности коэффициентов сжимаемости ($Z = pV_{\text{м}}/RT$) равновесных конденсированной фазы и пара:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\text{нас}} = \frac{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H}{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} Z} \quad (1.15)$$

При давлениях выше 1 бар, чтобы определить стандартную величину $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$, необходимо учесть влияние p на энтальпии конденсированной фазы и газа. Учёт неидеальности газовой фазы можно провести по уравнению (1.16) с учётом молярного объёма газа ($V_{\text{м}}$) и его коэффициентов изобарного расширения (α_p) и изотермического сжатия (κ_T):

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ} \approx \Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H + \int_{p_{\text{нас}}}^0 [V_{\text{м}}(\text{г}) - T \frac{\alpha_p(\text{г})}{\kappa_T(\text{г})}] dp \quad (1.16)$$

$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ может быть рассчитана и по температурной зависимости $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^{\circ}$ согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial (\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^{\circ}/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}}{T^2} \quad (1.17)$$

Чаще в литературных источниках приводят энтальпии испарения и сублимации, рассчитанные по уравнению (1.14) или его модификациям [131], не учитывая неидеальности газа. При $p_{\text{нас}} < 0,1$ бар поправки, обусловленные отклонениями $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} V_{\text{м}}$ от $RT/p_{\text{нас}}$ и $f_{\text{нас}}$ от $p_{\text{нас}}$, не превышают $0,1$ кДж·моль⁻¹. При более высоких давлениях их можно оценить с помощью моделей реального газа [132, 133].

1.3.1 Особенности экспериментального определения термодинамических функций испарения и сублимации.

В современных справочниках и базах данных можно найти экспериментальные значения энтальпий испарения, сублимации, кривых зависимостей давления насыщенного пара от температуры более 14000 органических неэлектролитов [45, 134-137]. Такое количество выглядит внушительно, учитывая, какой оно предполагает объём работы, но исчезающе мало относительно потребностей химической технологии и смежных наук. Кроме того, лишь малая часть этих данных воспроизводилась и подвергалась критической оценке.

Задачей экспериментатора является получение качественных результатов измерений для по возможности большего количества соединений. Многие объекты, востребованные для целей химической технологии и фундаментальных исследований, имеют экстремально низкие давления пара ($<10^{-5}$ Па) при комнатной температуре, а при повышении температуры склонны к деградации. Частой для органических соединений проблемой является взаимодействие с окружающей средой – гигроскопичность и чувствительность к кислороду, требующие тщательной пробоподготовки.

Такая ситуация требует совершенствования оборудования – расширения диапазона температур, давлений [138], фиксации метастабильных состояний [139], контроля химического состава равновесных фаз, полиморфного состояния кристалла. Прогресс в разработке экспериментальных методов измерения термодинамических функций испарения и сублимации и сложности на этом пути подробно рассмотрены в серии книг «Experimental Thermodynamics» [140, 141] и «Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry» [88].

По типу изучаемых систем можно выделить 3 вида тензиметрических методов [142]:

1. Статические – регистрируется давление насыщенного пара в закрытой, предварительно вакуумированной системе.
2. Кинетические – измеряется скорость испарения/сублимации в вакуум.
3. Динамические – исследуется испарение/сублимация в инертную атмосферу.

Отдельно следует обсудить широко применяемые эмпирические способы оценки давлений пара и энтальпий испарения по данным газовой хроматографии и калориметрические методы, позволяющие определить $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$, но не $p_{\text{нас}}$.

Широчайший список из более чем 100 различных экспериментальных методов исследований термохимии фазовых переходов органических соединений приведён в сборнике Дж. Чикоса и У. Акри [45, 134]. Каждый из них имеет свои рабочие диапазоны температур, давлений, погрешности, преимущества и недостатки. Количественные характеристики и краткая

информация об ограничениях наиболее распространённых методов измерения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H^{\circ}$ обобщены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные характеристики методов измерения давления насыщенного пара согласно [88, 140, 143, 144].

Метод	Рабочий диапазон давлений / Па	Типичная воспроизв. p / %	Оценка воспроизв. $\Delta H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Основные ограничения
Манометрия	$10^{-3} - 10^7$	0,01 - 2	0,3	Продолжительность эксперимента; чувствительность к примесям
Эффузия Кнудсена ^а	$10^{-4} - 10^2$	2-3	0,6	Продолжительность эксперимента; нет коммерчески доступных установок
Термогравиметрия	$10 - 10^4$	5	1,1	Низкая точность, неоднозначность калибровки
Сверхбыстрая калориметрия	$10^{-4} - 10^3$	10	2,2	Низкая точность
Транспирация	$10^{-3} - 10^4$	0,5 – 1,5	0,3	Продолжительность эксперимента; жёстче требования к термической стабильности; нет коммерчески доступных установок
Эбулиометрия	$10^3 - 10^6$	1	0,3	Требует больших количеств образца, узкий диапазон p
Калориметрия	$1 - 10^5$	-	1-1,5 % ^б	Узкий диапазон p
Газовая хроматография	$10^{-5} - 10^1$	> 10	>2,2	Низкая точность; ограниченная применимость

^а Включая модифицированные варианты.

^б Ошибка оценена с помощью процедуры, описанной в главе 2.5, по массиву линейно зависимых пар $\ln p_{\text{нас}} - 1/T$ в интервале температур 350-400 К с шагом 5 К.

^в Относительная ошибка по оценке С. Верёвкина [140].

Термодинамика испарения и сублимации органических соединений представляет интерес в основном при $p_{\text{нас}} < 1$ бар, что согласуется с верхним пределом измерений большинства методов, поэтому вклад неидеальности газа обычно остаётся пренебрежимо малым. Верхний предел температур для приведённых методов обычно может быть расширен до 700 К, что релевантно для органических соединений – при более высоких T обычно начинается разложение. Нижним пределом рабочих температур для большинства установок является комнатная температура, но встречается множество низкотемпературных вариантов; принципиальным ограничением низкотемпературных экспериментов является, прежде всего, малое давление насыщенного пара.

По данным Таблицы 1.1, современные экспериментальные методы позволяют определять $p_{\text{нас}}$ в области термической стабильности с воспроизводимостью лучше $\pm 10\%$. В этом случае ошибка $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} G^{\circ}$ должна составлять $< 0,1 RT$, или $< 0,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $298,15 \text{ К}$. Ошибка определения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H$ из наклона зависимости $\ln P - 1/T$ зависит от числа экспериментальных точек и ширины температурного диапазона, в котором получены данные. В настоящей работе для оценки стандартной ошибки определения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H$ по зависимости $\ln p_{\text{нас}} - 1/T$ была адаптирована методология, описанная Чебе и сотрудниками [145]. Детали процедуры описаны в главе 2.5. Для оценки $s(\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H)$ в Таблице 1.1 использовались средние величины $s(p)$ и рассматривался массив линейно зависимых пар $\ln(p_{\text{нас}}) - 1/T$ в интервале температур $350\text{-}400 \text{ К}$ с шагом 5 К . Однако на практике сходимость между измерениями $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H$ в разных лабораториях заметно хуже воспроизводимости единственной установки, в т.ч. на стандартных образцах [143]. Ошибки определения $p_{\text{нас}}(T)$ могут систематически меняться с ростом температуры, что увеличивает погрешность в $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H$.

Ниже подробнее проанализированы особенности каждой группы экспериментальных методов и дана информация о лабораториях, которые их используют на постоянной основе в последние годы.

1.3.1.1 Статические методы тензиметрии

При статических измерениях регистрируется давление в закрытой, предварительно вакуумированной системе. Измерение проводится с помощью манометров, чей диапазон давлений может варьироваться в широких пределах (от 10^{-3} Па в случае спиральных манометров до 10^7 Па для ртутных [142]). Также возможна регистрация давления насыщенного пара оптическими методами и измерением точки росы [142].

Статическая тензиметрия позволяет получать наиболее точные результаты при условии качественного технического исполнения. При исследованиях труднолетучих соединений, т.е. при $p_{\text{нас}} < 10^3 \text{ Па}$, на точность измерений огромное влияние оказывает герметичность системы. Во-вторых, на эксперимент сильно влияют примеси. При наличии даже небольшого количества летучей примеси, давление окажется сильно завышенным. Результаты могут быть искажены эффектами адсорбции-десорбции на стенках каналов установки, особенно при низких температурах [143]. Наконец, при измерении система обязательно должна прийти в термодинамическое равновесие. В области низких давлений установление равновесия между конденсированной и паровой фазой может занимать до 2-3 недель [140]. Повторение

эксперимента при разных температурах, воспроизведение измерений может занять месяцы работы.

В последние 20 лет исследования органических соединений статическими методами выполняют в Национальном институте стандартов и технологий (США) [146, 147], Новосибирске [148-150], Санкт-Петербурге [151], Лиссабоне [152], Праге [153], Лионе [154, 155].

1.3.1.2 Кинетические методы тензиметрии

Кинетические методы тензиметрии предполагают измерение скорости испарения образца в вакуум – через узкое отверстие (*метод Кнудсена*) или непосредственно с открытой поверхности (*метод Лэнгмюра*, реже применяемый к органическим молекулам). Скорость испарения пропорциональна давлению насыщенных паров. Повторяя эксперимент при разных температурах, находят $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H$. Коэффициент пропорциональности слабо зависит от температуры, поэтому иногда $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\Gamma} H$ находят по температурной зависимости скорости испарения, а коэффициент пропорциональности и $p_{\text{нас}}$ не определяют [156, 157].

Скорость испарения обычно определяют взвешиванием образца (ячейки) через промежутки времени. Для регистрации $p_{\text{нас}}$ порядка 10^{-3} Па с удовлетворительной точностью (~10 % при $\Delta m \sim 3-10$ мг) необходимо испарение образца в течение 3 суток. Существуют различные модификации, позволяющие увеличить чувствительность и расширить диапазон измеряемых $p_{\text{нас}}$ до величин менее 10^{-4} Па – эффузия Кнудсена с кварцевым микровзвешиванием, торсионная эффузия Кнудсена; регистрация потери массы с помощью масс-спектрометрии. Для выявления примесей в образце, разложения, ассоциации вещества в паровой фазе необходим дополнительный анализ состава истекающего газа [158, 159]. Систематическую погрешность (большую при коротких изотермических экспериментах в области высоких температур) вносит в измерения нестационарный режим парообразования во время установления высокого вакуума и термостатирования.

Метод Кнудсена и его вариации широко применяются для изучения органических соединений, в т.ч. в лабораториях университетов Порто [160], Ростока [88], Браун [161], Мехико [162], Ла Сапиенца в Риме [163], Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН [159], Белорусском государственном университете [164], Институте неорганической химии им. А.В. Николаева РАН [150].

1.3.1.3 Динамические методы тензиметрии

Ещё один вариант исследования процесса испарения – в потоке инертного газа. В этих условиях реализуются различные варианты термогравиметрии, транспирация, эбулиометрия.

Условия *термогравиметрического анализа* аналогичны методу Лэнгмюра с той разницей, что образец испаряется в стационарную или динамическую инертную атмосферу. Скорость потери массы при испарении также пропорциональна $p_{\text{нас}}$, однако коэффициент пропорциональности сильно зависит от геометрии установки и условий эксперимента. Особенности определения $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$ органических соединений по данным термогравиметрии были подробно описаны в диссертации А. Бузюрова [165] и работах [144, 166-168]. Определение абсолютных давлений пара этим методом требует тщательной калибровки по стандартным образцам схожей структуры и морфологии и характеризуется меньшей воспроизводимостью (5 % от $p_{\text{нас}}$ при качественном техническом исполнении [168]), по сравнению с другими методами. Термогравиметрию часто применяют для определения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$ без расчёта $p_{\text{нас}}$ [166]. Однако в диапазонах температур шире 30 К коэффициент массопереноса, зависимый от скорости диффузии, может вносить заметный вклад в кажущуюся величину $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$, определяемую как –

$$R \frac{d \ln(dm/dt)}{d(1/T)} \quad [169].$$

Термогравиметрия применяется для исследования органических соединений в Университете Ла Сапиенца в Риме [163], Ростока [170], Пуэбла (Мексика) [171], Институте химии растворов [172], реже – группами из Китая [173], Бразилии [174, 175], Финляндии [176] и др. Метод термогравиметрии, адаптированный для использования на сверхбыстрых калориметрах М. Аренбергом и сотр. [138] и А. Бузюровым [165], применяется в настоящей работе.

В методе *транспирации* (также называется методом потока или насыщения газа [142]) инертный газ пропускается через вещество, нанесённое на развитую подложку. При условии насыщения газовой фазы давление паров образца можно определить по массе вещества, собираемого в ловушке через фиксированные промежутки времени. Для подтверждения насыщения эксперимент повторяется при разных скоростях газа-носителя. При исследовании труднолетучих соединений массу образца предпочтительно фиксировать с помощью газовой хроматографии [143]. Для достижения достаточной концентрации аналита в колонке приходится поддерживать температуру заметно выше, чем при измерениях $p_{\text{нас}}$; это накладывает ограничения на исследование термически нестабильных объектов. Источником систематической ошибки является конденсация образца вне ловушки. При $p_{\text{нас}} = 10^{-2}$ Па накопление конденсата занимает

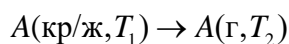
более 2 суток. Техника транспирации широко применяется в лабораториях в Ростове [88], Мюнхене [177], Цукубе [178], Самаре [179], Новосибирске [180], Иваново [172], Казани [181], в том числе использовалась и в настоящей работе.

В основе метода *эбулиометрии* лежит измерение зависимости температуры кипения жидкости от внешнего давления. Последнее фиксируется манометром или с помощью одновременного измерения стандартного образца [182]. Использование нескольких термпар при определении температуры кипения позволяет отслеживать наличие примесей; эбулиометрия часто применяется для анализа смесей [183]. За редкими исключениями [143], с помощью эбулиометрии исследуют умеренно летучие вещества с $p_{\text{нас}} > 10^3$ Па. Существенным недостатком является то, что для измерений требуется большое количество жидкости (чаще 20-45 см³ [140]), не всегда доступное экспериментатору. Зависимости $T_{\text{кип}}(p)$ для небольших образцов летучих жидкостей можно с существенно меньшей точностью отследить с помощью дифференциального термического анализа или дифференциальной сканирующей калориметрии по эндотермическим эффектам кипения [184]. Эбулиометрия в различных вариантах применяется лабораториями Национального института стандартов и технологий [185], Праги [186], Самары [187], Зарагозы [188], Таллина [184], несколькими группами из Китая [189, 190].

1.3.1.4 Калориметрия

Энтальпии испарения и сублимации можно измерить в прямом калориметрическом эксперименте. Испарение/сублимация происходит за счёт подвода тепла и/или вакуумирования системы. Для измерения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$ используют адиабатические калориметры, калориметры сброса и дифференциальные сканирующие калориметры с Кальве-ячейкой с конструкционными модификациями, позволяющими проводить вакуумирование или продувку инертным газом [140, 191]. Хотя воспроизводимость калориметрических измерений $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$ составляет ~0,2 % в случае адиабатической калориметрии и ~2 % в случае калориметрии сброса [140], сходимость между независимыми экспериментами обычно хуже и уступает тензиметрии [143].

Важен контроль количественного переноса вещества из конденсированной в газовую фазу, исключение обратной конденсации вещества в измерительной ячейке. Калориметрия не применима к исследованиям экстремально труднолетучих соединений и работает в диапазоне $p_{\text{нас}} > 1$ Па. В экспериментах по Кальве-калориметрии и калориметрии сброса температуры начального и конечного состояния заметно различаются, чтобы обеспечить полное испарение образца ($T_2 > T_1$):



Сама по себе энтальпия этого процесса имеет меньшую ценность, а для корректной обработки результатов и определения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H(T_1)$ необходимо к измеренной величине добавить

$\int_{T_2}^{T_1} C_{\text{р,м}}(\text{г}) dT$ [192]. Эта поправка может составлять ~30 % от $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H(T_1)$, а определение $C_{\text{р,м}}(\text{г})$

является предметом самостоятельного исследования, сопряжённого с собственными сложностями. Наиболее эффективна калориметрия при измерениях летучих соединений при 298,15 К [193].

В последние годы калориметрические эксперименты по определению $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$ проводят главным образом в Университете Порто [194, 195].

1.3.1.5 Газовая хроматография

Газовая хроматография применяется в термодинамике фазовых переходов не только как способ регистрации количества и состава вещества, но и для эмпирической оценки давления насыщенного пара над жидкостью по времени удерживания [196].

При постоянной температуре, исправленное время удерживания t' зависит от молярной массы и коэффициента Генри вещества в неподвижной фазе, т.е. произведения коэффициента активности на $p_{\text{нас}}$ [140]. Для серии структурно близких соединений с примерно равными коэффициентами активности в неподвижной фазе наблюдаются линейные корреляции между $\ln p_{\text{нас}}$ и t' :

$$\ln(p_{\text{нас}}) = a + b \cdot t' \quad (1.18)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты [196]. По температурной зависимости t' можно определить энтальпию испарения/сольватации в неподвижной фазе при температуре колонки. Дж. Чикос предложил коррелировать оцененные таким образом энтальпии переноса из жидкой фазы в газ с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К})$ [197].

Огромным преимуществом метода является отсутствие влияния примесей, так как образец разделяется на компоненты в колонке. Также возможно определение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К})$ для веществ, твёрдых в этих условиях. Однако, в силу большого числа приближений, в работах с использованием хроматографических методов определения $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ оправданно приводятся значительные ожидаемые ошибки (до $\pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [198]). Ранее с помощью газовой хроматографии были определены $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ при 298,15 К широкого круга полиароматических углеводородов [198-200]. Часть этих данных противоречат друг другу; отклонения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$

превышают $20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Результаты, полученные в настоящей работе, позволили установить согласованные значения и причины отклонений.

Газовая хроматография продолжает широко использоваться для определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ лабораториями в Сент-Миссури [201, 202], Ростоке [203], Сан-Паулу [204].

1.3.1.6 Заключение к параграфу 1.3.1

В случае стабильных умеренно летучих соединений современный инструментарий, как правило, позволяет добиваться воспроизводимых результатов за разумное время. А. Бузюровым было проведено сопоставление литературных зависимостей $p_{\text{нас}}(T)$ ряда органических неэлектролитов [144], в т.ч. антрацена (Рисунок 1.2), для которого $s(p_{\text{нас}}) = 10 \%$, что соответствует $s(\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(298,15 \text{ К})) \approx 0,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

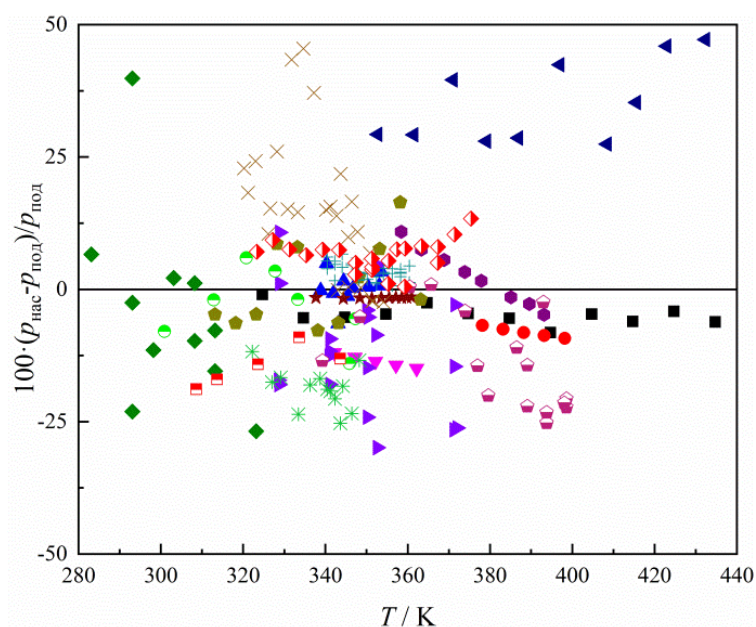


Рис. 1.2. Отклонения литературных $p_{\text{нас}}$ антрацена от усреднённой зависимости $p_{\text{нас}}(T)$ [144] при $280 < T/\text{К} < 440$; ● – статический метод, Сиарс и др. [205]; ▲ – метод Кнудсена, Брэдли и др. [206]; ▼ – метод Кнудсена, Кели и др. [207]; ◆ – метод Лэнгмюра, Мак-Ичерн и др. [208]; ◀ – метод Кнудсена, Маласпина и др. [209]; ▶ – метод Кнудсена, Тейлор и др. [210]; ● – метод транспирации, Мэкник и др. [211]; ★ – торсионный метод Кнудсена, де Круиф и др. [212]; ◆ – метод транспирации, Хансен и др. [213]; ● – метод Кнудсена, Ойа и др. [214]; + – метод Кнудсена, да Силва и др. [160]; x – метод Кнудсена, Чен и др. [215]; * – метод Кнудсена, Гольдфарб и др. [216]; ⬠ – метод Кнудсена, Сиддики и др. [217]; ⬠ – метод Кнудсена, Сантос и др. [218]; ◻ – метод транспирации, Курамочи и др. [178]; ◼ – сверхбыстрая калориметрия [144]. Рисунок взят из работы [144] (Thermochim. Acta 706, 179067, Copyright (2021) Elsevier).

Разброс давлений пара антрацена от усреднённой $p_{\text{нас}} - T$ зависимости составляет от -35 до +50% ($\pm 0,2$ единицы $\lg p_{\text{нас}}$). Стандартное отклонение $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{Г}} H$, определяемой по уравнению (1.14) в типичном диапазоне температур 50 К при $s(p_{\text{нас}}) = 10\%$, составит $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Схожая оценка ошибки определения энтальпий испарения умеренно летучих ароматических соединений (в основном замещённых производных бензола, нафталина, пиридина, тиафена, фурана) была получена нами в работе [219]. Были сопоставлены 332 значения энтальпий испарения 105 веществ, определённых главным образом при $T < 400 \text{ К}$. После исключения сильно отклоняющихся величин, среднее стандартное отклонение составляло $\pm 1,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Однако качественные данные о труднолетучих соединениях ($p_{\text{нас}} < 10^3 \text{ Па}$ во всей в области термической стабильности [88]), включая многие фармацевтические препараты, органические полупроводники, ионные жидкости, металлокомплексы, получить сложнее. Так, в недавней работе [220] К. Жерикова и сотр. проанализировали литературные данные о температурных зависимостях давлений пара ацетилацетоната алюминия и наблюдали разброс давлений при одних и тех же температурах в более чем 5 порядков величины (Рис. 1.3).

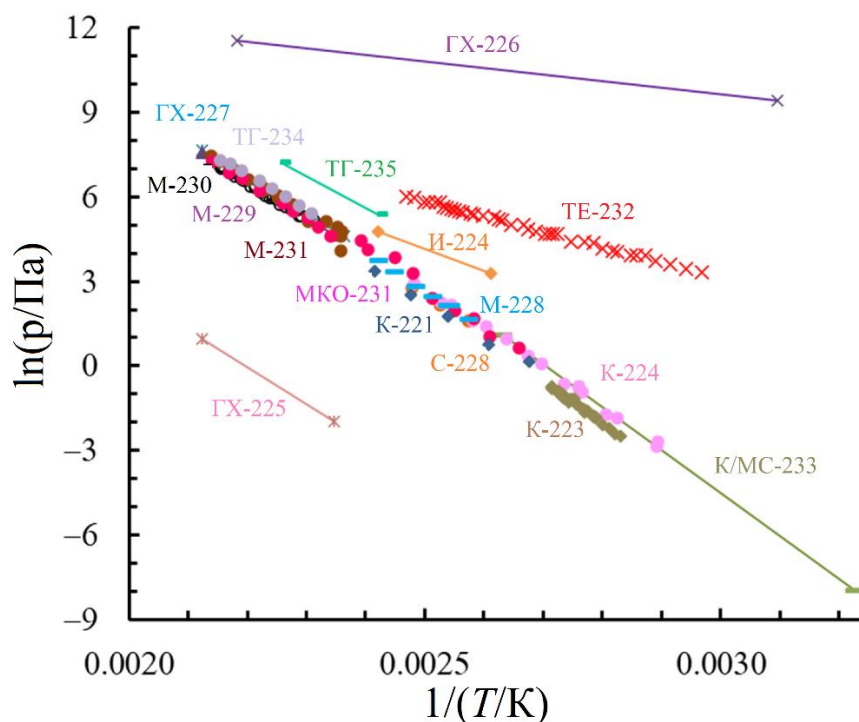


Рис. 1.3. Литературные температурные зависимости давлений насыщенных паров ацетилацетоната алюминия, полученные различными методами. К – метод эффузии Кнудсена [221-223], И – изотенископия [224], GX – газовая хроматография [225-227], С – спектрометрия [228], М – статическая манометрия [228-231], ТЭ – торсионно-эффузионный метод [232], К/МС – метод эффузии Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы [233], ТГ – термогравиметрия [234, 235], МКО – метод калиброванного объёма [231]. Рисунок взят из работы [220] (Coatings, 13, 1458, Copyright (2023) MDPI).

Энтальпии сублимации этого соединения, измеренные разными группами, варьировались в основном между 100 и 130 кДж·моль⁻¹, а в нескольких лабораториях были получены величины в 20-30 кДж·моль⁻¹ [224, 226, 232].

Ранее Дж. Чикос [236] сопоставил 451 значение энтальпий сублимации 80 соединений, независимо изученных не менее 3 раз с 1950 года в одинаковых условиях. Среднее стандартное отклонение после исключения сильно отклоняющихся величин составило $\pm 4,9$ кДж·моль⁻¹, что существенно больше, чем обычно указываемые экспериментальные ошибки порядка 1 кДж·моль⁻¹ [237]. Большой вклад в ошибку вносили труднолетучие вещества с $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ} > 100$ кДж·моль⁻¹, а часть ошибок могла быть объяснена присутствием неучтённых полиморфных переходов.

Сложность воспроизведения и сопоставительного анализа термодинамических функций парообразования связана и с тем, что, в зависимости от доступного оборудования, эксперимент с одним и тем же соединением может проводиться в разных условиях, в том числе при разных температурах; поскольку термодинамические функции зависят от температуры, сопоставление, критический анализ должны проводиться в одинаковых условиях. В термодинамике общепринятой температурой отчёта стала величина 298,15 К.

В Таблице 1.2 в качестве примера приведены экспериментальные энтальпии парообразования кристаллического антрацена и жидкого гексадекана при разных температурах. Среди этих величин присутствуют явно отклоняющиеся, однако без понимания, как должны меняться значения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ с ростом температуры, затруднительно сделать однозначные выводы о согласованности энтальпий фазовых переходов изучаемого соединения, определённых при разных температурах.

Используя литературные данные о теплоёмкостях кристаллического антрацена [238], жидкого гексадекана [239] и их идеальных газовых фаз [76], по представленным литературным $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ можно рассчитать $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ К})$ согласно уравнению (1.4). Из этих величин можно получить среднюю энтальпию сублимации антрацена при 298,15 К ($100,8 \pm 1,1$ кДж·моль⁻¹), и энтальпию испарения гексадекана ($81,2 \pm 1,1$ кДж·моль⁻¹) и убедиться в противоречивости экспериментальных значений, отклоняющихся от этих величин более чем на 3 стандартных отклонения (s), выделенных курсивом. Для наглядности экспериментальные энтальпии сублимации антрацена и испарения гексадекана сопоставлены с расчётом согласно уравнению (1.4) на Рисунке 1.4 ($\Delta_{\text{ф1}}^{\text{ф2}} H(T_0)$ равны усреднённым величинам при 298,15 К).

Таблица 1.2 – Литературные энтальпии сублимации антрацена и испарения гексадекана при различных температурах и значения, пересчитанные на 298,15 К по уравнению (1.4).

вещество	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ К}) /$ кДж·моль ⁻¹
антрацен	303	91,8±0,9 [240]	91,9
	303	95,8±6 [208]	95,9
	324	84,1 [241]	84,8
	335	98,5±3,3 [242]	99,5
	337	97,1±1,1 [243]	98,2
	337	95,6±1,2	96,7
	338	91,2 [244]	92,3
	338	103,4±2,9 [245]	104,5
	338	102,6	103,7
	341	100,0±2,8 [214]	101,2
	341	99,8±0,5 [246]	101,0
	345	100,5±0,3 [218]	101,8
	346	98,7 [247]	100,1
	346	102,1±2,1 [206]	103,5
	349	99,2±0,9 [218]	100,7
	350	98,8±0,4 [160]	100,3
	350	97,2 [210]	98,7
	351	100,4±1,0 [248]	101,9
	353	93,3±4,2 [249]	94,9
	358	102,5±1,9 [250]	104,2
	364	92,0±2,1 [251]	93,9
	369	97,6 [217]	99,7
	376	94,3 [252]	96,7
	376	94,8 [211]	97,2
	383	99,7 [253]	102,3
	388	97,3±1,2 [205]	100,1
	393	101,0±0,5 [209]	104,1
	393	99,7 [209]	102,7
	409	97,5±2,0 [254]	101,1
	424	90,1 [255]	94,4
456	94,5 [256]	100,3	
		Среднее	100,8±1,1
н-гексадекан	298	81,4±0,4 [257]	81,4
	298	81,4 [132]	81,4
	298	70,6±0,4 [258]	70,6
	300	80,2 [259]	80,4
	311	80,6 [260]	82,3
	333	74,9 [170]	79,3
	353	74,5 [170]	81,2
	373	64,9 [261]	73,8
	373	70,7 [135]	79,6
	383	64,2 [261]	74,2
	408	68,5 [263]	81,0
	455	65,7 [264]	82,6
	510	59,5 [136]	81,0
	512	59,4 [265, 266]	81,1
	547	58,6 [267]	83,0
		Среднее	81,2±1,1

^a Курсивом выделены значения, отклоняющиеся от среднего более чем на 3σ.

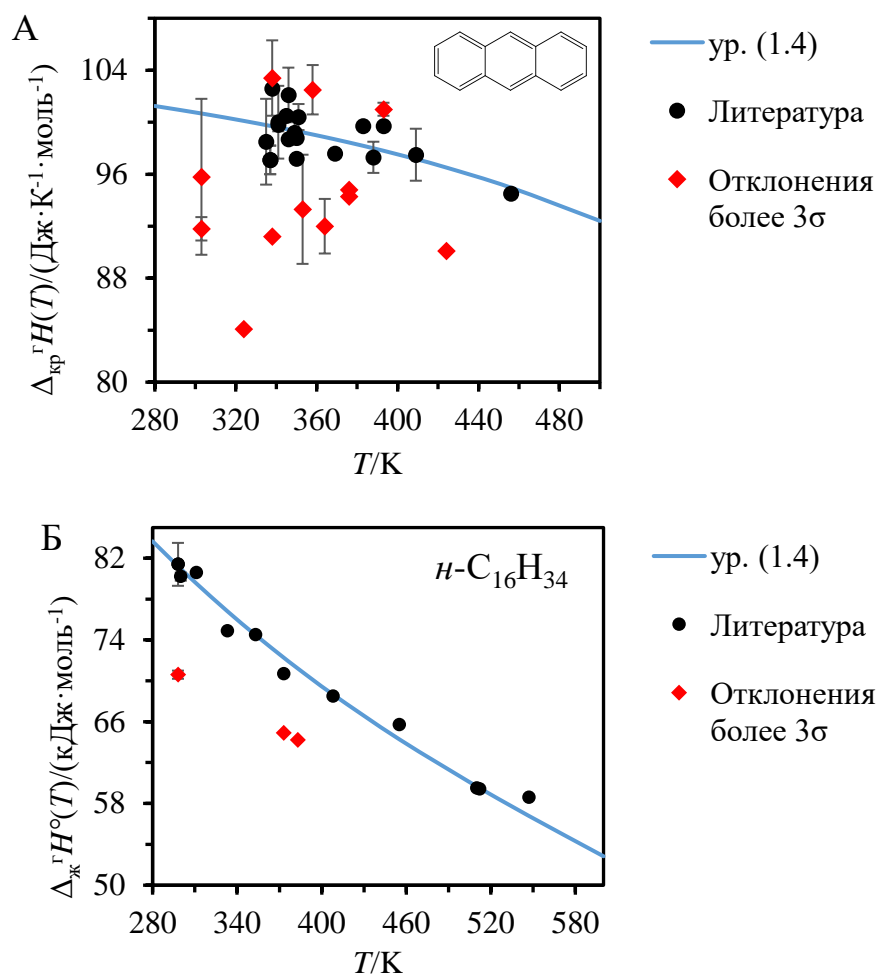


Рис. 1.4. Сопоставление экспериментальных энтальпий сублимации антрацена (А) и испарения гексадекана (Б) (численные значения приведены в Таблице 1.1) и их температурных зависимостей, рассчитанных по уравнению 1.4.

Однако экспериментальное определение теплоёмкостей органических соединений в разных фазах является предметом самостоятельного исследования. Прецизионное измерение теплоёмкостей требует не менее сложного оборудования, чем определение самих термодинамических функций фазовых переходов (глава 1.5).

1.3.2 Подходы к расчёту термодинамических функций парообразования

Недавно редактор журнала химической термодинамики У. Акри отметил [268]: «На протяжении многих лет к прецизионным измерениям энтальпий испарения прилагались значительные усилия. Однако сегодня кадровых и материальных ресурсов недостаточно, чтобы проводить измерения термодинамических параметров вновь синтезируемых соединений, и этот тренд будет сохраняться, пока снижается финансирование от частного сектора. Время, ранее

затрачиваемое на экспериментальные измерения, теперь перенаправлено на разработку предсказательных подходов».

Разработка моделей, которые могли бы описать параметры фазовых равновесий, являлась одной из фундаментальных проблем физической химии с конца XIX века. Тогда Ван-дер-Ваальсом было предложено знаменитое уравнение, которое позволяло не только достаточно точно предсказать зависимость между объёмом, температурой и давлением реальных газов, но и качественно объясняло конденсацию реальных газов при сжатии/охлаждении и существование критической точки, прерывавшей кривую кипения жидкости [269].

Однако в дальнейшем теоретическому осмыслению в большей степени поддались фазовые превращения, характеризующиеся хорошо определённым параметром порядка: магнитные, сверхпроводящие переходы. Работы Э. Изинга [270], Л. Ландау [271], Л. Онсагера [272], В. Семенченко [273], Л. Каданова [274] и других позволили описать универсальные изменения физических свойств вещества, наблюдаемые при фазовых переходах второго рода и критических явлениях, в рамках строгих моделей.

Теоретическое описание процессов плавления, испарения и сублимации, в особенности в случае молекулярных соединений, оказалось более сложным и менее продуктивным [275]. Большинство эмпирических способов расчёта, с другой стороны, характеризуются ошибками, существенно превосходящими экспериментальные. Хотя с каждым годом можно встретить расчётные схемы со всё меньшими средними отклонениями, остаётся затруднительным контроль их промахов, что ограничивает их использование в смежных областях науки и промышленности.

Ранее предложенные подходы к предсказанию термодинамических функций парообразования можно классифицировать следующим образом:

1. *Ab initio* расчёты.
2. Молекулярные симуляции (молекулярная динамика и симуляции Монте-Карло).
3. Оценки на основе правила Трутона.
4. Расчёты на основе уравнений состояния и принципа термодинамического подобия.
5. Аддитивные схемы.
6. Многопараметровые корреляции.

Отдельно следует отметить подходы, основанные на объединении методов и представлений термодинамики растворения и фазовых переходов. Они будут обсуждаться в параграфе 1.6 и главах 3-5. Вышеуказанные подходы, с одной стороны, отличаются по широте применимости к термодинамическим функциям (ΔG , ΔH , ΔS), объектам, температурным диапазонам, а с другой, могут сочетаться. Те же подходы применяются и для предсказания теплоёмкостей различных фаз и их разностей (параграф 1.5).

1.3.2.1 Подходы к расчёту термодинамических функций испарения

Среди фазовых переходов именно подходы к предсказанию $p_{\text{нас}}(\text{ж})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ органических соединений проработаны лучше всего. Некоторые эмпирические подходы позволяют предсказать эти величины с точностью, в среднем сопоставимой с экспериментальной. Однако у них, как будет показано ниже, есть принципиальные ограничения.

1.3.2.1.1 *Ab initio* расчёты и молекулярные симуляции

Применимость *ab initio* подходов в сочетании с методами статистической термодинамики к количественным оценкам термодинамических свойств жидкостей вплоть до настоящего времени ограничена благородными газами [276].

Более плодотворны подходы на основе методов молекулярной динамики и симуляций Монте-Карло. Йоргенсен и сотр. в конце XX века показали, что можно подобрать силовые поля, с помощью которых энтальпии испарения небольших органических молекул (амиды, спирты, эфиры и тиоэфиры, кислоты [277]) рассчитываются с ошибкой 1-4 кДж·моль⁻¹. С тех пор продолжают работы по оптимизации силовых полей и расчётных подходов [25]. Молекулярные симуляции по-прежнему чаще применяются для расчёта термодинамических свойств небольших молекул ($M < 100$ г·моль⁻¹) [25, 278], но в последние годы можно встретить работы по вычислению $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ крупных молекул, таких как органические полупроводники для светодиодов [279]. В зависимости от выбора силового поля, предсказанные $p_{\text{нас}}$ отличаются на порядок, т.е. на ~6 кДж·моль⁻¹ в величине $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$. Такая точность, при существенных вычислительных затратах, делает предпочтительными другие эмпирические методы.

1.3.2.1.2 Правило Трутона и его модификации

Правило Трутона является одной из первых закономерностей, выявленных в термодинамике фазовых переходов органических соединений [280]. При нормальной температуре кипения ($T_{\text{кип}}$) $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S$ молекулярных соединений, не способных к водородному связыванию, равна приблизительно 88 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Так как при $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G(T_{\text{кип}}) = 0$, то по правилу Трутона можно найти и энтальпию кипения:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T_{\text{кип}}) = T_{\text{кип}} \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S(T_{\text{кип}}) \quad (1.19)$$

Для алифатических и ароматических соединений, не способных к водородному связыванию, это правило выполняется со стандартным отклонением около 3 %, хотя в рамках этого разброса наблюдается зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S(T_{\text{кип}})$ от $T_{\text{кип}}$ [281], длины алкильной цепи, молекулярной массы [282]. Безусловно, такая закономерность имеет фундаментальное значение,

и со времён Трутона [280] и Гильдебранда [281] предлагаются различные интерпретации этого правила на молекулярном и макроскопическом уровнях [283, 284].

Разработаны различные модификации правила Трутона, которые можно отнести к методам групповых вкладов [285, 286] и многопараметровым корреляциям [287, 288]. Они улучшают точность оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S(T_{\text{кип}})$ до 1-2 % на рассматриваемых выборках (до 500 соединений). Общими недостатками являются неприемлемые ошибки в случае водородно-связанных систем и возможность предсказаний $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ только при $T_{\text{кип}}$.

1.3.2.1.3 Оценка энтальпий испарения и давлений насыщенного пара на основе принципа термодинамического подобия и уравнений состояния

Если известно уравнение состояния реального газа в широком диапазоне температур и давлений, включая область насыщения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ и $p_{\text{нас}}$ можно рассчитать из фугитивностей по уравнению (1.11). $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ можно найти дифференцированием $\ln p_{\text{нас}}$ по $1/T$ (уравнение 1.14) либо с помощью уравнения состояния, по изменению энтальпии при расширении «реального газа» от объёма жидкости до объёма газа при давлении насыщения [289]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H = \int_{V_{\text{ж}}}^{V_{\text{г}}} \left(T \left(\frac{dp}{dT} \right)_V - p \right) dV + p_{\text{нас}} (V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}) \quad (1.20)$$

Перейти к стандартной энтальпии испарения можно по уравнению (1.16).

Среди известных уравнений состояния с удовлетворительной точностью определять $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ позволяют уравнения Ли-Кеслера, Соаве-Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона и их модификации [290, 291]. Точность предсказания $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ с помощью таких подходов может достигать 2 % [292, 293], однако эти показатели, по сути, отражают лишь качество параметризации экспериментальных данных выбранным уравнением состояния.

Согласно принципу термодинамического подобия, вещества подчиняются одному уравнению состояния, если это уравнение выразить через приведённые переменные. Принцип термодинамического подобия имеет хорошо известные ограничения, в частности характеризуется большими отклонениями в случае водородно-связанных систем [110]. Распространены оценки энтальпий испарения с использованием этого принципа [110, 294]. Уравнение (1.15) в приведённых координатах выглядит следующим образом:

$$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H}{RT_{\text{кр}}} = -\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}Z \frac{d \ln p_r}{d(1/T_r)} \quad (1.21)$$

При нормальной температуре кипения уравнение (1.21) принимает вид:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_{\text{кип}}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} ZRT_{\text{кип}} \frac{\ln(p_{\text{кр}} / \text{атм})}{1 - T_{\text{кип}} / T_{\text{кр}}} \quad (1.22)$$

Ридель [295] упростил уравнение (1.22), заменив часть величин эмпирическими константами:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_{\text{кип}}) = 1,093RT_{\text{кип}} \frac{\ln(p_{\text{кр}} / \text{атм})}{0,930 - T_{\text{кип}} / T_{\text{кр}}} \quad (1.23)$$

Ватсон предложил способ пересчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ по температуре при известной величине $T_{\text{кр}}$ [296]:

$$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_1)}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H(T_2)} = \left(\frac{1 - T_1 / T_c}{1 - T_2 / T_c} \right)^{\alpha} \quad (1.24)$$

где α – эмпирическая константа (0,38 в оригинальной работе).

В дальнейшем предлагались корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H$ и $T_{\text{кр}}$ более сложного вида [297-301]. В частности, Питцер [300, 301] ввёл в корреляционные соотношения ацентрический фактор ω :

$$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H}{RT_{\text{кр}}} = 7,08(1 - T_r)^{0,354} + 10,95 \cdot \omega \cdot (1 - T_r)^{0,456} \quad (1.25)$$

Вышеуказанные уравнения позволяют предсказывать температурные зависимости энтальпий испарения неорганических газов, хорошо изученных алканов и небольших органических молекул различных классов, не способных к водородному связыванию, с точностью до 2 %, причём предсказательная способность обычно тестировалась в диапазоне $T_{\text{кип}} - T_{\text{кр}}$ [110]. Применимость уравнений типа (1.23-1.25) в области низких давлений мало изучена, особенно для труднолетучих соединений; более того, из-за термической нестабильности в высокотемпературной области проблематично определение их критических параметров.

1.3.2.1.4 Аддитивные подходы к расчёту энтальпий испарения и давлений насыщенного пара

Аддитивные подходы имеют широчайшее распространение для оценки физико-химических свойств вещества, включая термодинамические параметры испарения. В общем виде искомое свойство A представляется как функция суммы произведений величин аддитивных вкладов на количество соответствующих групп [110]:

$$A = f\left(\sum_i n_i X_i\right) \quad (1.26)$$

где X_i – вклад i -й группы, n_i – количество таких групп в молекуле. Вид функции подбирается таким образом, чтобы обеспечить оптимальное описание набора экспериментальных данных. Например, энтальпию испарения рассчитывают как сумму вкладов

саму по себе, а в случае давления насыщенного пара в качестве аддитивной рассматривают величину $\ln p_{\text{нас}}$. В качестве групп могут рассматриваться элементы, группы атомов, связи; также могут учитываться окружение атомов (соседи первого, второго порядка), поправки на взаимодействия между группами. Особенности построения аддитивных схем подробно освещены Бенсоном [302], Джобаком [303], Марреро и Гани [304].

Термодинамические функции испарения связаны с суммой энергий межмолекулярных взаимодействий в изотропной жидкости, поэтому разумно ожидать их групповой аддитивности.

Подробный обзор и сопоставление эффективности существующих подходов для предсказания $p_{\text{нас}}$ жидких органических соединений, в том числе более 10 методов групповых вкладов, представлены в работах [305, 306]. Наиболее распространены аддитивные подходы к расчёту $p_{\text{нас}}$ при 298,15 К [306, 307]. Для инженерных расчётов успешно применяются подходы к оценке $p_{\text{нас}}$ как функций температуры в области умеренных давлений (0,01-3 бар) на основе метода UNIFAC [308]. Групповые вклады в таких работах вводятся как функции температуры. Опубликованные позднее работы были направлены на расширение диапазона давлений (вплоть до 14 порядков) и температур (чаще до 400 К) [305, 309-313]; они характеризуются большими ошибками, чем подходы для предсказания $p_{\text{нас}}$ при 298,15 К. Авторы указывают ошибки оценки $\ln p_{\text{нас}}$ от 0,2 до 0,7, однако согласно независимой проверке 13 различных расчётных способов, среднеквадратичные ошибки определения $\ln p_{\text{нас}}$ для соединений с $p_{\text{нас}}(298,15 \text{ К}) < 0,01 \text{ Па}$ составляли от 0,5 до 1,5. Хотя по температурной зависимости $\ln p_{\text{нас}}$ можно определить $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$, возможность одновременного расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ обычно не обсуждается; исключение составляет работа Панкова и Эшера [313], в которой, при заявленной $s(\ln p_{\text{нас}}) = 0,34$, $s(\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H) = 8,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Статистические характеристики и диапазон применимости 20 аддитивных схем для вычисления энтальпий испарения приведены в диссертационной работе Болматенкова [314]. В большинстве случаев авторы указывают относительные ошибки 2-5 %. Наиболее доступны энтальпии испарения при 298,15 К и нормальной температуре кипения, поэтому большинство схем [285, 303, 315, 316], начиная с работы Лэйдлера [317], предназначены для предсказания $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ при одной из этих температур. Стоит отметить, что групповые вклады в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T_{\text{кип}})$ могут содержать систематическую ошибку, так как $T_{\text{кип}}$ варьируются в широком диапазоне, а $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H$ зависит от T . В схемах, позволяющих рассчитывать температурную зависимость энтальпии испарения, в качестве параметров часто используются данные о критических температурах [318-320]; с одной стороны, использование закономерностей, отражённых в параграфе 1.3.2, позволяет достаточно качественно описать температурную зависимость энтальпии испарения в области высоких давлений и температур; с другой стороны, такие подходы хуже апробированы на

труднолетучих объектах, определение их $T_{кр}$ представляет отдельную проблему, а расчёт вносит дополнительную сложно оцениваемую ошибку.

Имеются принципиальные контраргументы к аддитивным подходам к расчёту термодинамических функций испарения. Рассмотрим их на примере энтальпий испарения линейных *n*-алкилпроизводных (рисунок 1.5).

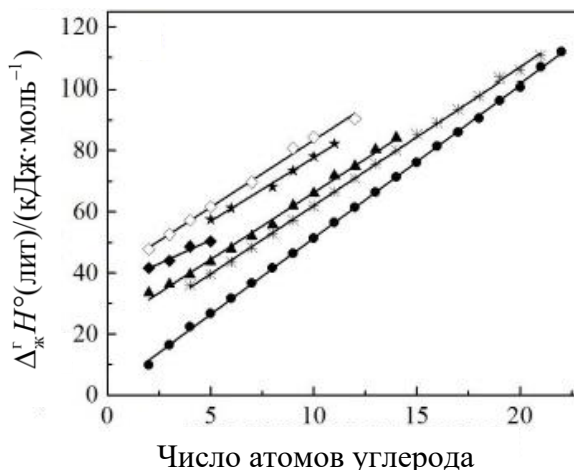


Рис. 1.5. Зависимости энтальпий испарения от числа атомов углерода в гомологических рядах: ● – *n*-алканы, ◇ – первичные спирты, ▲ – первичные нитрилы, * – сложные эфиры уксусной кислоты, ★ – ди- α,ω -метилловые сложные эфиры, ◆ – 1-нитроалканы. Рисунок взят из диссертационной работы А.А. Саматова [321].

В каждом из рядов *n*-алкилпроизводных инкремент CH_2 группы в $\Delta_{ж}^{\circ} H^{\circ}$ (298,15 К) постоянен в пределах $\pm 0,1$ кДж·моль⁻¹, однако составляет 5,0 кДж·моль⁻¹ в случае *n*-алканов и 3,1 кДж·моль⁻¹ в случае *n*-нитропроизводных [321].

Инкремент CH_2 -группы в $\Delta_{ж}^{\circ} H^{\circ}$ зависит от заместителя, так как энергии взаимодействия CH_2 -группы с алканами и их замещёнными производными (в том числе с нитроалканами, для которых существенно выше энтальпия образования полости [322]) могут различаться. По той же причине могут отличаться групповые вклады заместителей в ароматическом кольце [219]. Поправки, вводимые для лучшего описания исходных данных (например, на *m*-, *n*-, *o*-взаимодействия заместителей в ароматическом кольце [323]), необязательно воспроизводятся вне тестового набора соединений.

Современные предсказательные схемы, при удовлетворительных в среднем ошибках, могут вести к промахам даже на относительно простых объектах. В качестве примера в Таблице 1.3 с литературой сопоставлены с литературой значения $\Delta_{ж}^{\circ} G^{\circ}$ (298,15 К) некоторых органических соединений, рассчитанных по аддитивной схеме Наефа [306]. По всей видимости,

при построении схемы были неверно оценены вклады метоксигруппы, адамантанового скелета, пиррольного кольца.

В настоящей работе были впервые определены давления пара и энтальпии испарения ряда труднолетучих объектов. Предсказательная способность вышеприведённых схем в отношении этих соединений, причины отклонений проанализированы в Главах 4 и 5.

Таблица 1.3 – Сопоставление энергий Гиббса испарения некоторых органических неэлектролитов при 298,15 К, рассчитанных по схеме групповых вкладов Наефа [306], с литературными данными.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} G^{\circ}$ (лит) / (кДж·моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} G^{\circ}$ (расч. [306]) / (кДж·моль ⁻¹)
1,3-диметиладамантан	17,1 [324] 17,9 [202]	24,3
диамантан	27,5 [202]	37,0
4-метоксибензальдегид	25,1 [135]	18,6
4'-метоксиацетофенон	27,6 [135]	21,4
N-метилпиррол	8,8 [325]	19,6
пиррол	11,1 [326]	24,3

1.3.2.1.5 Корреляционные подходы к оценке термодинамических функций испарения

Методы групповых вкладов являются частным случаем корреляционных подходов к оценке свойств вещества, в рамках которых исследуемое свойство задаётся функцией других его физико-химических или структурных параметров. Количественные соотношения между структурой молекулы и свойством обозначают аббревиатурой QSPR (quantitative structure-property relationships). Одним из первых таких соотношений можно считать взаимосвязь между длиной цепи в гомологических сериях, с одной стороны, и $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{пл}}$, с другой [327].

Структуру молекулы часто описывают набором молекулярных дескрипторов – экспериментально определяемых или расчётных: коэффициент распределения октанол-вода, поляризуемость, молекулярный объём по Мак-Говану, протоноакцепторные и протонодонорные свойства, молекулярная рефракция, разность между энергиями ВЗМО и НСМО, параметры гибкости и симметрии молекулы, поверхностное натяжение и др. [328, 329]. Некоторые из них коррелируют между собой.

Статистические показатели корреляционных подходов к расчёту $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ проанализированы в работах [305, 306, 330]. Они аналогичны показателям аддитивных схем. Чаще зависимости $\ln p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ от молекулярных дескрипторов ищут в форме многопараметровых линейных корреляций, например в работах Абрахэма, Акри и сотр., которые создали базу данных о дескрипторах более чем 8000 соединений [268, 331].

Применяются соотношения другого вида, например в модели SPARC $\lg p_{\text{нас}}$ и $\lg \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ выражаются через расчётную энергию Гиббса межмолекулярных взаимодействий $\Delta G_{\text{вз}}$, температуру и константы C [332]:

$$\lg(p_{\text{нас}} / \text{бар}) = \frac{\Delta G_{\text{вз}}^{\text{п}}}{2,303RT} + \lg(T / \text{K}) + C^{\text{п}} \quad (1.27)$$

$$\lg(\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) = \frac{-\Delta G_{\text{вз}}^{\text{н}}}{2,303RT} - \lg(T / \text{K}) + C^{\text{н}} \quad (1.28)$$

Для 1263 соединений среднеквадратичное отклонение между расчётными и предсказанными $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ составляет $1,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lg p_{\text{нас}}$ 747 соединений предсказывались с ошибкой 0,1 логарифмических единиц, что заметно меньше, чем разброс даже данных о $p_{\text{нас}}$ антрацена (Рис. 1.4). Если линейная взаимосвязь между $\lg p_{\text{нас}}$ и $\Delta G_{\text{вз}}$ качественно понятна, неожиданна корреляция между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ и $10^{\Delta G_{\text{вз}}}$. Возникает впечатление о её искусственном происхождении.

В работах [333, 334] предлагалось оценивать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ по $\ln p_{\text{нас}}$ и наоборот, как следствие компенсационного соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями в различных процессах [335, 336].

В целом корреляционные подходы реже применяются для оценок, так как определение молекулярных дескрипторов малоизученных веществ может быть сопряжено с дополнительными экспериментами или длительными квантово-химическими расчётами.

1.3.2.2 Подходы к предсказанию термодинамических функций сублимации

Предсказание термодинамических функций сублимации затруднено меньшей доступностью прецизионных данных, необходимостью учёта полиморфизма и неочевидной взаимосвязью со структурой молекулы. Распространены составные подходы, согласно которым $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} G^{\circ}$ рассчитывают по экспериментальным или оценочным данным о $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}$ и расчётным термодинамическим функциям испарения [337, 338]. Ниже будут рассмотрены способы предсказания непосредственно термодинамических параметров сублимации.

1.3.2.2.1 *Ab initio* подходы и молекулярные симуляции

Сегодня доступны различные пакеты программ, позволяющие вычислить энергии решётки молекулярных кристаллов ($\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} U^{\circ} \approx \Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ} + 2RT$) по данным об атомных координатах. Энергии межмолекулярных взаимодействий оцениваются *ab initio* на различных уровнях теории,

с добавлением параметризуемых силовых полей, методами классической физики через представление молекул как мультиполей [46]. Однако точность этих оценок позволяет использовать их лишь для качественных целей. Чикос и Гавеззотти [46] провели подробный обзор публикаций, в которых сопоставлялись расчётные $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}U^{\circ}$ и экспериментальные $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ (обнаружив различия вплоть до 40 %), и провели собственное сопоставление для 737 кристаллических структур. Отклонения не носили систематического характера и в среднем составили 8-9 кДж·моль⁻¹, а отдельные ошибки превышали 30 %. Вычисление $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}U^{\circ}$ при 0 К с точностью ~ 1 кДж·моль⁻¹ пока реализовано лишь для молекулы бензола [37]. Червинка и сотр. показали, что с помощью высокоуровневых квантово-химических вычислений в квазигармоническом приближении можно оценить $\lg p_{\text{нас}}(\text{кр})$ небольших органических молекул (метанол, этан, бензол, имидазол) с ошибкой около ± 1 , а $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ – с ошибкой вплоть до 2 кДж·моль⁻¹ [35].

Метод молекулярной динамики применяется для расчётов $p_{\text{нас}}(\text{кр})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ весьма сложных объектов – β -целлобиозы [339], металлоорганических комплексов [23, 340]. После оптимизации силовых полей $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ можно воспроизвести с ошибкой до 1 кДж·моль⁻¹ [340], однако предсказываются $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ с ошибкой 5-16 кДж·моль⁻¹ [23].

1.3.2.2.2 Аддитивные схемы и многопараметровые корреляции

Термодинамические функции сублимации при фиксированной температуре органических молекул в гомологических рядах проявляют монотонный рост. Это касается не только алифатических производных, но и некоторых коротких ароматических рядов (бензол-нафталин-антрацен, бензол-бифенил-*n*-терфенил [134]). Тем не менее, описание энтальпий и энергий Гиббса сублимации с помощью аддитивных схем не даёт удовлетворительных результатов. Аддитивные схемы обычно опираются на экспериментальные величины при 298,15 К. Среднеквадратичные отклонения современных подходов [330, 341, 342] превышают 8 кДж·моль⁻¹.

В последние 20 лет был также предложен ряд многопараметровых корреляций и QSPR-подходов для оценки $p_{\text{нас}}(\text{кр})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ (298,15 К) [331, 337, 338, 343-348]. Их ошибки обычно превышали 8 кДж·моль⁻¹ в случае $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}$ и 0,7 логарифмических единиц в случае $\lg p_{\text{нас}}(\text{кр})$. Включение данных об экспериментальных энтропиях и температурах плавления позволяет уменьшить ошибку предсказания до 0,4 логарифмических единиц (2,3 кДж·моль⁻¹ в $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}G^{\circ}$ (298,15 К)) [337, 338, 343].

Разными авторами отмечалась необходимость кластеризации данных для улучшения качества корреляций. Так, корреляции $\Delta_{кр}^{\Gamma}G^{\circ}(298,15\text{ К})$ и $\Delta_{кр}^{\Gamma}H^{\circ}(298,15\text{ К})$ с НУВОТ-дескрипторами до кластеризации характеризовались стандартными ошибками 14,9 и 11,2 кДж·моль⁻¹, а после кластеризации – 13,9 и 9,35 кДж·моль⁻¹ [348]. Исключение карбоновых кислот из корреляций в работе Абрахэма и Акри [331] позволило уменьшить стандартную ошибку $\lg p_{нас}(кр, 298,15\text{ К})$ с 0,84 до 0,70.

1.3.2.3 Заключение к параграфу 1.3.2

В таблице 1.4 сопоставлены ожидаемые ошибки предсказания ΔG и ΔH парообразования с помощью различных подходов.

Таблица 1.4 – Сопоставление различных способов определения и расчёта $\Delta_{кр/ж}^{\Gamma}G^{\circ}$ и $\Delta_{кр/ж}^{\Gamma}H^{\circ}$.

Подход	Область применимости	Ожидаемая ошибка $\Delta G^{\circ}/$ (кДж·моль ⁻¹)	Ожидаемая ошибка $\Delta H^{\circ}/$ (кДж·моль ⁻¹)	Ограничения
Экспериментальное определение	кр-г	$\geq 0,5$	> 1	Материальные затраты, требования к пробоподготовке, необходимость измерений при высоких T
	ж-г			
<i>Ab initio</i> подходы	кр-г	> 6	> 1	Колоссальные вычислительные затраты или неприемлемо низкая точность; проработаны лишь для небольших молекул
Молекулярные симуляции	ж-г	1-6	1-4	Проработаны для небольших молекул; требуется тщательный подбор силовых полей; вычислительные затраты
Правило Трутона	ж-г	1-5	1-5	Действует только при $T_{кип}$, неприменимо к ассоц. системам
Уравнения состояния и принцип ТД подобия	ж-г	> 2	> 2	Проработаны для небольших неассоциированных молекул, в области высоких T , ближе к $T_{кр}$
Аддитивные схемы	ж-г	2-10	2-5	Удовлетворительная точность только при 298,15 К; принципиальные отклонения от аддитивности
	кр-г	> 4	> 8	Неприемлемые ошибки, в явном виде обусловленные слабой аддитивностью ТД функций плавления и сублимации
Эмпирические корреляции	ж-г	2-10	2-5	Удовлетворительная точность только при 298,15 К, ограниченная доступность дескрипторов
	кр-г	2,3	> 8	Неприемлемые ошибки

Сходимость экспериментальных измерений $\Delta_{кр/ж}^{\Gamma}H^{\circ}$ и $\Delta_{кр/ж}^{\Gamma}G^{\circ}$ мало изученных объектов – потенциально термически и химически нестабильных, труднолетучих – может быть заметно хуже.

Нижние границы характерных ошибок некоторых из предсказательных методов близки к экспериментальным. Однако на практике такая ситуация реализуется на весьма ограниченных наборах соединений, причём в случае расчётных методов – ценой колоссальных вычислительных затрат и длительной оптимизации расчётной процедуры для каждого объекта. В этом свете выгоднее применять аддитивные схемы и эмпирические корреляции. Предсказание термодинамических функций сублимации на сегодня возможно с ошибками заметно большими, чем экспериментальные. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ при 298,15 К поддаются более точному описанию, причём в случае небольших, монофункциональных молекул ошибка определения достигает 2-3 кДж·моль⁻¹, например в недавней работе Абрахэма и Акри [268]. Но на объектах более сложного строения, включая подробно изученные вещества, проявляются существенно большие ошибки.

Ещё в худшей мере проработаны подходы к оценкам температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов. Схемы, предназначенные для расчёта термодинамических параметров как функций T , саму вариацию этих функций с температурой предсказывают гораздо хуже. Анализ правильности предсказания производной по температуре ($\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ в случае предсказания $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$ в случае предсказания $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$) проводился авторами в единичных случаях. Показательный пример – работа [313], в которой заявляемая авторами $s(\lg p_{\text{нас}}) = 0,34$ (2 кДж·моль⁻¹ в $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$), а $s(\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}) = 8,9$ кДж·моль⁻¹. Такая ошибка в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ приведёт к существенно бóльшим погрешностям в рассчитанных $p_{\text{нас}}$ при вариации температуры.

1.4 Особенности определения термодинамических функций плавления

Экспериментально процесс плавления индивидуальных веществ в равновесных условиях можно изучить лишь при температуре плавления ($T_{\text{пл}}$). В этих условиях $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}G^{\circ} = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ} - T_{\text{пл}}\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ} = 0$. Из этого равенства следует, что $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ} = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}/T_{\text{пл}}$. Таким образом, всю информацию о термодинамических функциях плавления при $T_{\text{пл}}$ даёт измерение $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$. Как уже подчеркивалось, часто имеется потребность в $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}G^{\circ}$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ}$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$ при других температурах. О способах определения температурной зависимости энтальпии плавления речь пойдёт в главе 1.5.

Экспериментальное определение энтальпий плавления при $T_{\text{пл}}$ обычно сопряжено с меньшими техническими трудностями, чем исследование парообразования. Первые измерения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$ были проведены в конце XVIII века [349]. Детальные обзоры экспериментальных методов можно найти в трудах [141, 350, 351]. В обзоре [141] рассмотрены и другие экспериментальные

методы наблюдения за процессом плавления – исследования T - p -фазовых диаграмм однокомпонентных систем, в том числе в области высоких давлений, с помощью измерений диэлектрической проницаемости и скорости звука, измерение изменения объёма при плавлении с помощью дилатометрии и пьезометрии.

В большинстве случаев $\Delta_{кр}^{\text{ж}}H^{\circ}$ определяется калориметрически. Среди косвенных подходов можно напомнить о возможности оценки $\Delta_{кр}^{\text{ж}}H^{\circ}$ по понижению $T_{пл}$ исследуемого вещества при добавлении к нему фиксированного количества примеси, растворимой в расплаве изучаемого вещества и нерастворимой в твёрдой фазе [352] или по температурной зависимости растворимости [126] (уравнение 1.10). $\Delta_{кр}^{\text{ж}}H^{\circ}$ летучих соединений можно рассчитать как $\Delta_{кр}^{\text{г}}H^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ [353], однако эта процедура скорее служит для подтверждения согласованности независимо определённых величин. Историческую ценность носит расчёт теплот кристаллизации по кривым охлаждения [349].

Различные калориметрические методы могут быть использованы как для определения энтальпий плавления и других фазовых переходов, так и для измерения теплоёмкостей, о котором пойдёт речь в главе 1.5. Забрански и сотр. в обзоре [354] классифицировали калориметры по типу перемещений образца в инструменте (калориметры периодического действия, проточные калориметры, калориметры сброса), режиму измерений (стационарные/периодические), режиму теплообмена ячейки с окружающей средой (адиабатические, изопериболические, изотермические калориметры), количеству ячеек (одна/две). В книгах и обзорах других авторов предлагались иные классификации [355].

Краткая характеристика методов измерения энтальпий плавления приведена в Таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Основные характеристики калориметрических методов, применяемых для измерений энтальпий плавления, согласно [141, 349-351, 355-358].

Метод	Типичный рабочий диапазон T / К	Типичная ошибка ΔH / %	Основные ограничения
Адиабатическая калориметрия	5-400	0,1-1,0	Продолжительность эксперимента; большой размер навески.
ДСК	150-1000	3,0	Необходимость калибровки
Калориметрия сброса	>293 К	3,0	Необходимость независимого контроля полиморфного состава

Энтальпии фазовых переходов, в том числе плавления, можно определить и с помощью других техник (АС-калориметрия [355], релаксационная калориметрия [359]), однако эти методы больше подходят для измерения теплоёмкостей, в то время как обработка данных вблизи фазовых переходов первого рода затруднена, результаты менее точны (ошибки более ± 5 %).

1.4.1.1 Адиабатическая калориметрия

Адиабатическая калориметрия уже упоминалась в контексте измерения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$. Она считается наиболее прецизионным методом измерения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$, а также энтальпий твердофазных переходов и теплоёмкостей. Тепловые эффекты и теплоёмкости определяются по повышению температуры из-за введения фиксированного количества теплоты в адиабатически изолированную ячейку (уравнение 1.3). Технические особенности, история и перспективы метода адиабатической калориметрии подробно описаны в обзорах специалистов из Национального института стандартов [356] и Университета Киндай [360]. Благодаря возможности проведения измерений от 5 К и даже меньших температур, адиабатическая калориметрия – надёжный источник информации об энтропии индивидуальных соединений. При температурах 50-300 К воспроизводимость измерений часто находится в пределах 0,1-0,5 %. Такая оценка точности не является универсальной. Степень теплоизоляции ячейки, точность калибровки температуры меняются от прибора к прибору.

Адиабатическая калориметрия, как правило, требует достаточно больших, по сравнению с другими методами, навесок образца (1 г и более) [360]. Процедура измерений весьма длительна вследствие инертности измерительной системы и необходимости установления теплового равновесия после каждого ввода тепла. Ввод тепла осуществляется периодически или в сканирующем режиме. Скорость сканирования обычно составляет порядка $10^{-3} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Полное измерение теплоёмкости и энтальпий фазовых переходов индивидуального соединения от 5 К до комнатной температуры и выше может занять несколько недель. Конструирование адиабатических калориметров, функционирующих при $T > 300 \text{ К}$, представляет проблему из-за сложности теплоизоляции [361]. Пути преодоления этих проблем – конструкции, позволяющие расширить диапазон температур вплоть до 3600 К, уменьшение образцов за счёт изменения конструкции, нагрев образцов излучением – рассмотрены в книге «Experimental thermodynamics» [355].

В последние годы прецизионные термодинамические исследования органических соединений с помощью метода адиабатической калориметрии проводят лаборатории Национального института стандартов и технологий (США) [185], Белорусского [362], Нижегородского [363], Московского [364] государственных университетов, Университета Киндай в Осаке [365], академии наук Китая [366]. Адиабатическая калориметрия широко применяется и для изучения неорганических объектов [367].

1.4.1.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальные сканирующие калориметры, благодаря широкому функционалу (широкий диапазон температур и скоростей сканирования ($10^{-4} - 10^3 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$), малый размер навески (1-100 мг), гибкость в подборе температурной программы, возможность работы при высоких давлениях и воспроизводимость тепловых эффектов около 3 %), сегодня широко используются при измерениях энтальпий плавления, твердофазных переходов и теплоёмкостей индивидуальных соединений в конденсированной фазе.

Принципы работы дифференциальных сканирующих калориметров подробно освещены в книге Хёне, Хеммингера и Фламмерсхайма [357] и книге «Experimental thermodynamics» [355]. Ячейки дифференциального сканирующего калориметра обычно не подвергают полной теплоизоляции, однако благодаря наличию, наряду с ячейкой образца, ячейки сравнения, влияние тепловых потерь на измеряемые величины минимизируется. Наиболее распространены два типа конструкций дифференциальных сканирующих калориметров: теплового потока и с компенсацией мощности. Нагрев и охлаждение могут проводиться по линейной температурной программе либо в модулированном режиме (синусоидальная, ступенчатая, стохастическая модуляция). Модуляция позволяет уменьшать влияние помех на измерения и выделять вклады обратимых и необратимых (в рамках временного масштаба модуляции) процессов [368].

Перед измерениями температур и тепловых эффектов дифференциальные сканирующие калориметры необходимо калибровать по стандартным образцам; несоответствие морфологии, теплопроводности, теплового контакта образец-тигель между стандартом и исследуемым реактивом может послужить причиной систематических отклонений. Испарение образца может влиять на сигнал ДСК и искажать форму пика плавления, а также деформировать тигель. Другая особенность, присущая ДСК, – достаточно сильный эффект выбора способа обработки калориметрических кривых, базовой линии. Примеси в образце могут вызывать относительные ошибки заметно большие, чем доля примеси, так как они сильно влияют на форму пика плавления.

Малый размер образцов, с одной стороны, является несомненным плюсом в исследованиях малодоступных реактивов, но при плавлении образец в небольшом тигле может смочить стенки тигля и даже крышку. При последующих сканированиях ухудшенная теплопередача может тоже послужить источником систематических ошибок.

В последние 10 лет в Университетах Ростова, Тафтса и Казанском федеральном университете было показано, что энтальпии плавления и теплоёмкости расплавов термически нестабильных органических соединений могут быть определены с помощью техники сверхбыстрой калориметрии [126, 369-371]. Однако препятствиями являются гораздо меньшая

(4-10 %) воспроизводимость измерений, повышенная летучесть небольшого образца [372], невозможность взвешивания образца из-за его малой массы. Принципы работы СБК описаны в экспериментальной части (параграф 2.5).

1.4.1.3 Калориметрия сброса

В параграфе 1.3.1 обсуждалось определение энтальпий парообразования с помощью калориметрии сброса. Калориметр сброса может быть использован и для определения теплосодержания образца и, соответственно, теплоёмкостей и энтальпий плавления. В серии экспериментов образец, нагретый до определённой температуры, сбрасывается в термостатируемую ячейку, и определяется теплосодержание образца при выбранных T [373-375]. Воспроизводимость измерений тепловых эффектов с помощью изотермических и проводящих калориметров сброса достигает, подобно адиабатической калориметрии, 0,1 – 0,5 %; для изопериболических калориметров ошибка ближе к 3 % [354].

Ранее [376] определение энтальпий плавления органических соединений с помощью калориметрии сброса практиковалось шире; сегодня высокотемпературная калориметрия сброса часто применяется для определения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$ минералов и других неорганических объектов [358]. Однако важно отметить, что, хотя с помощью калориметрии сброса можно получить достаточно точные данные о теплосодержании образца, контроль полиморфного состояния этим методом гораздо более затруднён, чем с помощью сканирующей калориметрии. Это может препятствовать корректной интерпретации экспериментальных результатов. Образцы, изучаемые методом калориметрии сброса, обычно имеют массу порядка 1 г, что тоже является затруднением при изучении малодоступных реактивов.

1.4.1.4 Заключение к параграфу 1.4.1.

Хотя воспроизводимость измерений энтальпий плавления, согласно Таблице 1.3, обычно лучше 3 % и ещё качественнее в случае таких прецизионных техник, как адиабатическая калориметрия, сходимость между величинами, получаемыми в разных лабораториях, заметно хуже. В качестве примера можно сопоставить $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$ бензофенона ($T_{\text{пл}} = 321$ К), измеренные в 1983-2002 гг. в трёх лабораториях методом адиабатической калориметрии: 18,81 кДж·моль⁻¹ (321,3 К) [377] (Национальный институт стандартов и технологий), 18,47 кДж·моль⁻¹ (321,2 К) [378] (Токийский институт технологий), 18,19 кДж·моль⁻¹ (321,0 К) [379] (Университет Утрехта). Разброс между этими величинами составляет ~3 %. Теплоёмкости, определённые в вышеуказанных работах, различаются менее чем на 1 %. Чистоты образцов, определённые

методом фракционного плавления, составляли 99,99 % [377], 99,96 % [378], 99,53 % [379]. Отклонение, наблюдавшееся в работе [379], можно частично объяснить примесью в образце, из-за которой затрудняется обработка калориметрических данных. Отклонения между работами [377] и [378] скорее носят инструментальный характер.

Сходимость между энтальпиями плавления, определёнными методом ДСК, можно оценить на примере антрацена и бензойной кислоты. Оба вещества химически стабильны при $T_{пл}$; антрацен более летуч при $T_{пл}$. С 2000 года опубликовано 10 значений $\Delta_{кр}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{пл})$ антрацена [134, 380] от 24,96 [381] до 31,5 [382] кДж моль⁻¹ и $T_{пл}$ от 487 до 492 К (все определены методом ДСК). При этом среднее из 10 значений составляет 28,8 кДж моль⁻¹ со стандартным отклонением 1,9 кДж моль⁻¹. $\Delta_{кр}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{пл})$ бензойной кислоты с 2000 года была измерена 19 раз [134, 380]. Одно измерение было промахом (12,5 кДж·моль⁻¹ [383]), оставшиеся попадали в диапазон от 15,3 [384] до 18,7 кДж·моль⁻¹ [385] ($T_{пл}$ от 394 до 397 К), в среднем $17,6 \pm 1,1$ кДж·моль⁻¹. В обоих случаях отклонения выше, чем ± 3 %. В них входят ошибка калибровки прибора, эффекты примесей, испарения, влияние теплового контакта между образцом и тиглем, позиционирования тиглей, обработки калориметрических кривых.

Таким образом, при анализе литературных данных по термохимии плавления термически стабильных соединений, не летучих при $T_{пл}$, следует ожидать ошибки в измерении $\Delta_{кр}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{пл})$ на уровне 1 кДж·моль⁻¹. В случае летучих объектов ошибка может быть заметно выше, как в вышерассмотренном примере антрацена (2 кДж·моль⁻¹ и более).

Стоит упомянуть ещё одну проблему, связанную с измерениями энтальпий плавления и сублимации. Простые органические молекулы при кристаллизации, как правило, достигают степени кристалличности в 100 %. В этом отношении исследование фазовых переходов их кристаллических форм проще, чем, к примеру, полимеров, для определения $\Delta_{кр}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{пл})$ которых важен независимый контроль степени кристалличности [386].

Однако существенно затруднять измерения может полиморфизм. Полиморфные превращения часто можно отделить от процесса плавления при исследованиях методами сканирующей калориметрии. Тем не менее, $T_{пл}$ полиморфов могут отличаться на доли К, а образец может содержать их смесь, либо подвергаться энантиотопному/монотопному переходу вблизи $T_{пл}$. Анализ калориметрических кривых в таких случаях важно проводить с привлечением независимых структурных данных (рентгеновское рассеяние, ЯМР, ИК-спектроскопия и др.). Необходимость таких подробных исследований не всегда очевидна, потому что подозрительные эффекты на калориметрических кривых, такие как уширение пика или появление плеча, могут быть объяснены исследователем иначе, например особенностями морфологии образца на

макроуровне. Это, в свою очередь, ведёт к дополнительным ошибкам, обусловленным неверным соотношением термоаналитических данных и полиморфного состояния.

1.4.2 Подходы к расчёту термодинамических функций плавления

В литературе можно найти множество работ, посвящённых расчёту $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ}(T_{\text{пл}})$, $T_{\text{пл}}$ органических соединений. Однако взаимосвязь между термодинамическими функциями плавления и структурными и физико-химическими параметрами вещества менее ясна, чем для процесса испарения. Отдельную проблему представляет необходимость учёта полиморфизма.

1.4.2.1 *Ab initio* расчёты и молекулярные симуляции

Ab initio подходы сегодня не применяются для моделирования процесса плавления молекулярных соединений. С помощью молекулярных симуляций, в том числе с *ab initio* атомными потенциалами, вычисляются кривые и термодинамические функции плавления кристаллов Леннарда-Джонса, благородных газов, атомных кристаллов и металлов [387, 388], но расчёты свойств молекулярных кристаллов гораздо сложнее. Обзор известных подходов к определению $T_{\text{пл}}$ с помощью метода молекулярной динамики выполнен Жангом и Маджинном [389]. В недавних работах ошибки оценки $T_{\text{пл}}$ ионных жидкостей [389] и изомеров инозита [390] составляли от 20 до сотен К. Любопытно, что полученные авторами [390] $T_{\text{ст}}$ *мио*- и *нео*-инозита (494 и 518 К) достаточно близки к экспериментальным $T_{\text{пл}}$ (497 и 588 К). Закономерно ожидать их значений около 330 и 390 К ($T_{\text{ст}} \approx 0,67T_{\text{пл}}$). Пока остаются более эффективными эмпирические подходы к оценке $T_{\text{пл}}$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ}(T_{\text{пл}})$.

1.4.2.2 Правило Вальдена и модели для описания энтропий плавления

Наряду с правилом Трутона, широко известно правило Вальдена, согласно которому $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ ароматических соединений равны примерно $56,5 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ [391]. По ряду наблюдений, эта величина сохраняется и для неассоциированных, и для ассоциированных соединений [392]. Однако есть основания полагать, что эта закономерность применима лишь к ароматическим соединениям жёсткого строения [393]. Подробный статистический анализ $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ органических веществ был выполнен Гилбертом [394]. Гистограмма для 739 соединений представлена на рисунке 1.6. Здесь действительно присутствует максимум около $60 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. Однако в диапазоне $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ}(T_{\text{пл}}) = 60 \pm 10 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ находится менее 160 соединений.

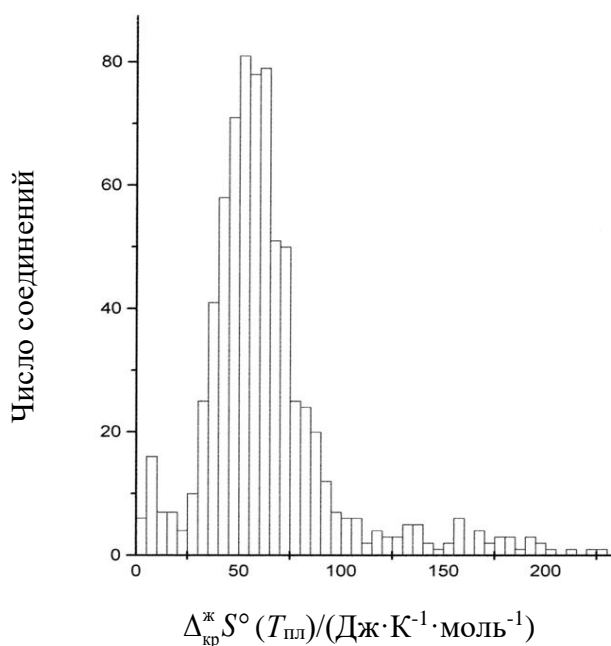


Рис. 1.6. Гистограмма энтропий плавления 739 органических соединений при $T_{\text{пл}}$. Рисунок взят из статьи [394] (Thermochim. Acta 339, 131-142. Copyright (1999) Elsevier).

Разработка теоретических моделей, которые бы позволили описать процесс плавления и предсказать $T_{\text{пл}}$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$, была предметом интереса ведущих учёных XX столетия (Леннард-Джонс и Девоншир [395, 396], Борн [397], Хиршфельдер, Стивенсон и Эйринг [398], Попл и Карас [399]). Однако удалось достичь успешного описания поведения одно- и двухатомных газов, но не сложных молекулярных соединений.

Подход Хиршфельдера, Стивенсона и Эйринга [398] к анализу энтропий плавления нашёл отражение в последующих работах. Они предложили рассматривать сумму энтропий плавления и твердофазных переходов от 0 К до $T_{\text{пл}}$ виде суммы двух вкладов: энтропии, связанной с

изменением объёма при плавлении ($\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^V(T_{\text{пл}}) = \int_{V_{\text{кр}}}^{V_{\text{ж}}} \alpha_p / \kappa_T \cdot dV$), и «конфигурационной» энтропии,

возникающей вследствие изменения количества степеней свободы при «изохорном» плавлении

($\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\text{конф}}(T_{\text{пл}})$):

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}}) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\text{конф}}(T_{\text{пл}}) + \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^V(T_{\text{пл}}) \quad (1.29)$$

Определение $\int_{V_{\text{кр}}}^{V_{\text{ж}}} \alpha_p / \kappa_T \cdot dV$ – трудоёмкая процедура с ошибкой около 10-30 % [400, 401],

поэтому уравнение (1.29) является не предсказательным, а аналитическим инструментом. Расчёт по уравнению (1.29) позволил установить, что для благородных газов, некоторых металлов, молекул сферической симметрии (CF_4 , CCl_4 , SF_6 , CH_4), галогенидов щелочных металлов

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\text{конф}}(T_{\text{пл}}) \approx R \ln 2$, а для молекул линейной формы – $R \ln 12$ [402-404], в соответствии с оценками изменения количества степеней свободы при плавлении. Позднее отмечалось постоянство $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\text{конф}}(T_{\text{пл}})$ в ряду арилгалогенидов [393]; линейная зависимость между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и изменением объёма при плавлении в рядах 1- и 2-замещённых нафталинов [405], липидов [406]. На основании этих закономерностей были предложены подходы к расчёту $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ полимеров и длинноцепных молекул [400, 401, 407, 408] с ошибкой около 20 %, сочетающейся с существенными вычислительными затратами.

1.4.2.3 Аддитивные схемы для оценки энтальпий и энтропий плавления органических соединений

Известно немало попыток описать $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ аддитивной функцией от состава молекулы [303, 330, 393, 409-414]. Аддитивный подход частично оправдан тем, что $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ растут в гомологических рядах (рисунок 1.7). Однако даже в простейшем случае алканов наблюдаются различные зависимости $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ от длины цепи в чётных и нечётных рядах. Разветвление цепи чаще ведёт к уменьшению $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $T_{\text{пл}}$. В то же время более симметричные молекулы характеризуются меньшими $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$, но большими $T_{\text{пл}}$. В общем случае закономерности во взаимосвязи между строением углеродного скелета и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $T_{\text{пл}}$ неоднозначны, что ухудшает предсказательную способность аддитивных схем.

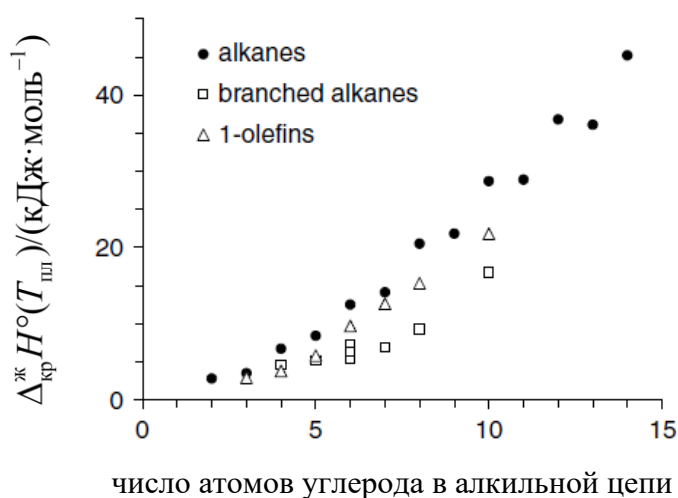


Рис. 1.7. Сопоставление $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ алифатических соединений и длин алкильной цепи.

Рисунок взят из книги [40] (Molecular aggregation: structure analysis and molecular simulation of crystals and liquids, Copyright (2006) Oxford University Press).

Одним из первых систематическое исследование влияния структурных факторов (жѳсткость/гибкость молекулы, дипольный момент, водородная связь, силы когезии) на сумму энтропий плавления и твердофазных переходов от 0 К до $T_{\text{пл}}$ провѳл Бонди [393]. По результатам исследования Бонди вывел групповые вклады для оценки этой суммы для производных n -алканов. Их ошибки составляли 20-50 %, что соответствует и конечной ошибке $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$.

Позднее опубликованные аддитивные схемы [303, 330, 409-411, 413, 414] позволяют предсказывать $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ органических соединений с точностью хуже 4 кДж·моль⁻¹, а $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ – с точностью хуже 10 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Учитывая, что сами величины $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ органических соединений обычно находятся в интервале 10–40 кДж·моль⁻¹, такую точность вряд ли можно назвать удовлетворительной.

Исключение – работа Гарахеи и Салехи [410], в которой алгоритм машинного обучения позволил предсказать $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ 4157 органических и элементоорганических соединений со стандартным отклонением 0,82 кДж·моль⁻¹. В качестве источника данных Гарахеи ссылается на сборник Йоуса [415], где действительно доступны данные о нескольких тысячах соединений. Однако подавляющее большинство приведѳнных величин, как указывает Йоус, оценено с помощью аддитивных схем Бонди [393], Джобака [303] и Чикоса [409]. Таким образом, заявленная ошибка величиной 0,82 кДж·моль⁻¹ показывает только то, насколько хорошо аддитивный алгоритм [410] описывает схемы групповых вкладов нескольких других авторов.

1.4.2.4 Корреляционные подходы к оценке энтальпий и энтропий плавления

Для оценок энтальпии плавления предлагались различные корреляции. Простейшая из них – оценка по вышеописанному правилу Вальдена: $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) = 56,5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot T_{\text{пл}}$ [416]. Ялковски предложил использовать его и для оценки идеальной растворимости по уравнению (1.10) [417]. Однако правило Вальдена не выполняется для гибких молекул; на величину $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ влияет и водородная связь.

Люттрингхаус и сотр. [418] показали, что $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ органических веществ прямо пропорциональна (в пределах ± 10 %) площадям поверхностей молекул с определѳнным типом симметрии. Для длинноцепочечных молекул наблюдали наибольшие коэффициенты пропорциональности, для сферических и тетраэдрических – наименьшие; промежуточные значения были в случае дискообразных молекул.

Ялковски и сотр. предложили рассчитывать $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S^{\circ}(T_{\text{пл}})$ органических соединений с использованием параметров гибкости, симметрии молекулы и количества водородных связей на

моль вещества [412, 416]. Средняя ошибка оценки составила $8 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, т.е. $s(\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})) = 3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $300 < T_{\text{пл}} < 400 \text{ К}$, что также нельзя считать удовлетворительным результатом.

1.4.2.5 Заключение к параграфу 1.4.2

Известные подходы позволяют рассчитывать $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ органических соединений с ошибкой не лучше $\pm 3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Взаимосвязь между термодинамическими параметрами плавления, с одной стороны, и молекулярными или физико-химическими параметрами веществами сегодня остаётся неясной. На наш взгляд, разработка эмпирических схем предсказания термодинамических параметров плавления затруднена тем фактом, что $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}S^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$ зависят от температуры, но объектом предсказания становятся величины, определённые при $T_{\text{пл}}$, которая, в свою очередь, уникальна для каждого соединения. Отсутствие достаточно надёжных методов пересчета энтальпий и энтропий плавления к единым условиям не позволяет проводить корректный сравнительный анализ. Разработка способов определения температурных зависимостей термодинамических параметров плавления может поспособствовать и установлению факторов, определяющих их величину.

1.5 Температурная зависимость термодинамических функций фазовых переходов

В фундаментальных исследованиях в области физической органической химии, вычислительной химии, кристаллохимии интерес представляют данные об энтальпиях испарения и сублимации при 298,15 К. Как правило, эти величины определяются при других температурах, а для пересчёта к 298,15 К необходимо знание их температурных зависимостей. В исследованиях стеклообразного состояния вещества, процесса кристаллизации, оценках растворимости полезно знать энтальпию плавления не только при $T_{пл}$, но и в широком диапазоне $T < T_{пл}$. Оптимизация промышленных процессов очистки органических соединений с помощью дистилляции, парофазного осаждения тонких органических плёнок для оптоэлектронных устройств, скрининг новых хладагентов и топлив, оценка распределения химикатов в окружающей среде требуют определения давлений насыщенного пара и энтальпий испарения и сублимации в широком температурном диапазоне. Данные об энтальпиях плавления органических соединений при $T \leq T_{пл}$ необходимы при определении степени кристалличности частично аморфных систем, включая фармпрепараты и органические полупроводники. Таблица 1.2 и рисунок 1.3 наглядно демонстрируют, насколько важным подспорьем для критического анализа экспериментальных данных об энтальпиях испарения и сублимации может быть знание их температурной зависимости.

Важной независимой проверкой измерений энтальпий фазовых переходов является соответствие между независимо определёнными $\Delta_{кр}^{\Gamma} H^{\circ}$, $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$, $\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}$. Должно выполняться равенство:

$$\Delta_{кр}^{\Gamma} H^{\circ} = \Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ} + \Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ} \quad (1.30)$$

Удобным является сопоставление этих величин при $T_{пл}$. $\Delta_{кр}^{\Gamma} H^{\circ}$ определяется при $T < T_{пл}$, $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ – при $T > T_{пл}$, а $\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}$ – при $T = T_{пл}$. В сообществе исследователей термохимии фазовых переходов принято сопоставление $\Delta_{кр}^{\Gamma} H^{\circ}$, $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ и $\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}$ при единой температуре отсчёта 298,15 К [419].

Температурная зависимость энтальпий фазовых переходов включает в себя разность теплоёмкостей $\Delta_{\phi 1}^{\phi 2} C_{p,m}$ и при равновесии фаз определяется уравнением (1.31):

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\phi 1}^{\phi 2} H}{\partial T} \right)_{\text{нас}} = \Delta_{\phi 1}^{\phi 2} C_{p,m} + \left(\Delta_{\phi 1}^{\phi 2} V_m - T \left(\frac{\partial \Delta_{\phi 1}^{\phi 2} V_m}{\partial T} \right)_p \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{нас}} \quad (1.31)$$

Для стандартных энтальпий фазовых переходов (обе фазы находятся при давлении 1 бар, газ – идеальный), второе слагаемое в уравнении равно нулю, поэтому справедливо уравнение (1.32):

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\phi_1}^{\phi_2} H^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta_{\phi_1}^{\phi_2} C_{p,m} \quad (1.32)$$

Интегрированием этого уравнения получается термохимический закон Кирхгофа (уравнение 1.4). При наличии промежуточных фазовых переходов между T_1 и T_2 , необходимо учесть и сумму их энтальпий.

Для температурной зависимости стандартной энергии Гиббса фазового перехода, в свою очередь, можно получить следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\phi_1}^{\phi_2} G^\circ(T_2)}{T_2} &= \frac{\Delta_{\phi_1}^{\phi_2} G^\circ(T_1)}{T_1} + \Delta_{\phi_1}^{\phi_2} H^\circ(T_1) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &+ \frac{\int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\phi_1}^{\phi_2} C_{p,m} dT}{T_2} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\phi_1}^{\phi_2} C_{p,m}}{T} dT \end{aligned} \quad (1.33)$$

Для процесса парообразования, при замене $\Delta_{\text{кр/ж}}^\Gamma G^\circ$ согласно уравнению (1.12) (считая насыщенный пар идеальным) и в предположении, что $\Delta_{\text{кр/ж}}^\Gamma C_{p,m}$ не зависит от температуры, можно получить соотношение, известное как уравнение Кларка-Глю:

$$R \ln \left(\frac{p(T_2)}{p(T_1)} \right) = \Delta_{\text{кр/ж}}^\Gamma H^\circ(T_1) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \Delta_{\text{кр/ж}}^\Gamma C_{p,m} \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 + \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right) \quad (1.34)$$

Таким образом, расчёт температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов возможен, если доступны $C_{p,m}$ кристаллической, жидкой и газообразной фаз. В последующих параграфах будут рассмотрены способы экспериментального определения теплоёмкостей различных фаз. Перед этим ответим на вопрос, можно ли определить температурные зависимости $\Delta_{\phi_1}^{\phi_2} H^\circ$ и $\Delta_{\phi_1}^{\phi_2} G^\circ$ без данных о теплоёмкостях?

1.5.1 Экстраполяция и интерполяция температурных зависимостей давлений насыщенного пара

Термодинамические функции плавления в равновесных условиях можно измерить только при $T_{\text{пл}}$. Давления насыщенного пара над кристаллом и жидкостью могут быть определены в некотором диапазоне температур. В таком случае $\Delta_{\text{кр/ж}}^\Gamma G^\circ$, $\Delta_{\text{кр/ж}}^\Gamma H^\circ$ также могут быть найдены как

функции температуры по уравнениям (1.11-1.17). При этом $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ находится дифференцированием интерполированной температурной зависимости $p_{\text{нас}}(T)$. Интерполяция может проводиться согласно уравнению (1.34) или другим эмпирическим соотношениям. Интерес представляет и возможность экстраполяции температурной зависимости $p_{\text{нас}}(T)$ и определения термодинамических функций парообразования за пределами экспериментального диапазона $p_{\text{нас}}(T)$.

Ружичка и Майер проанализировали качество экстраполяции температурных зависимостей $p_{\text{нас}}(T)$ рядом широко используемых эмпирических уравнений [131]. Они параметризовали прецизионные данные $p_{\text{нас}}(T)$ ($s(p_{\text{нас}}) \approx 0,01\%$) в диапазоне 0,05-1 бар, рассчитывали $p_{\text{нас}}(T_{\text{пл}})$ либо $T(p_{\text{нас}} = 1 \text{ Па})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H$ (298,15 К) и сопоставляли с рекомендованными величинами для серии подробно изученных органических соединений с различной полярностью и способностью к водородному связыванию.

Эмпирические коэффициенты (A_i) уравнения Антуана в литературе представлены более чем для 5000 соединений [131, 135, 136]:

$$\lg p_{\text{нас}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (1.35)$$

Уравнение Антуана часто используется для экстраполяции температурных зависимостей $p_{\text{нас}}(T)$, однако диапазон применимости таких экстраполяций ограничен несколькими десятками К [131]. Более того, в литературе можно встретить коэффициенты $C > 0$ [135], свидетельствующие об аномальном росте $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ с температурой, что говорит об их ошибочности.

Хорошей описательной способностью, но плохой способностью к экстраполяции обладают квазиполиномиальные уравнения с варьируемыми параметрами A_i :

$$\ln p_{\text{нас}} = \left(\sum_{i=k}^m A_i T^i \right) + A_{m+1} \ln T \quad (1.36)$$

Уравнения Вагнера позволяют с высокой точностью описывать температурные зависимости $p_{\text{нас}}(T)$ и используются для их экстраполяции от умеренных значений $p_{\text{нас}}(T)$ (0,05-1 бар) вплоть до критических температур ($T_{\text{кр}}$) и давлений ($p_{\text{кр}}$) (A_i – варьируемые параметры, α_i фиксируются):

$$\ln \left(\frac{p_{\text{нас}}}{p_{\text{кр}}} \right) = \frac{T_{\text{кр}}}{T} \sum_{i=1}^m A_i \left(1 - \frac{T_{\text{кр}}}{T} \right)^{\alpha_i} \quad (1.37)$$

Уравнения Кокса с варьируемыми параметрами A_i отличаются наибольшей точностью экстраполяции в области низких давлений и температур:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{нас}}}{p_0}\right) = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \exp\left(\sum_{i=0}^m A_i T^i\right) \quad (1.38)$$

Уравнения (1.37) и (1.38) позволяют проводить экстраполяцию $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ в диапазоне шире 100 К с отклонением от рекомендованных значений 5-10 и 1-2 %, соответственно, если в качестве объектов взяты неассоциированные молекулы с исходными высокоточными значениями $p_{\text{нас}}$ в диапазоне >150 К. Ошибки экстраполяции существенно выше в случае ассоциированных молекул, так как вид температурной зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H$ существенно сложнее [420]. Также авторы [131] отмечают, что в случае менее прецизионных исходных данных о $p_{\text{нас}}(T)$, ошибка экстраполяции увеличивается многократно. Применяв вышеописанную процедуру для оценки ошибки $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H$ по стандартным отклонениям $p_{\text{нас}}(T)$ путём построения гистограмм [145], в аналогичных условиях можно получить $\sigma(\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})) > 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $s(p_{\text{нас}}) = 1 \%$ и $\sigma(\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К})) > 10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $s(p_{\text{нас}}) = 3 \%$.

Возможность определения температурных зависимостей $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H$ без данных о теплоёмкостях была проанализирована Жериковой и Верёвкиным на примере ферроцена [421]. Авторами показано, что с помощью уравнения Кларка-Глю (1.34) по независимым высокоточным измерениям $p_{\text{нас}}(T)$ можно найти $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, согласующиеся между собой в пределах $\pm 10 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

С другой стороны, интересно рассмотреть возможность расчёта $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ по $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H$ при различных температурах. По 12 литературным значениям $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H$ ферроцена вблизи комнатной температуры можно найти среднюю величину $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H(298,15 \text{ К}) = 72,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ со стандартным отклонением $\pm 1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. По 11 значениям $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H$ при температурах 313-402 К Жерикова и Верёвкин [421] оценили величины $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, предполагая, что они независимы от температуры:

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} = \frac{\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T) - \Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(298,15 \text{ К})}{T - 298,15 \text{ К}} \quad (1.39)$$

Оцененные таким образом $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ варьировались от -7 до $-67 \text{ Дж}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$. Аналогичный подсчёт можно провести для рассмотренных в таблице 1.1 антрацена и гексадекана. После

исключения существенно отклоняющихся ($>3s$) $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H$ можно получить $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ для антрацена от -7 до $-70 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ гексадекана от -90 до $-130 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($T > 340 \text{ К}$). Такие разбросы не должны вызывать удивления, ведь при температурной поправке в диапазоне $298,15 - 400 \text{ К}$ и ожидаемой ошибке $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$, равной $\pm 1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, ошибка $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ составит $\pm 15 \text{ Дж}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$, а в диапазоне $298,15 - 350 \text{ К}$ – $\pm 30 \text{ Дж}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$. Увеличение ошибки $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ ведёт к многократному росту ошибки $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$, оцениваемой по уравнению (1.39).

Таким образом, оценка температурных зависимостей термодинамических функций парообразования без привлечения данных о теплоёмкостях и их экстраполяция имеет смысл, если исходные данные получены прецизионными методами, такими как статическая тензиметрия. Данные о теплоёмкостях позволяют рассчитывать термодинамические функции фазовых переходов в широком диапазоне температур. Рассмотрим подробнее особенности экспериментальных измерений $C_{\text{p,m}}$ конденсированных и газовой фаз.

1.5.2 Экспериментальное определение теплоёмкостей кристаллов и жидкостей

Из литературы доступны $C_{\text{p,m}}$ более чем 2500 органических соединений в кристаллическом, жидком или газообразном состоянии [76, 137, 354, 422-425]. Теплоёмкости конденсированных фаз определяют калориметрически с помощью методов, частично освещённых в главе 1.3.2. Подробный обзор калориметрических техник измерения теплоёмкостей представлен в статье Забрански, Ружички и Домальски [354] и книге «Experimental thermodynamics» [355]. В Таблице 1.6 рассмотрены их основные характеристики.

По сравнению с определением энтальпий плавления, измерение теплоёмкости в меньшей степени подвержено влиянию примесей, но более чувствительно к ошибкам определения тепловых эффектов. Если в образце содержатся незначительные примеси ($\sim 1 \%$), которые не влияют на фазовое состояние вещества, не вступают с ним во взаимодействие и не претерпевают фазовые переходы сами по себе, их вклад в определяемые $C_{\text{p,m}}$ органических веществ будет невелик, поскольку удельная теплоёмкость потенциальной примеси обычно близка к $C_{\text{p,m}}$ исследуемого вещества. Однако мощность теплового потока, необходимая для нагрева вещества, гораздо ниже, чем мощность, поглощаемая при плавлении. Поэтому внешние помехи, а также процессы, происходящие в образце, могут оказывать заметно большее влияние на измеренную теплоёмкость.

Таблица 1.6 – Основные характеристики калориметрических методов, применяемых для измерений теплоёмкостей, согласно [354, 355, 426, 427].

Метод	Рабочий диапазон T/ K	Типичная ошибка $C_{p,m} / \%$	Основные ограничения
Адиабатическая калориметрия	5-440	0,1-1,0	Продолжительность эксперимента; большой размер навески.
Проточная калориметрия	200-600	0,1-2,0	Продолжительность эксперимента; большой размер навески.
ДСК	150-2700	3,0	Необходимость калибровки, высокая чувствительность к внешним шумам, изменениям геометрии тигля
Калориметрия сброса	270-3300	0,1-2,0	Трудоёмкость измерений в интервале температур
АС-калориметрия	1-3600	0,5-10	Плохая теплопроводность органических образцов
Релаксационная калориметрия	5-400	1-5	Сильное влияние летучести образца, плохая теплопроводность органических образцов

Согласно оценке Чикоса, проведённой по $C_{p,m}(298,15 K)$ 219 жидких и 102 кристаллических веществ, изученных несколько раз, типичная экспериментальная ошибка определения $C_{p,m}(ж, 298,15 K)$ составляет $8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а кристалла – $23 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Более информативной является оценка относительных ошибок. Для соединений с типичной величиной $C_{p,m} \approx 250 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, ошибка в $8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответствует относительной погрешности 3 %, что сходится с данными Таблицы 1.4. Бóльшая ошибка в случае $C_{p,m}(кр, 298,15 K)$ может быть связана с недостаточным контролем полиморфного состояния и худшей теплопередачей в порошках органических соединений, по сравнению с жидкостями.

1.5.2.1 Адиабатическая и изопериболическая калориметрия

Большинство вопросов, связанных с измерением тепловых эффектов с помощью *адиабатической калориметрии*, уже рассмотрены в параграфе 1.3.2. В отсутствие фазовых переходов, сходимость теплоёмкостей, измеренных с помощью этого метода в разных лабораториях, часто находится в пределах 0,5 %, что немногим больше воспроизводимости внутри одной лаборатории [377-379].

В схожем режиме, но обычно вблизи комнатной температуры работают *изопериболические калориметры* периодического действия, позволяющие определить $C_{p,m}$ с ошибкой 0,5-3,0 % [354, 428]. В изопериболических калориметрах теплоёмкость рассчитывается по изменению температуры при вводе тепла в условиях теплообмена с термостатом. Из-за повышенного, по сравнению с адиабатической калориметрией, влияния внешних шумов, для прецизионных измерений $C_{p,m}$ необходимы большие ($10-40 \text{ см}^3$) объёмы образца [428]. Вероятно,

по этой причине сегодня изоперболические калориметры чаще используют для измерений энтальпий растворения, реакций, сгорания.

1.5.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСК является не самой прецизионной, но экспрессной и распространённой техникой для определения теплоёмкостей кристаллов и жидкостей. Измерение теплоёмкостей методом ДСК обычно проводят в 3 стадии: измерение теплового потока при линейном нагреве пустых тиглей, стандартного образца (обычно сапфир) и исследуемого образца с изотермами до и после динамического сегмента [429]. Учёт теплового потока к пустым тиглям позволяет учесть асимметрию ячеек, в том числе дифференциальные тепловые потери. Измерение стандартного образца необходимо для учёта неколичественной теплопередачи к содержимому тигля.

Для нивелирования влияния помех используют модифицированные температурные программы (нелинейный нагрев, позволяющий выделить обратимый тепловой поток, связанный с только $nC_{p,m}$ в отсутствие фазовых переходов) [430], пошаговое интегрирование теплового потока на укороченных динамических сегментах [431]. Однако в подробном исследовании Рудтш показал, что относительная ошибка теплоёмкостей, определяемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составляет 2-3 % и вряд ли может быть ниже [432]. В литературе же можно найти немало примеров, когда определённые разными исследователями с помощью ДСК теплоёмкости отличаются на 10-20 % [424].

Для достижения оптимальной точности морфология пробы и стандартного образца должны быть идентичны. Порошки органических соединений следует запрессовывать в таблетки. Как и при измерении энтальпий плавления, проблемой может быть смачивание жидкостями небольших тиглей и затекание на стенки и крышку. Кроме того, проблематично измерение летучих жидкостей и расплавов. Способы учёта теплоёмкости паровой фазы в тигле хорошо проработаны [354], однако герметичные тигли могут деформироваться уже при достаточно невысоких давлениях насыщенного пара, что изменяет тепловой контакт между тиглем и термопарой. С другой стороны, испарение из негерметичных тиглей будет вносить систематическую погрешность в тепловой поток, а также в массу образца при повторных сканированиях.

Повышение скоростей сканирования вплоть до $10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$, достижимое с помощью техники СБК, позволяет исследовать теплоёмкости переохлаждённых жидкостей и термически нестабильных соединений [126, 369-371]. Из-за невозможности прямого определения массы небольших ($\sim 100 \text{ нг}$) образцов точность определения теплоёмкостей с помощью СБК ниже (4-10 %).

1.5.2.3 Калориметрия сброса

Принципы работы калориметров сброса описаны в главе 1.3.2. Наиболее точные результаты ($s(C_{p,m})=0,2\%$) можно получить на проводящих калориметрах, конструкция которых была предложена Вадсо [433]. В последние годы калориметрия сброса применяется для измерения $C_{p,m}(кр)$ и $C_{p,m}(ж)$ органических соединений при 298,15 К [373, 374] в Университете Порто. Этот метод является достаточно экспрессным, когда определяется теплоёмкость при единственной температуре, однако трудоёмкость измерений растёт многократно, если необходимы значения $C_{p,m}$ в интервале температур.

1.5.2.4 Проточная калориметрия

В проточных калориметрах жидкость пропускается через цилиндрический сосуд с нагревательным элементом [434]. Жидкость поглощает фиксированное количество тепла от нагревателя, вследствие чего изменяется температура (ΔT). При этом теплообмен между ячейкой и окружающей средой проходит в изопериболическом режиме. Дифференциальная схема позволяет проводить прецизионные измерения избыточных теплоёмкостей растворов [435], редко реализуемые с помощью других методов.

Точность измерений с помощью проточной калориметрии может достигать 0,2 % [435, 436]; впрочем, возможны и ошибки на порядок больше [434]. Для подтверждения количественной теплопередачи от нагревателя к жидкости необходима серия измерений с различными скоростями потока. Из-за этого временные затраты сопоставимы с адиабатической калориметрией [436]. Проточные калориметры функционируют в температурном диапазоне 200 – 600 К и позволяют работать при высоких давлениях вплоть до 30 МПа, в том числе в критической области [355, 436]. Из-за конструкции проточные калориметры можно применять для исследований газов и жидкостей, но не кристаллов.

1.5.2.5 АС-калориметрия

Первый калориметр, в котором нагрев образца совершался в режиме модуляции под действием переменного тока, был предложен Корбино в 1910 году [437], в одно время с разработкой Нернстом вакуумного низкотемпературного адиабатического калориметра [76]. Позднее эта идея была развита и применена Крафтмахером для измерений теплоёмкостей металлов [438]. Теплоёмкость с помощью АС-калориметра определяется по отношению амплитуды колебаний теплового потока к амплитуде колебаний температуры. В зависимости от соотношения между ω и временем релаксации образца, калориметр может работать в адиабатическом (тепловые потери малы) и изотермическом режиме. АС-калориметры могут

функционировать в присутствии магнитного поля, при давлениях вплоть до 10^5 бар. Точность измерений при электрическом нагреве может достигать 0,5 %; для таких измерений достаточно ~50 мг образца. Излучательный нагрев позволяет уменьшить размер образца до ~1 мг, но точность определения $C_{p,m}$ падает до 10 % [355].

По сравнению с металлами, обработка данных при изучении органических соединений затруднена худшей теплопроводностью, особенно в больших образцах. Однако известны примеры успешного применения АС-нанокалориметрии на чип-сенсоре для исследования термодинамики и кинетики расстекловывания органических соединений [439, 440].

1.5.2.6 Релаксационная калориметрия

Техника релаксационной калориметрии предполагает импульсную передачу тепла образцу и отслеживание изменения его температуры со временем при контакте с термостатом. Получила распространение Physical Property Measurement System, сконструированная компанией Quantum Design, позволяющая проводить достаточно быстрые измерения теплоёмкостей между 2 и 400 К [427]. Обработка функциональных зависимостей температуры от времени в области фазовых переходов первого рода затруднена [359]. Для обеспечения воспроизводимого теплового контакта между образцом и измерительной ячейкой и улучшения теплопроводности внутри образца порошки смешивают с апиезоном N. Проблематичным является контроль испарения летучих образцов (даже антрацена при $T < 300$ К [426]) – после измерений необходимо взвесить образец, отделив его от апиезона. Сложности, связанные с измерениями теплоёмкостей органических образцов, подробно обсуждены в недавней работе Махнела и сотр. [426].

1.5.2.7 Экспериментальное определение теплоёмкостей газов

Теплоёмкость газа, как и теплоёмкость конденсированных фаз, может быть определена калориметрически. Однако, в силу на порядки меньшей объёмной теплоёмкости, для измерений необходимо высокочувствительное оборудование, а давление газа должно быть достаточно высоким. Кроме того, теплоёмкость газа может быть найдена по скорости звука. Для определения температурной зависимости стандартных энтальпий парообразования нужна информация именно о теплоёмкости идеального газа. В калориметрических и акустических экспериментах исследуются реальные газы. Для определения $C_{p,m}$ идеального газа необходимо проводить серию экспериментов при разных давлениях и экстраполировать измеренную величину к $p = 0$, либо рассчитать зависимость $C_{p,m}$ от p по температурной зависимости коэффициента изобарного расширения:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (1.40)$$

Часто в эксперименте определяют изохорную, а не изобарную теплоёмкость газа. Пересчёт (для любой фазы) тоже можно осуществить по pVT -данным:

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{\alpha_p V_m T}{\kappa_T} \quad (1.41)$$

Взаимосвязь $C_{p,m}$ и $C_{v,m}$ можно выразить и с учётом скорости звука u [441]:

$$C_{v,m} = \frac{C_{p,m}^2}{C_{p,m} + T M u^2 \alpha_p^2} \quad (1.42)$$

Для идеального газа $C_{p,m} - C_{v,m} = R$.

Калориметрическое определение теплоёмкости газа требует больших усилий [355]; К. Уормалдом [442] описан целый ряд неудачных попыток сконструировать калориметры для определения $C_{p,m}(g)$. Большинство установок работает при $p > 1$ бар; их чувствительность недостаточна для измерений $C_{p,m}$ более разреженных газов.

Среди вышеописанных калориметрических методов достаточной точностью для определения теплоёмкости газа обладает проточная калориметрия с различными модификациями – как с дифференциальной схемой, так и единственным сосудом [355, 443, 444]. В этом случае возможно определение $C_{p,m}(g)$ в диапазоне 0,1 – 200 бар с ошибкой не менее 1 % [355, 445]. Систематические измерения теплоёмкостей органических молекул проводились в Бюро горной промышленности и нефти [446], Университете Бристоля [442], Университете Шэньчжэня [445]. Измерения принципиально ограничены соединениями, термически стабильными в газовой фазе выше нормальной температуры кипения. Изучены главным образом вещества с $T_{\text{кип}} < 400$ К.

Измерения $C_{v,m}(g)$ при p вплоть до 0,1 Па были реализованы в работе [447]. Процедура основана на измерении скорости теплоотдачи от нагретой проволоки газу при различных давлениях. С помощью этого прибора была с ошибкой менее 3 % были определены теплоёмкости галогензамещённых производных метана. Исследования труднолетучих объектов этим методом не проводились. В фазе развития методы определения теплофизических свойств газов, в том числе теплоёмкостей, с помощью проточных чип-сенсоров [448, 449].

Теплоёмкость газа может быть найдена из pVT -данных и скорости звука по уравнениям (1.41, 1.42). Процедуру можно свести к измерению u при разных p при одной температуре и параметризации зависимости (1.43) [450]:

$$u^2 = \frac{\gamma}{M} [RT + B_a p + C_a p^2] \quad (1.43)$$

где γ – показатель адиабаты идеального газа $((C_{v,m}+R)/C_{v,m})$, B_a и C_a – второй и третий вириальные акустические коэффициенты. Измерения с помощью этого метода также проводят при $p > 0,1$ бар, что накладывает ограничения на летучесть и термическую стабильность объектов исследования.

Существенно более эффективным является расчёт теплоёмкости идеальных газов методами статистической термодинамики, описанный в параграфе 1.5.3.1.

1.5.2.8 Заключение к параграфу 1.5.2

Наиболее надёжно температурная зависимость термодинамических функций фазовых переходов может быть определена по термохимическому закону Кирхгофа (уравнение 1.4) и его следствиям (уравнение 1.33) с использованием данных о теплоёмкостях. С помощью наиболее прецизионных техник измерения, таких как адиабатическая и проточная калориметрия, теплоёмкости кристаллической и жидкой фаз в мягких условиях могут быть найдены с точностью около 1 %, о чём свидетельствует сходимость независимых исследований [377-379]. Однако такие измерения весьма затратны по ресурсам и времени. Менее затратны измерения $C_{p,m}$ (кр/ж) методом ДСК. В отсутствие испарения образца, химических превращений, ошибок оператора, их воспроизводимость составляет около ± 3 %. Однако в литературе можно найти немало примеров, когда $C_{p,m}$ (кр/ж), определённые разными исследователями, отличаются на 10-20 % [424]. Различия часто связаны с высокими температурами измерений, при которых сказывается летучесть расплава.

Процедура измерений теплоёмкости газов ещё более трудоёмкая и имеет жёсткие ограничения по летучести исследуемого вещества. При точности определения $C_{p,m}$ двух фаз около 1 % и величине около $200 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ комбинированная ошибка пересчёта энтальпий фазовых переходов по закону Кирхгофа (1.4) составит $0,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ на каждые 100 К; при

$s(C_{p,m})$, равном 3 %, ошибка $\int_{T_0}^{T_0+100 \text{ К}} \Delta_{\phi 1}^{\phi 2} C_{p,m} dT$ в аналогичных условиях составит $0,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Трудоёмкость измерений не является единственным препятствием для определения температурной зависимости $\Delta_{\phi 1}^{\phi 2} H^\circ$ и $\Delta_{\phi 1}^{\phi 2} G^\circ$. Как показано в параграфе 1.2, часто интерес представляют значения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^\circ$ ниже $T_{\text{пл}}$, в частности при 298,15 К. Если температурную зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ$ можно оценить из экспериментов при нескольких температурах, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ измеряется при единственной температуре – $T_{\text{пл}}$.

Для вычисления температурных зависимостей по уравнению (1.4) необходимы значения $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$. Их прямое определение затруднено кристаллизацией расплава при переохлаждении. До 2018 года в литературе можно было найти $C_{p,m}(ж, 298,15 \text{ К} < T < T_{пл})$ в широком диапазоне для считанных низкомолекулярных органических соединений [51, 371, 377-379, 451-453]. Задачу определения температурной зависимости $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ облегчает то, что $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{p,m}$ часто (но не всегда – об этом пойдёт речь в основной части работы) слабо зависит от температуры. Однако температурная зависимость $\Delta_{кр}^{\Gamma} C_{p,m}$ (а следовательно и $\Delta_{кр}^{\text{ж}} C_{p,m}$) резко выражена [454, 455]. Поэтому распространённое предположение, что $\int_{T_1}^{T_2} \Delta_{кр}^{\text{ж}/\Gamma} C_{p,m} dT \approx \Delta_{кр}^{\text{ж}/\Gamma} C_{p,m} (T_{пл}) \cdot (T_2 - T_1)$ [122, 125, 456], может быть сопряжено с неприемлемыми ошибками.

Более точным способом оценки может быть экстраполяция температурной зависимости $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$. В немногочисленных работах, в которых ранее были определены $C_{p,m}(ж, 298,15 \text{ К} < T < T_{пл})$, теплоёмкость переохлаждённой жидкости лежит на линейном продолжении температурной зависимости теплоёмкости расплава вплоть до $T_{ст}$ [378, 451-453, 457, 458].

Однако $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$ соединений с низкими $T_{пл}$ проходит через минимум или падает вплоть до $T_{пл}$, как в случае толуола (рисунок 1.8 [459]). Другие типы соединений с аномальными температурными зависимостями $C_{p,m}(ж, T)$ (прежде всего – ассоциированные за счёт водородной связи) проанализированы в работе [420]. Линейная экстраполяция температурной зависимости $C_{p,m}(ж, T > T_{пл})$ в таких случаях не будет справедливой. Выбор способа оценки термохимического интеграла Кирхгофа сильно влияет на пересчитанные энтальпии фазовых переходов.

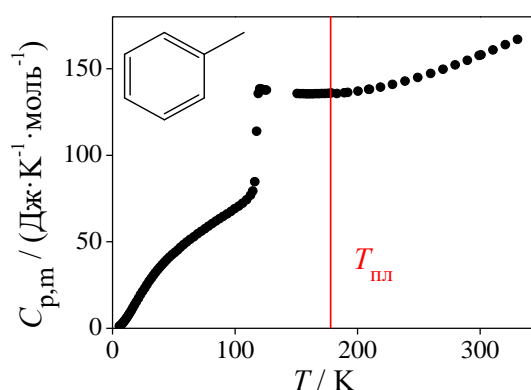


Рис. 1.8. Температурная зависимость теплоёмкости стеклообразного, переохлаждённого жидкого и жидкого толуола согласно данным [459].

В качестве примера на Рис. 1.9 приведены кривые $C_{p,m}(кр, T)$ и $C_{p,m}(ж, T)$ и пунктирными линиями обозначены различные варианты экстраполяции температурной зависимости $C_{p,m}(ж,$

$T < T_{\text{пл}}$), используя которые можно получить ИРТ от 6,3 до 9,0 кДж·моль⁻¹ (от 23 до 33 % от $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ} = 27,6$ кДж·моль⁻¹). Ещё большие эффекты могут наблюдаться в случаях более тугоплавких, сложных по структуре объектов.

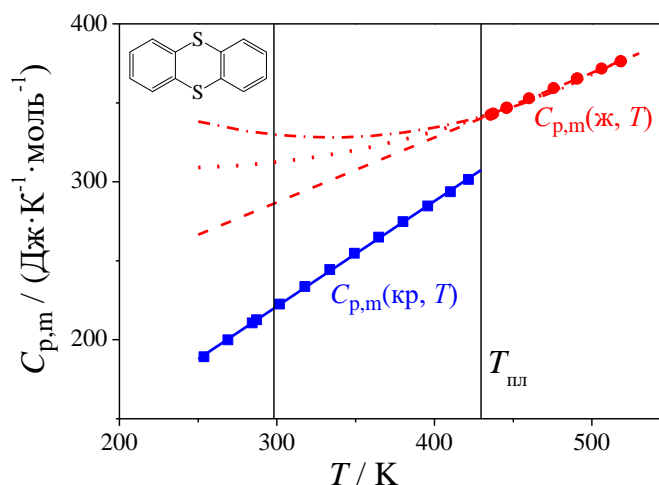


Рис. 1.9. Молярные теплоёмкости тиантрена ($T_{\text{пл}} = 429,6$ К) в жидком и твёрдом состояниях как функции температуры по данным [460]. Квадраты: эксп. $C_{p,m}(\text{кр}, T)$; точки: эксп. $C_{p,m}(\text{ж}, T)$; пунктирные линии и кривые – различные способы экстраполяции $C_{p,m}(\text{ж}, 298,15 \text{ К} < T < T_{\text{пл}})$.

Таким образом, определение температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов сталкивается с проблемами как инструментального, так и идейного характера. Представляет интерес разработка предсказательных подходов по широкому набору ранее накопленных данных.

1.5.3 Расчёт теплоёмкостей и их разностей для кристаллических, жидких и газообразных органических соединений

Расчётные значения теплоёмкостей в различных фазах ценны сами по себе, а также позволяют оценить температурную зависимость термодинамических функций фазовых переходов. Теоретические представления о теплоёмкостях различных фаз развиты в большей степени, чем об энтальпиях, энтропиях, энергиях Гиббса фазовых переходов, поэтому далее они будут рассмотрены более подробно. Вслед за этим будут проанализированы и эмпирические схемы, некоторые из которых имеют определённые теоретические предпосылки.

1.5.3.1 Расчёт теплоёмкостей идеального газа. Схема Бенсона

Теоретические и эмпирические подходы позволяют рассчитать достоверные $C_{p,m}(\Gamma)$ (со средней ошибкой 1,5 % [461, 462] – 3 % [463]) труднолетучих веществ, экспериментальное изучение которых описанными в параграфе 1.3.1 методами невозможно. В отличие от

теплоёмкостей других фаз и термодинамических функций фазовых переходов, расчёт свойств идеального газа не требует информации о межмолекулярных взаимодействиях.

Изохорную теплоёмкость можно выразить через статистическую сумму канонического ансамбля следующим образом:

$$C_{V,m} = R \left(\frac{d^2 Q / dT^2}{Q} - \left(\frac{dQ / dT}{Q} \right)^2 \right) \quad (1.44)$$

В приближении, что статистическая сумма идеального газа может быть представлена как произведение независимых статистических сумм для поступательного, вращательного, колебательного и электронного движения, $C_{V,m}(\Gamma)$ равна сумме соответствующих составляющих:

$$C_{V,m}(\Gamma) = C_{\text{пост}} + C_{\text{вращ}} + C_{\text{колеб}} + C_{\text{конфор}} + C_{\text{эл}} \quad (1.45)$$

Процедура расчёта термодинамических функций газообразных индивидуальных соединений, в том числе $C_{p,m}(\Gamma)$, подробно изложена в учебниках [464] и книгах [76], а также в экспериментальной части настоящей работы (параграф 2.5). Современные вычислительные методы позволяют достаточно быстро определить вклады $C_{\text{колеб}}$ с ошибкой около 1 % [465]. Расчёт вклада внутренних заторможенных вращений ($C_{\text{конфор}}$) [461, 462, 466-468] более затратен и в случае гибких молекул может послужить источником заметных ошибок.

При условии несущественного влияния групп друг на друга, колебательные вклады в $C_{p,m}(\Gamma)$ от каждой группы складываются. Взаимодействие между собой заторможенных волчков можно учесть дополнительными поправками. Это обосновывает возможность аддитивного расчёта теплоёмкостей газов [469]. Одной из важнейших в области аддитивных подходов стала схема групповых вкладов Бенсона и коллег [470]. Аддитивная схема второго порядка позволяла найти $C_{p,m}(\Gamma)$ при $300 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$ с ошибкой менее $10 \text{ Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. В последующей серии работ были добавлены новые вклады и поправки (например, на гош-взаимодействия в алкильных цепях и орто-взаимодействия) и уточнены прежние значения [315, 471, 472]. Продолжается разработка более точных аддитивных подходов и многопараметровых корреляций со структурными дескрипторами [473-477]. Отклонения от экспериментальных данных в их случае в целом выше, чем при статистико-термодинамических расчётах с использованием низкоуровневых квантово-химических вычислений [463], и составляет 2-3 %. Для крупных молекул можно ожидать бóльших относительных отклонений.

Помимо возможного взаимного влияния групп, в большинстве аддитивных подходов к расчёту $C_{p,m}(\Gamma)$ содержится другая методологическая неточность: вклад $C_{\text{пост}} + C_{\text{вращ}}$ постоянен и не является аддитивной функцией молекулярной структуры. В отсутствие свободных членов, групповые вклады в теплоёмкость будут содержать систематическую ошибку. От этой ошибки свободны аддитивные подходы на основе «гомодесмотического метода» [476].

1.5.3.2 Моделирование и расчёт теплоёмкостей кристаллов. Модели Эйнштейна, Дебая, уравнения Тарасова, мультифрактальная модель; аддитивные схемы

Теоретические модели часто используются для параметризации экспериментальных температурных зависимостей $C_{p,m}(кр, T)$, но задача предсказания теплоёмкостей кристаллических органических соединений остаётся нерешённой. Качество предсказания $C_{p,m}(кр)$ с помощью эмпирических схем расчёта заметно хуже, чем в случае $C_{p,m}(г)$; среднеквадратичная ошибка составляет 5-15 % [478, 479].

С помощью методов статистической термодинамики можно описать $C_{v,m}(кр, T)$, в то время как экспериментально обычно определяют $C_{p,m}(кр)$. Связь между $C_{v,m}$ и $C_{p,m}$ задаётся уравнением (1.41). Измерение величин α_p и κ_T является предметом самостоятельного исследования; литературных данных о κ_T органических кристаллов весьма немного. Поэтому для оценки $C_{p,m} - C_{v,m}$ кристаллов часто применяется приближение Нернста-Линдемманна: $C_{p,m} - C_{v,m} = A_0 C_p^2 T / (C_{v,m} \cdot T_{пл})$ или $C_{p,m} - C_{v,m} = A_0 C_{v,m} T / T_{пл}$, где A_0 – эмпирическая константа. Оно было предложено для простых веществ и солей [480], а в случае кристаллических молекулярных соединений менее точно [481].

Молярная теплоёмкость трёхмерной решётки невзаимодействующих между собой гармонических осцилляторов с $3N_A$ степенями свободы равна $3R$. Это согласуется с эмпирическим правилом Дюлонга-Пти, согласно которому для многих кристаллических простых веществ вблизи комнатной температуры $C_{p,m}(кр) \approx 3R$, и правилом Джоуля-Коппа ($C_{p,m}(кр) \approx 3nR$ для кристаллов, в формульной единице которого n атомов).

При низких температурах экспериментально наблюдаемая $C_{p,m}(кр)$ падает вплоть до 0 при $T \rightarrow 0$. Квантовая теория теплоёмкости Эйнштейна объясняла такое поведение с учётом введения распределения Больцмана осцилляторов по энергии с зазором ε :

$$C_{v,m} = 3N_A k \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right]^2} \quad (1.46)$$

Экспериментально наблюдаемая кубическая зависимость теплоёмкости от температуры при малых T количественно описывается моделью Дебая (уравнение 1.47). Дебай рассматривал кристалл как упругую изотропную среду, в которой существуют распространяются акустические фононы с ограниченными сверху частотами.

$$c_{v,m} = 9N_A k \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp(x)-1} dx \quad (1.47)$$

θ_D – температура Дебая, связанная с максимальной частотой осцилляторов в кристалле (ν_D): $\theta_D = h\nu_D/k$. При высоких T уравнение (1.47) ведёт к $C_{v,m} \approx 3R$. Так как предсказываемая по уравнению (1.47) теплоёмкость не учитывает вклад оптических фононов, ангармонизм колебаний [482], в промежуточном диапазоне температур наблюдаются систематические отклонения. В дальнейшем предлагались способы более корректного описания распространения фононов в упругом континууме [483, 484].

Тарасов [485] отметил различия в температурной зависимости цепных (т.е. с фрактальной размерностью 1), слоистых (т.е. с фрактальной размерностью 2) и пространственных (т.е. с фрактальной размерностью 3) структур и предложил уравнения для описания их $C_{v,m}(T)$. При $T < 50$ К (учитывая, что при низких T $C_{v,m}(\text{кр}) \approx C_{p,m}(\text{кр})$) для цепных структур $C_{p,m}(\text{кр}) \sim T$, для слоистых структур $C_{p,m}(\text{кр}) \sim T^2$, для пространственных (как и по уравнению (1.47)) $C_{p,m}(\text{кр}) \sim T^3$. Обобщением этих закономерностей является мультифрактальная модель теплоёмкостей [486]. Эти модели применяются для моделирования температурной зависимости $C_{v,m}(\text{кр})$ и оценки топологической структуры неорганических [486] и органических [487, 488] кристаллов, интерполяции и экстраполяции температурных зависимостей теплоёмкостей полимеров [489] и низкомолекулярных органических соединений [371, 451].

Однако предсказание параметров представленных моделей и в целом теплоёмкостей кристаллических соединений из первых принципов на сегодня с трудом реализуемо. Возможности применения для этих целей высокоуровневых квантово-химических расчётов были проверены Червинкой и сотр. на примере набора небольших органических и неорганических молекул с молярной массой менее $60 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ [490]. Хотя частоты внутримолекулярных колебаний можно рассчитать с ошибкой около 2 %, ошибка оценки частот решёточных колебаний с помощью высокоуровневых квантово-химических вычислений составляет ~15 %. Конечная ошибка вычисленных $C_{p,m}(\text{кр})$ была > 20 %.

На практике оценка $C_{p,m}(\text{кр})$ проводится с применением эмпирических методов. Как и в случае идеального газа, вклады в теплоёмкость различных мод колебаний в молекулярных кристаллах до некоторой степени аддитивны. Это является обоснованием для создания схем групповых вкладов для расчёта $C_{p,m}(\text{кр})$ [489]. Для оценки теплоёмкости органических соединений применяются и модификации правила Джоуля-Коппа [479, 491]. Известны аддитивные схемы расчёта $C_{p,m}(\text{кр})$ органических соединений как функций температуры (согласно моделям Эйнштейна [492, 493], Дебая [478], уравнениям Тарасова [489]), а также при единственной $T = 298,15$ К [494]. Также предлагаются корреляционные подходы [495].

Среднеквадратичные отклонения между рассчитанными и экспериментальными величинами при использовании этих схем составляют от 5% до 15% [478, 479]. Разумно предположить, что более выраженные отклонения от аддитивности связаны с вкладом решётчных колебаний, существенно зависимым от кристаллической структуры вещества и межмолекулярных взаимодействий и не описываемым аддитивными функциями.

1.5.3.3 Моделирование и расчёт теплоёмкостей жидких органических соединений

Однако до сих пор не разработано теоретических подходов, которые позволили бы достоверно предсказать величины $C_{p,m}(ж, T)$ или экстраполировать температурные зависимости $C_{p,m}(ж, T)$ молекулярных соединений. Эмпирические подходы позволяют предсказывать $C_{p,m}(ж, T)$ по молекулярной структуре или физико-химическим параметрам с ошибкой 2-10 % [110, 496].

В рамках статистико-термодинамического подхода $C_{v,m}(ж, T)$ подчиняется уравнению (1.45), причём частоты внутренних колебаний близки к таковым в идеальном газе, однако поступательное и вращательное движение молекул как единого целого из-за взаимодействий между собой может иметь заторможенный или колебательный характер [497, 498]. Для перехода от экспериментально измеряемых $C_{p,m}(ж)$ к $C_{v,m}(ж)$ необходимы данные о зависимости плотности жидкости от T и p (уравнение 1.36).

Теоретические подходы к описанию температурных зависимостей теплоёмкости жидкости основаны на представлении о ней как о «квази»кристалле или сильно сжатом газе [499]. Для небольших молекул (благородные газы, металлы и частицы, способные к свободному вращению в жидкости) успешное описание температурной зависимости $C_{v,m}(ж)$ даёт недавно предложенная фоновая теория термодинамики жидкостей [500]. При формулировке этой теории было экспериментально доказано наличие поперечных фононов в жидкости и получены схожие с уравнением (1.47) выражения для расчёта $C_{v,m}(ж, T)$. Однако теоретическое описание вклада заторможенного вращения, включая внутримолекулярные вращения в жидкости, в теплоёмкость органических соединений пока не реализовано. Поэтому для предсказания $C_{p,m}(ж, T)$ и $C_{v,m}(ж, T)$ часто анализируют величины разностей теплоёмкостей жидкости и кристалла, жидкости и газа. Такие подходы будут рассмотрены в следующем параграфе.

В литературе можно найти ряд примеров по расчёту $C_{p,m}(ж)$ и $C_{v,m}(ж)$ с помощью метода молекулярной динамики дифференцированием U и H жидкости по температуре, по флуктуациям этих функций [25] и методом «двухфазной термодинамики» (2РТ метод, по полной плотности состояний, получаемой преобразованием Фурье функции автокорреляции скоростей молекул в жидкости) [501]. Первые два метода характеризуются ошибками до 50 % [25]. С помощью 2РТ метода можно получить более точные значения, а также выделить вклады $C_{пост}$ и $C_{вращ}$, однако

сходство рассчитанных и экспериментальных величин критическим образом зависит от подбора силовых полей.

Разработано большое количество схем групповых вкладов и корреляционных подходов для расчёта $C_{p,m}(ж)$ органических соединений [315, 477, 489, 491, 494-496, 502-506]. Их подробный обзор выполнен Наефом [495]. В большинстве схем предсказываются значения $C_{p,m}(ж, 298,15 \text{ K})$ – именно при 298,15 K в литературе доступен наибольший объём экспериментальных данных. Среднеквадратичное отклонение чаще составляет около 5-10 %. В серии работ группы из Университета Праги [496, 503-505], в которой одновременно ведётся работа по сбору и критическому анализу данных большого количества литературных данных о $C_{p,m}(ж, T)$ [76, 137, 354, 422-425], были предложены схемы групповых вкладов 2 и 3 порядка для предсказания $C_{p,m}(ж, T)$ как функций температуры с одними из наименьших из известных из литературы отклонений [496, 503]. Каждый групповой вклад описывался квадратичным полиномом $(a+bT+cT^2)$. Среднеквадратичное отклонение в последних работах составляло для большинства групп монофункциональных соединений 1-2 %, однако в случае полифункциональных производных зачастую встречались отклонения около 10 %. Большие отклонения в случае полифункциональных соединений были продемонстрированы и в настоящей работе на примере толбутамида [507]. Полиномиальное описание $C_{p,m}(ж, T)$ позволяет добиться качественной интерполяции, однако может вести к существенным ошибкам при экстраполяции температурных зависимостей. По этой причине, даже при качественном описании в среднем, подход [496, 503] может вести к промахам из-за неверного описания температурной зависимости групповых вкладов в $C_{p,m}(ж, T)$ даже в достаточно узких диапазонах.

1.5.3.4 Способы предсказания разностей теплоёмкостей органических соединений в различных фазах

Одним из первых эмпирических подходов для оценки температурной зависимости энтальпии фазового перехода было правило Сиджвика. Усреднением небольшого на момент исследований количества данных о $\Delta_{ж}^{\text{r}}C_{p,m}$ (всего 13 небольших органических соединений) он получил среднюю величину, равную $-54,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [508, 509]. Коэффициент в 0,5 – 0,6 кДж·моль⁻¹ на 100 K позднее часто использовали для пересчёта $\Delta_{ж}^{\text{r}}H^{\circ}$ по температуре [509]. Величину $54,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ Сиджвик предлагал использовать и для оценки $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}C_{p,m}$ [508, 509]. Однако в действительности $\Delta_{ж}^{\text{r}}C_{p,m}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}C_{p,m}$ зависят от молекулярной структуры, а их сумма $(\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}C_{p,m})$ отнюдь не равна 0.

Хотя разработаны схемы, позволяющие предсказывать теплоёмкости относительно простых молекул с удовлетворительной для практических нужд точностью, в некоторых случаях ($C_{p,m}(ж)$, $C_{p,m}(г)$) сопоставимой с точностью измерений, их использование для оценки температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов может быть связано с неприемлемыми ошибками. Можно привести простой пример: при $C_{p,m}(ф1) = 250 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $C_{p,m}(ф2) = 200 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $s(C_{p,m}) = 5 \%$ для обеих фаз, комбинированная $s(\Delta_{ф1}^{ф2}C_{p,m})$ составит 32% ($16 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$). Поэтому интерес представляют непосредственно способы оценки $\Delta_{ф1}^{ф2}C_{p,m}$. Более того, так как теории теплоёмкостей кристаллического и газообразного состояния проработаны существенно лучше, чем теория теплоёмкости жидкости, анализ разностей $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$ и $\Delta_{кр}^ж C_{p,m}$ может оказаться ключом к развитию представлений о $C_{p,m}(ж)$.

1.5.3.4.1 Предельные значения $\Delta_{ф1}^{ф2}C_{v,m}$ и $\Delta_{ф1}^{ф2}C_{p,m}$, ожидаемые из статистико-термодинамических соображений

В кристаллической фазе поступательные и вращательные степени свободы переходят в колебательные, соответствующие трансляционным и торсионным осцилляциям, поэтому для органических молекул $C_{пост} + C_{вращ} \approx 6R$; в таком случае $\Delta_{кр}^r C_{v,m} \approx 3R$. В предположении, что $C_{p,m}(кр) - C_{v,m}(кр) \approx 0$, $\Delta_{кр}^r C_{p,m} \approx 2R$. $\Delta_{кр}^r C_{p,m}$ органических соединений действительно составляет $2R-3R$ вблизи $298,15 \text{ К}$, но быстро растёт в возрастании температуры [455], что, вероятно, обусловлено ростом $C_{p,m}(кр) - C_{v,m}(кр)$. Быстрый рост этой величины с температурой согласуется с более выраженным в молекулярных кристаллах ангармонизмом колебаний, по сравнению с атомными и металлическими кристаллами [482].

Существует мнение, что в жидкости максимальное значение $C_{пост} + C_{вращ}$ тоже составляет $6R$ [421, 510, 511]. В этом случае $\Delta_{ж}^r C_{v,m}$ жидких органических соединений должна находиться в диапазоне $0 - 3R$. В настоящей работе показано, что это утверждение не всегда верно [512]. $C_{вращ}$ заторможенных внутримолекулярных вращений в расчёте на 1 степень свободы может превышать R [462]; то же может быть справедливо и для вращений молекулы как единого целого.

В работе [513] были проанализированы $\Delta_{ст}^ж C_{p,m}(T_{ст})$ 39 молекулярных соединений – полимеров и органических веществ. $\Delta_{ст}^ж C_{p,m}(T_{ст})$ сохраняла постоянное значение ($11,3 \pm 2,1 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, т.е. около $1,5R$) в расчёте на элементарное звено, например CH_2 - или CH -группу. В работе [514] аналогичный результат был получен для 45 металлических стёкол, а величины $\Delta_{ст}^ж C_{p,m}(T_{ст})$ ряда солей и *o*-терфенила были описаны аддитивным подходом.

1.5.3.4.2 Модели двух состояний

Для микроканонического ансамбля с двумя возможными состояниями с разницей энергий ε и вырожденностями g_1 и g_2 температурная зависимость теплоёмкости описывается уравнением (1.48):

$$C_{\varepsilon,m} = \frac{N_A \varepsilon^2}{kT^2} \frac{g_1 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left(g_1 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) + g_2\right)^2} \quad (1.48)$$

Уравнение (1.48) схоже с описанием низкотемпературной аномалии Шоттки в твёрдых телах. Оно использовалось рядом исследователей и для описания $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ст}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$ ($\approx \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$). Вундерлих получил схожее с уравнением (1.48) выражение для $\Delta_{\text{ст}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$, исходя из модели вакансий в жидкостях Эйринга и Хираи [515], что ведёт к предельному значению $\Delta_{\text{ст}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{ст}}) = 1,5R$, согласующемуся с указанным в предыдущем параграфе. Позднее Вундерлих модифицировал уравнение (1.48) для расчёта теплоёмкостей расплавов полимеров с учётом анти-гош равновесия [516]. Энджелл и сотрудники тоже использовали модель двух состояний для описания $\Delta_{\text{ст}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$ [517]. В более поздних работах её усовершенствовали, учитывая кооперативность при переходах между гипотетическими уровнями энергии в стекле и жидкости [518]. Хотя вышеуказанные модели позволяют описать температурную зависимость теплоёмкости жидкости, прямое определение их параметров едва ли возможно.

В литературе неоднократно подчеркивались различия между теплоёмкостями систем, способных и неспособных к водородному связыванию, и предлагались модели для описания вклада водородного связывания в $C_{\text{p,m}}$ [519-524]. Вклад водородной связи в теплоёмкость жидкости можно описать уравнением (1.49), учитывая уменьшения доли ассоциатов (α) с ростом температуры:

$$C_{\text{p,m}}^{\text{асс}} = -\frac{d\alpha}{dT} \cdot \Delta_{\text{асс}} H \quad (1.49)$$

Если выразить α через константу равновесия ассоциации $K_{\text{асс}}$ как $1/(K_{\text{асс}}+1)$, либо рассматривать ассоциированную жидкость в рамках модели двух состояний с разницей энергии, соответствующей $\Delta_{\text{асс}} H$, для вклада водородного связывания можно получить выражение, аналогичное уравнению (1.48). Сердерина и коллеги применили эту модель для описания температурной зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ алифатических спиртов и алканов [522, 523], но полученные ими параметры ассоциации не согласуются с экспериментальными [525-527] (различия с $\Delta_{\text{асс}} H$ на 50 %, с $K_{\text{асс}}$ – на порядки). Этот пример демонстрирует ограниченность применимости модели двух состояний. Действительно, вряд ли распределение энергий молекул в реальной жидкости описывается микроканоническим ансамблем.

1.5.3.4.3 Расчёт согласно принципу термодинамического подобия и по уравнениям состояния

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{V,m}}$ можно оценить с помощью уравнений состояния реальных газов дифференцированием уравнения (1.20) [528, 529]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{V,m}} = T \int_{V_{\text{м(ж)}}}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (1.50)$$

Перейти от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{V,m}}$ к $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ можно согласно уравнению (1.41). Часто используются уравнения состояния в приведённых координатах [110, 530, 531]. Коэффициенты уравнений рассчитывают с учётом дипольного момента и ацентрического фактора [532, 533], гибкости молекул [534, 535], группового состава [528]. Подробный обзор таких подходов выполнен Солимандо и сотр. [536]. Хотя расчёт $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{V,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ по уравнениям состояния требует большого числа входных параметров по сравнению с другими эмпирическими корреляциями, ошибка оценки самой $C_{\text{p,m(ж)}}$ достигает 10-15 % [528]. При этом уравнения состояния, разработанные для предсказания других термодинамических функций испарения (например $p_{\text{нас}}$), могут вести к гораздо большим различиям между предсказанными $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$. Эффективность уравнения (1.50) зависит от того, по каким физическим величинам были параметризованы исходные уравнения состояния.

Предсказательная способность подходов, основанных на уравнениях состояния и принципе термодинамического подобия, чаще тестируется на достаточно простых молекулах [533]. Существенно хуже описываются распространёнными уравнениями состояния термодинамические функции многофункциональных, водородно-связанных органических соединений [532]. Их областью применения является скорее экстраполяция и интерполяция термодинамических данных об относительно хорошо изученных небольших молекулах, в том числе вблизи критических температур.

1.5.3.4.4 Корреляционные соотношения. Схема Чикоса

Корреляционные соотношения, вероятно, наиболее широко используются в термодинамике фазовых переходов для предсказания термодинамических функций и их температурных зависимостей.

Одним из наиболее широко распространённых и простых корреляционных соотношений для оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}C_{\text{p,m}}$ является схема, предложенная Чикосом и сотр. в 1993 году [509]. Согласно этой схеме, разности теплоёмкостей конденсированной и газовой фаз находились из линейных корреляций с теплоёмкостью конденсированной фазы при 298,15 К:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 10,58 + 0,26 \cdot C_{\text{р,м}}(\text{ж}, 298,15 \text{ К}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (1.51)$$

$$-\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,75 + 0,15 \cdot C_{\text{р,м}}(\text{кр}, 298,15 \text{ К}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (1.52)$$

Разность теплоёмкостей кристаллической и жидкой фаз можно найти по разности уравнений (1.51, 1.52):

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}}(298,15 \text{ К}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 9,83 + 0,26 \cdot C_{\text{р,м}}(\text{ж}, 298,15 \text{ К}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) - 0,15 \cdot C_{\text{р,м}}(\text{кр}, 298,15 \text{ К}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (1.53)$$

Корреляция между $C_{\text{р,м}}(\text{кр/ж}) - C_{\text{р,м}}(\text{г})$ и $C_{\text{р,м}}(\text{кр/ж})$ не обладает ясным физическим смыслом, помимо того, что обе переменные растут с молекулярным размером. Тем не менее, благодаря простоте и удовлетворительной в узких температурных диапазонах точности схема Чикоса [509] широко используется в термохимическом сообществе для пересчёта энтальпий фазовых переходов к 298,15 К и при параметризации температурной зависимости давлений насыщенного пара [152, 419, 421, 537].

Рассмотрим подробнее её возможности и ограничения. В статье [509] Чикос и сотр. построили корреляции (1.51, 1.52) по данным о $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$ 289 органических соединений и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$ 117 органических соединений. Для уравнения (1.51) $s = 15 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а при проверке на тестовых соединениях – $25 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; для корреляции (1.52) $s = 33 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чикос и сотр. привели сопоставление расчётных и литературных величин $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$, но не исходные численные данные (рисунок 1.10).

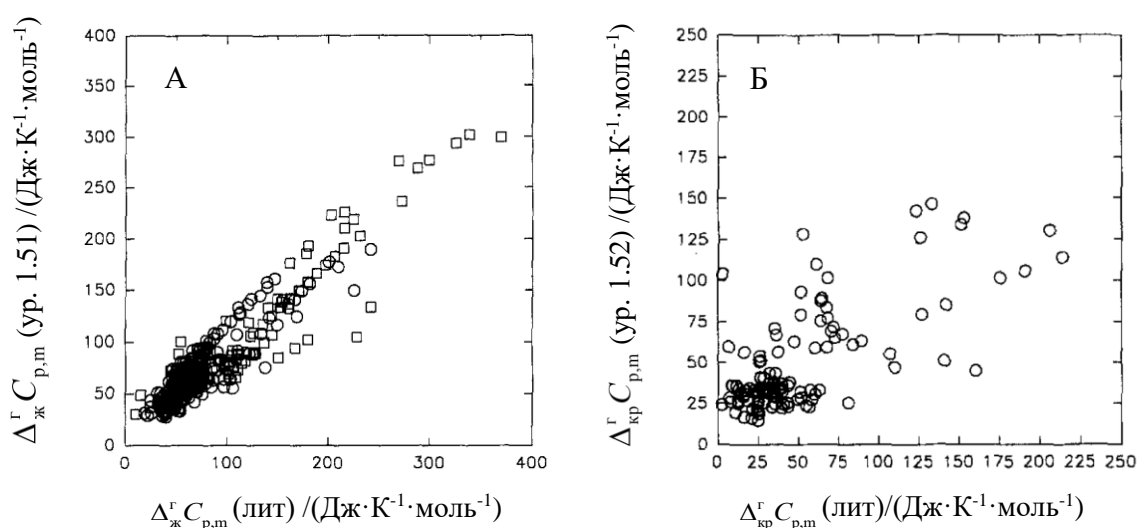


Рис. 1.10. Сопоставление расчётных (ур. 1.51, 1.52) и литературных (А) $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$ и (Б) $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$ при 298,15 К. Рисунок взят из работы [509] (Struct. Chem. 4, 271-278 Copyright (1993) Springer).

Применение уравнений (1.51-1.53) облегчается тем, что значения $C_{p,m}(кр)$ и $C_{p,m}(ж)$, необходимые для расчёта, можно оценить по аддитивной схеме [494], причём вклад ошибки оценки теплоёмкости невелик по сравнению с ошибкой корреляций, так как умножается на коэффициенты 0,26 и 0,15. Тем не менее, s уравнений достаточно велики. Кроме того, в работе [509] отмечается, что уравнение 1.13 хуже описывает ассоциированные соединения. Более глубокий анализ, проведённый в настоящей работе, показал, что систематические отклонения наблюдаются и между ароматическими и алифатическими соединениями. В литературе можно найти попытки ввести более частные и точные корреляции для узких рядов органических соединений [538, 539].

Чикос и сотр. проверили применимость корреляций (1.51, 1.52) сопоставлением расчётных $\Delta_{кр/ж}^r C_{p,m} \cdot (T - 298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{кр/ж}^r H^\circ(T) - \Delta_{кр/ж}^r H^\circ(298,15 \text{ К})$ в диапазоне $260 < (T/\text{К}) < 370$, получив $s = 0,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В главе 4 будет показано, что увеличение температурного диапазона пересчёта ведёт к значительному (непропорциональному) росту ошибки оценки $\Delta_{кр/ж}^r C_{p,m} \cdot (T - 298,15 \text{ К})$. Это связано с систематическими ошибками корреляций (1.51, 1.52), а также с пренебрежением влияния температуры на $\Delta_{кр/ж}^r C_{p,m}$.

Существуют и другие корреляционные подходы к оценке $\Delta_{кр}^r C_{p,m}$, $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$, $\Delta_{кр}^ж C_{p,m}$. Так, Абрахам и Акри коррелировали молярные теплоёмкости и их разности с ранее указанными дескрипторами Абрахама [477] по данным о почти 1000 соединений ($\Delta_{кр}^r C_{p,m}$ и $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$ были доступны для 200 и 600 соединений, соответственно). Качество шестипараметровых корреляций с разностями теплоёмкостей было лучше, чем комбинированная ошибка разностей оцененных теплоёмкостей; $s(\Delta_{кр}^r C_{p,m})$ и $s(\Delta_{ж}^r C_{p,m})$ составляли 15-20 $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ялковски и сотр. предлагали оценивать $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$, $\Delta_{кр}^ж C_{p,m}(T_{пл})$ по линейной корреляции с ранее упомянутыми параметрами гибкости τ , симметрии и водородных связей (НВН) молекулы [124, 540]. По оценке авторов $s(\Delta_{кр}^ж C_{p,m}(T_{пл})) = 13 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; однако, как будет показано в главе 4, значение $\Delta_{кр}^ж C_{p,m}$ при $T_{пл}$ не отражает температурной зависимости энтальпии плавления, так как $\Delta_{кр}^ж C_{p,m}$ быстро меняется с падением T . Исходные $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$ для коррелирования оценивались

из экспериментальных энтальпий испарения $\frac{\Delta_{ж}^r H(T_{кип}) - \Delta_{ж}^r H(298,15 \text{ К})}{T_{кип} - 298,15 \text{ К}}$. Хотя $s(\Delta_{ж}^r C_{p,m})$ в

работе [540] составило $7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, предлагаемая авторами корреляция не учитывает влияния на $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$ молекулярного размера в жёстких молекулах. Это ограничивает её применимость к таким крупным негибким молекулам, как полиарены и их производные.

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} C_{\text{р,м}}$ коррелируют с приведёнными параметрами T_r и p_r , ацентрическим фактором [532, 533, 541], например [532]:

$$\frac{-\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} C_{\text{р,м}}}{R} = 1,586 + \frac{0,49}{1-T_r} + \omega \cdot \left[4,2775 + \frac{6,3 \cdot (1-T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0,4355}{1-T_r} \right] \quad (1.54)$$

В ряде работ с вышеуказанными параметрами коррелировали избыточную по отношению к эталону теплоёмкость [529, 541-543]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} C_{\text{р,м}} = \Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} C_{\text{р,м}} (\text{н-алкан}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} C_{\text{р,м}} (\text{избыточная}) \quad (1.55)$$

Так, Гао и сотр. [541] вычисляли теплоёмкость жидких фреонов по данным о теплоёмкостях соответствующих стандартных углеводородов согласно уравнению (1.56):

$$\frac{-\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} C_{\text{р,м}}}{R} = \left[1 + a_0 \cdot \left(p_{\text{кр}} / p_{\text{кр}}^{\text{станд}} \right) \cdot \omega + \left(p_{\text{кр}} / p_{\text{кр}}^{\text{станд}} \right) \cdot \omega^2 \right] \cdot f(T_r, p_r) \quad (1.56)$$

где $f(T_r, p_r)$ – полиномиальная функция приведённых температуры и давления.

Ограничения в этих случаях такие же, как и в случае метода термодинамического подобия – корреляции удовлетворительно описывают небольшие молекулы в широком диапазоне температур до $T_{\text{кр}}$, но их применимость к сложным структурам под вопросом.

1.5.3.5 Заключение к параграфу 1.5.3

Особенности вышерассмотренных методов для расчёта $\Delta_{\text{ф1}}^{\text{ф2}} C_{\text{р,м}}$ приведены в Таблице 1.8. Для сравнения отражены и особенности экспериментального определения этих величин.

Поэтому понятно широкое использование схемы Чикоса, которая, при простоте расчётов, позволяет часто получать удовлетворительные результаты. Последняя, впрочем, может вести к ошибкам в пересчитанных термодинамических функциях существенно больше, чем ожидалось бы из $\sigma(\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{р}} C_{\text{р,м}}) = 15-35 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. В настоящей работе [454, 544-546] были продемонстрированы систематические ошибки в оценке температурной зависимости энтальпии плавления ароматических соединений по схеме Чикоса, позднее признанные Акри и Чикосом в последовавшем обзоре [380]. Подробный анализ возникающих отклонений и альтернативные подходы к определению температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов изложены в главе 4.

Таблица 1.8 – Сопоставление различных способов оценки разностей изобарных теплоёмкостей кристаллической, жидкой и газообразной фаз.

Подход	Область применимости	Ожидаемая ошибка ^a / Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Ограничения
Экспериментальное определение, расчёт $C_{p,m}(г)$ методами стат. ТД	ж-г кр-г кр-ж	3-10	Временные затраты; недоступность данных о $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$
Оценка $C_{p,m}$ с помощью аддитивных схем	ж-г кр-г кр-ж	15-45	Низкая точность; в большинстве случаев возможна оценка при 298,15 К, а расширение диапазона T может вести к большим ошибкам
Оценка из стат. ТД соображений	ж-г кр-г кр-ж	-	Качественная оценка; применима только к изохорным теплоёмкостям
Модели двух состояний	кр-ж ж-г	-	Обладают описательной, но не предсказательной способностью
Уравнения состояния и принцип ТД подобия	ж-г	5-50	Дают точные оценки на небольших молекулах; применимость к сложным системам не проверена.
Эмпирические корреляции	ж-г кр-г кр-ж	15-35	Низкая точность; пренебрежение зависимостью $\Delta_{\phi 1}^{\phi 2} C_{p,m}$ от температуры

^a Для модельного соединения с $C_{p,m}(\phi 1) = 250 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $C_{p,m}(\phi 2) = 200 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.6 Использование методов и представлений термодинамики растворов в термодинамике фазовых переходов

В отличие от термодинамики фазовых переходов, эксперимент в термодинамике растворов обычно проводится при 298,15 К. Измерение энтальпий растворения не ограничено летучестью изучаемых соединений. Термодинамические функции фазовых переходов и растворения связаны между собой согласно ранее приведённым уравнениям (1.2, 1.3). В частности, стандартные энтальпии испарения и сублимации равны разностям стандартных энтальпий растворения и сольватации:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ} = \Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ} - \Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ} \quad (1.57)$$

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ} = \Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ} - \Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ} \quad (1.58)$$

Энтальпию растворения кристалла можно представить как сумму энтальпий плавления и растворения расплава, образующегося при тех же условиях:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ} = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ} \quad (1.59)$$

Термодинамические функции сольватации и растворения, как и параметры фазовых переходов, определяются энергией межмолекулярных взаимодействий. Однако в ряде случаев анализ возникающих в термодинамике растворов закономерностей оказывается более простым и продуктивным. Результаты исследований термодинамики сольватации, полученные в течение последних 40 лет [322, 547-550], позволяют рассчитывать на успешное определение параметров фазовых переходов с помощью вышеприведённых уравнений.

1.6.1 Подходы к оценке энтальпий парообразования органических соединений с помощью калориметрии растворения

С 70-х годов XX века велись исследования факторов, влияющих на величину энтальпии сольватации органических соединений в различных растворителях [551-553]. Экспериментальные и теоретические исследования в этом направлении подробно обсуждались в работах [549, 554]. По результатам исследований Б.Н. Соломонова и сотрудников были предложены эффективные способы расчёта $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ (298,15 К) органических неэлектролитов в органических растворителях с ошибкой около 1 кДж·моль⁻¹ [549, 555-558]. Было показано, что $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ (298,15 К) органических неэлектролитов в органических растворителях различной полярности не подвержены влиянию дипольного момента [549], а для $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ (298,15 К) органических неэлектролитов в циклогексане, тетрахлорметане, бензоле и других растворителях

существуют корреляции с молекулярной рефракцией (MR) – величиной, непосредственно связанной с поляризуемостью молекулы, но не дипольным моментом (a_S и b_S – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы растворителя) [547, 549, 550]:

$$\Delta_r^{p-p} H^\circ = a_S + b_S \cdot MR \quad (1.60)$$

Учитывая отсутствие влияния дипольного момента на энтальпию сольватации, Соломоновым, Нагримановым и коллегами были предложены аддитивные подходы для расчёта $\Delta_r^{p-p} H^\circ$ (298,15 К) ароматических и гетероароматических соединений в различных органических растворителях [555-557] и алифатических соединений в гептане [558]. В отличие от энтальпий испарения (Рис. 1.4), инкремент CH_2 -группы в энтальпию сольватации 1-замещённых алканов в одном и том же растворителе не зависит от природы заместителя. Зависимости энтальпий сольватации от длины алкильной цепи имеют одинаковый наклон в случаях алканов, спиртов, нитрилов, простых и сложных эфиров, нитроалканов (Рис. 1.11).

Используя аддитивную схему или корреляции (1.60) и уравнения (1.57, 1.58), можно найти энтальпии сублимации и испарения непосредственно при 298,15 К по данным калориметрии растворения и структуре молекулы/молекулярной рефракции. В цикле работ [559-563] было продемонстрировано, что техника калориметрии растворения позволяет определять $\Delta_{\text{кр/ж}}^r H^\circ$ (298,15 К) с ошибкой менее 2 кДж·моль⁻¹.

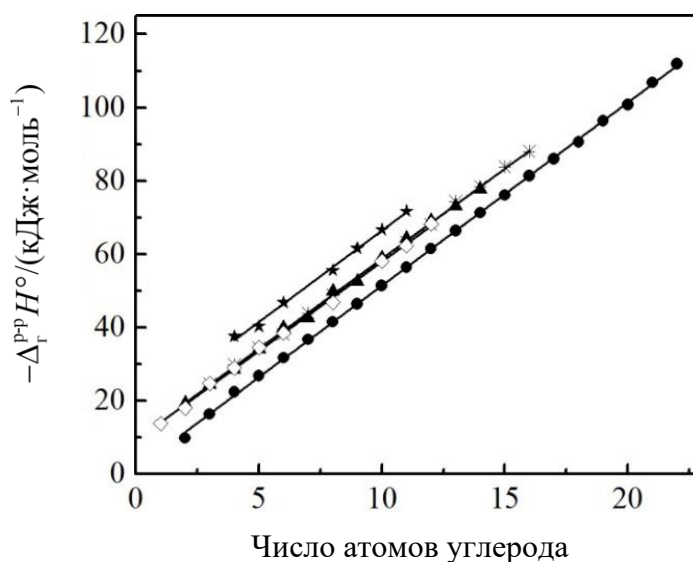


Рис. 1.11. Зависимости энтальпий сольватации от числа атомов углерода в гомологических рядах: ● – *n*-алканы, ◇ – первичные спирты, ▲ – первичные нитрилы, * – сложные эфиры уксусной кислоты, ★ – ди- α,ω -метилловые сложные эфиры, ◆ – 1-нитроалканы. Рисунок взят из диссертационной работы А.А. Саматова [321].

1.6.2 Компенсационное соотношение между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения

Учитывая успешный опыт в предсказании $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ K})$ по уравнениям (1.57, 1.58) с помощью эмпирических способов определения $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(298,15 \text{ K})$, возникает вопрос: возможен ли аналогичный расчёт $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^{\circ}(298,15 \text{ K})$? Теоретические и эмпирические способы расчёта $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} G^{\circ}$ органических неэлектролитов, их преимущества и недостатки подробно описаны в работах [87, 564]. Энергии Гиббса сольватации органических неэлектролитов в органических растворителях подчиняются закономерностям, схожим с описанными выше для энтальпий сольватации. Так, ранее тоже были установлены корреляции между $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} G^{\circ}$ в гептане и MR [565]. Однако эксперимент по определению энергий Гиббса растворения и сольватации труднолетучих органических неэлектролитов имеет ограничения, аналогичные определению $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^{\circ}$. Более того, из-за наличия энтропийного вклада в энергию Гиббса (уравнение 1.1) есть основания полагать, что закономерности во взаимосвязи между $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} G^{\circ}$ и структурой органических неэлектролитов сложнее.

Из литературы известно о существовании линейных корреляций между стандартными изменениями энтропий и энтальпий (или энтропиями и энтальпиями активации) в различных физико-химических процессах, включая сольватацию и испарение [335, 336, 566], удержание в хроматографической колонке [567], связывание макромолекул [568], мицеллообразование и адсорбцию [569], химические реакции [570-572] и др. [573]. Этот феномен получил название «компенсационное соотношение». Проявлениям компенсационного соотношения и его происхождению посвящены обзоры зарубежных [572-578] и отечественных авторов [564, 579].

При постоянной температуре корреляции между ΔS° и ΔH° эквивалентны корреляциям между ΔG° и ΔH° , которые определяются в эксперименте. В таком случае корреляции между $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ и, в частности, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ (испарение можно рассматривать как процесс, противоположный сольватации растворителя в самом себе) могут оказаться инструментом для предсказания $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}$.

Компенсационное соотношение в процессах растворения было обнаружено в 1930-х. Эванс и Поляни [335] показали, что существует линейная корреляция между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} S^{\circ}$ для одного и того же кристаллического соединения в различных растворителях. Белл [566] показал, что для серий различных растворяемых веществ в одном растворителе отсутствует корреляция между $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{р-р}} S^{\circ}$, но для энтальпий и энтальпий сольватации газов в одном растворителе корреляция существует. Различия в поведении твёрдых тел, жидкостей и газов Белл объяснил

различным размером молекул. Баркли и Батлер установили линейные корреляции между $\Delta_r^{p-p/k} H^\circ$ и $\Delta_r^{p-p/k} G^\circ$ в системах, не способных к межмолекулярному водородному связыванию [336]. Отклонения от корреляции в случае водородно-связанных растворителей они объясняли аномальными энтропиями образования полостей. Фрэнк и Эванс указали на взаимосвязь между отклонениями от корреляции в случае сольватации в воде и гидрофобным эффектом [580]. Спустя 50 лет это вновь подчеркнул Ли [581].

Линейная взаимосвязь между $\Delta_r^{p-p} G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p} H^\circ$ при 298,15 К в неассоциированных системах, а именно при сольватации органических неэлектролитов в алканах, была продемонстрирована Соломоновым и коллегами [565]. Количественный анализ отклонений от этой корреляции в ассоциированных растворителях был проведён в работе [582]. Было показано, что в ассоциированных растворителях наблюдаются отклонения в сторону положительных $\Delta_r^{p-p} G^\circ$ от корреляции для систем без водородных связей – проявления сольвофобного эффекта.

В таблице 1.9 показаны $\Delta_r^{p-p} G^\circ$ *n*-гексана в различных растворителях и их отклонения от корреляции, наблюдаемой в неассоциированных системах (уравнение 1.61):

$$\Delta_r^{p-p} G^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,635 \cdot \Delta_r^{p-p} H^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 16,2 \quad (1.61)$$

Таблица 1.9 – Стандартные энергии Гиббса сольватации *n*-гексана в различных растворителях и их отклонения от корреляции $\Delta_r^{p-p} G^\circ - \Delta_r^{p-p} H^\circ$ в неассоциированных системах (по данным [582]).

Растворитель	$\Delta_r^{p-p} G^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$\Delta_r^{p-p} G^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - (0,635 \cdot \Delta_r^{p-p} H^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 16,2)$
Хлороформ	-2,2	-0,5
Бензол	-1,2	-0,4
1,4-диоксан	0,8	-0,2
<i>n</i> -гексан	-3,9	-0,1
нитрометан	5,8	1,0
ацетонитрил	4,1	1,5
<i>N,N</i> -диметилформамид	3,2	1,7
диметилсульфоксид	7,3	2,3
метанол	4,2	4,9
этиленгликоль	11,9	10,2

Разности находятся в пределах ± 1 моль⁻¹ в неассоциированных растворителях, а в метаноле и этиленгликоле достигают 5 и 10 кДж·моль⁻¹.

В работе [583] был собран большой объём литературных данных о $\Delta_r^{p-p} G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p} H^\circ$ при 298,15 К в неассоциированных и ассоциированных растворителях. На рисунке 1.12А сопоставлены $\Delta_r^{p-p} G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p} H^\circ$ при 298,15 К в 873 неассоциированных и слабо ассоциированных системах растворитель-растворённое вещество. На рисунке 1.12Б показаны $\Delta_r^{p-p} G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p} H^\circ$ при 298,15 К в 558 системах «растворённое вещество, не способное к водородному связыванию, –

ассоциированный растворитель» (спирты, формамид и *N*-метилформамид, уксусная кислота, анилин), отклоняющиеся от корреляции для неассоциированных систем в область положительных энергий Гиббса. Наиболее выражены отклонения для таких растворителей, как вода, формамид, гликоли и глицерин.

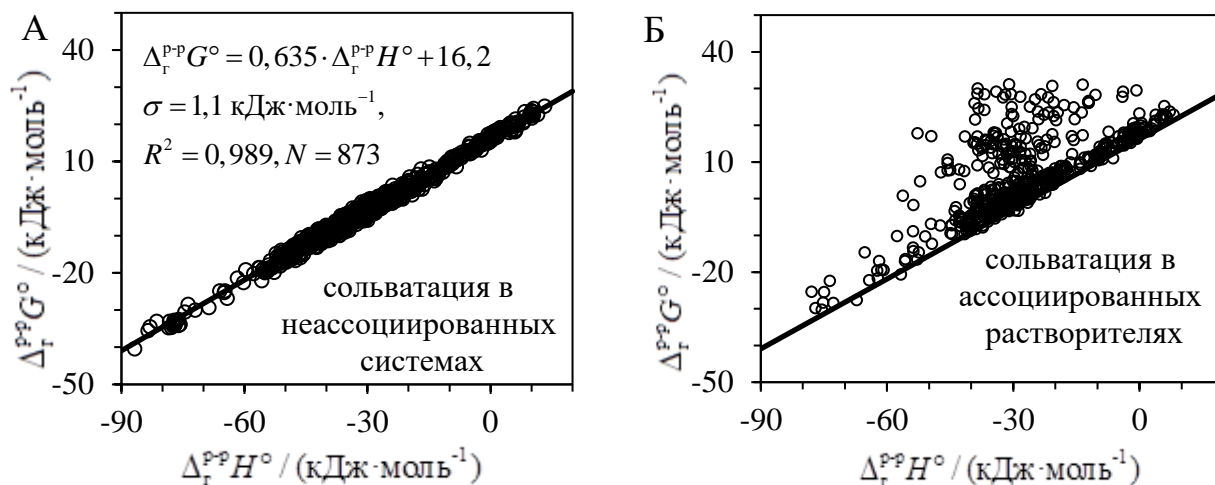


Рис. 1.12. (А) Графическое сопоставление $\Delta_{\Gamma}^{\text{P-P}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\Gamma}^{\text{P-P}}H^{\circ}$ при 298,15 К в 873 неассоциированных и слабо ассоциированных системах растворитель-растворённое вещество. (Б) $\Delta_{\Gamma}^{\text{P-P}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\Gamma}^{\text{P-P}}H^{\circ}$ при 298,15 К в 558 системах растворённое вещество, не способное к водородному связыванию, – ассоциированный растворитель. Линии соответствуют уравнению (1.61). Данные взяты диссертационной работы И.А. Седова [583].

В более ранних работах Соломонов и коллеги предложили способы выделения вкладов специфического ($\Delta_{\text{сп}}f$), неспецифического ($\Delta_{\text{несп}}f$) взаимодействия и сольвофобных эффектов ($\Delta_{\text{с.э.}}f$) в термодинамические функции сольватации ($\Delta_{\Gamma}^{\text{P-P}}f$) [584-588]. Вклад неспецифических взаимодействий проявляется в любых молекулярных системах и обусловлен дисперсионными взаимодействиями. $\Delta_{\text{несп}}H$ растворённого вещества А в растворителе S можно найти по уравнению (1.62):

$$\Delta_{\text{несп}}^{\text{A в S}}H = (\delta h^{\text{S}} - \delta h^{\text{C}_6\text{H}_{12}}) \cdot V_{\text{x}}^{\text{A}} + \Delta_{\Gamma}^{\text{P-P A в C}_6\text{H}_{12}}H + q^{\text{S}} \cdot [(\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{P-P A в S}_0}H_{\text{p}}^{\text{A/S}_0} - \Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{P-P A в C}_6\text{H}_{12}}H) - (\delta h^{\text{S}_0} - \delta h^{\text{C}_6\text{H}_{12}}) \cdot V_{\text{x}}^{\text{A}}] \quad (1.62)$$

Для определения $\Delta_{\text{несп}}H$ вещества А в растворителе S по уравнению (1.62) необходимы данные об энтальпиях сольватации А в циклогексане C_6H_{12} , растворения А в стандартном инертном с точки зрения специфических взаимодействий растворителе S_0 (CCl_4 или бензол) и образования полости δh (определяемом отношением энтальпии растворения алкана к его молярному объёму) в растворителях S, S_0 и C_6H_{12} и объём макГована [589] растворяемого соединения V_{x} . Коэффициент пропорциональности q^{S} характеризует то, во сколько раз больше разность $\Delta_{\text{несп}}H$ в S и C_6H_{12} , по сравнению с разностью $\Delta_{\text{несп}}H$ в S_0 и C_6H_{12} , и связан линейной корреляцией с δh^{S} . $\Delta_{\text{несп}}G^{\circ}$ может быть найдена аналогичным образом [587].

Вклад $\Delta_{\text{сп}}f$ обусловлен образованием водородных связей и комплексов с переносом заряда. Если сольватация в неассоциированном растворителе сопровождается образованием водородных связей, $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}f = \Delta_{\text{несп}}f + \Delta_{\text{сп}}f$.

$\Delta_{\text{с.э}}f$ проявляется только при сольватации в ассоциированных растворителях. Если между растворимым веществом и растворителем нет водородных связей, $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}f = \Delta_{\text{несп}}f + \Delta_{\text{с.э}}f$. Если растворимое вещество специфически взаимодействует с растворителем, то $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}f = \Delta_{\text{несп}}f + \Delta_{\text{сп}}f + \Delta_{\text{с.э}}f$.

В общем случае сольвофобный эффект может влиять и на энтальпию ($\Delta_{\text{с.э}}H^\circ$), и на энергию Гиббса ($\Delta_{\text{с.э}}G^\circ$). Однако проявления $\Delta_{\text{с.э}}H^\circ$ наблюдались лишь в воде и формамиде. Во всех изученных спиртах, гликолях, глицерине $\Delta_{\text{с.э}}H^\circ \approx 0$. Величина $\Delta_{\text{с.э}}G^\circ$, как было показано в работе [582], зависит от молекулярного объёма растворимого вещества и природы растворителя, а именно концентрации в нём водородных связей. Эта зависимость выражается уравнением (1.63):

$$\Delta_{\text{с.э}}G^\circ = k_S \cdot V_x + b_S' \quad (1.63)$$

где константы k_S и b_S' определяются природой растворителя. k_S пропорционален концентрации водородных связей в растворителе (C_{H}^{S}): $k_S / (\text{кДж} \cdot \text{см}^3) = 0,227 C_{\text{H}}^{\text{S}} / (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})$. Для спиртов $b_S' \approx 0$. Таким образом, величина $\Delta_{\text{с.э}}G^\circ$ часто может быть рассчитана по структуре растворимого вещества и плотности растворителя.

Представляет интерес использование установленных соотношений для определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^\circ$ по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ$ и наоборот. Подходы к предсказанию $\ln p_{\text{нас}}$ по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ$ по $\ln p_{\text{нас}}$ органических неэлектролитов при 298,15 К обсуждались в работах [333, 334]. Однако в этих статьях не рассматривалась способность соединений к водородному связыванию и анализировался довольно ограниченный круг соединений (около 200). Остаётся неясным соотношение между $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}G^\circ$ в системах, где растворитель образует водородную связь с растворимым веществом. Авторы [583] указывали на положительные отклонения от корреляции для неассоциированных систем, однако предложили количественных способов оценки этих отклонений. В случае испарения ассоциированных соединений проявляются одновременно сольвофобные эффекты и вклад от образования водородной связи. Неясно, как учесть эти эффекты одновременно. Таким образом, для использования компенсационного соотношения в предсказательных целях необходим более глубокий анализ взаимосвязи между $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p/ж}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p/ж}}G^\circ$ с учётом способности растворителя и растворимого вещества к водородному связыванию.

1.7 Заключение к главе 1

Данные о термодинамических функциях при различных температурах, экспериментальные и теоретические подходы термодинамики фазовых переходов органических соединений востребованы для решения прикладных задач и фундаментальных проблем физической органической химии, вычислительной химии, кристаллохимии, материаловедения.

Рост потребностей промышленности и фундаментальных наук в термодинамических данных и сложности их удовлетворения носит как экстенсивный, так и интенсивный характер. С одной стороны, неуклонно растёт количество неизученных перспективных с практической точки зрения объектов. С другой стороны, интересные в фундаментальном и практическом отношении соединения всё чаще оказывается сложно исследовать экспериментально – из-за малой летучести и трудности точного измерения давления насыщенных паров, нестабильности к нагреву и атмосфере. Эти проблемы могут решаться совершенствованием производительности и вариативности оборудования, либо разработкой расчётных схем, ошибки которых сопоставимы с экспериментальными.

Сопоставление литературных данных показывает, что экспериментальные измерения энтальпий сублимации, плавления, испарения стандартных объектов, таких как бензойная кислота, антрацен, алканы, воспроизводятся со стандартным отклонением ± 1 кДж·моль⁻¹, а энергии Гиббса – $\pm 0,5$ кДж·моль⁻¹. На уровне ± 2 кДж·моль⁻¹ находится воспроизводимость энтальпий фазовых переходов термически стабильных, умеренно летучих, подробно охарактеризованных объектов в работах последних 20 лет, после исключения очевидных промахов. В то же время в отсутствие предварительного критического анализа стандартное отклонение литературных данных по энтальпиям сублимации, как показано в обзоре Чикоса, в среднем составляет ± 5 кДж·моль⁻¹.

Вычислительные подходы, которые бы позволяли проводить расчёт термодинамических функций фазовых переходов и их температурных зависимостей с сопоставимой с экспериментом точностью, проработаны лишь на относительно простых органических объектах (таких как молекула бензола); при этом высокоточный расчёт требует колоссальных вычислительных затрат. Альтернативой являются эмпирические подходы. Залогом их надёжности должны быть закономерности общего характера и теоретические предпосылки. Однако в большинстве разрабатываемых эмпирических схем заложены весьма грубые предположения. Так, распространённое аддитивное представление энтальпий испарения имеет принципиальные ограничения.

Точность предсказаний и диапазон применимости эмпирических подходов в корне зависят от количества и качества «тренировочных» наборов данных. В последние годы складывается тенденция к увеличению наборов соединений (до нескольких тысяч молекул) для построения расчётных схем. Однако использование массивных баз данных может происходить в ущерб критическому анализу – можно найти тому много примеров в литературе. При этом трудные для экспериментального исследования объекты (обычно крупные, многофункциональные молекулы) гораздо менее представлены, что может вести к систематическим ошибкам предсказания.

Так как наиболее доступны термодинамические функции испарения и сублимации при 298,15 К, именно при этих условиях работают самые точные эмпирические методы. Возможности же предсказания температурных зависимостей ограничены. С другой стороны, энтальпии плавления экспериментально определяются лишь при уникальных для каждого соединения температурах плавления. Из-за этого сравнительный анализ данных с целью построения предсказательных подходов проводится в разных условиях, что вносит в них принципиальную неоднозначность.

Все эти проблемы образуют порочный круг, из которого, на первый взгляд, едва ли есть выход. Поэтому в настоящей работе поставлена цель создания идейно новой системы подходов к предсказанию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов. Лежащие в основе подходов принципы должны минимизировать влияние термической нестабильности, низкой летучести на возможности предсказания термодинамических функций фазовых переходов, чтобы сделать их в равной степени применимыми к структурно простым и сложным объектам. Должна независимо контролироваться правильность расчёта температурной зависимости термодинамических функций фазовых переходов. В отсутствие ручного критического анализа данных, используемых для построения расчётных схем, нельзя ожидать ошибок на уровне сходимости измерений термически стабильных, умеренно летучих, подробно охарактеризованных соединений (± 2 кДж·моль⁻¹).

Для достижения поставленной цели были объединены представления и методы термодинамики фазовых переходов и термодинамики растворов. Термодинамические функции растворения и фазовых переходов связаны между собой. Закономерности в энергетике межмолекулярных взаимодействий, установленные профессором Б.Н. Соломоновым и коллегами за 40 лет исследований термодинамики растворов в Казанском университете, позволили разработать эмпирические подходы к определению температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации и плавления, применимые к объектам самого разнообразного строения.

В отличие от исследований фазовых переходов, эксперимент в термодинамике растворов обычно проводится при комнатной температуре. При измерении энтальпий растворения отсутствуют ограничения по летучести вещества, слабее влияние примесей. Поэтому данные при 298,15 К нами рассматривались в качестве краугольного камня. После разработки надёжных методов определения энтальпий фазовых переходов при 298,15 К были независимо проанализированы данные о теплоёмкостях органических соединений в различных фазах и предложены способы определения температурных зависимостей энтальпий плавления, испарения и сублимации. Наконец, подходы для определения энергий Гиббса фазовых переходов были разработаны после анализа хорошо известного из термодинамики растворов компенсационного соотношения.

2 Материалы и методы исследований

В этой главе описаны объекты исследования, методики их очистки, синтеза, определения чистоты, экспериментальная процедура измерения энтальпий плавления и твердофазных переходов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), теплоёмкостей конденсированных фаз с помощью ДСК, теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей с помощью сверхбыстрой калориметрии (СБК), энтальпий парообразования и давлений насыщенного пара труднолетучих соединений с помощью СБК, расчёта теплоёмкостей идеального газа методами квантовой химии и статистической термодинамики, а также методика статистической обработки экспериментальных данных.

Для разработки предсказательных подходов и проверки их работоспособности в ходе работы был проанализирован большой объём литературных значений (более 4 тысяч) энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов, теплоёмкостей различных фаз. В ряде случаев между литературными величинами возникали противоречия. Отклонения за пределами типичной воспроизводимости измерений неудивительны, учитывая сложности экспериментальных методов, описанные в главе 1. Поэтому в последнем параграфе изложены методика анализа литературных данных и подходы, применяемые для выявления несогласованных экспериментальных величин.

2.1 Объекты исследования

Объектами экспериментального исследования являлись органические неэлектролиты с различным строением углеродной цепи (ароматические и гетероароматические, алифатические соединения, алкилароматические производные) и с разной способностью к межмолекулярному водородному связыванию. Изученные соединения были главным образом коммерческого происхождения. В ходе очистки целевых соединений и растворителей использовались стандартные процедуры, включая вакуумную сублимацию и перегонку (1 мм рт.ст.), перегонку при атмосферном давлении, перекристаллизацию из раствора и расплава [590]. Растворители перед использованием хранились над молекулярными ситами. Слабо гигроскопичные, химически стабильные реактивы – растворяемые вещества для калориметрии растворения использовались без дополнительной очистки, либо выдерживались над осушителем при пониженном давлении для удаления следов влаги, если в сертификатах производителя указана чистота выше 0,98.

Таблица 2.1 – Информация о соединениях, изученных в настоящей работе.

№	Соединение	CAS №	Производитель	Чистота (масс. доля)
1	ацетанилид	103-84-4	Aldrich	0,999 ^{б, д}
2	4'-этоксиацетанилид	62-44-2	Alfa Aesar	0,998 ^{в, д}
3	3'-этоксиацетанилид	591-33-3	Alfa Aesar	0,998 ^{в, д}
4	бензамид	55-21-0	Aldrich	0,997 ^{б, д}
5	<i>N</i> -метилбензамид	613-93-4	Aldrich	0,999 ^{б, д}
6	<i>N</i> -метилформамид	123-39-7	Aldrich	0,999 ^а
7	<i>N,N</i> -диметилформамид	68-12-2	Aldrich	0,999 ^а
8	анилин	62-53-3	Экос-1	0,996 ^{б, е}
9	бензокаин	94-09-7	TCI	0,999 ^а
10	<i>N</i> -метиланилин	100-61-8	Acros	0,997 ^{б, д}
11	4-этилфенол	123-07-9	Aldrich	0,995 ^{б, д}
12	3-метоксифенол	150-19-6	TCI	0,997 ^{б, е}
13	4-метоксифенол	150-76-5	Acros	0,997 ^{б, е}
14	уксусная кислота	64-19-7	Экос-1	0,997 ^{б, з}
15	<i>S</i> -напроксен	22204-53-1	Aldrich	0,999 ^а
16	<i>D</i> -сорбит	50-70-4	Fisher	> 0,98 ^{а, д}
17	<i>D</i> -маннит	69-65-8	Fisher	> 0,98 ^{а, д}
18	<i>мио</i> -инозит	87-89-8	Aldrich	> 0,99 ^{а, д}
19	бензол	71-43-2	Экос-1	0,999 ^{б, ж}
20	антрацен	120-12-7	Aldrich	> 0,999 ^а
21	нафталин	91-20-3	Aldrich	> 0,999 ^а
22	бифенил	92-52-4	Aldrich	> 0,999 ^а
23	толуол	108-88-3	Aldrich	0,993 ^а
24	анизол	100-66-3	Экос-1	0,999 ^{б, е}
25	метилбензоат	93-58-3	Экос-1	0,999 ^{б, е}
26	стирол	100-42-5	Aldrich	> 0,98 ^а
27	фенилацетилен	536-74-3	Aldrich	> 0,99 ^а
28	1,6-диметилнафталин	575-43-9	Aldrich	> 0,99 ^а
29	1,2-дибромбензол	583-53-9	Aldrich	> 0,98 ^а
30	1-иоднафталин	90-14-2	Alfa Aesar	0,99 ^б
31	1-нитропирен	5522-43-0	Aldrich	0,994 ^а
32	бензантрон	82-05-3	Acros	0,999 ^{б, г}
33	4-метокси-1-нафтонитрил	5961-55-7	Aldrich	0,996 ^а
34	<i>n</i> -ксилол	106-42-3	Экос-1	> 0,98 ^а
35	тиоксантон	492-22-8	TCI	0,999 ^{в, г}
36	9,9'-бифлуоренил	1530-12-7	TCI	0,998 ^а
37	рубрен	517-51-1	Aldrich	0,99 ^{а, г}
38	9,10-дифенилантрацен	1499-10-1	Aldrich	0,99 ^{а, г}
39	1,3-дихлорбензол	541-73-1	Aldrich	> 0,98 ^а
40	1,2-дииодбензол	615-42-9	Aldrich	> 0,99 ^а
41	<i>n</i> -пентадецил бензоат	-	синтез	0,996 ^в
42	<i>n</i> -гексадецил бензоат	-	синтез	0,996 ^в
43	<i>n</i> -гептадецил бензоат	-	синтез	0,995 ^в
44	4-октилокси-4'-цианобифенил (M-24)	52364-73-5	Merck	0,999 ^в
45	4-этил-4'-(транс-4-пентил- циклогексил)бифенил (VCH-52)	79709-85-6	Merck	0,999 ^в
46	<i>n</i> -гексанофенон	942-92-7	TCI	0,998 ^а

Продолжение Таблицы 2.1

47	<i>n</i> -октанофенон	1674-37-9	TCI	0,997 ^a
48	<i>n</i> -октадеканофенон	6786-36-3	Alfa Aesar	> 0,99 ^a
49	4'-пропилфенил-4-(транс-4'-пентилциклогексил) бензоат (HP-53)	85005-66-9	Merck	0,998 ^b
50	лейкокристаллический фиолетовый	603-48-5	Acros	0,999 ^{b, г}
51	лейкомалахитовый зелёный	129-73-7	Acros	0,999 ^{b, г}
52	4,4'-метиленис (N,N-диметиланилин)	101-61-1	Acros	0,999 ^{b, г}
53	толбутаид	64-77-7	TCI	> 0,99 ^a
54	<i>n</i> -додекан	112-40-3	Alfa Aesar	0,99 ^a
55	бензойная кислота	65-85-0	Aldrich	> 0,995 ^a
56	1-бромпентадекан	629-72-1	Acros	0,990 ^a
57	1-бромгексадекан	112-82-3	Acros	0,992 ^a
58	1-бромгептадекан	3508-00-7	TCI	0,993 ^a
59	<i>N,N</i> -диметилформаид	68-12-2	Aldrich	0,998 ^a
60	этанол	64-17-5	Экос-1	0,95 ^a
61	пропанол-1	71-23-8	Aldrich	> 0,999 ^a
62	ацетонитрил	75-05-8	Panreac	> 0,999 ^a
63	этилацетат	141-78-6	Экос-1	0,999 ^{б, ж}
64	тетрахлорметан	56-23-5	Экос-1	0,999 ^{б, ж}
65	индий	7440-74-6	PerkinElmer	0,99999 ^a
66	цинк	7440-66-6	PerkinElmer	0,99999 ^a
67	сапфир	1344-28-1	PerkinElmer	-
68	висмут	7440-69-9	Netzsch	0,99999 ^a
69	перхлорат калия	7778-74-7	Netzsch	0,99999 ^a
70	нитрат рубидия	13126-12-0	Netzsch	0,99999 ^a
71	ртуть	7439-97-6	Netzsch	0,99999 ^a
72	хлорид цезия	7647-17-8	Netzsch	0,99999 ^a
73	олово	7440-31-5	Netzsch	0,99999 ^a

^a чистота, заявленная производителем; ^б чистота, определённая методом газовой хроматографии; ^в чистота, определённая методов ВЭЖХ; ^г метод очистки – вакуумная сублимация; ^д метод очистки – перекристаллизация; ^е метод очистки – вакуумная дистилляция; ^ж метод очистки – фракционная дистилляция; ^з метод очистки – перекристаллизация из расплава.

Чистота очищенных и синтезированных соединений подтверждалась с использованием методов газовой хроматографии (газовый хроматограф Agilent 7890В (США) с пламенно-ионизационным детектором), высокоэффективной жидкостной хроматографии (высокоэффективный жидкостный хроматограф Dionex Ultimate 3000 (США-Германия) с УФ-детектором на длине волны 254 нм, колонка Dionex Acclaim 120 C18, растворитель – 100 % ацетонитрил) и титрования по Фишеру (автоматический титратор C20 (Mettler Toledo, Швейцария), реагент HYDRANAL™). Наличие примесей растворителя после перекристаллизации дополнительно проверялось с помощью синхронного термического анализа (STA 449 F1, Netzsch, Германия). Полиморфная чистота объектов, склонных к образованию

нескольких полиморфных модификаций, проверялась с помощью порошковой рентгеновской дифракции (MiniFlex 600, Rigaku, Япония).

Для синтеза длинноцепочечных эфиров бензойной кислоты использовалась литературная методика [591, 592]. 0,97 г карбоната калия (7 ммоль), 0,43 г бензойной кислоты (3,5 ммоль) и 1,02-1,12 г соответствующего *n*-алкил бромида (3,5 ммоль) смешивались в 6 мл сухого *N,N*-диметилформамида. Полученный раствор выдерживался при 80 °С в течение 12 часов. Далее охлаждённая реакционная смесь была смешана с 250 мл; органическая фаза экстрагировалась хлороформом и выпаривалась. Полученный белый осадок был дополнительно очищен перекристаллизацией из этанола. Целевые *n*-алкилбензоаты были дополнительно высушены под вакуумом. Выход каждого вещества составил около 90%. Чистота объектов была подтверждена методом ВЭЖХ. Структура синтезированных пентадецил-, гексадецил- и гептадецил бензоатов была подтверждена методом ¹H-ЯМР спектроскопии (ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE III (Германия) с рабочей частотой 600,13 МГц) в дейтерированном хлороформе. Расшифровка спектров приведена ниже (d – дублет, t – триплет, m – мультиплет):

Пентадецил бензоат: 8.06-8.05 (d, 2H, Ar-H), 7.57-7.54 (t, 1H, Ar-H), 7.46-7.42 (t, 2H, Ar-H), 4.33-4.29 (t, 2H, O-CH₂), 1.8-1.73 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.11 (m, 24H, (CH₂)_n), 0.89-0.86 (t, 3H, CH₃);

Гексадецил бензоат: 8.06-8.05 (d, 2H, Ar-H), 7.57-7.54 (t, 1H, Ar-H), 7.46-7.42 (t, 2H, Ar-H), 4.33-4.29 (t, 2H, O-CH₂), 1.8-1.73 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.10 (m, 26H, (CH₂)_n), 0.89-0.86 (t, 3H, CH₃);

Гептадецил бензоат: 8.06-8.04 (d, 2H, Ar-H), 7.57-7.54 (t, 1H, Ar-H), 7.46-7.42 (t, 2H, Ar-H), 4.33-4.29 (t, 2H, O-CH₂), 1.8-1.73 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.15 (m, 28H, (CH₂)_n), 0.89-0.86 (t, 3H, CH₃).

Измеренные методом ДСК температуры плавления длинноцепочечных *n*-алкилбензоатов были сопоставлены с литературными и составили 308,4±0,4 К (лит. 308 К [593]) для пентадецил, 307,5±0,4 К (лит. 308 К [593]) для гексадецил- и 316,3±0,4 К (лит. 317 К [593]) для гептадецил бензоата.

2.2 Измерение энтальпий плавления при $T_{пл}$ и твердофазных переходов

Энтальпии и температуры плавления и твердофазных переходов были измерены с помощью коммерческих дифференциальных сканирующих калориметров DSC204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) и DSC8500 (Perkin Elmer, США). Измерения на обоих калориметрах проводились в алюминиевых тиглях объёмом 40 мкл. Перед экспериментами тигли отжигали при 473 К. Для определения энтальпий и температур фазовых переходов исследовали 2-3 образца каждого соединения. Скорость сканирования составляла от 1 до 10 К/мин, в зависимости от склонности вещества к кристаллизации и необходимости в разделении тепловых эффектов близлежащих фазовых переходов. Проводилось три последовательных цикла нагрева и охлаждения от комнатной температуры до $T_{пл} + 40$ К. Средние величины энтальпий и температур плавления вычисляли по результатам второго и третьего скана, на которых гарантировался воспроизводимый тепловой контакт между тиглем и закристаллизовавшимся на нём веществом.

Работа с калориметром DSC204 F1 Phoenix проводилась следующим образом. Эксперименты проводились в динамической атмосфере аргона (Нургаз, Россия, чистота $>0,999995$) со скоростью потока 150 мл/мин. Исследуемые образцы помещались в тигли и запечатывались, после чего в крышке тигля проделывалось отверстие диаметром 0,5 мм во избежание деформаций тигля и взаимодействия образца с атмосферным воздухом при нагреве. Калориметр был предварительно откалиброван по температурам и тепловым эффектам плавления 6 стандартных образцов (Hg, In, Sn, Zn, KNO_3 , CsCl). Обработка результатов проводилась при помощи программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis 7.0

При работе с калориметром DSC8500 измерения проводились в динамической атмосфере азота (Нургаз, Россия, чистота $>0,99999$) со скоростью потока 30 мл/мин. Для изучения нелетучих образцов использовались стандартные алюминиевые тигли. Летучие образцы помещались в герметично запечатываемые алюминиевые тигли. Гигроскопичные и химически нестабильные образцы помещались в тигли в атмосфере аргона. Калибровка по температурам и тепловым эффектам проводилась по стандартным образцам In и Zn. Обработка результатов проводилась при помощи программного обеспечения Pyris 13.

Ошибка калибровки для обоих калориметров составляла $\pm 0,1$ К (T) и 1 % (ΔH) (95 % доверительный интервал, $k \approx 2$). Проверка правильности определения температур и энтальпий фазовых переходов проводилась по стандартным образцам Sn, KNO_3 , CsCl, $KClO_4$, Bi, антрацена, бензойной кислоты. Измеренные и литературные [594] тепловые эффекты согласовывались в пределах ± 2 %. Измеренные в работе энтальпии и температуры плавления и твердофазных переходов 45 соединений приведены в Приложении (Таблица П1).

2.3 Измерение теплоёмкостей конденсированных фаз

2.3.1 Измерение теплоёмкостей с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии

Для измерения теплоёмкости изученных соединений в жидкой и кристаллической фазе использовались дифференциальные сканирующие калориметры DSC214 Polyma (Netzsch, Германия), DSC204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) и DSC 8500 (Perkin Elmer, США). Процедура работы с калориметрами описана в параграфе 3.

Измерение теплоёмкости осуществлялось с использованием двух методик в зависимости от выбранного температурного интервала. Для измерения теплоёмкости вблизи 298,15 К использовался изотермический степ-метод [595]. Он реализовывался с помощью калориметра DSC214 Polyma. Измерение теплоёмкости в широком интервале температур осуществлялось с использованием стандартного трёхстадийного метода [596] на калориметрах DSC 8500 и DSC204 F1 Phoenix.

При применении изотермического степ-метода образец нагревался с 296 до 301 К с изотермическим выдерживанием до и после нагрева. Процедура повторялась для пустого тигля, синтетического сапфира и исследуемого образца. Теплоёмкость образца определялась по количеству теплоты, необходимого для его нагрева на 5 К, интегрированием зависимости теплового потока от времени.

Температурная программа трёхстадийного метода включает три сегмента: изотерму при стартовой температуре T_1 продолжительностью 5 минуты, нагрев от температуры T_1 до температуры T_2 с постоянной скоростью ($10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$) и изотерму при температуре T_2 . Данная температурная программа повторяется три раза: первое измерение проводится с пустым тиглем, второе – с диском из синтетического сапфира известной массы, третье – с исследуемым образцом. Далее удельная теплоёмкость образца c_s вычисляется согласно уравнению 2.3:

$$C_{p,m}(S) = \frac{\Phi(S) - \Phi_0}{\Phi(\text{сапф}) - \Phi_0} \cdot \frac{n(\text{сапф})}{n(S)} C_{p,m}(\text{сапф}) \quad (2.1)$$

где Φ – тепловой поток, обозначение S относится к образцу, сапф – к синтетическому сапфиру, индекс 0 соответствует измерениям пустых тиглей. При измерении теплоёмкостей жидкой фазы образец предварительно расплавляли и измерения вели в диапазоне температур, где не происходит кристаллизации.

Измерения для каждого вещества повторялись на трёх образцах; результаты измерений усреднялись. Проверка правильности измерения теплоёмкости осуществлялась путём изучения стандартных образцов жидкого n -додекана, кристаллического антрацена, бензойной кислоты и

индия. Измеренные значения сопоставлялись с рекомендованными литературными значениями, определёнными с помощью адиабатической калориметрии [424]. В случае калориметра DSC500 отклонения не превышали 1,5 %, DSC204 F1 Phoenix – 3 %. В случае измерений $C_{p,m}$ изотермическим степ-методом отклонения составляли около 2 %. Полученные значения $C_{p,m}(T)$ приведены в Таблице П2.

Измеренные методом ДСК теплоёмкости в дальнейшем использовались для вычисления температурных интегралов Кирхгофа и для определения массы вещества в ходе измерения давления пара методом термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии (см. далее).

2.3.2 Измерение теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей с помощью сверхбыстрой калориметрии

Для измерения теплоёмкостей переохлаждённых жидких веществ, кристаллизирующихся с умеренно высокой скоростью, использовали сверхбыстрые калориметры Flash DSC1 и Flash DSC2+ (Mettler Toledo, Швейцария). Эти приборы позволяют проводить измерения с контролируемой скоростью нагревания $v_{\text{нагр}}$ до $50000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ и охлаждения $v_{\text{охл}}$ до $40000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. Таким образом, с помощью сверхбыстрой калориметрии могли быть измерены теплоёмкости переохлаждённых жидкостей с критической скоростью охлаждения (то есть минимальной скоростью, при которой не происходит кристаллизации охлаждения от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{ст}}$) менее $40000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

Измерения проводились на чип-сенсоре UFS1 XI-400 (Xensor), устройство которого описано в работе [597]. Сенсор UFS1 позволяет проводить измерения в температурном промежутке 173–723 К, масса образца при этом должна составлять 10 нг – 10 мг. Сенсор размерами $5,0 \text{ мм} \times 3,3 \text{ мм} \times 0,3 \text{ мм}$ включает в себя две мембраны размерами около $1,6 \text{ мм} \times 1,6 \text{ мм} \times 2 \text{ мкм}$. Мембраны состоят из SiN и SiO₂; измерительная область в центре мембраны диаметром 0,5 мм покрыта слоем Al толщиной около 0,5 мкм. Температура образца в измерительной области измеряется 8 термопарами. Сенсор содержит основной, два вспомогательных и компенсационный нагреватели. Работа сенсора осуществляется в компенсационном режиме. Чип-сенсор UFS1 схематично изображён на Рис. 2.1.

Образцы помещали в центр измерительной области с помощью тонкой медной проволоки ($\phi = 0,03 \text{ мм}$). Изображения образцов снимали с помощью микроскопа Olympus BXFM в режиме отражения и камеры DCM 510 (Рис. 2.2).

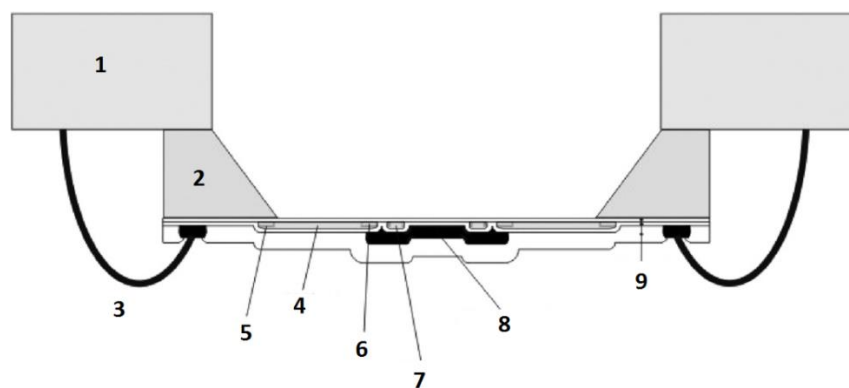


Рисунок 2.1. Схема чипа сверхбыстрого калориметра Mettler-Toledo Flash DSC1 UFS1. 1 – керамическая пластина; 2 – кремниевая рамка; 3 – соединительный провод; 4 – термопара; 5 – холодный спай; 6 – горячий спай; 7 – нагреватель; 8 – измерительная область; 9 – изолирующие слои.



Рис. 2.2. Образец *m*-терфенила на чип-сенсоре сверхбыстрого калориметра

Измерения проводили в динамической атмосфере азота или аргона со скоростью потока 40 мл/мин. Перед измерениями сенсор термостатировался при 183,15 К или 303,15 К до стабилизации температуры в пределах $\pm 0,01$ К. При работе с новым сенсором предварительно проводилась электрическая калибровка термопар по температуре. Затем производилась коррекция измеряемой температуры с помощью стандартных образцов. При этом температура плавления образцов измерялась при нескольких скоростях сканирования от 10 до 40000 К/с, а затем линейной экстраполяцией вычислялись температуры плавления образцов при нулевой скорости сканирования. В качестве стандартов использовали In, Bi, Zn, *n*-нонан, бифенил, бензойную кислоту, антрацен. Ошибка калибровки температуры составляла ± 1 К (95 % доверительный интервал, $k \approx 2$). Вплоть до 5000 К/с, влияние скорости нагревания на температуру плавления было пренебрежимо мало. Измерения теплоёмкостей проводили при скоростях нагревания и охлаждения в диапазоне 100–4000 К/с.

Сверхбыстрая калориметрия ранее применялась для исследований полимеров и металлов [598], однако систематическое изучение низкомолекулярных соединений с помощью неё затруднено их летучестью. Большое соотношение площади образца к его объёму ведёт к ускоренному испарению образца, которое вносит вклад в измеряемые тепловые потоки и влияет на массу в течение эксперимента. Методика для измерения теплоёмкостей низкомолекулярных органических веществ методом сверхбыстрой калориметрии была разработана в предыдущих работах автора [372, 599, 600]. Сходимость измеряемых теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей с литературными данными была проверена на примере подробно изученных соединений.

Дифференциальный тепловой поток Φ (Вт) при нагреве или охлаждении образца складывается из мощности, необходимой для нагрева образца со скоростью ν (с учётом асимметрии сенсора), теплового потока от протекающих в образце химических процессов и фазовых превращений ($\Delta H \cdot \frac{d\alpha}{dt}$) и дифференциальных тепловых потерь ($\Phi_{\text{пот}}$):

$$\Phi = n(C_{p,m} + \Delta C_{p,m}(\text{асимм}))\nu + \Delta H \cdot \frac{d\alpha}{dt} + \Phi_{\text{пот}} \quad (2.2)$$

Абсолютные теплоёмкости образцов вычислялись следующим образом. Сначала проводилось измерение теплового потока при сканировании пустого сенсора с той же скоростью, с какой планируется исследовать образец. Затем проводились измерения с образцом. Тепловые потоки, подводимые к образцу при нагревании и охлаждении, корректировались, учитывая термограммы пустого сенсора, чтобы учесть незначительную асимметричность его конструкции.

Если сканирование при нагревании и охлаждении проводится с одной и той же модулю скоростью, величины $\Phi_{\text{пот}}(T)$ совпадают [599]. Для вычисления теплоёмкости из полусуммы тепловых потоков при нагреве и охлаждении $\Phi_{\text{нагр}}(T)$ и $\Phi_{\text{охл}}(T)$ интерполяцией по участкам термограмм, где не происходит побочных процессов, определялись величины $\Phi_{\text{пот}}(T)$. Затем линия симметрии вычиталась из $\Phi_{\text{охл}}(T)$ или $\Phi_{\text{нагр}}(T)$, откуда получались значения $C_p(T)\nu$, из которых можно найти абсолютные теплоёмкости образцов $C_p(T)$. Таким образом, абсолютная теплоёмкость образца находилась по усреднённым тепловым потокам при нагреве и охлаждении согласно уравнению (2.5):

$$C_p(T) = \frac{\Phi_{\text{охл.}}^{\text{ср.}}(T) - \Phi_{\text{нагр.}}^{\text{ср.}}(T)}{2\nu} \quad (2.3)$$

В силу малого размера навесок, образцы для сверхбыстрой калориметрии невозможно взвесить напрямую. Поэтому величины молярных теплоёмкостей получали, используя косвенную информацию о количестве навески. Количество навески можно рассчитать по величинам энтальпии плавления образца, его теплоёмкости или изменению теплоёмкости при стеклообразном переходе, если соответствующие молярные величины определены

традиционными методами – ДСК, адиабатической калориметрией и др. [599]. В настоящей работе для определения молярной теплоёмкости метастабильного состояния – переохлаждённой жидкости – количество образца рассчитывали по его абсолютной и молярной теплоёмкостям в стабильном, кристаллическом или расплавленном, состоянии:

$$n = \frac{C_p(T)}{C_{p,m}(T)} \quad (2.4)$$

При этом использовались литературные или определённые в настоящей работе с помощью ДСК значения $C_{p,m}$ кристаллического и расплавленного состояний. Надёжность получаемых величин предварительно проверялась на двух подробно изученных органических веществах, устойчивых к кристаллизации в переохлаждённом жидком состоянии – *o*-терфениле и бензофеноне.

Для определения абсолютной теплоёмкости образца *o*-терфенила в жидком состоянии образец нагревали до 373 К до завершения плавления, а затем последовательно охлаждали до 183 К с изотермой длительностью 1 с и нагревали до 373 К с изотермой длительностью 0,01 с. Скорость сканирования составляла 1000 К/с. В областях температур, где измеряемый тепловой поток не был подвержен влиянию фазовых переходов, были определены C_p образцов.

Во время измерений отслеживалось систематическое уменьшение теплового потока от сканирования к сканированию, которое бы стоило интерпретировать как потерю массы образца за счёт испарения. Максимальная температура сканирования определялась следующим образом. Первоначально проводились четыре последовательных охлаждения и нагревания. Если испарение образца не было заметным, конечную температуру сканирования повышали с шагом в 5 К, пока не фиксировали систематическое уменьшение полуразности между тепловыми потоками, пропорциональной массе образца, на 1% в ходе 4 последовательных сканирований. В качестве максимальной температуры выбирали температуру на 20–30 К меньше, чем та, что приводила к заметному испарению. Таким образом, гарантировалось отсутствие вклада испарения при повышенных температурах измерений.

Термограммы, полученные в ходе 8 последовательных сканирований, показаны на Рис. 2.3А. Во вставке в график крупным планом показаны тепловые потоки, измеренные во время последовательных нагревов переохлаждённой жидкости. Тепловые потоки к образцу *o*-терфенила и линия симметрии, рассчитанные после учёта вклада пустого сенсора, показаны на Рис. 2.3Б. Абсолютные теплоёмкости – на Рис. 2.3В. C_p , определённые из сканирований #2-#7 до 373 К, совпадали в пределах 0,2%.

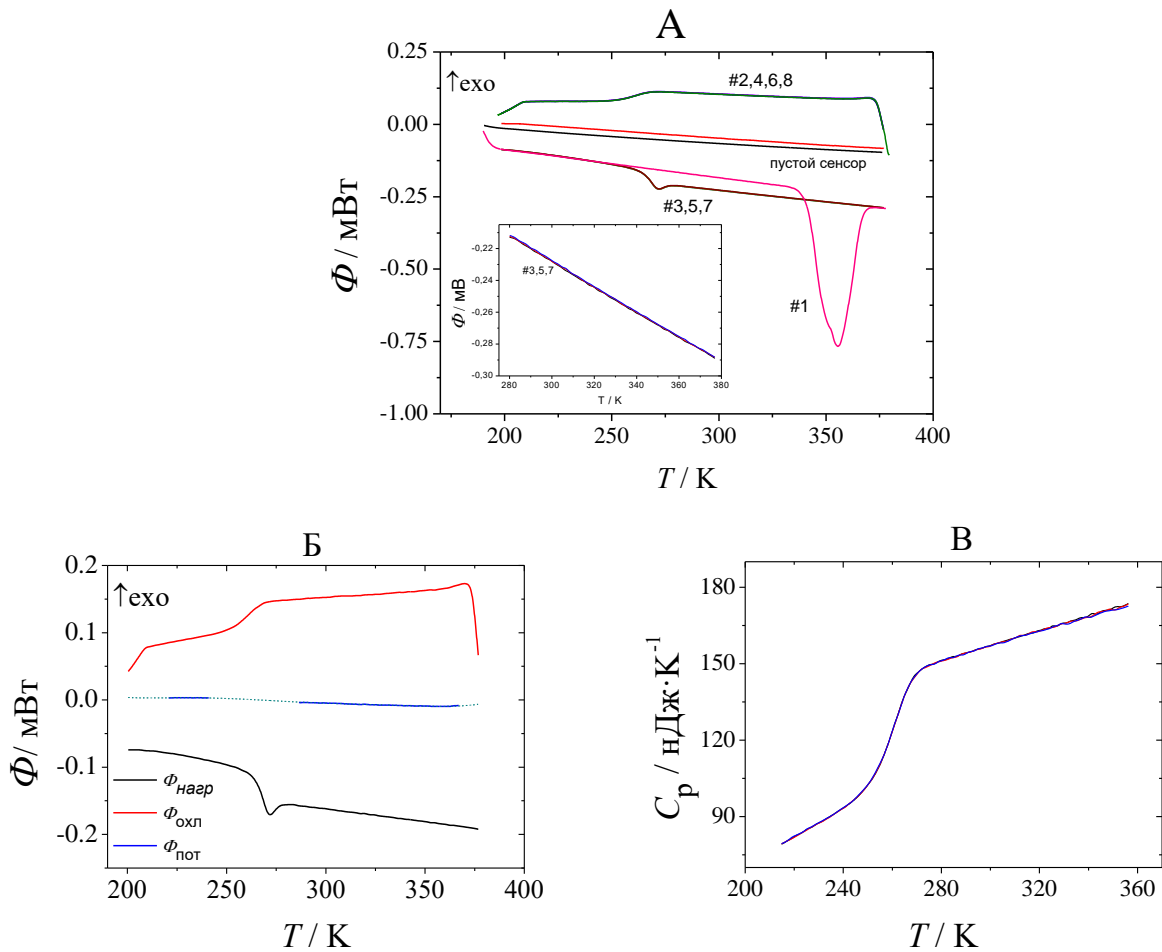


Рис. 2.3. (А) Тепловые потоки при охлаждении и нагревании образца *o*-терфенила и пустого сенсора и увеличенное изображение тепловых потоков при нагревании в области между 280 и 380 К. (Б) Тепловые потоки к образцу *o*-терфенила, скорректированные с учётом тепловых потоков к пустому сенсору. (В) Абсолютные теплоёмкости образца *o*-терфенила, вычисленные по кривым охлаждения в последовательных сканированиях #2-#8.

Аналогичным образом была определена абсолютная теплоёмкость бензофенона. Далее абсолютные теплоёмкости $C_p(T)$ были сопоставлены с $C_{p,m}(T)$ жидких бензофенона [377, 378] и *o*-терфенила [457], определёнными методами адиабатической калориметрии. Диаграммы отклонений $C_p(T)/C_{p,m}(T)$, соответствующие кажущимся количествам образцов $n(T)$, от средних количеств, представлены на Рис. 2.4А,Б. Количества образцов оставались постоянными в пределах $\pm 0,3\%$, а отклонения были обусловлены главным образом шумами, что свидетельствует о надёжности определяемых в указанных температурных диапазонах зависимостей $C_p(T)$.

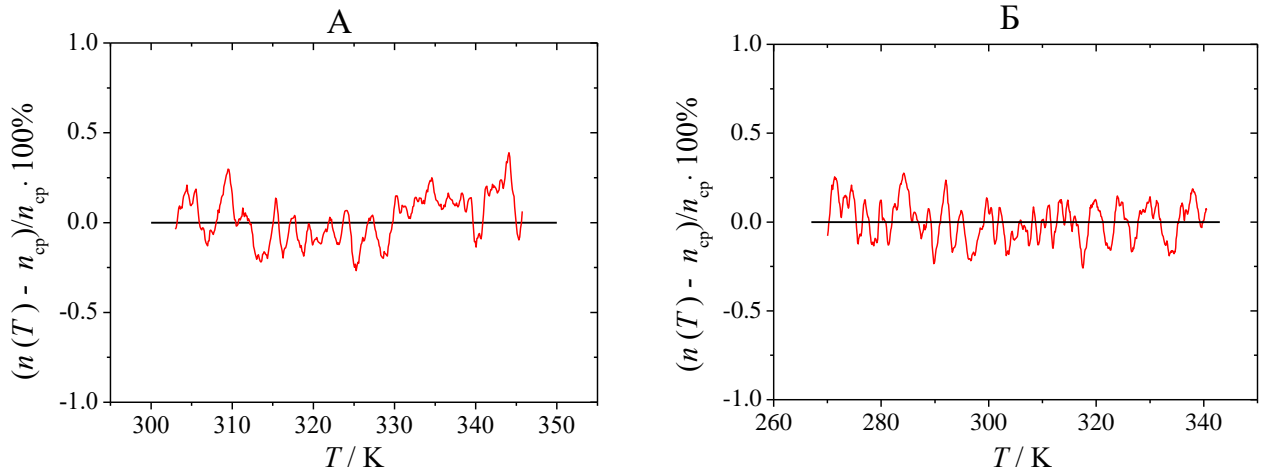


Рис. 2.4. Отклонения от средних значений кажущихся количеств образцов (А) *o*-терфенила и (Б) бензофенона как функции температуры.

В работе [372] влияние температуры на отношение между $C_p(T)$, определяемой с помощью сверхбыстрой калориметрии, к рекомендованным значениям $C_{p,m}(T)$, было проверено в диапазоне температур до 700 К на примерах индия и поли-*L*-лактида. В широком температурном диапазоне наблюдались систематические отклонения отношения $C_p(T)/C_{p,m}(T)$ от постоянной величины с занижением в области высоких температур, воспроизводимым в пределах $\pm 1\%$. Это отклонение учитывалось при дальнейших высокотемпературных измерениях и обработке данных. Для всех используемых сенсоров проводились предварительные измерения $C_p(T)$ бензофенона и поли-*L*-лактида для расчёта корректировочной кривой, учитывающей влияние T на отношение $C_p(T)/C_{p,m}(T)$ в области высоких температур.

Теплоёмкость исследуемых соединений в твёрдом состоянии измерялась после последовательного расплавления и кристаллизации образца на сенсоре для гарантии воспроизводимого теплового контакта между образцом и сенсором. В каждом случае отсутствие примеси незакристаллизовавшегося вещества проверялось по наличию скачкообразного изменения теплоёмкости при стеклообразном переходе; для увеличения чувствительности скорость сканирования повышали до $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Абсолютные теплоёмкости образца *m*-терфенила в кристаллическом, стеклообразном, жидком и переохлаждённом жидком состояниях, определённые таким образом, показаны на Рис. 2.5.

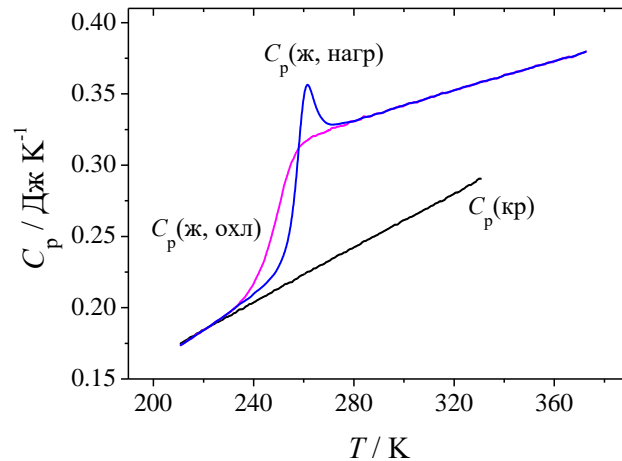


Рис. 2.5. Абсолютные теплоёмкости образца *m*-терфенила в кристаллическом, стеклообразном, жидком и переохлаждённом жидком состояниях, определённые методом сверхбыстрой калориметрии ($T_{пл} = 360$ К).

Воспроизводимость молярных теплоёмкостей исследуемых соединений в жидком состоянии, рассчитанных при использовании в качестве источника информации о количестве вещества молярной теплоёмкости кристаллического состояния, была в пределах $\pm 2\%$. Измеренные величины дополнительно содержат ошибку определения $C_{p,m}(T)$, использованную для определения количества образца. Полученные значения $C_{p,m}(T)$ переохлаждённых жидкостей приведены в Таблице П2.

2.4 Измерение давлений насыщенного пара и энтальпий парообразования

Энтальпии испарения изученных в настоящей работе объектов были определены из температурной зависимости давления насыщенного пара в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона (1.14) в предположении о идеальном поведении газовой фазы.

Для измерения давления насыщенного пара использовался метод термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии, предложенный Айренбергом [138] и адаптированный для использования на коммерческих калориметрах Бузюровым [144]. В рамках данного метода давление насыщенного пара p определяется как функция потери массы образца ($\Delta m = \Delta n \cdot M$) при испарении вещества с поверхности сенсора в атмосферу инертного газа:

$$p = -\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot \frac{RT}{A\beta_c} \quad (2.5)$$

где, Δt – продолжительность изотермы, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, A – площадь поверхности испарения, M – молярная масса испаряемого вещества, β_c – коэффициент массопереноса.

Температурная программа, используемая в ходе эксперимента, приведена на Рис. 2.6. Ключевым сегментом программы является изотерма продолжительностью Δt . Наборы участков нагрева и охлаждения 1-4 и 6-9 до и после изотермы необходимы для определения абсолютной теплоёмкости образца, используемой для вычисления потери массы, согласно уравнениям (2.5, 2.6). Верхняя температура сегментов 1-4 и 6-9 и скорость сканирования на этих участках подбирается таким образом, чтобы минимизировать испарение образца за время регистрации его теплоёмкости. В ходе эксперимента на этих участках использовались скорости сканирования ± 500 и ± 1000 К с⁻¹. Перенос на стадию испарения осуществлялся с использованием скорости сканирования $\pm 10\,000$ К с⁻¹.

На участках 1-4 и 6-9 регистрировалась теплоёмкость жидкого или кристаллического вещества. В случаях 1-нитропирена, бензантрона и 4-метокси-1-нафтонитрила измерялась теплоёмкость кристаллического состояния. Полнота кристаллизации отслеживалась по наличию стеклообразного перехода при скорости сканирования $\pm 10\,000$ К с⁻¹. Для линейные алкилбензоатов, *n*-октадеканофенона и лейко форм красителей измерялись теплоёмкости нормальной и переохлаждённой жидкости.

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

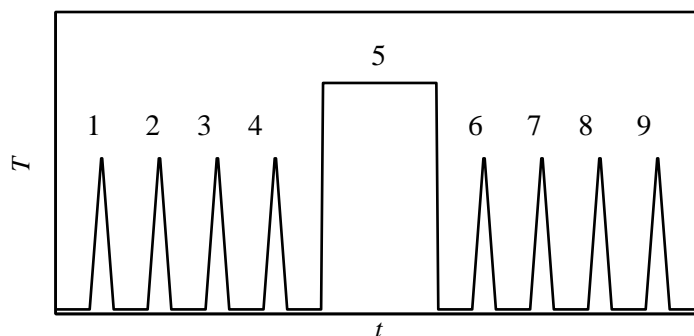


Рис. 2.6. Температурная программа, используемая в ходе измерения давления пара методом термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии.

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

Методика определения коэффициента массопереноса β_c подробно описана в [144]. Для расчёта этой величины необходимо определение диффузионного объёма исследуемого соединения, для нахождения которого использовалась аддитивная схема [601]. Аддитивно вычисленные диффузионные объёмы исследованных соединений приведены в таблице П6. Диффузионный объём газа-носителя (азота) равен $17,9 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ [602].

Перед проведением измерения образцы выдерживались при повышенной температуре до потери около 10% массы для удаления летучих примесей. В ходе измерения было изучено от 5 до 10 образцов каждого соединения. Испарение при каждой температуре повторялось 5-10 раз; результаты измерений усреднялись. Измеренные величины давления пара 13 труднолетучих органических неэлектролитов приведены в Приложении (Таблица П3).

Для измерения давления пара гексано- и октановенона использовался метод транспирации [603], с использованием лабораторной установки, сконструированной на кафедре физической химии. Исследуемое вещество наносилось на поверхность стеклянных шариков, которые помещались в термостатируемый сатуратор, через который пропусклся азот (Нургаз, Россия, >0,99999) со скоростью потока от 1,5 до 5 л ч⁻¹, регистрируемой электронным расходомером. Вещество, покинувшее сатуратор, конденсировалось в холодной ловушке. Для определения массы вещества использовался газовый хроматограф Agilent 7820 A (США) с капиллярной колонкой 30 м · 0,320 мм. В качестве внутреннего стандарта использовались нормальные алканы.

2.5 Экспериментальное определение энтальпий растворения

Для измерения энтальпий растворения при $T_0 = 298,15 \text{ К}$ использовался коммерческий прецизионный калориметр растворения TA Instruments «ТАМ III». Калориметр растворения ТАМ III состоит из трех основных частей: калориметрическое устройство (рис. 2.7), цилиндр калориметра и модуль для обработки данных. Внешний калориметрический цилиндр жестко закреплен на термостате и удерживает калориметрическое устройство во время проведения эксперимента. Это устройство содержит калориметрический сосуд (объемом 100 мл) с держателем и систему перемешивания. Калориметрический сосуд содержит терморезистор и нагревательный элемент. Держатель калориметрического сосуда содержит также мост Уинстона. Терморезистор является одним из сопротивлений схемы моста Уинстона. На том же плече моста расположен эталонный резистор. Температурная устойчивость во время эксперимента – $\pm 10^{-5} \text{ К}$.

Сигнал, поступающий от моста, проходит через двухконтурный усилитель и затем оцифровывается АЦП, после чего поступает на микропроцессор. На основе сигнала вычисляется абсолютная температура терморезистора и, как следствие, калориметрического сосуда.

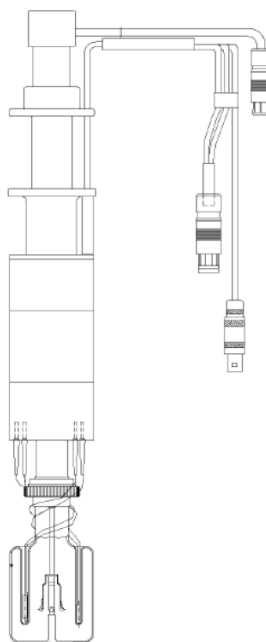


Рис. 2.7. Схема калориметрического устройства прецизионного калориметра ТАМ III (TA Instruments).

Во время экспериментов с твёрдыми веществами внутрь калориметрического сосуда помещается мешалка, выполненная из золота, и стеклянная ампула с образцом. Процесс растворения инициируется при опускании устройства перемешивания и разбиении им ампулы. Массы твёрдых образцов составляли 10-100 мг. Жидкие образцы объёмом 100-250 мкл вводились с помощью микрошприца с золотой канюлей. Энтальпии растворения каждого вещества измерялись 4-8 раз. Для проверки достижения условий предельного разбавления проводились измерения концентрационных зависимостей энтальпий растворения. Калориметр был протестирован путем измерения энтальпии растворения пропанола-1 в воде. Измеренное значение энтальпии растворения ($-10,15 \pm 0,07$ кДж·моль⁻¹) согласовывалось с литературными данными в пределах комбинированной ошибки измерений [604].

Измеренные в работе энтальпии растворения приведены в Приложении (Таблица П4).

2.6 Расчёт теплоёмкостей идеального газа

Расчёт теплоёмкостей идеального газа проводился с использованием модели «жёсткий ротатор – гармонический осциллятор» [465] по уравнению (1.45). Оптимизация геометрии и расчёт колебательных частот проводился в программе Gaussian 09 с использованием DFT функционала B3LYP с расширенным базисным набором 6-31 + G(d,p); для описания тяжёлых атомов (Br, I) использовался базис LANL2DZ. Полученные частоты умножались на поправочные

факторы 0,9795 ниже 2000 см^{-1} и 0,9566 выше 2000 см^{-1} в случае базисного набора 6-31 + G(d,p) [465] и на поправочный фактор 0,961 в случае базиса LANL2DZ [605].

В приближении жёсткого ротатора при $T > 50 \text{ К}$ для многоатомных нелинейных молекул $C_{\text{пост}} + C_{\text{вращ}} = 3 R$, а $C_{\text{эл}}(T < 1000 \text{ К}) < 0,1 \%$. В конформационно жёстких молекулах вклад в теплоёмкость внутримолекулярных вращений $C_{\text{конфор}} = 0$. $C_{\text{колеб}}$ гармонического осциллятора можно рассчитать по спектроскопическим (ИК и комбинационное рассеяние) частотам внутримолекулярных колебаний (ν_i):

$$C_{\text{колеб.}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1\right)^2} \quad (2.6)$$

В случае свободных внутренних вращений вклад каждого волчка в $C_{\text{конфор}}$ равен $R/2$; затруднённо вращающиеся волчки можно аппроксимировать моделью гармонического осциллятора ($0 < C_{\text{конфор}, i} < R$) и включить в $C_{\text{колеб}}$, однако такая оценка ведёт к систематическим ошибкам. Поэтому для обработки внутренних вращений использовалось приближение 1-D затруднённого ротатора [461, 462]. Частоты, соответствующие внутренним вращениям, и поверхность потенциальной энергии внутреннего вращения $V_{\text{вращ}}(\phi)$ с шагом в 30° вычислялись в программе Gaussian 09. Обработка полученных зависимостей проводилась с использованием метода Fourier Grid Hamiltonian [606] в программе FGH1D (NIST) и с помощью собственной программы, написанной в пакете Mathematica™. Расчёт моментов инерции волчков осуществлялся согласно методике, описанной Килпатриком и Питцером [466-468].

Червинка и сотр. показали, что при использовании двух масштабирующих множителей (в зависимости от частоты колебаний) можно добиться точности расчёта $C_{p,m}(T)$ конформационно жёстких органических молекул около 1 % [465]. Для гибких молекул ошибка, связанная с использованием приближения 1-D затруднённого ротатора, составляет до 1,5 % при 300 К и 1,0 % при 500 К [461, 462]. Рассчитанные значения для 1-хлорнафталина, 2-хлорнафталина и дибензотиофена согласовывались с литературными в пределах 2 % [595].

$C_{p,m}(T)$ 31 органического соединения, вычисленные в настоящей работе в интервале температур от 200 до 600 К, приведены в таблице П5.

2.7 Статистическая обработка результатов экспериментальных измерений

Статистическая обработка значений энтальпий растворения, плавления и теплоёмкостей, произведена согласно стандартной методике [607]. В качестве примера приведен расчет ошибок измерения энтальпии растворения пропанола-1 в воде. Данные представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Статистическая обработка результатов измерения энтальпии растворения пропанола-1 в воде ($T=298,15$ К, кДж·моль⁻¹)

N	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_i$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_i - \Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}}$	$(\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_i - \Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}})^2$	S	$s_r / \%$	$S_{\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}}}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}} \pm U(\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H)$
1	-10,17		-0,02	0,0004				
2	-10,13		0,02	0,0004				
3	-10,10	-10,15	0,05	0,0025	0,044	0,4	0,022	-10,15±0,07
4	-10,20		-0,05	0,0025				

1. Стандартное отклонение единичного измерения s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_i - \Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}})^2}{N-1}} \quad (2.7)$$

где $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}}$ – среднее арифметическое значение энтальпии растворения по параллельным измерениям; $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_i$ – значение энтальпии растворения при i -ом измерении; N – количество измерений.

2. Относительное стандартное отклонение s_r :

$$s_r = s / \Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}} \quad (2.8)$$

3. Стандартное отклонение среднего результата $S_{\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}}}$:

$$S_{\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}}} = s / \sqrt{N} \quad (2.9)$$

4. Доверительный интервал $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}} \pm U(\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H)$:

$$U(\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}} - \mu = \pm \frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{N}} = \pm t_{P,f} \cdot S_{\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H_{\text{cp}}} \quad (2.10)$$

где $f = N-1$; P – вероятность попадания внутрь рассматриваемого интервала, обычно принимаемая равной 0,95; $t_{P,f}$ – коэффициент Стьюдента; μ – математическое ожидание вероятностной переменной.

Величина $U(\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H)$ отражает воспроизводимость эксперимента. Комбинированная ошибка содержит вклады от ошибок калибровки, определяемых аналогичным образом. Так, комбинированная относительная ошибка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H$ определяется как сумма относительных ошибок калибровки прибора (0,2 %) и воспроизводимости измерения. Аналогично определяется комбинированная ошибка определения энтальпий и температур плавления и твердофазных переходов, теплоёмкостей конденсированной фазы. Если конечная величина представляет собой разность двух экспериментальных значений А и Б, её комбинированная ошибка равна $\sqrt{U(A)^2+U(B)^2}$.

Относительная ошибка молярных теплоёмкостей, определённых методом сверхбыстрой калориметрии, рассчитывалась как сумма относительной ошибки определения количества навески, обусловленной неопределённостью в определении молярной теплоёмкости традиционными методами, и относительной ошибки самого эксперимента по сверхбыстрой калориметрии. Из относительных ошибок умножением на абсолютную величину теплоёмкости получали доверительный интервал $C_{\text{p,m}}(T) \pm \Delta C_{\text{p,m}}(T)$.

Измеренные теплоёмкости были использованы для вычисления интеграла Кирхгофа $\int_{T_0}^T \Delta_{\text{ф1}}^{\text{ф2}} C_{\text{p,m}}(T) dT$. Его относительная ошибка также вычислялась как корень из суммы квадратов абсолютных ошибок определения $C_{\text{p,m}}(\text{ф1})$ и $C_{\text{p,m}}(\text{ф2})$. Ошибки, связанные с линейной экстраполяцией зависимостей экспериментально измеряемых величин от внешних параметров (например, от температуры), рассчитывались по уравнению (2.13):

$$U_{\text{эстрп}}(y(x)) = U_{\text{эсп}}(y) \sqrt{1 + \frac{1}{N-1} + \frac{(x - x_{\text{ср}})^2}{\sum (x_i - x_{\text{ср}})^2}} \quad (2.11)$$

где y – экспериментально определяемая величина с ошибкой $U_{\text{эсп}}$, y_i , x_i – массив из N точек, $x_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое из x_i , $U_{\text{эстрп}}(y(x))$ – оценка комбинированной ошибки y при некотором значении x .

Детальный анализ погрешностей отдельных величин и общей погрешности измеренного давления пара с использованием метода термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии подробно описан в [144]. Суммарная погрешность определяется погрешностью определения потери массы (стандартное отклонение 2-3 %), погрешностью определения площади поверхности (5 %), погрешностью определения температуры поверхности сенсора (до ± 2 К), погрешностью определения краевого угла (10 %) и погрешностью расчёта коэффициента диффузии. Относительная ошибка в оценке коэффициента диффузии с использованием подхода Фуллера, Шетлера и Гиддингса [602] составляет 10% [608]. В зависимости от температурного

диапазона измерений, массы образца и ошибки мольной теплоёмкости кристалла/жидкости, используемой для расчёта потери массы, стандартное отклонение измеряемых давлений пара находится в пределах 10-27 % (доверительный интервал 68 %)[609]. Стоит отметить, что многие вклады в ошибку измеренного давления пара не зависят от температуры и таким образом не влияют на ошибку расчёта энтальпии испарения из температурной зависимости давления пара. Основным источником погрешности давлений пара, измеренных методом транспирации, является неопределённость определения массы перенесённого вещества с использованием метода газовой хроматографии, равная 2,6 % (доверительный интервал 95 %) [610].

Для расчёта погрешности энтальпий испарения использовалась процедура, предложенная Чебе и коллегами [145]. Для зависимостей $\ln p_{\text{нас}} - 1/T$ генерировалось облако точек, соответствующих нормальному распределению величин p и T с учётом стандартной ошибки их определения. Для набора из 1000 полученных зависимостей $\ln p_{\text{нас}} - 1/T$ вычислялись значения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$, строилась гистограмма и определялось среднее значение и стандартное отклонение $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H$. В большинстве случаев ошибка определённых таким образом энтальпий испарения находилась в пределах от 1,5 до 3,0 кДж моль⁻¹ при использовании метода термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии и около 1,0 кДж моль⁻¹ при использовании метода транспирации.

2.8 Методика анализа литературных данных

2.8.1 Анализ сходимости литературных результатов измерений между собой

При разработке и проверке правильности подходов к предсказанию термодинамических функций фазовых переходов в настоящей работе были использованы литературные экспериментальные данные о $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ К})$ 835 органических неэлектролитов, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ К})$ 167 соединений, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ 183 соединений, $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ при произвольных температурах и температурные зависимости давлений насыщенного пара 827 соединений, теплоёмкостях конденсированной и идеальной газовой фаз 290 соединений, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}(298,15 \text{ К})$ 249 соединений, $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} G^{\circ}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(298,15 \text{ К})$ 624 соединений. Зачастую для одного соединения из литературы было доступно несколько экспериментальных результатов. В общей сложности были использованы более 5000 экспериментальных величин из литературы. Подавляющее большинство этих значений было использовано для независимой оценки отклонений между расчётными и экспериментальными данными.

Для подробно изученных соединений использовались значения, ранее рекомендованные специалистами. Однако для ряда объектов наблюдались противоречия между литературными данными, и требовался их критический анализ.

Данные, полученные в одинаковых условиях (термодинамические параметры парообразования, теплоёмкости при 298,15 или одной и той же температуре, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$) могут сопоставляться напрямую. Существуют различные подходы к проверке согласованности между результатами серий однообразных измерений и независимых экспериментов. К сожалению, в условиях ограниченной доступности экспериментальных данных, выбор подхода неизбежно остаётся субъективным. Как показано в главе 1.3, воспроизводимость измерений $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H(298,15 \text{ К})$ и заявляемые авторами ошибки могут оказываться существенно ниже реальной погрешности измерений. Поэтому в случае $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^{\circ}(298,15 \text{ К})$ не использовались процедуры усреднения, основанные на предположении о нормальном распределении с параметрами, соответствующими опубликованным оценкам экспериментальных ошибок.

Так как обычно из литературы было доступно менее 10 измерений одной величины (чаще – от 2 до 5), для проверки согласованности между доступными значениями $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ К})$ или $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} G^{\circ}(298,15 \text{ К})$ использовался критерий Шовене [607]. Вычислялись средние арифметические $x_{\text{ср}}$ из N литературных значений x_i и среднеквадратичные отклонения s , отклонение наиболее отклоняющегося значения от среднего $(x_i - x_{\text{ср}})$ делилось на s , и по отношению $(x_i - x_{\text{ср}})/s$ оценивалась вероятность P получения отклоняющейся величины x_i в случае нормального распределения. Если $NP < 0,5$, результат считался подозрительным и не учитывался при усреднении. Далее процедура повторялась, пока следующая оценка NP не превысит 0,5 ($N \geq 3$).

Калориметрические методы определения теплоёмкостей конденсированных фаз и энтальпий плавления при $T_{\text{пл}}$ заметно отличаются по точности. При наличии исследований образцов с заявленной чистотой более 0,995 (мольная доля) с помощью адиабатической калориметрии, проточной калориметрии, Кальве-калориметрии (с ожидаемой ошибкой менее 1 %) статистической обработке подвергались именно эти данные. В отсутствие таких данных, анализ согласованности между экспериментальными величинами также проводился с использованием критерия Шовене.

Помимо этой формальной процедуры, исключение промахов было возможно благодаря сопоставлению приблизительно аддитивных термодинамических величин ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(298,15 \text{ К})$,

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(298,15 \text{ K})$, $C_{\text{р,м}}(298,15 \text{ K})$ жидкости, кристалла, идеального газа) для изомеров (*o*-, *m*-, *n*-; алифатические соединения с различным расположением заместителей, но одинаковой степенью разветвлённости) и гомологов. Существенные отличия между термодинамическими параметрами изомеров в отсутствие выраженных особенностей внутримолекулярных взаимодействий (например, водородных связей), аномальные изменения параметров в рядах гомологов считались маркером несогласованности.

Критический анализ параметров, полученных в разных условиях, в т.ч. при разных T , может проводиться при знании температурной зависимости. Такой анализ был выполнен в параграфе 1.3.1.6 на примере литературных $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ антрацена и *n*-гексадекана (Таблица 1.2, рисунок 1.4) с использованием данных об их теплоёмкостях. Однако в работе анализировались $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)$ соединений, для подавляющего большинства из которых данные о $C_{\text{р,м}}$ кристаллической, жидкой и идеальной газовой фазах отсутствовали. В наборе экспериментальных значений $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ должно наблюдаться снижение величин с ростом температуры. Отклонения от этого тренда за пределами типичной ошибки измерения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ рассматривались как промахи. Температурные зависимости давлений насыщенного пара в справочниках зачастую представляются в форме уравнений Антуана (уравнение 1.35) [131, 135, 136]. В соответствии с ожидаемым падением $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ с ростом температуры, положительные коэффициенты C в уравнении Антуана тоже свидетельствовали о промахах в измерениях. При близких температурах измерений ($\pm 10 \text{ K}$) также проверялась согласованность между термодинамическими параметрами изомеров и гомологов.

$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H$ ассоциированных молекул, получаемые из температурных зависимостей давлений насыщенного пара в области $p_{\text{нас}} > 0,01$ бар, корректировались для расчёта $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ с учётом неидеальности газовой фазы. Процедура корректировки описана в работе [611]. Она основана на применении эмпирического способа расчёта второго вириального коэффициента для газовой фазы по критическим параметрам, дипольному моменту и ацентрическому фактору [133] и уравнений (1.15, 1.16).

2.8.2 Анализ сходимости предсказываемых и литературных величин

Целью настоящей работы являлась разработка подходов к определению термодинамических параметров функций фазовых переходов с точностью, сопоставимой с экспериментальной. Проверка работоспособности проводилась сопоставлением расчётных

термодинамических параметров с экспериментальными как при 298,15 К, так и при произвольной температуре. Анализ проводился для каждого соединения в отдельности; также рассчитывались среднеквадратичное отклонение s между предсказываемой ($f(\text{расч.})$) и литературной ($f(\text{лит.})$) величинами:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (f(\text{расч.}) - f(\text{лит.}))^2}{N - 1}} \quad (2.12)$$

Также использовалось относительное среднеквадратичное отклонение s_r :

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum \{ [f(\text{расч.}) - f(\text{лит.})] / f(\text{лит.}) \}^2}{N - 1}} \quad (2.13)$$

Для отслеживания систематических отклонений оценивалось абсолютное отклонение AD :

$$AD = \frac{1}{N} \sum [f(\text{расч.}) - f(\text{лит.})] \quad (2.14)$$

Для экспериментальных значений $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(298,15 \text{ K})$, определённых единственным раз, и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ при произвольных температурах T удовлетворительным результатом считалось совпадение в пределах $\pm 3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для сравнения, среднеквадратичное отклонение энтальпий парообразования многократно изученных умеренно летучих соединений составляет $\pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и достигает $\pm 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для таких соединений, как антрацен и n -гексадекан (параграф 1.3.1.6). Если для сравнения использовались усреднённые литературные значения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(298,15 \text{ K})$ и среднеквадратичное отклонение исходных экспериментальных величин s превышало $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, удовлетворительным считалось попадание предсказанной величины в интервал $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}_{\text{cp}}(298,15 \text{ K}) \pm 1,5s$.

При сопоставлении данных об энтальпиях плавления удовлетворительными считались расхождения между экспериментальными и расчётными значениями в пределах $\pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этот критерий также был выбран, учитывая сходимость между экспериментальными $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ (параграф 1.4.1.4).

Среднеквадратичное отклонение литературных $p_{\text{нас}}$ многократно изученных соединений составляет около 10 %, что соответствует $s(\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} G^{\circ}(298,15 \text{ K})) \approx 0,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (параграф 1.3.1.6). С одной стороны, прецизионные техники манометрии могут позволить получить $p_{\text{нас}}$ в области умеренных давлений с существенной меньшей ошибкой. С другой стороны, если измерения $p_{\text{нас}}$ проводятся при высоких температурах, их экстраполяция к 298,15 К ведёт к накоплению ошибки. Поэтому удовлетворительным результатом считалось соответствие между расчётными и литературными $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} G^{\circ}(298,15 \text{ K})$ в пределах $1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В работе не ставилось цели предсказания теплоёмкостей кристаллической, жидкой или газообразной фазы, однако анализировались отклонения разностей теплоёмкостей различных фаз ($\Delta_{\phi_1}^{\phi_2} C_{p,m}$), рассчитываемых по литературным данным, от новых корреляционных уравнений. В этом случае удовлетворительным считалось описание $\Delta_{\phi_1}^{\phi_2} C_{p,m}$ с точностью лучше $\pm 10 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ (параграф 1.5.3.5).

Бóльшие по сравнению с вышеуказанными расхождения анализировались индивидуально, учитывая данные о параметрах изомеров и гомологов. Систематические отклонения между предсказываемыми и литературными величинами служили причиной для совершенствования разрабатываемых предсказательных схем. Более 90 % литературных величин описывались предлагаемыми подходами в пределах вышеуказанных границ, а систематические ошибки на изученном круге объектов отсутствуют.

3 Новые подходы к исследованию термодинамики фазовых переходов органических неэлектролитов при 298,15 К

В следующих трёх главах представлена система подходов к исследованию температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов. Схема изучения термодинамических функций приведена на Рис. 3.1.

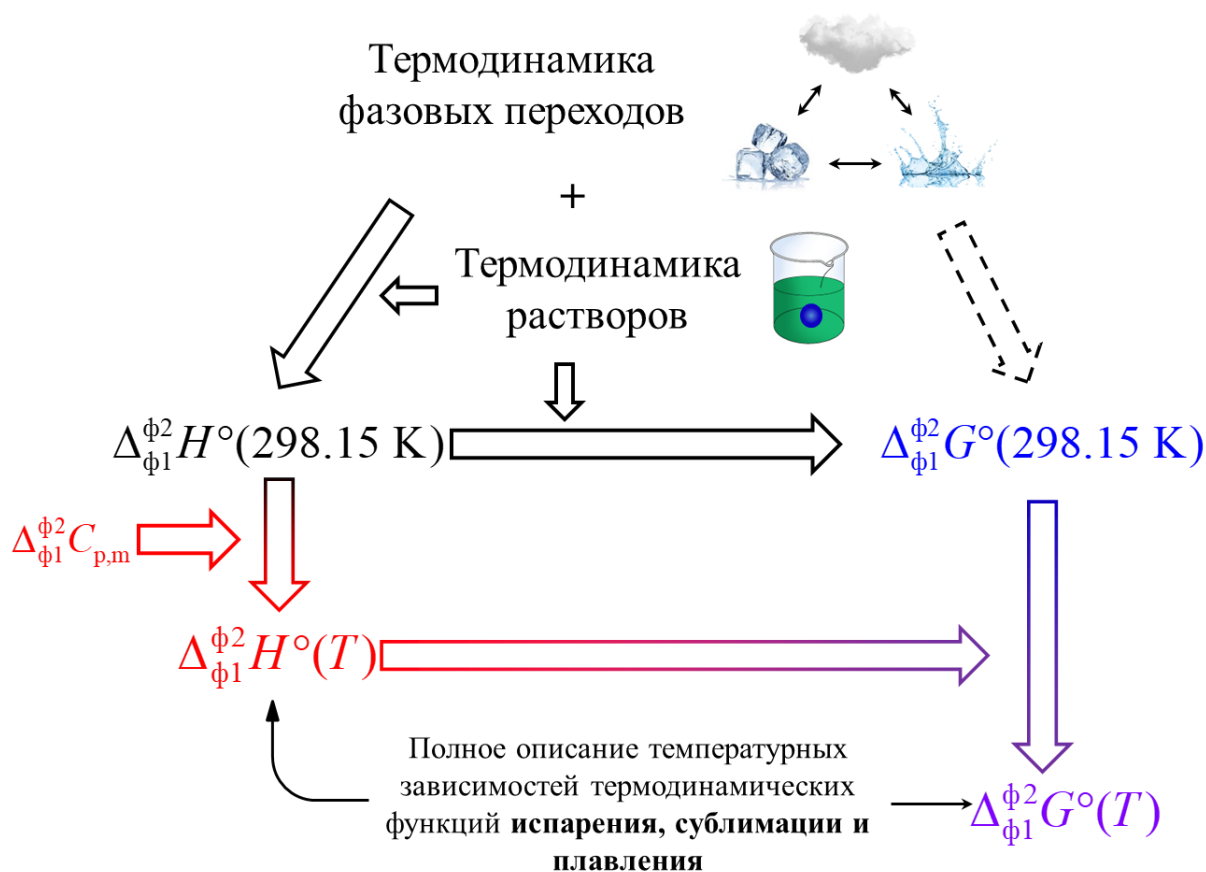


Рис. 3.1. Схема анализа термодинамических функций фазовых переходов, использованная в настоящей работе.

В соответствии с предложенной целью, в работе была поставлена задача охватить как можно более широкий круг органических неэлектролитов. В связи с этим изучаемые объекты исследования были классифицированы в зависимости от строения углеродного скелета (алифатические, ароматические, алкилароматические производные) и способности к водородному связыванию (ассоциированные и неассоциированные). Такая классификация позволила учесть особенности энергетики межмолекулярных взаимодействий в разных типах органических соединений.

В основе предлагаемой системы подходов лежит идея объединения представлений и методов термодинамики растворов и термодинамики фазовых переходов. Калориметрия

растворения проводится непосредственно при 298,15 К и не имеет ограничений, связанных с малой летучестью и термической нестабильностью вещества. Стандартные энтальпии растворения, парообразования и сольватации связаны уравнением (1.2), а энергии Гиббса – уравнением (1.3).

Опыт в исследованиях термодинамики растворения и сольватации органических неэлектролитов, накопленный в лаборатории, где проведено представляемое исследование, позволяет рассчитывать на успешное определение энтальпий фазовых переходов при 298,15 К согласно уравнению (1.2). Этому вопросу посвящена третья глава.

В четвёртой главе с использованием независимых данных об изобарных теплоёмкостях ($C_{p,m}$) кристаллических, жидких и газообразных органических неэлектролитов предложены подходы к расчёту температурных зависимостей энтальпий испарения, плавления и сублимации. Такой порядок анализа отличен от принятого в термохимии фазовых превращений подхода, в рамках которого энтальпии сублимации, испарения, иногда плавления, определённые при повышенных температурах, пересчитывают (чаще всего с помощью эмпирических схем) к 298,15 К для критического и сопоставительного анализа и дальнейшего поиска закономерностей в зависимости от структуры и физико-химических параметров. В настоящей работе надёжные данные об энтальпиях фазовых переходов при 298,15 К, вместе с данными калориметрии растворения, были использованы в качестве краеугольного камня для описания температурных зависимостей.

В пятой главе анализировалось компенсационное соотношение между энергиями Гиббса и энтальпиями, известное из исследований термодинамики сольватации. В зависимости от способности к водородному связыванию растворитель-растворитель и растворитель-растворенное вещество, было выделено 4 типа систем, в которых проявляются различные количественные соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации. На основе этих соотношений предложены способы определения энергий Гиббса по энтальпиям испарения и сольватации при 298,15 К. Их объединение с вышеуказанными подходами позволяет предсказать температурную зависимость давлений насыщенного пара в широком диапазоне по структуре молекулы, или по единственному измерению давления насыщенного пара, или по энтальпии испарения при 298,15 К.

3.1 Расчёт энтальпий парообразования органических неэлектролитов при 298,15 К по данным об энтальпиях растворения и сольватации

В недалёком прошлом исследования термохимии парообразования при 298,15 К, вместе с калориметрией сгорания, позволили сформировать фундаментальные представления физической органической химии о стабильности органических соединений, сопряжении и ароматичности, электронных эффектах. Экспериментальные данные об энтальпиях образования в газовой фазе при 298,15 К используются при параметризации полуэмпирических и эмпирических методов квантовой химии, а энтальпии парообразования – при параметризации силовых полей, используемых в расчётах методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Новые вызовы в современной вычислительной химии, супрамолекулярной химии, элементоорганической химии, которые наследуют проблемы физической органической химии, связаны с получением достаточно точных данных об энтальпиях парообразования при 298,15 К труднолетучих, химически нестабильных органических соединений (параграф 1.2). Однако, несмотря на развитие экспериментальных методов, исследование таких объектов остаётся нетривиальной задачей (параграф 1.3).

Ранее Соломонов, Нагриманов и коллеги продемонстрировали, что по уравнению (1.2), используя экспериментальные значения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{p-p}} H^\circ$ и расчётные $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ$, можно найти $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^\circ$ при $T_0 = 298,15$ К ароматических и алифатических соединений с ошибкой, которая в большинстве случаев находится в пределах $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В диссертационных работах [321, 612], обобщающих эти исследования, были рассчитаны и сопоставлены с литературными значениями $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0)$ более 200 ароматических и 450 алифатических соединений. В настоящей работе были предложены способы использовать эти подходы для определения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0)$ по структуре молекулы, без проведения эксперимента по калориметрии растворения.

Для расчёта $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ(T_0)$ ароматических соединений в органических растворителях групповые вклады, связанные с замещением атомов водорода в ароматическом кольце на заместитель ($\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ(X \rightarrow H)$), суммируются с энтальпией сольватации незамещённого ароматического ядра ($\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ(\text{ArH})$) в одном и том же растворителе [555-557]:

$$\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ(\text{ArX}_n^i) = \Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ(\text{ArH}) + \sum_{i=1}^n \Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ(X^i \rightarrow H) \quad (2.15)$$

Групповые вклады $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ(X \rightarrow H)$ вычисляются как разность $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ$ монозамещённого бензола и $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}} H^\circ$ самого бензола в том же растворителе. Поскольку энтальпии парообразования и растворения таких объектов обычно хорошо воспроизведены, вклад инструментальных ошибок

в эти групповые вклады минимальный. $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ полиароматических ядер C_nH_{n-m} могут быть найдены по уравнению (1.60) из молекулярной рефракции или по уравнению (3.1):

$$\Delta_r^{p-p^B S}H^\circ(C_nH_{n-m}) = n \cdot \frac{1}{6} \Delta_r^{p-p^B S}H^\circ(C_6H_6) - m \cdot q_S \quad (2.16)$$

где вклад q_S , зависящий от природы растворителя S, определялся исходя из $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ 9 подробно изученных полиаренов [556].

Вклады гетероатомов в $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ гетероароматических соединений вычисляются по разности $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ простейшего гетероцикла и бензола. Например, $\Delta_r^{p-p}H^\circ(N \rightarrow CH) = \Delta_r^{p-p}H^\circ(C_5H_5N) - \Delta_r^{p-p}H^\circ(C_6H_6)$; $\Delta_r^{p-p}H^\circ(NH \rightarrow CH) = \Delta_r^{p-p}H^\circ(C_4H_4NH) - 5/6 \cdot \Delta_r^{p-p}H^\circ(C_6H_6)$. Как результат, $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ гетероароматических ядер вычисляются аналогично уравнению (3.1) [555].

Таким образом, групповые вклады в $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ ароматических соединений в бензоле, использованные в работе, выведены по данным об энтальпиях парообразования и растворения 31 соединения (16 монозамещённых производных бензола, 6 гетероаренов и 9 полиаренов).

В случае алифатических соединений групповые вклады (например, $>C<$, $>CH<$, $-CH_2-$, CH_3 -групп), находились из многопараметровой корреляции по данным о $\Delta_r^{p-p}H^\circ(T_0)$ хорошо изученных алканов, циклоалканов, ненасыщенных соединений и функциональных производных – в общей сложности 314 соединений, ранее исследованных при 298,15 К или в непосредственной близости этой температуры [321, 558].

3.1.1 Расчёт энтальпий испарения ароматических неэлектролитов при 298,15 К по молекулярной структуре

3.1.1.1 Термохимия растворения жидких ароматических соединений в бензоле

Растворы неассоциированных ароматических соединений (например, толуола, нафталина) в бензоле часто называют системами «подобное в подобном» и считают близкими к идеальным [87]. Одним из ключевых критериев, характеризующих идеальные растворы, является атермальное смешение компонентов. В Таблице 3.1 приведены энтальпии растворения 67 жидких ароматических и гетероароматических соединений в бензоле при $T_0 = 298,15$ К в условиях предельного разбавления.

Таблица 3.1 – Энтальпии растворения жидких ароматических и гетероароматических соединений в бензоле при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [219].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р в } C_6H_6} H^\circ /$ кДж·моль ⁻¹	Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р в } C_6H_6} H^\circ /$ кДж·моль ⁻¹
толуол	0,28	<i>n</i> -бутилбензол	0,9
<i>трет</i> -бутилбензол	0,67	пентафторбензол	1,0
метилбензоат	0,37	1,2,4,5-тетрафторбензол	1,5
бензонитрил	0,54	1,2,4-триметилбензол	1,9
1,6-диметилнафталин	1,5	тетралин	0,8
1-метилнафталин	0,78	фторбензол	0,08
диметилфталат	1,9	хлорбензол	0,13
<i>о</i> -ксилол	0,93	бромбензол	0,21
<i>м</i> -ксилол	1,07	иодбензол	0,84
<i>п</i> -ксилол	0,79	дифенилметан	0,21
тиофен	0,12	ацетофенон	1,5
<i>N</i> -метилиндол	1,01	1,2-дихлорбензол	0,96
фуран	0,35	1-хлорнафталин	1,0
бензофуран	-0,12	1-бромнафталин	1,2
оксазол	3,1	1-иоднафталин	1,7
хинолин	0,91	1,2-дибромбензол	1,2
2-фенилпиридин	1,7	1,3-дибромбензол	2,0
3-фенилпиридин	1,1	<i>N,N</i> -диметиланилин	0,66
тиазол	1,2	4-фторанизол	0,0
изохинолин	0,53	бензальдегид	0,9
2-метилпиридин	0,1	дифениловый эфир	0,08
3-хлорпиридин	1,0	<i>N</i> -бензилпиррол	1,0
2,6-диметилпиридин	0,4	кумол	0,62
2,4-диметилпиридин	0,5	1,3-дихлорбензол	1,1
этоксибензол	0,34	1,3-дибромбензол	1,8
1-фенилнафталин	0,65	1,2-дибромбензол	1,2
пиридин	0,04	1,2-дииодбензол	2,2
анизол	0,21	2-бромтолуол	1,0
(трифторметил)бензол	2,3	3-бромтолуол	1,2
нитробензол	2,3	2-иодтолуол	1,5
1,3,5-триметилбензол	2,6	3-иодтолуол	1,7
этилбензоат	0,2	1-нафталъдегид	1,7
этилбензол	0,5	3,3'-диметилбифенил	1,5
<i>n</i> -пропилбензол	0,7		

Значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P в C}_6\text{H}_6} H^\circ$ (в дальнейшем будут обозначаться $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ$) варьируются от $-0,12$ (бензофуран) до $3,1$ (оксазол) $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Инструментальная ошибка определения этих величин не более $0,1$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Среднее значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ$ для рассматриваемого круга соединений составляет $1,0\pm 0,7$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Соединения в Таблице 3.1 весьма разнообразны по структуре – это полиарены и гетероциклы, галогенпроизводные, простые и сложные эфиры и др. Среди ароматических жидкостей в таблице нет длинноцепочечных алкилбензолов – о них речь пойдёт в параграфе 3.1.2. Учитывая разнообразие объектов, разумно предположить, что значениями $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0) \approx 1\pm 1$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ будут характеризоваться и другие ароматические жидкости, а также гипотетические расплавы соединений, твёрдых при $T_0 = 298,15$ К. В таком случае для неассоциированных ароматических и гетероароматических соединений можно модифицировать уравнение (1.58):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}} H^\circ(T_0) = (1\pm 1) \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1} - \Delta_{\text{г}}^{\text{P-P в C}_6\text{H}_6} H^\circ(T_0) \quad (2.17)$$

Учитывая усреднённую ошибку предсказания $\Delta_{\text{г}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0)$ около $\pm 1,0$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [321, 612], уравнение (3.3) должно позволить предсказывать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}} H^\circ(T_0)$ ароматических и гетероароматических ошибок с комбинированной ошибкой $1,4$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Уравнение (3.3) неприменимо к ассоциированным соединениям. Их $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0)$ в слабоосновных растворителях, таких как бензол, заметно больше 0, а зачастую из-за малой растворимости определение их энтальпий растворения в бензоле сильно затруднено. Так, экспериментальное значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0)$ 3-фторфенола в бензоле равна $7,5\pm 0,3$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, 3-метоксифенола – $8,7\pm 0,2$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, анилина – $4,9\pm 0,2$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, *m*-толуидина – $4,7\pm 0,1$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, *o*-толуидина – $3,7\pm 0,1$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, пиррола – $3,3\pm 0,1$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [219]. Для фенола $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0) = 8,3$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ можно оценить как разность между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0) = 19,7$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}} = 314 \text{ К}) = 11,4$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [219]. При бесконечном разведении в ассоциированных соединениях разрываются все межмолекулярные водородные связи, а энергия образующихся водородных связей со слабоосновным растворителем меньше, что и ведёт к эндотермическому эффекту.

Заместитель в ароматическом кольце, не взаимодействующий непосредственно с ассоциирующей группой (ОН, NH₂, NH), не должен существенно влиять на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0)$. Введение заместителей в ароматическое кольцо практически не влияет на энтальпию

растворения неассоциированных жидкостей в бензоле (Таблица 3.1), а действие заместителя на способность к ассоциации двойко. Электроноакцепторный заместитель одновременно увеличивает кислотность протонов и уменьшает основность атомов кислорода или азота, несущего кислый атом, из-за чего его влияние на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}} H^{\circ}$ частично компенсируется. Из-за малой величины энтальпии водородной связи между растворяемым веществом и бензолом эффект заместителя на последнюю также не должен быть существенным. Эти рассуждения были косвенно подтверждены и при анализе соотношений между энтальпиями растворения, плавления и сублимации кристаллических ассоциированных ароматических соединений [613-617] (параграф 3.2). Таким образом, для ароматических соединений, содержащих фенольную группу ArOH, можно записать:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) = 8,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - \Delta_{\text{r}}^{\text{p-p в C}_6\text{H}_6} H^{\circ}(T_0) \quad (2.18)$$

Аналогично для ароматических аминов ArNH₂ справедливо:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) = 4,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - \Delta_{\text{r}}^{\text{p-p в C}_6\text{H}_6} H^{\circ}(T_0) \quad (2.19)$$

Для соединений с пиррольным фрагментом:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) = 3,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - \Delta_{\text{r}}^{\text{p-p в C}_6\text{H}_6} H^{\circ}(T_0) \quad (2.20)$$

Уравнения (3.4-3.6) могут нарушаться, когда заместитель или ароматическое кольцо существенно влияет на величину $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}} H^{\circ}$, например, при наличии внутримолекулярных водородных связей или стерических затруднений вокруг NH₂- или OH-групп – в этом случае значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ окажутся ниже. И наоборот, при наличии основной группы $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ могут оказаться выше, чем предсказывают уравнения (3.4-3.6) – например, при введении амино- и гидроксигруппы в пиридиновое кольцо можно ожидать, что энтальпия водородных связей в жидкой фазе OH–N или NH₂–N будет выше, чем в чистом феноле и анилине, соответственно.

3.1.1.2 Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения ароматических соединений при 298,15 К

Уравнения (3.3-3.6) были использованы для расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ 410 ароматических и гетероароматических соединений – как жидких, так и кристаллических при $T_0 = 298,15$ К. Значения групповых вкладов в энтальпии сольватации в бензоле, использованные в работе, приведены в Таблице П7.

Литературные значения брались из сборников и критических обзоров Чикоса и Акри, Стивенсона и Малановски, Дикого, Майера и Свободы, Вильхойта и коллег [45, 134-137, 193,

618], а также из оригинальных работ. Далеко не все значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ в оригинальных работах были приведены при $T_0 = 298,15$ К. Часть высокотемпературных величин была пересчитана к T_0 согласно уравнению Кирхгофа (1.4) по литературным теплоёмкостям жидкости и идеального газа [219]. В отсутствие экспериментальных данных о теплоёмкости расплавов ПАУ, использовался эмпирический подход к расчёту их $C_{\text{p,m}}(\text{ж}, T_0)$, предложенный в работе [454]. Группы из Национального института стандартов, Химико-технологического университета Праги часто приводят параметры уравнений Кокса и Вагнера при высокоточных измерениях $p_{\text{нас}}$ (параграф 1.5.1). В отсутствие данных о теплоёмкостях, расчёт $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ проводился дифференцированием экстраполированных температурных зависимостей $p_{\text{нас}}$, параметризованных этими уравнениями. Наконец, для пересчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ от температур измерений к T_0 ряда небольших ароматических молекул использовалась схема Чикоса (параграф 1.5.3.4.4, уравнение 1.51). В главе 4 продемонстрировано, что она должна использоваться с осторожностью в случае алифатических и крупных ароматических молекул, при ассоциации за счёт межмолекулярной водородной связи. Однако для умеренно летучих ароматических соединений её применение не связано с систематическими ошибками более $1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Кроме того, для ряда легкоплавких соединений, о которых были доступны литературные данные о $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T < 320 \text{ К})$, значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ были рассчитаны по разности последних.

Для 105 из 410 рассмотренных соединений была проанализирована сходимость между измерениями, выполненными в различных лабораториях. Всего для них было доступно 332 значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$. Среднее стандартное отклонение литературных значений составило $1,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (сопоставление проведено в дополнительных материалах [219]). Как показано в параграфе 1.3, сходимость между измерениями $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ стандартных, умеренно летучих и химически стабильных соединений, составляет $\pm 1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Учитывая ожидаемую ошибку уравнений (3.3-3.6) $\sim 1,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, совпадение между предсказываемыми и литературными величинами в пределах $2\text{-}3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ можно считать удовлетворительным результатом. Большие отклонения являются признаком ошибки предлагаемого подхода или следствием проблем инструментального характера, обработки экспериментальных данных и нуждаются в отдельном обсуждении.

Численные значения предсказанных и литературных $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ ароматических и гетероароматических соединений приведены в Таблице П8. Ниже последовательно проанализирована предсказательная способность уравнений (3.3-3.6) к неассоциированным ароматическим соединениям, замещённым фенолам, ароматическим аминам и пирролам.

3.1.1.2.1 Полициклические ароматические углеводороды

Рекомендованные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ ПАУ можно найти в критическом обзоре Руа и сотрудников [419]. В этом обзоре для пересчёта энтальпий испарения к 298,15 К или её расчёта по энтальпиям плавления и сублимации использовалась схема Чикоса. Из-за разброса между экспериментальными значениями, а также дополнительных ошибок, которые вносит пересчёт по уравнению (1.51) в случае крупных молекул в широких температурных интервалах, рекомендованные величины приводятся в обзоре с весьма большими ошибками. Так, для *n*-терфенила приводится значение $101,2 \pm 6,9$ кДж·моль⁻¹; $106,1 \pm 7,8$ кДж·моль⁻¹ для трифенилена; $106,2 \pm 8,6$ кДж·моль⁻¹ для хризена. В случаях флуорантена и бенз[а]пирена разброс литературных величин превышает 14 и 21 кДж·моль⁻¹, соответственно.

Для обработки экспериментальных данных об энтальпиях испарения в настоящей работе использовались экспериментальные/вычисленные данные о $C_{\text{p,m}}$ ПАУ в жидкой и газовой фазе. Исходные литературные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ ряда ПАУ, для которых были проведены измерения в нескольких разных лабораториях, в качестве примера представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Литературные энтальпии испарения ПАУ при температурах измерений и $T_0 = 298,15$ К и расчётные значения. Результаты настоящей диссертационной работы [219].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж·моль ⁻¹	Ист. данных о $C_{\text{p,m}}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$, расч. / кДж·моль ⁻¹
фенантрен	-	(81,4) [199, 200]	-	75,6
	-	(80,4) [199, 619]	-	
	-	$79,0 \pm 1,2$ [199]	-	
	71,1 (372) [620]	76,3		
	70,1 (423) [623]	78,5		
	58,2 (406) [135]	(65,5)		
	69,6 (388) [135]	75,8	[621, 622]	
	71,2 (372) [622]	76,4		
	57,2 (548) [624]	73,5		
	59,3 (560) [625]	76,4		
	76,5 ± 1,8 (ср.)			
антрацен	-	81,7 [199, 200]	-	78,4
	-	79,1 [199, 619]	-	
	-	$79,5 \pm 1,2$ [199]	-	
	58,6 (519) [135]	72,7		
	59,2 (558) [624]	75,6		
	59,6 (555) [625]	75,8	[621, 626]	
	$62,1 \pm 2,0$ (500) [627]	75,1		
	77,0 ± 3,1 (ср.)			

<i>n</i> -терфенил	120,4 [628] ^a	92,7 [545, 628] ^a	[629]	94,8
	125,6 [630] ^a	97,9 [545, 630] ^a		
	79,2 (514) [135]	100,2		
	96,9 ± 3,8 (ср.)			
<i>o</i> -терфенил	81,0 ± 0,9 (352) [628]	86,8	[454]	91,5
	77,6 ± 1,6 (402) [631]	88,9		
	63,2 (556) [135]	91,1		
	88,9 ± 2,2 (ср.)			
пирен	-	91,0 [199, 200]	-	88,5
	-	89,8 [199, 619]	-	
	-	87,2 ± 1,3 [199]	-	
	76,8 (424) [620]	84,9	[621, 632]	
	76 (428) [631]	84,4		
	76,4 (440) [633]	85,5		
	73 (528) [135]	87,6		
	87,2 ± 2,5 (ср.)			
флуорантен	-	86,8 ± 1,3 [199]	-	85,7
	-	90,2 [199, 200]	-	
	-	88,3 [199, 619]	-	
	79,7 ± 0,1 (380) [634]	85,1 ± 0,1 [634]	[621, 626]	
	62,2 (518) [135]	(74,5)		
	75,8 ± 1,6 (409) [623]	(82,8)		
	-	84,9 ± 1,5 [635]	-	
86,1 ± 3,3 (ср.)				
бенз[<i>e</i>]пирен	-	108,1 [199, 619]	-	108,4
	-	105,0 ± 1,5 [199]	-	
	106,6 ± 2,2 (ср.)			
бенз[<i>a</i>]пирен	-	111,7 [199, 619]	-	108,4
	-	107,2 [199, 200]	-	
	-	105,0 ± 1,5 [199]	-	
	97,1 (450) [620]	108,6	[620]	
	110,3 ± 1,0 (503) [623]	(125,9)		
108,1 ± 2,8 (ср.)				
1-фенилнафталин	-	82,1 ± 0,5 [636]	-	83,0
	-	81,1 ± 1,8 [637]	-	
	81,6 ± 0,7 (ср.)			
аценафтилен	-	69,1 ± 1,1 [199]	-	66,3
	-	64,9 ± 1,1 [635]	-	
	67,0 ± 3,0 (ср.)			

^a Энтальпии испарения при $T_0 = 298,15$ К получены из энтальпий сублимации и плавления.

В большинстве работ значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ были получены из температурных зависимостей $p_{\text{нас}}$, за исключением публикаций [199, 200, 619], где был использован метод газовой хроматографии. В последнем столбце показаны расчётные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ (ур. 2.2). Аналогичный анализ проводился и для других групп соединений. Полностью использованные данные изложены в работе [219].

Пример флуорантена наглядно демонстрирует, насколько большим может быть вклад температурной поправки даже на относительно узких интервалах. В статье [634] экспериментальная $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 380 \text{ К}) = 79,7 \pm 0,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ была пересчитана к $T_0 = 298,15 \text{ К}$ согласно схеме Чикоса. Было получено значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) = 88,4 \pm 0,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако использование экспериментальных данных о $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ [632] (NIST) и расчётных данных о $C_{\text{p,m}}(\text{г})$ Дорофеевой ведёт к $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) = 85,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, в интервале всего 82 К ошибка поправки превышает 3 кДж·моль⁻¹.

На Рис. 3.1 сопоставлены рассчитанные и литературные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ 24 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Из них лишь один – жидкий при 298,15 К (1-фенилнафталин). Для остальных значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ соответствуют переохлаждённым расплавам.

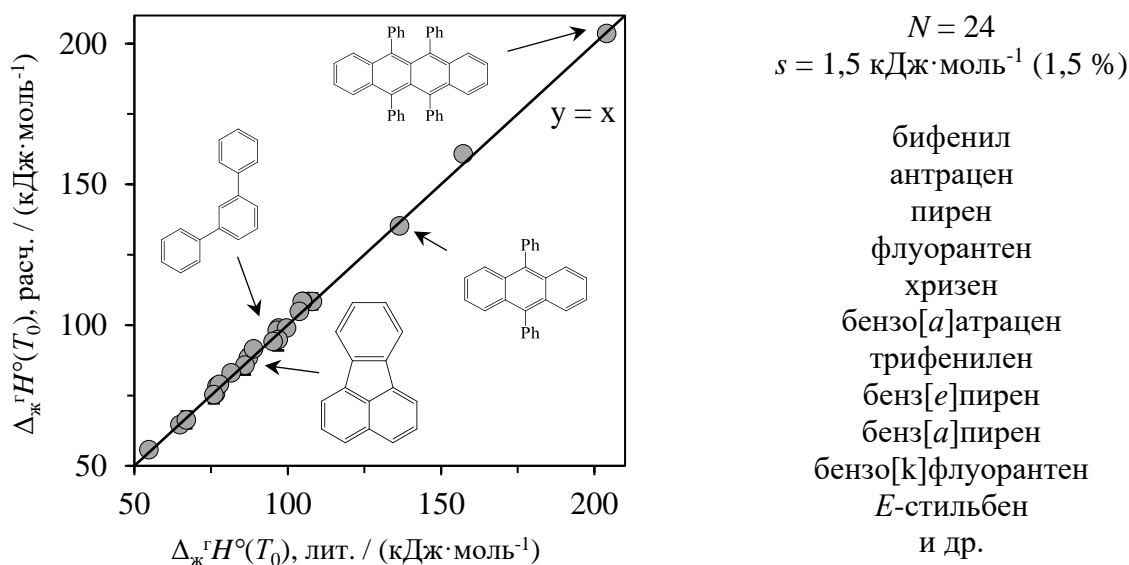


Рис. 3.1. Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения полициклических ароматических углеводородов. Результаты настоящей диссертационной работы [219].

Из 24 соединений для 19 веществ отклонения были в пределах 2 кДж·моль⁻¹ и лишь для трёх превысили 3 кДж·моль⁻¹ – бензофлуорантены и 1,2,3,4-тетрафенилнафталин. Стоит

отметить, что значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ этих объектов превышают $100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, так что относительное отклонение менее 3 %, что вполне приемлемо для столь труднолетучих веществ.

3.1.1.2.2 Ароматические гетероциклы

Сопоставление расчётных и литературных $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ гетероаренов приведено на Рис. 3.2. Численные значения можно найти в Таблице П8. Для 19 соединений среднеквадратичное отклонение между литературными и предсказанными величинами составило $1,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, или 2,1 %. Для 16 соединений отклонения были в пределах $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а для трёх – в пределах $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

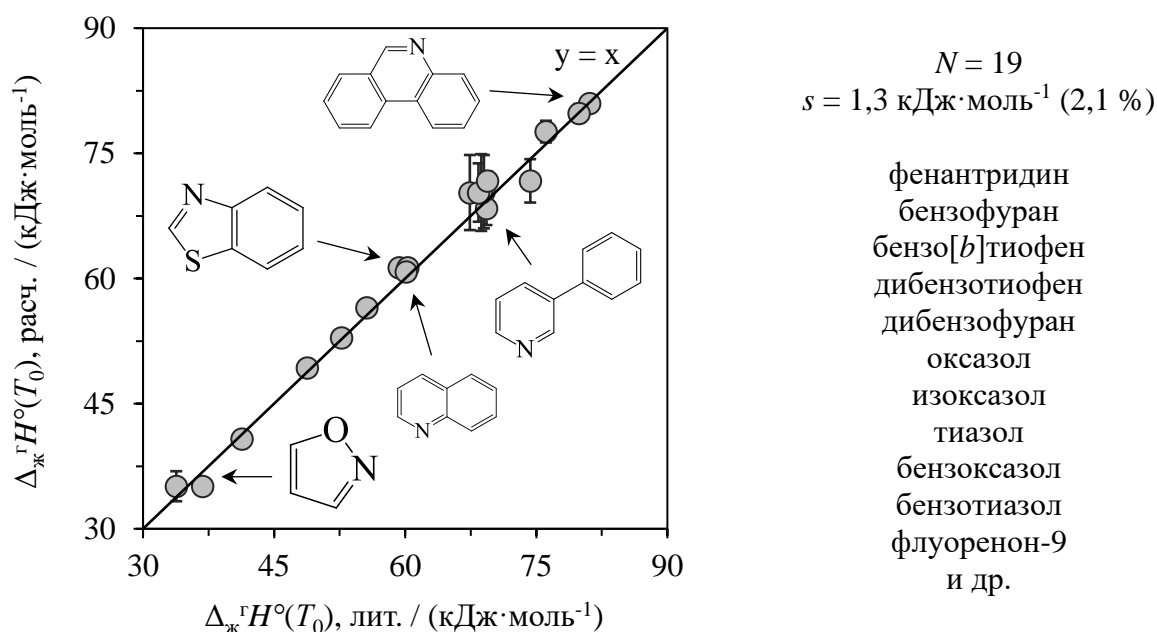


Рис. 3.2. Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения ароматических гетероциклов при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [219].

Стоит уточнить, что на сегодня затруднена надёжная оценка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ шестичленных диазинов – между имеющимися экспериментальными данными существует существенный разброс. Особенности термодинамики испарения диазинов обобщены в работе [219].

3.1.1.2.3 Алкилароматические производные

Из литературы доступны экспериментальные данные о достаточно широком круге короткоцепочечных алкиларенов, полученные с помощью тензиметрии или калориметрии. Расчётные и литературные $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ сопоставлены на Рис. 3.3 и в Таблице П8. Для 35 из 43 рассмотренных соединений отклонения были менее $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и для 8 они варьировались от 2 до $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Подход к расчёту энтальпий испарения длинноцепочечных алкиларенов, в

равной степени применимый и к вышеуказанным короткоцепочечным соединениям, описан в параграфе 3.1.2.

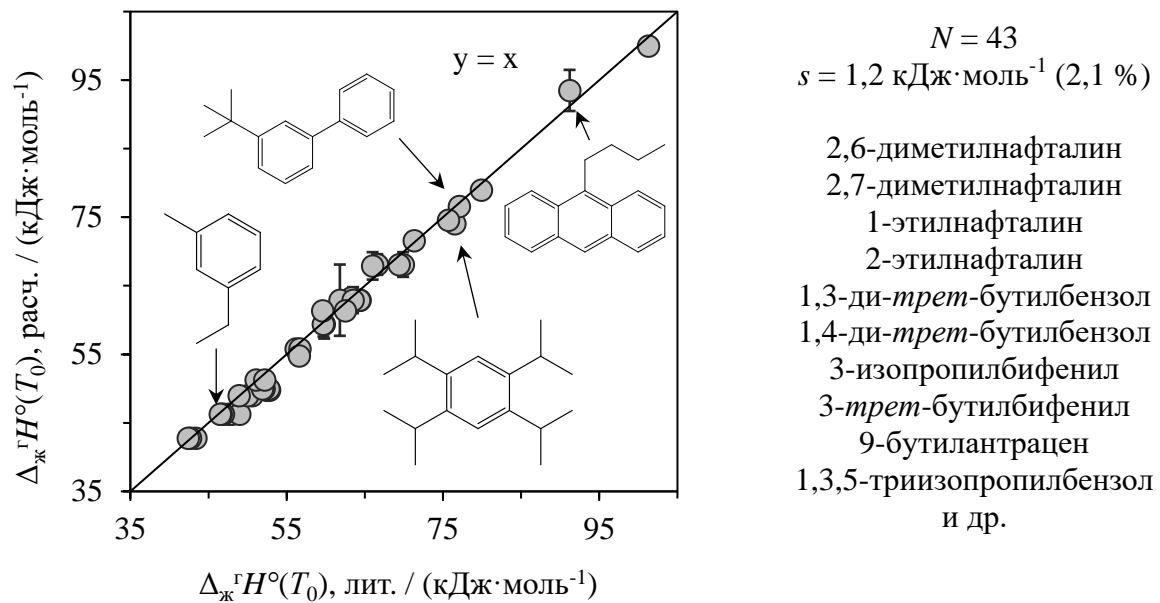


Рис. 3.3. Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения алкилароматических углеводородов при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [219].

3.1.1.2.4 Галогенпроизводные ароматических углеводородов

Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения галогензамещённых ароматических производных при $T_0 = 298,15 \text{ К}$ показано на Рис. 3.4.

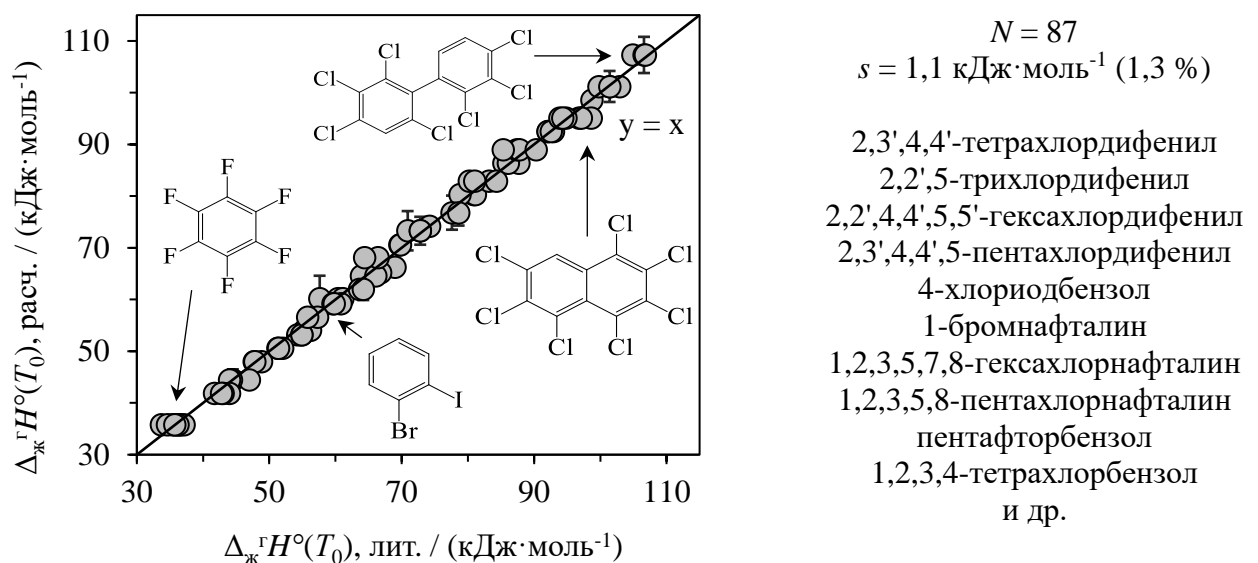
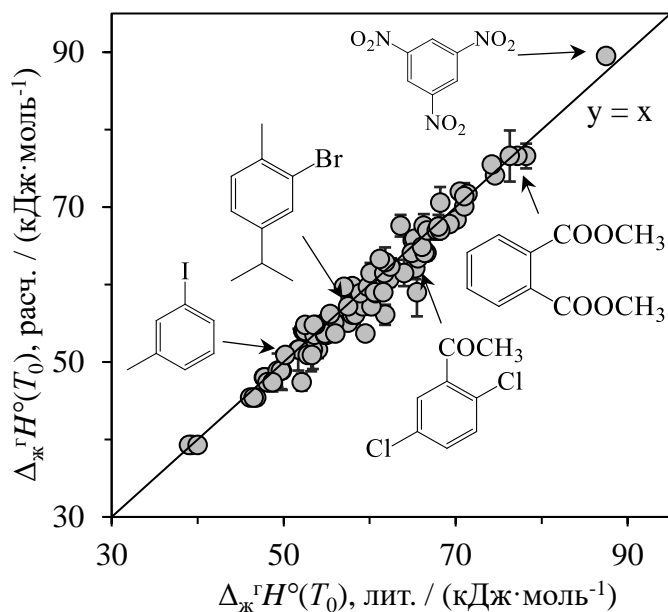


Рис. 3.4. Сопоставление расчётных и литературных энтальпий испарения галогензамещённых ароматических производных при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей работы [219].

В большинстве случаев $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ были получены из температурных зависимостей $p_{\text{нас}}$. Метод газовой хроматографии применялся к распространённым экотоксикантам – полихлордифенилам и полихлорнафталинам [638-640]. Для 74 из 87 соединений отклонения были в пределах $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $10 - 3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Большие отклонения в случаях 2,3,3',4,4'-пентахлордифенила, 2,2',5,6'-тетрахлордифенила и 1,4-дихлорнафталина скорее являются поводом для воспроизведения единичных экспериментальных измерений, поскольку для соединений схожей структуры таких отклонений отмечено не было.

3.1.1.2.5 Замещённые ароматические соединения

106 литературных и расчётных значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$, полученных с помощью тензиметрии и калориметрии, для замещённых ароматических соединений, содержащих галогены, нитро-, нитрильные, алкильные, алкокси-, альдегидные, сложноэфирные группы в различных сочетаниях приведены на Рис. 3.5.



$N = 106$
 $s = 1,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} (2,3 \%)$

4-*трет*-бутилбензальдегид
 1,3,5-тринитробензол
 3,4-дихлор-1-нитробензол
 3-фторнитробензол
 4'-иодацетофенон
 метил 4-метоксибензоат
 3-броманизол
 1-иод-2,4-диметилбензол
 3-метилбензонитрил
 3-хлор-4-изопропилтолуол
 и др.

Рис. 3.5. Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения замещённых ароматических производных при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей работы [219].

В 84 из 106 случаев расчётные и средние литературные энтальпии испарения сходились в пределах $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, в 16 – в пределах $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, причём отклонения были обычно сопоставимы со стандартным отклонением экспериментальных величин. Расхождения превысили $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для 6 соединений (1,2-диметоксибензол, 2-фторнитробензол, 2-иодоанизол, 2-фторанизол, 2-броманизол, 2,4-дихлорацетофенон). Все эти соединения являются

o-замещёнными, однако, помимо них, в текущей выборке присутствует более 100 таких объектов. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ вышеуказанных анизолов переоценены, что может натолкнуть на мысль об орто-взаимодействиях с метокси-группой, однако для 2-хлоранизола и 2-метиланизола наблюдается соответствие в пределах $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

В целом среднеквадратичное отклонение между расчётными и литературными величинами находится в пределах комбинированной ошибки предсказания $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$.

3.1.1.2.6 Замещённые гетероароматические соединения

Литературные и предсказанные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ 80 замещённых гетероароматических производных представлены на Рис. 3.6.

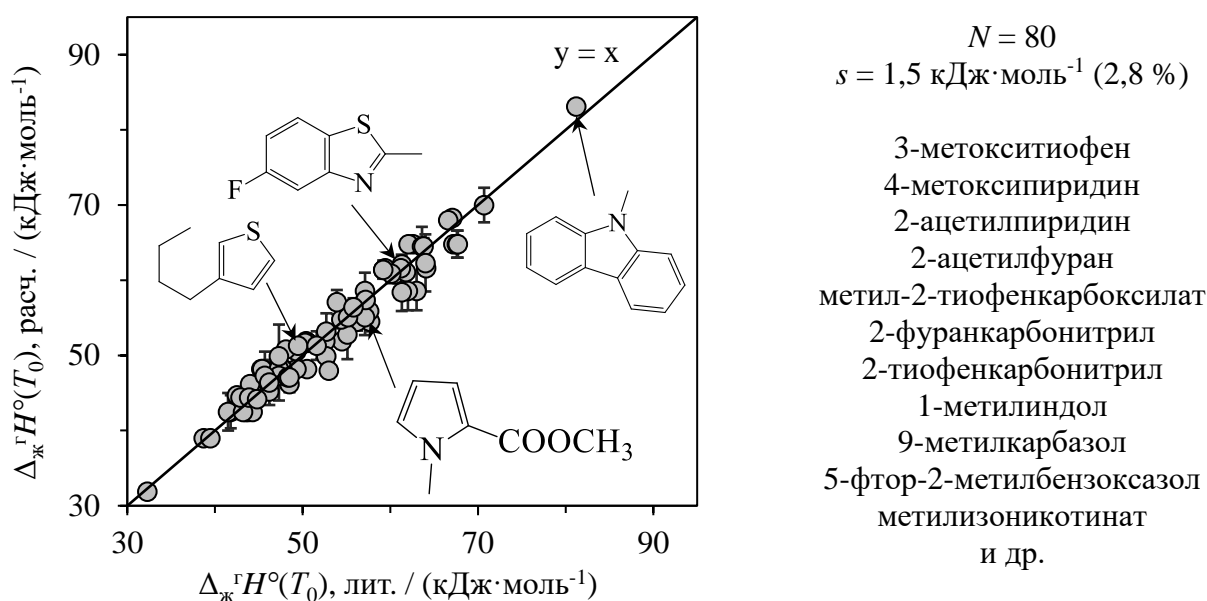


Рис. 3.6. Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения замещённых гетероароматических производных при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [219].

В 55 случаях из 80 расхождения не превышали $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, в 20 – $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для 5 соединений (2-ацетил-4-метилтиофен, 2-ацетил-5-метилтиофен, 5-метил-2-тиофенкарбальдегид, 2-ацетилфуран, 2,3,5-триметилпиразин) отклонения превышают $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Однако разброс в энтальпиях испарения изомерных ацетилметилтиофенов и метилтиофенкарбальдегидов в работах [641, 642], при отсутствии аналогичных тенденциях среди других замещённых соединений, сложно объяснить. Он может послужить поводом для воспроизведения измерений, особенно учитывая погрешности около $2,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, заявленные авторами.

3.1.1.2.7 Замещённые фенолы, ароматические амины и пирролы

Литературные и предсказанные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ 29 замещённых фенолов, 19 ароматических аминов и двух производных пиррола показана на Рис. 3.7.

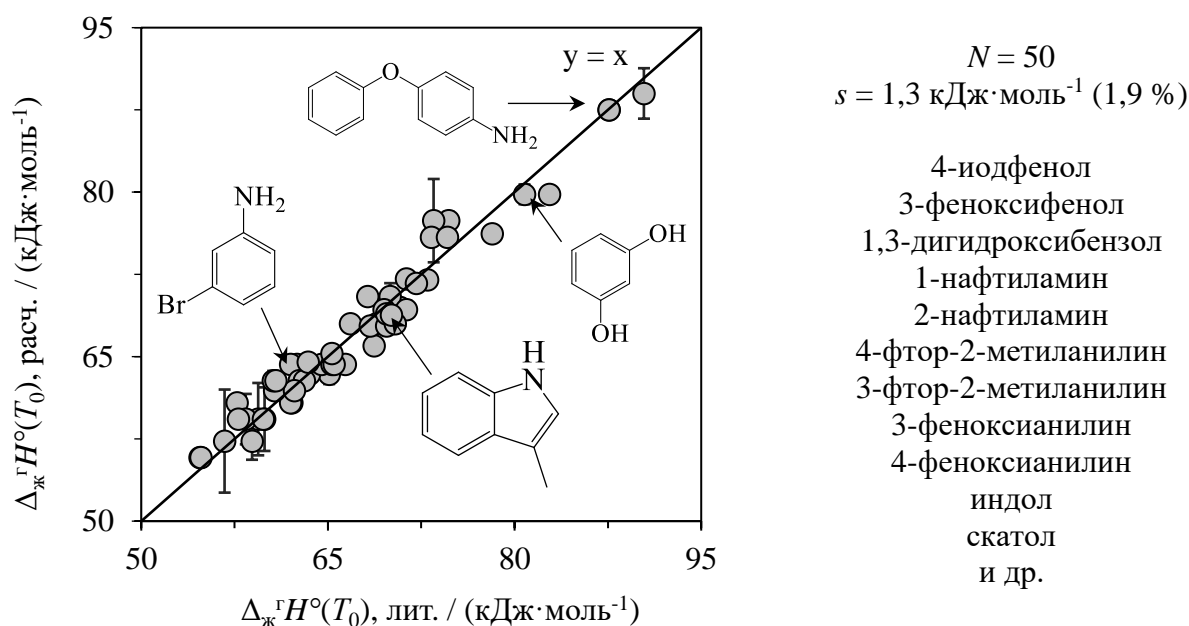


Рис. 3.7. Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения ассоциированных ароматических соединений при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [219].

В 40 случаях наблюдается соответствие в пределах $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, ещё в 7 – в пределах $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Наибольшие отклонения ($2,8$ и $3,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) отмечены для 1- и 2-нафтолов, однако литературные данные о 2-нафтоле характеризуются аналогичным среднеквадратичным отклонением. Стоит ещё раз подчеркнуть, что уравнения (3.4-3.6) применимы лишь к соединениям, в которых заместитель в ароматическом кольце слабо влияет на способность OH, NH_2 , NH-групп к межмолекулярному водородному связыванию. Таким образом, они будут переоценивать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ таких соединений, как *o*-замещённые галоген- и метоксифенолы и анилины.

3.1.1.3 Заключение к параграфу 3.1.1

На Рис. 3.8 представлено сопоставление литературных и расчётных энтальпий испарения при $T_0 = 298,15$ К для 410 вышерассмотренных ароматических соединений и гистограмма отклонений между этими величинами. Среднеквадратичное отклонение составило $1,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, или $2,2 \%$. Среднее отклонение AD равно $-0,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Гистограмма отклонений свидетельствует об отсутствии систематических ошибок.

Предлагаемый подход позволяет рассчитать энтальпию испарения ароматических соединений при $298,15$ К непосредственно по структуре молекулы. В этом отношении он может

показаться близким к другим аддитивным подходам к расчёту $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$, описанным в параграфе 1.3.2.1.4. Поэтому следует отметить принципиальные отличия. В рамках предлагаемого подхода вычисляется энтальпия сольватации, которая вычитается из энтальпии растворения жидкости, которая полагается инвариантной для конкретной группы соединений.

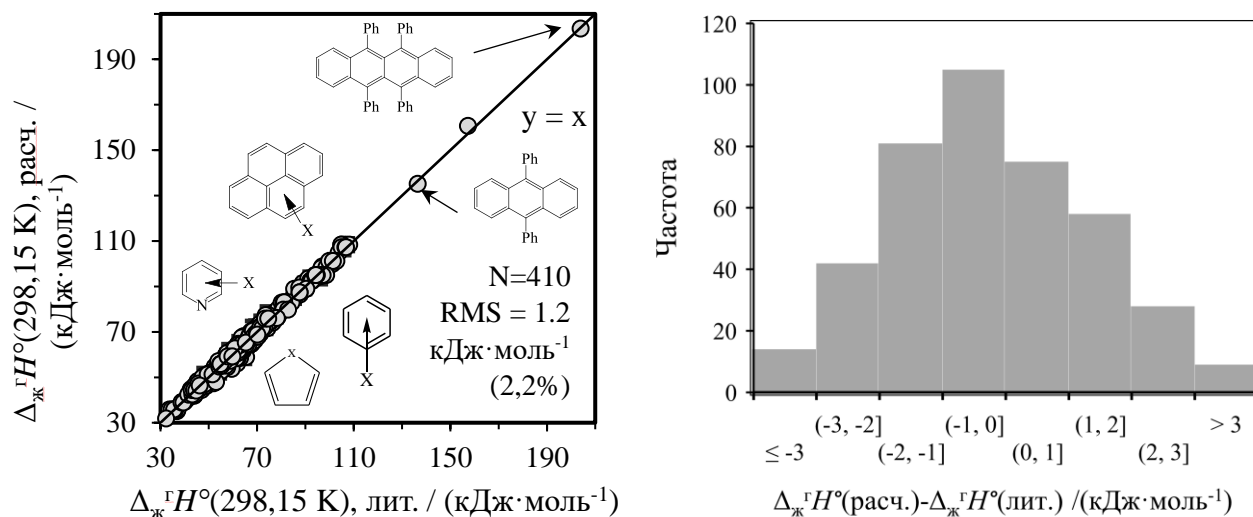


Рис. 3.8. Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения ароматических и гетероароматических соединений при 298,15 К (слева) и гистограмма отклонений (справа).

Энтальпия испарения равна энтальпии сольватации жидкости в самой себе, взятой с противоположным знаком. Групповая аддитивность энтальпии сольватации, в отличие от энтальпии растворения, обоснована инвариантностью окружения растворяемого соединения. Это продемонстрировано на Рис. 1.5 (параграф 1.3.2.1.4) применительно на инкрементах CH_2 -группы в различных гомологических рядах в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$. В первом случае инкременты зависят от заместителя, ведь энтальпии межмолекулярных взаимодействий CH_2 -группы с нитропроизводными, спиртами, нитрилами, эфирами могут различаться. Инкремент в $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$ постоянен, так как, вне зависимости от концевой группы в алифатическом производном, энтальпия межмолекулярных взаимодействий CH_2 -группы с одним и тем же растворителем остаётся постоянной. Тот же принцип действует и в случае ароматических молекул.

Сравним результат вычисления $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ 1,3,5-тринитробензола, предполагая аддитивными $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$. Групповой вклад NO_2 -группы в $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$ в бензоле равен разности энтальпий сольватации нитробензола и бензола и составляет $-17,9$ кДж·моль⁻¹, откуда $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$ 1,3,5-тринитробензола равна $-(17,9 \cdot 3 + 34,8)$ кДж·моль⁻¹ = $-88,5$ кДж·моль⁻¹, а $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) = 1 - (-88,5)$ кДж·моль⁻¹ = $89,5$ кДж·моль⁻¹. Если аналогичным образом вычислить вклад нитрогруппы в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ ($55,0 [643] - 34,8$ кДж·моль⁻¹ = $20,2$ кДж·моль⁻¹) и использовать

его для вычисления $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ 1,3,5-тринитробензола, результат составит 95,4 кДж·моль⁻¹. Литературная величина, в свою очередь, равна 87,5 кДж·моль⁻¹ [135].

Ошибка аддитивных схем уменьшается за счёт расчёта групповых вкладов не по данным монозамещённых и замещённых соединений, как в примере выше, а усреднения большого массива данных. С одной стороны, такое усреднение действительно может уменьшить ошибку предсказания. С другой стороны, оно вносит в значения групповых вкладов дополнительные инструментальные ошибки, чаще встречающиеся при исследовании более сложных по структуре соединений.

Тем не менее, ограниченные по кругу соединений аддитивные схемы для расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ иногда характеризуются сопоставимыми с вышеуказанными ошибками. Например, в работе [644] Монте и Алмейда успешно применили аддитивный подход к расчёту $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ полигалогенбензолов – их результаты сходятся с представленными в Таблице П8 в пределах 2 кДж·моль⁻¹. Согласованность обусловлена тем, что энтальпии растворения моногалогенбензолов в бензоле составляют от 0 до 0,8 кДж·моль⁻¹. Примерно те же значения энтальпий растворения и у жидких полигалогенбензолов. Поэтому вклады в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ и $-\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^{\circ}(T_0)$ в этом случае близки. Однако при более эндотермичном растворении жидкого монозамещённого бензола разность между групповыми вкладами в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ и $-\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^{\circ}(T_0)$ может оказаться критической, как это оказывается в случае нитробензола. Энтальпия взаимодействия нитрогруппы с бензолом и его нитропроизводными заметно различается.

Последовательный анализ энтальпий сольватации простейших производных для расчёта групповых вкладов позволяет исследовать влияние специфических взаимодействий на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$. Как подчеркивалось, уравнения (3.4-3.6) можно использовать, когда заместители в ароматическом кольце не влияют на способность ОН-, NH₂-, NH-групп. Пример соединения, в котором явно будут наблюдаться отклонения от этих уравнений, 3-аминопиридин. Литературные значения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ составляют $80,7 \pm 0,3$ кДж·моль⁻¹ [645], $84,9$ кДж·моль⁻¹ [646], $84,0 \pm 1,4$ кДж·моль⁻¹ [647]; в среднем $83,2 \pm 2,2$ кДж·моль⁻¹. $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}} = 336 \text{ K}) = 14,4$ кДж·моль⁻¹. Её значение при 298,15 К не должно отличаться более, чем на 2 кДж·моль⁻¹, поэтому $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ можно оценить как 68,8 кДж·моль⁻¹. Расчёт по уравнению (3.5) ведёт к значению 61,2 кДж·моль⁻¹. Недооценка обусловлена тем, что второй кислый протон NH₂-группы способен к водородному связыванию с атомом азота пиридина. Согласно работе [588], энтальпия водородной связи между *N*-метиланилином и пиридином равна 8,5 кДж·моль⁻¹. С учётом этой величины, можно получить $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) = 61,2 + 8,5 = 69,7$ кДж·моль⁻¹. Это значение отлично согласуется с вышеуказанным значением 68,8 кДж·моль⁻¹. При обработке больших массивов данных о $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$, таким

нюансам обычно не уделяется внимания. Поправки на взаимодействия заместителей могут вводить на эмпирическом уровне, но не связывают с другими независимо наблюдаемыми экспериментальными величинами.

Предлагаемый подход применим к расчёту $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ переохлаждённых жидкостей. Среди 410 вышерассмотренных соединений 170 – кристаллические при комнатной температуре. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ переохлаждённых жидкостей часто рассчитывают по разности $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$. Этот подход применялся и в настоящей работе. $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$ определялись исходя из $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$. Если $T_{\text{пл}} < 340$ К, разницей между этими величинами обычно можно пренебречь (см. параграфы 3.2 и 4.2). В ряде работ [187, 419] при расчёте $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$ из $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и дальнейшем определении $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ используется схема Чикоса (ур. 1.51-1.53) [509]. Однако её применение может вести к неудовлетворительным ошибкам (глава 4). С существенной переоценкой температурной зависимости энтальпии плавления связана недооценка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ полиаренов на 5-15 кДж·моль⁻¹ (параграф 3.1.1.2.1) в обзоре Руа и коллег [419]. По этой же причине, по всей видимости, была получена переоцененная $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила в работе [187]. Экспериментально полученное значение $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) = 108,6 \pm 0,5$ кДж·моль⁻¹ [187]; $106,8 \pm 3,2$ кДж·моль⁻¹ [648]. $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}} = 401 \text{ К}) = 20,0$ кДж·моль⁻¹ [187]. Пересчёт по схеме Чикоса ведёт к $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0) = 12,7$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) = (108,6 - 12,7)$ кДж·моль⁻¹ = 95,9 кДж·моль⁻¹ [187]. Эта величина не согласуется с рассчитываемой по уравнению (3.3) $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) = (63,6 + 12,0 \cdot 2 + 1)$ кДж·моль⁻¹ = 88,6 кДж·моль⁻¹. Расхождение вызвано заниженным значением $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$. Независимый расчёт энтальпии плавления при 298,15 К (параграф 3.2) ведёт к значению 20,5 кДж·моль⁻¹, при использовании которого получится согласующаяся с расчётной $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) = (108,6 - 20,5)$ кДж·моль⁻¹ = 88,1 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, предложенный подход позволяет рассчитать энтальпии испарения неассоциированных ароматических соединений и замещённых фенолов, ароматических аминов и пирролов. Средняя ошибка при сопоставлении расчётных и литературных энтальпий испарения 410 соединений составила 1,3 кДж·моль⁻¹ (2,2 %). Эта ошибка сопоставима с погрешностью современных экспериментальных измерений химически стабильных, умеренно летучих соединений (~1 кДж·моль⁻¹) и усреднённым стандартным отклонением литературных значений энтальпий испарения при 298,15 К рассмотренных ароматических соединений, изученных в двух и более лабораториях (1,8 кДж·моль⁻¹).

3.1.2 Расчёт энтальпий испарения алкилароматических и алкилгетероароматических производных при 298,15 К по энтальпиям испарения молекулярных фрагментов

3.1.2.1 «Молекулярная» аддитивность энтальпий испарения алкилароматических и алкилгетероароматических производных при 298,15 К

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ ароматических и алифатических соединений могут быть рассчитаны по энтальпиям растворения и сольватации согласно подходам [555-558]. Как показано выше, для многих неассоциированных ароматических соединений, замещённых фенолов, ароматических аминов и пирролов энтальпии растворения жидкой фазы в бензоле инвариантны, поэтому $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ может быть определена по $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$, которая, в свою очередь, рассчитывается по структуре молекулы [555-557]. Аналогичный подход был применён и к алифатическим углеводородам [558].

Можно ли таким же путём найти $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ алкилароматических соединений? Алкилароматические соединения подчиняются тем же закономерностям в плане аддитивности энтальпий сольватации, что и алифатические и ароматические молекулы. Растворителем, в котором $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}}H^{\circ}$ была бы примерно постоянна, мог бы быть некоторый алкилбензол, однако подтверждение атермальности на достаточно широком круге объектов, определение групповых вкладов в энтальпию сольватации – ресурсоёмкая задача.

В Таблице 3.3 сопоставлены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ фенилалканов и соответствующих *n*-алканов. В случае, если фенильный заместитель связан со вторичным атомом углерода, разность между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(\text{PhAlk})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(\text{AlkH})$ примерно постоянна и равна $28,0 \pm 0,7$ кДж·моль⁻¹. В связи с таким постоянством возникает гипотеза: энтальпия испарения алкилароматического соединения AgAlk может быть найдена из суммы вкладов ароматического и алифатического фрагмента, каждый из которых можно найти по энтальпиям испарения молекул AgH и AlkH. Значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(\text{PhAlk})$ разветвлённых фенилалканов, в которых фенил связан с третичным или четвертичным атомом углерода, меньше, как и разности $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(\text{PhAlk}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(\text{AlkH})$.

Таблица 3.3 – Энтальпии испарения линейных фенилалканов, алканов и их разности при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Фенилалкан	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhAlk}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{AlkH}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhAlk}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{AlkH})$ / кДж·моль ⁻¹
бутилбензол	50,8±1,0 [650]	21,6 [94]	28,9
	50,9±0,2 [651]		
	50,0 [652]		
	50,1 [618]		
	50,5 (ср.)		
пентилбензол	55,3±1,1 [650]	26,4±0,6 [654]	28,8
	55,1±0,4 [653]		
	55,2 (ср.)		
гексилбензол	60,2±1,2 [650]	31,4±0,6 [654]	28,9
	60,0 [618]		
	60,6 [652]		
	60,3 (ср.)		
гептилбензол	64,2±0,2 [653]	36,6±0,6 [654]	28,0
	64,9 [618]		
	64,6 (ср.)		
октилбензол	68,5 [652]	41,6±0,6 [654]	26,9
нонилбензол	74,1 [655]	46,5±0,6 [654]	28,0
	74,8 [618]		
	74,5 (ср.)		
децилбензол	78,2±0,3 [653]	51,4±0,6 [654]	26,8
ундецилбензол	82,4±0,4 [653]	56,3±0,6 [654]	27,3
	84,7 [618]		
	83,6 (ср.)		
додецилбензол	89,0 [656]	61,4±0,6 [654]	27,9
	89,6 [618]		
	89,3 (ср.)		
тридецилбензол	94,6 [618]	66,7 [132]	27,9
тетрадецилбензол	99,6 [618]	71,7 [132]	27,9
пентадецилбензол	104,6 [618]	76,8 [132]	27,8
изобутилбензол	48,0±1,0 [650]	20,0 [193]	28,2
	49,5 [618]	20,9 [94, 657]	
	48,7 (ср.)	20,5 (ср.)	
			28,0±0,7 (ср.)

В этом случае можно ввести поправку на разветвление. В работе [558] были выведены групповые вклады заместителей CH_3 -, $-\text{CH}_2$ -, $>\text{CH}$ -, $>\text{C}<$, равные 5,83, 4,91, 2,67 и $-0,47$ кДж·моль⁻¹. Замещение атома водорода первичного атома углерода $-\text{CH}_3$ ведёт к образованию вторичного $-\text{CH}_2$ -Ar. Замещение в $-\text{CH}_2$ -группе ведёт к образованию третичного $>\text{CH}$ -Ar. Поправка на разветвление в таком случае равна $(4,91 - 2,67) - (5,83 - 4,91)$ кДж·моль⁻¹ $\approx 1,3$ кДж·моль⁻¹. Аналогично, при образовании четвертичного атома углерода поправка составит $(2,67 + 0,47) - (5,83 - 4,91)$ кДж·моль⁻¹ $\approx 2,2$ кДж·моль⁻¹.

Таблица 3.4 – Энтальпии испарения линейных и разветвлённых фенилалканов, алканов и их разности при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Фенилалкан	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhAlk}) /$ кДж·моль ⁻¹	Алкан	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{AlkH}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhAlk}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{AlkH}) /$ кДж·моль ⁻¹
бутилбензол	50,5	бутан	21,6	28,9
изобутилбензол	48,7	изобутан	20,5±0,6	28,2
<i>втор-</i> бутилбензол	48,1±1,0 [650] 48,5±0,2 [651] 49,5 [618] 48,7 (ср.)	бутан	21,6	27,1
<i>трет-</i> бутилбензол	47,5 [557]	изобутан	20,5	27,0
пентилбензол	55,2 ^a	пентан	26,4±0,6 [654]	28,8
<i>втор-</i> пентилбензол	53,0 [653]	пентан	26,4±0,6 [654]	26,6
<i>трет-</i> пентилбензол	52,3 [658]	изопентан	24,8 [618]	27,5

Возможен ли расчёт $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArX})$ по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$ для произвольных ArH и HX? В параграфе 3.1 было показано, что $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH})$ могут быть вычислены по энтальпиям сольватации неассоциированных молекул с самым разным строением ароматического кольца и заместителями в нём.

С другой стороны, в Таблице 3.5 сопоставлены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhX})$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$ и их разности для разнообразных молекул HX.

Таблица 3.5 – Энтальпии испарения монозамещённых производных бензола PhX, HX и их разности при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение PhX	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhX}) /$ кДж·моль ⁻¹	HX	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhX}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX}) /$ кДж·моль ⁻¹
хлорбензол	41,0±0,1 [659]	HCl	12,3±0,7 [5, 660, 661]	28,7
бромбензол	43,7±0,1 [662]	HBr	14,8 [663]	28,9
иодбензол	50,5 [557]	HI	18,0 [663]	32,5
бензальдегид	51,2 [557]	метаналь	22,1 [664]	29,1
метилбензоат	55,6±0,1 [665]	метилформиат	28,4±0,6 [135, 666, 667]	27,0
ацетофенон	55,4±0,4 [324]	этаналь	26,9 [668]	28,5
анилин	55,8±0,1 [643]	аммиак	21,5±0,6 [669, 670]	34,3 – 4,9 ^a = 29,4
<i>N</i> -метиланилин	55,0±0,2 [671]	метиламин	23,9 [193]	31,1 – 2,6 ^a = 28,5
<i>N,N</i> - диметиланилин	53,7±0,5 [672]	диметиламин	25,4 [193]	28,3
фенилсилан	37,5 [673] ^a	силан	9,1 [137]	28,4
				29,0±1,5

^a Поправка на изменение энтальпии водородной связи.

Разность $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhX}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$ остаётся близка к $28 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для молекул $\text{HX} = \text{HCl}$, HBr , HI (в худшей степени), CH_2O , HCOOCH_3 , CH_3CHO , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, SiH_4 . В Таблице приведены соединения, газообразные при комнатной температуре. Их $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ рассчитывались по температурным зависимостям $p_{\text{нас}}$ согласно уравнениям (1.13-1.16), либо из калориметрических данных, с использованием доступных из литературы уравнений состояния газов (подробности изложены в работе [649]). Разность между энтальпией жидкости при $p_{\text{нас}}$ и p° не превышала $0,05 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

В случае анилина и *N*-метиланилина, для которых $\text{HX} = \text{NH}_3$ и CH_3NH_2 , наблюдаются большие отклонения. Однако следует учесть, что аммиак и диметиламин практически не ассоциированы в жидкой фазе [674], и энтальпия их испарения полностью определяется неспецифическими взаимодействиями. Однако в анилин и *N*-метиланилине NH -атомы кислее из-за взаимодействия с бензольным кольцом, а их энтальпия испарения включает в себя и эффект специфических взаимодействий. Последний может быть оценен по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$ в бензоле ($4,9$ и $2,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно [616, 649]). При поправке на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$ также получаются разности $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhX}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$ около $28 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{PhH}) = 34,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [557]. Следовательно, в отсутствие взаимного влияния фрагментов Ar и X на способность специфическим взаимодействиям рассчитать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArX})$ можно по уравнению (3.7):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArX}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{XH}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH}) - 6,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (2.21)$$

Изменения в энергетике специфических взаимодействий могут быть оценены независимо по данным калориметрии растворения или ИК-спектроскопии [588]. Кроме того, отклонения от уравнения (3.7) могут наблюдаться, если присутствует выраженное сопряжение фрагментов Ar и X . Его можно отследить по изменению поляризуемости или молекулярной рефракции относительно аддитивно рассчитываемых. Молекулярные рефракции, в свою очередь, могут быть независимо определены по экспериментальным данным о плотности и показателе преломления и связаны с энтальпиями сольватации уравнением (1.60). Примеры расчёта в таких случаях приведены ниже (параграф 3.1.2.2.9).

Если соединение содержит m заместителей Ar^i в алифатической цепи и/или, напротив, n заместителей X^j в ароматическом кольце, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ может быть вычислена по уравнению (3.8):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}_m^i\text{X}_n^j) = \sum_{j=1}^n \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{XH}) + \sum_{i=1}^m \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH}) - (n + m - 1) \cdot 6,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (2.22)$$

3.1.2.2 Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения алкилароматических и алкилгетероароматических производных при 298,15 К

Для проверки предсказательной способности уравнения (3.8) была проанализирована термодинамика испарения 174 алкилароматических производных.

В таблицах 3.6-3.14 сопоставлены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{лит})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{расч})$ полифенилалканов, галогенпроизводных, эфиров, спиртов и карбоновых кислот, кетонов и эфиров, азот- и серусодержащих производных бензола, производных гетероаренов и соединений, содержащих сопряжённые π -системы. Вторая колонка содержит вклад ароматического фрагмента, который вычислялся как сумма ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH}) - 6,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) с поправками на разветвление алифатической цепи. В третьей колонке приведены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$. При необходимости также приводятся поправки для учёта изменения энтальпии специфических взаимодействий фрагмента X при введении в ароматическое кольцо Ar. В колонках 5 и 6 сопоставлены сами $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{расч})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{лит})$.

Литературные значения брались из сборников и критических обзоров Чикоса и Акри, Стивенсона и Малановски, Дикого, Майера и Свободы, Вильхойта и коллег [45, 134-137, 193, 618], а также из оригинальных работ.

Соответствие между расчётными и литературными значениями зависит от ошибок определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH})$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$ и вклада ошибки уравнения (2.7), которая, исходя из Таблиц 3.2-3.4, составляет около $1,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Таким образом, удовлетворительным можно считать соответствие между расчётными и литературными энтальпиями испарения в пределах $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Превышение этой величины может означать систематические ошибки предсказательного подхода или большие, чем обычно, инструментальные погрешности.

В таблицах 3.5-3.13 для краткости не представлены величины, которые можно вычислить и с помощью подхода, описанного в главе 3.1.1. Данные о 57 таких соединениях можно найти в работе [649]. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$, рассчитываемые по уравнениям (3.2-3.6) и (3.8), согласуются в пределах $1,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($AD = -0,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $s = 1,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

3.1.2.2.1 Полифенилалканы

В таблице 3.6 сопоставлены расчётные и литературные энтальпии испарения 11 полифенилалканов – фенилзамещённых производных метана, этана, пропана, бутана, циклогексана. В качестве примера ниже приведена процедура расчёта энтальпии испарения 1,1-дифенилбутана (Рис. 3.9).

Таблица 3.6 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения полифенилалканов при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) /$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
дифенилметан	56,0	метан	10,6	66,6	66,6±0,1 [675]
					67,9±0,5 [676]
					65,7 [677]
					67,6±0,2 [678]
					64,7±0,2 [199]
					66,5±1,3 (ср.)
трифенилметан	84,0-1,3	метан	10,6	93,3	93,2±2,2 [198]
					94,6 [679]
					95,0 [197]
					94,3±0,9 (ср.)
(4-метилфенил)- фенилметан	59,5-1,3	метан	10,6	68,8	69,5±0,3 [676]
1,2-дифенилэтан	56,0	этан	14,3	70,3	69,4 [680]
1,1-дифенилэтан	56,0-1,3	этан	14,3	69,0	68,9±0,6 [676]
1,1,2-трифенилэтан	84,0-1,3	этан	14,3	97,0	92,2±0,5 [681]
1,1-бис(4- метилфенил)этан	63,0-1,3	этан	14,3	76,0	76,5±0,6 [676]
1,1-дифенилпропан	56,0-1,3	пропан	18,2	72,9	72,8±0,5 [676]
1,1-дифенилбутан	56,0-1,3	бутан	21,6	76,3	77,2±0,6 [676]
2-метил-1,1- дифенилпропан	56,0-1,3	изобутан	20,5	75,2	73,2±0,5 [676]
фенилциклогексан	28,0-1,3	циклогексан	33,3±0,2 [558]	60,0	60,8±0,2 [653, 655]
					60,4 [652]
					59,9±0,3 [682]
					60,4±0,5 (ср.)

Для бутана $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ}) = 21,6$ кДж·моль⁻¹ (Таблица 3.2). Поправка на разветвление при введении второго фенила составит $-1,3$ кДж·моль⁻¹. Таким образом, расчётное значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} = 76,3$ кДж·моль⁻¹. Литературное значение равно $77,2$ кДж·моль⁻¹ [676].

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} = (21,6 - 1,3 + 2 \cdot 34,8 - 2 \cdot 6,8) \text{ кДж·моль}^{-1} = 76,3 \text{ кДж·моль}^{-1}$$

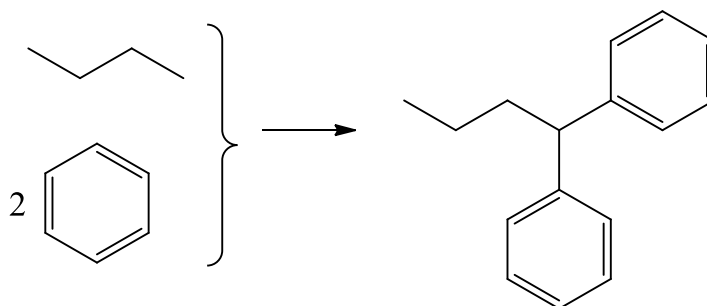


Рис. 3.9. Схема расчёта энтальпии испарения 1,1-дифенилбутана по энтальпиям испарения бензола и бутана.

Для метана и этана критическая точка ниже 298,15 К. Однако значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$, необходимые для расчёта энтальпий испарения арилзамещённых производных, можно найти по энтальпиям испарения толуола (38,6 кДж·моль⁻¹ [557]) и этилбензола (42,3 кДж·моль⁻¹ [618]) при 298,15 К. Аналогично $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$ пропана была найдена по энтальпии испарения пропилбензола (46,2 кДж·моль⁻¹ [618]). Соответствующие значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX})$ равны 10,6, 14,3 и 18,2 кДж·моль⁻¹.

Единственное соединение, для которого отклонение между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{лит})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{расч})$ превышает 3 кДж·моль⁻¹, – 1,1,2-трифенилэтан. Оно скорее свидетельствует о необходимости воспроизведения измерений. $s = 0,8$ кДж·моль⁻¹, $AD = -0,1$ кДж·моль⁻¹.

3.1.2.2.2 Галогенпроизводные полифенилалканов

В Таблице 3.7 сопоставлены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{лит})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{расч})$ 28 галогенпроизводных полифенилалканов.

Таблица 3.7 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения галогенпроизводных полифенилалканов при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) /$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{HX}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{A})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{A})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
бензилхлорид	28,0	хлорметан	21,5±1,6 [135]	49,5	50,1±0,3 [683]
бензилбромид	28,0	бромметан	23,5±0,4 [135]	51,5	53,3±0,7 [683]
бензилиодид	28,0	иодметан	28,0±0,2 [135]	56,0	57,4±0,3 [683]
1-хлор-2-фенилэтан	28,0	хлорэтан	24,6±0,3 [684]	52,6	55,5 [135]
1-бром-2-фенилэтан	28,0	бромэтан	28,3 [193]	56,3	53,5 [135]
1-хлор-1-фенилэтан	28,0-1,3	хлорэтан	24,6±0,3 [684]	51,3	52,8±0,2 [683]
1-бром-1-фенилэтан	28,0-1,3	бромэтан	28,3 [193]	55,0	56,4±0,3 [683]
1-иод-1-фенилэтан	28,0-1,3	иодэтан	32,0 [193]	58,7	59,9±0,4 [683]
2-хлор-2-фенилпропан	28,0-2,2	2-хлорпропан	27,6 [685]	53,4	54,7 [683]
2-бром-2-фенилпропан	28,0-2,2	2-бромпропан	30,3 [193]	56,1	58,0 [683]
2-иод-2-фенилпропан	28,0-2,2	2-иодпропан	34,1 [193]	59,9	63,3 [683]
1,1,1-трифтор-2-фенилэтан	28,0	1,1,1-трифторэтан	15,7 [94]	43,7	46,1±0,3 [686]
1,1,1-трифтор-2,2-дифенилэтан	56,0-1,3	1,1,1-трифторэтан	15,7 [94]	70,4	69,1±0,9 [686]
1-фтор-3,3,3-трифенилпропан	84,0-2,2	1-фторпропан	23,0 [135]	104,8	102,9±0,6 [686]

Отклонение между расчётом и литературой превысило $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ лишь в случае 2-иод-2-фенилпропана. Другие иодпроизводные, 1-иод-1-фенилэтан и бензилиодид, верно описываются уравнением (3.8). s составило $2,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $AD = -1,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3.1.2.2.3 Фенилсодержащие простые эфиры

В таблице 3.8 представлены данные об 11 ароматических простых эфирах.

Таблица 3.8 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения фенилсодержащих эфиров при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) /$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
бензилметиловый эфир	28,0	метиловый эфир	19,9±0,5 [193]	47,9	51,4±0,3 [683]
бензилэтиловый эфир	28,0	метоксиэтан	24,5 [670]	52,5	53,5±0,4 [683]
(1-метоксиэтил)бензол	28,0-1,3	метоксиэтан	24,5 [670]	51,2	49,2±0,4 [687]
(1-этоксиэтил)бензол	28,0-1,3	этиловый эфир	27,4 [193]	54,1	52,6±0,2 [687]
бензил- <i>трет</i> - бутиловый эфир	28,0	метил- <i>трет</i> - бутиловый эфир	29,8±0,1 [688]	58,2	57,3±0,3 [693]
			29,6 [689]		
			30,5 [690]		
			30,8 [691]		
			30,4±0,1 [692]		
			30,2±0,5 (ср.)		
этилкумиловый эфир	28,0-2,2	2-этоксипропан	30,0±0,1 [688]	55,8	54,7±0,5 [694]
фенилдиэтоксиметан	28,0-1,3	диэтоксиметан	35,7±0,2 [695]	62,4	62,8±0,6 [696]
(1-пропоксиэтил)бензол	28,0-1,3	1-этоксипропан	31,4±0,1 [688]	58,1	56,7±0,2 [687]
			31,4 [689]		
			31,4±0,1 [692]		
			31,4±0,1 (ср.)		
(1-изопропоксиэтил)бензол	28,0-1,3	2-этоксипропан	30,0±0,1 [688]	56,7	55,4±0,3 [683]
(1-бутоксиэтил)бензол	28,0-1,3	1-этоксипропан	36,3±0,1 [688]	63,1	59,8±0,3 [687]
			36,5 [689]		
			36,4±0,1 (ср.)		
пропилкумиловый эфир	28,0-2,2	2-пропоксипропан	33,9	59,7	59,1±0,2 [694]

^a Среднее из $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ пропилового ($35,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и изопропилового ($32,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) эфиров.

Для бензилметилового эфира и (1-бутоксиэтил)бензола отклонения между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{ лит})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{ расч})$ составили $-3,5$ и $3,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Эти отклонения не носят систематического характера. Привлекает внимание различие между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{ лит})$ изомерных бензилэтилового эфира и (1-метоксиэтил)бензола в $4,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, обусловленное лишь разветвлением.

AD составило $0,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $s - 1,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. При исключении бензилметилового эфира и (1-бутоксиэтил)бензола s снизится до $1,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3.1.2.2.4 Арилсодержащие спирты и кислоты

Для определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ ароматических кислот по экспериментальным данным были использованы литературные энтальпии сублимации при 298,15 К, а энтальпии плавления при 298,15 К были оценены в настоящей работе с помощью калориметрии растворения (параграф 3.2) [649]. Среди 11 рассмотренных ароматических кислот и спиртов, наибольшие отклонения наблюдались для 3-фенилпропанола и 2-фенил-2-пропанола. Кроме того, стоит отметить, что разброс литературных данных о (DL)-1-фенилэтаноле превышает 16 кДж·моль⁻¹. Хорошее соответствие в случае других ассоциированных алкилароматических производных приводит к выводу, что измерения в работах [135, 697] нуждаются в перепроверке. После их исключения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ составило 1,7 кДж·моль⁻¹, AD – 0,2 кДж·моль⁻¹.

Таблица 3.9 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения арилсодержащих спиртов и кислот при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) /$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})(\text{расч.}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})(\text{лит.}) /$ кДж·моль ⁻¹
бензиловый спирт	28,0	метанол	38,0±0,1 [558]	66,0	65,5±0,4 [698] 66,7 [699] 73,4 [699]
2-фенилэтанол	28,0	этанол	42,4±1,3 [654]	70,4	69,7 [699, 700] 68,4 [135] 64,9 [699, 701] 68,0 [670, 699] 68,5 (ср.)
(DL)-1-фенилэтанол	28,0-1,3	этанол	42,4±1,3 [654]	69,1	65,4 [702] 64,6 [703] (58,6 [135]) 75,2 [703] 68,4 (ср.)
3-фенилпропанол	28,0	пропанол	47,7±1,3 [654]	75,7	(62,8 [135])
2-фенил-2-пропанол	28,0-2,2	изопропанол	45,6±1,3 [654]	71,4	(65,0 [697])
1-нафталинметанол	48,1	метанол	38,0±0,1 [558]	86,1	86,7 [704, 705]
бензойная кислота	28,0	НСООН	46,3±0,5 [706]	74,3	74,1 [614]
4-метилбензойная кислота	31,5	НСООН	46,3±0,5 [706]	77,8	80,5 [707]
1-нафтойная кислота	48,1	НСООН	46,3±0,5 [706]	94,4	93,2 [708]
2-нафтойная кислота	48,1	НСООН	46,3±0,5 [706]	94,4	97,0 [708]
фенилуксусная кислота	28,0	СН ₃ СООН	51,6±1,6 [706]	79,6	79,1 [709]

3.1.2.2.5 Арилсодержащие кетоны, альдегиды и сложные эфиры

В Таблице 3.10 проанализирована термохимия испарения 20 алкилароматических производных – кетонов, альдегидов и сложных эфиров. Наибольшее отклонение наблюдается в случае фенилметиленацетата.

Таблица 3.10 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения арилсодержащих кетонов, альдегидов и сложных эфиров при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{Ar}) /$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{НХ}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{А})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{А})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
фенилэтаналь	28,0	этаналь	26,9 [668]	54,9	59,8 [699] 54,5 [135] 57,2±3,1 (ср.)
гептанофенон	28,0	гептаналь	46,9±0,9 [654]	72,9	75,0 [135]
1,3-дифенилацетон	56,0	ацетон	31,3 [193]	87,3	84,6 [710]
бензофенон	56,0	метаналь	22,1	78,1	77,2±1,0 [546, 711]
этилбензоат	28,0	этилформиат	32,1 [193]	60,1	61,1±0,3 [712]
пропилбензоат	28,0	пропилформиат	37,6 [193]	65,6	64,6±0,4 [713]
бутилбензоат	28,0	бутилформиат	41,2 [193]	69,2	68,9±0,4 [713]
метил фенилацетат	28,0	метилацетат	32,4±0,5 [654]	60,4	57,4 [714]
(2-фенилэтил)ацетат	28,0	этилацетат	35,6±0,5 [654]	63,7	67,4 [135] 61,3 [201] 64,4±4,2 (ср.)
метил- 2-фенилпропионат	28,0-1,3	метилпропионат	36,1±0,4 [563]	62,2	62,0 [715]
этилфенилацетат	28,0	этилацетат	35,6±0,5 [654]	63,6	64,5 [715] 60,7 [714] 62,6±2,7 (ср.)
(2-фенилэтил)- пропионат	28,0	этилпропионат	39,1±0,5 [654]	67,1	65,6 [201]
этил-2- фенилпропионат	28,0-1,3	этилпропионат	39,1±0,5 [654]	65,8	64,0 [715]
(2-фенилэтил)бутират	28,0	этилбутират	43,6±1,0 [563]	71,6	69,7 [201]
(2-фенилэтил) капроат	28,0	этилкапроат	51,7±0,9 [563]	79,7	78,8 [201]
дибензилкарбонат	56,0	диметилкарбонат	37,7 [716] 38,0 [717] 37,9±2,1 (ср.)	93,9	96,7 [717]
фенилметилendiацетат	28,0-1,3	диацетоксиметан	56,4 [718]	83,1	(69,9) [718]
1-нафталальдегид	48,1	метаналь	22,1	70,2	71,0±1,7 [719]
1-ацетилнафталин	48,1	этаналь	26,9 [668]	75,0	74,2 [219]

Стоит отметить, что оба геминальных ацетата были синтезированы в работе [718], а среди методов анализа приводится лишь ЯМР. Примеси могли критическим образом повлиять на качество измерений. $s = 1,7$ кДж·моль⁻¹, $AD = -0,1$ кДж·моль⁻¹.

3.1.2.2.6 Ароматические амины

Единственным плохо описываемым уравнением (3.8) соединением среди 10 рассмотренных ароматических аминов был трифениламин. Больших отклонений не наблюдалось ни в случае схожего по структуре трифенилметана, ни в случае дифениламина. Частично различие может вызвано сопряжением между фенильным кольцом и атомами азота, не учтённым при расчёте. Для проверки необходимо экспериментальное определение показателя преломления и плотности

раствора трифениламина в инертном растворителе. Тем не менее, разность между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{лит})$ дифениламина и трифениламина слишком мала. Более вероятно, что результат работы [720] является заниженным. В случаях дифениламина и нафтиламина учитывалось изменение энтальпии специфических взаимодействий при введении в молекулу аммиака ароматических фрагментов. После исключения трифениламина AD составило $-0,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $s - 1,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Таблица 3.11 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения ароматических аминов при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar})/$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ})/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
бензиламин	28,0	метиламин	23,9 ^a	51,9	54,4 [721]
<i>N,N</i> -диметилбензиламин	28,0	триметиламин	22,2 [193]	50,2	49,5 [697]
α -метилбензиламин	28,0	этиламин	27,1 [135, 670]	55,1	54,9 [697]
α,α -диметилбензиламин	28,0-2,2	изопропиламин	28,7 [193]	54,5	56,7 [697]
(2-фенилэтил)амин	28,0	этиламин	27,1 [135, 670]	55,1	57,2 [721]
(<i>D</i>)-амфетамин	28,0	изопропиламин	28,7 [193]	56,7	58,2 [721]
(<i>DL</i>)-амфетамин	28,0	изопропиламин	28,7 [193]	56,7	57,1 [721]
дифениламин	56,0	аммиак	21,5±2,6 ^a	80,1	79,9 [722]
трифениламин	84,0	аммиак	21,5±0,6	105,5	(90,2) [720]
1-нафтиламин	48,1	аммиак	(21,5±0,6)+4,9 ^a	74,5	$\frac{73,3\pm 0,4}{75,9}$ [723]

^a Добавлены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ *N*-метиланилина (2,6 кДж·моль⁻¹) и анилина (4,9 кДж·моль⁻¹) в бензоле, чтобы учесть появление межмолекулярной водородной связи в дифенилаmine и 1-нафтилаmine.

3.1.2.2.7 Серу- и азотсодержащие ароматические соединения

Предложенный подход характеризуется отличной предсказательной способностью и в случае ряда нитрилов, алифатических нитросоединений и сульфидов, представленных в Таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения серу- и азотсодержащих ароматических соединений при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar})/$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ})/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
бензилцианид	28,0	ацетонитрил	33,9±0,6 [558]	61,9	60,5 [724]
α,α -диметилбензилцианид	28,0-2,2	изобутиронитрил	37,2 [193]	63,0	60,6 [724]
α -этилбензилцианид	28,0-1,3	бутиронитрил	39,8±0,5 [558]	66,5	64,3 [724]
3-нитро-3-(4-нитрофенил)пентан	45,9-2,2	3-нитропентан	49,4 ^a	93,1	90,5 [725]
бензилметилсульфид	28,0	диметилсульфид	27,7 [618]	55,7	55,2 [726]
Бензилэтилсульфид	28,0	этилметилсульфид	31,8 [618]	59,8	58,5±2,1 [726]

^a Оценка по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ 1-нитропентана (ср. из 50,3 [725] и 51,0 [727] кДж·моль⁻¹) за вычетом поправки на разветвление (-1,3 кДж·моль⁻¹).

3.1.2.2.8 Производные гетероаренов

В Таблице 3.13 сопоставлены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{лит})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{расч})$ 19 производных гетероаренов.

Таблица 3.13 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения производных гетероаренов при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) /$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
2-бензилпиридин	33,4	толуол	38,6 [557]	72,0	69,9 [728]
(L)-никотин	33,4-1,3	N-метил- пирролидин	34,2 [729]	66,3	63,9 [728]
					68,5 [730]
					64,5 [135, 728]
(DL)-анабазин	33,4-1,3	пиперидин	39,3 [732]	71,4	65,7 [728, 731]
(-)-котинин	33,4-1,3	N-метил-2- пирролидон	55,3 [135]	87,4	65,7±2,0 (ср.) 75,2 [730]
1-бензилпиразол	28,0	1-метил- пиразол	48,0 [733]	76,0	88,3±2,1 [595, 730]
1-бензилимидазол	28,0	1-метил- имидазол	52,0 [735]	80,0	79,2 [737]
			55,6 [736]		
			55,2 [736]		
			54,6 [737]		
			(64,7) [734]		
			54,5 [738]		
					54,4 (ср.)
N-бензил-2- пиперидон	28,0	N-метил-2- пиперидон	60,3 [739]	88,3	91,3 [739]
N-бензил-4- пиперидон	28,0	N-метил-4- пиперидон	54,2 [739]	82,2	78,0 [739]
2-пентилтиофен	27,8	пентан	26,4	54,2	52,0 [740]
2-гексилтиофен	27,8	гексан	31,5	59,3	56,4 [740]
3-гексилтиофен	27,8	гексан	31,5	59,3	58,5 [740]
2-октилтиофен	27,8	октан	41,6	69,4	65,4 [740]
3-октилтиофен	27,8	октан	41,6	69,4	67,6 [740]
2-тиофенацетонитрил	27,8	ацетонитрил	33,9±0,6 [558]	61,7	60,5 [741]
3-тиофенацетонитрил	27,8	ацетонитрил	33,9±0,6 [558]	61,7	61,1 [741]
метил 2-тиофенацетат	27,8	метилацетат	32,4±0,5 [654]	60,2	61,9 [742]
метил 3-тиофенацетат	27,8	метилацетат	32,4±0,5 [654]	60,2	60,9 [742]
этил-2-тиофенацетат	27,8	этилацетат	35,6±0,5 [654]	63,4	61,8 [743]
этил-3-тиофенацетат	27,8	этилацетат	35,6±0,5 [654]	63,4	63,2 [743]

На Рис 3.10 показан путь вычисления энтальпии испарения 3-тиофенацетонитрила по энтальпиям испарения ацетонитрила (33,9 кДж·моль⁻¹ [558]) и тиофена (34,6 кДж·моль⁻¹ [618]). Литературное значение равно 61,1 кДж·моль⁻¹ [741].

Отклонения ≥ 3 кДж·моль⁻¹ наблюдались в случаях N-бензил-2-пиперидона и N-бензил-4-пиперидона, однако они противоположны по знаку, и (DL)-анабазина. Различие между

изомерами может быть объяснено сопряжением $-N-C=O$ в случае 2-пиперидона. Среднеквадратичное отклонение составило $2,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, среднее отклонение $-0,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

$$\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ} = (33,9 + 34,6 - 6,8) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = 61,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

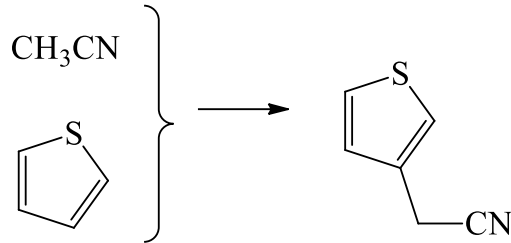


Рис. 3.10. Схема расчёта энтальпии испарения 3-тиофенацетонитрила по энтальпиям испарения ацетонитрила и тиофена.

3.1.2.2.9 Сопряжённые системы

Изменения в энергии специфических взаимодействий в результате взаимного влияния фрагментов молекулы – не единственная причина неаддитивности энтальпии испарения. Другим фактором является сопряжение в π -системах. Сопряжение может заметно изменять поляризуемость молекулы, а, следовательно, и энергию неспецифических взаимодействий.

Энтальпии сольватации органических соединений связаны с молекулярной рефракцией MR (параграф 1.6.1). Для энтальпий сольватации ароматических соединений в бензоле выполняется уравнение (2.8) [550]:

$$\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}} H^{\circ} / (\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = 6,86 + 1,088 \cdot MR / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (2.23)$$

MR можно найти по экспериментально определяемой плотности d и показателю преломления n жидкой фазы или раствора известного состава:

$$MR = \frac{M}{d} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.24)$$

С другой стороны, существуют схемы групповых вкладов для расчёта MR [744]. Аддитивные подходы к вычислению MR и $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}$ не учитывают наличие взаимодействий между молекулярными фрагментами, в т.ч. сопряжение, или усредняют их. Из-за сопряжения наблюдается разность между рассчитанными и экспериментальными MR (ΔMR), называемая экзальтацией. При «сборе» молекулы из фрагментов необходимо учитывать исчезновение экзальтации в молекулярных фрагментах и её появление в конечном соединении ($\Delta \Delta MR$):

$$\Delta \Delta MR = \Delta MR(\text{Ar}_m^i \text{X}_n^j) - \left(\sum_{i=1}^m \Delta MR(\text{Ar}^i \text{H}) + \sum_{j=1}^n \Delta MR(\text{X}^j \text{H}) \right) \quad (2.25)$$

Функционализация ароматических соединений не меняет наклон уравнения (3.9), поэтому вклад в энтальпию испарения, связанный с сопряжением, может быть найден как $\frac{1,088 \cdot \Delta \Delta MR}{\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}}$ (в кДж·моль⁻¹). Стоит отметить, что для многих сопряжённых систем эффекты экзальтации пренебрежимо малы, в т.ч. для бензола, бензальдегида, ацетофенона. По этой причине соблюдается аддитивность энтальпий испарения молекулярных фрагментов.

Энтальпии испарения ароматических соединений с сопряжёнными π -системами представлены в Таблице 3.14. Поправки для учёта сопряжения указаны вместе с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar})$. Например, для *E*-коричный альдегид по литературным значениям n и d [745] можно найти $MR = 44,17 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как аддитивно рассчитанная $MR = 39,80 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ [746]. Для акролеина экспериментальная $MR = 16,24 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, а расчётная – $15,47 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Для бензола $\Delta MR \approx 0$. Таким образом, поправка для учёта сопряжения $1,088 \cdot (44,17 - 39,80 - 16,24 + 15,47) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 3,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таблица 3.14 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения соединений с сопряжёнными π -системами при $T_0 = 298,15 \text{ К}$. Результаты настоящей диссертационной работы [649].

Соединение А	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) /$ кДж·моль ⁻¹	НХ	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{НХ}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (расч.)/ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{А})$ (лит.)/ кДж·моль ⁻¹
<i>E</i> -коричный альдегид	28,0+3,9	акролеин	31,3 [135, 747]	63,2	62,2 [135, 677, 748]
4-фенил-3-бутен-2-он	28,0+3,5	метил- винилкетон	33,0 [135]	64,5	63,4 [135]
этил- <i>E</i> -циннамат	28,0+2,9	этилакрилат	38,6 [135]	69,5	70,2 [135, 201]
<i>E</i> -стильбен	28,0+5,0	стирол	43,9 [749]	76,9	77,7 [219]
<i>Z</i> -стильбен	28,0+1,7	стирол	43,9 [749]	73,6	71,8 [135, 750]
1,1-дифенилэтилен	28,0+0,9	стирол	43,9 [749]	72,8	71,2 [750]
дифенилацетилен	28,0+3,0	фенил- ацетилен	43,8 [751]	74,8	75,9 [751] 74,4 [595, 751] 74,5 [595, 751] 74,9 (ср.)

Разности между предсказанными и литературными величинами находятся в пределах 2 кДж·моль⁻¹. В отличие от подавляющего большинства аддитивных подходов к расчёту $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, предлагаемый способ позволяет определить различие между энтальпиями испарения *E*- и *Z*-изомеров, причём по независимым данным, а не в форме эмпирических поправок по значениям $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$. Расчётная $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ *Z*-стильбена, как и экспериментальная величина, заметно ниже, чем у

E-изомера из-за худшего сопряжения между винильным и фенильным фрагментами, которое, в свою очередь, вызвано стерическими затруднениями к образованию планарной структуры в *Z*-форме.

3.1.2.3 Заключение к параграфу 3.1.2

Сопоставление расчётных и литературных значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ 174 алкилароматических и алкилгетероароматических производных приведено на Рис. 3.11. Слева приведена гистограмма отклонений между этими величинами.

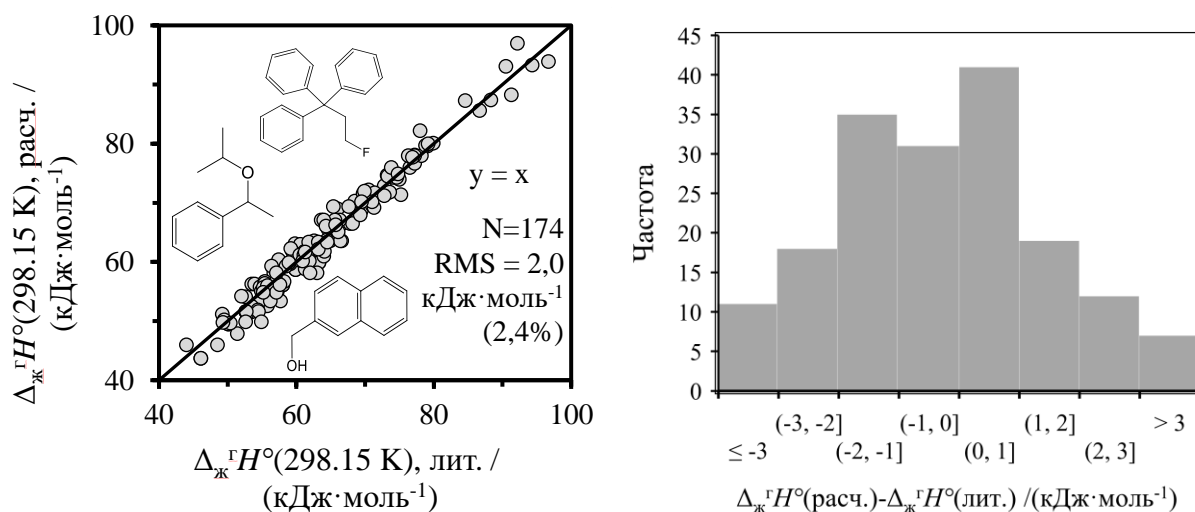


Рис. 3.11. Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения алкилароматических производных при 298,15 К (слева) и гистограмма отклонений (справа).

Систематические отклонения отсутствуют, а среднеквадратичное отклонение составляет $2,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Учитывая, что источниками ошибки при сопоставлении служат $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ ароматического, алифатического фрагментов и самого соединения, соответствие между литературными и расчётными величинами энтальпий испарения можно считать отличным. Предсказательная способность уравнения (3.8) находится на уровне современных экспериментальных измерений.

В параграфах 1.3.2.2.2, 3.1.1 последовательно анализировались ограничения существующих аддитивных подходов к расчёту энтальпий испарения. Непостоянен инкремент CH_2 -группы в энтальпию испарения монозамещённых алканов, могут варьироваться вклады заместителей в ароматическом кольце. Однако вклады «молекулярных» фрагментов в энтальпию испарения, как следует из сопоставления в параграфах 3.1.2.1-3.1.2.2, могут складываться с высокой точностью, при учёте изменений энергии специфических взаимодействий и сопряжения между молекулярными фрагментами.

Рассмотрим причины аддитивности вкладов ароматического и алкильного фрагмента в энтальпию испарения алкилбензолов. Энтальпии растворения алканов в бензоле, как и бензола в алкане, заметно больше нуля. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ гептана в бензоле равна 5,6 кДж·моль⁻¹, бензола в гептане – 3,3 кДж·моль⁻¹ [752]. Однако энтальпии растворения бензола и гептана в алкилароматических углеводородах, например в бутилбензоле, ближе к 0. Так, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$ гептана в бутилбензоле равна 1,2 кДж·моль⁻¹, бензола в бутилбензоле – 0,5 кДж·моль⁻¹ [753]. По всей видимости, это свидетельствует о предпочтительной сольватации алканов алифатическим фрагментом, а бензола – ароматическим. Симуляции с помощью метода молекулярной динамики показывают, что бинарные смеси *n*-гексадекана и алкилбензолов не гомогенны на наноуровне. На временной шкале порядка 10 нс наблюдаются области повышенной концентрации алкилбензола и *n*-гексадекана [754]. Логично ожидать аддитивности в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ при наличии предпочтительных взаимодействия алифатических и ароматических групп с себе подобными. Стоит отметить, что выше в основном рассматривались молекулы с 1-3 алифатическими и 1-3 ароматическими фрагментами. При наличии большого количества «молекулярных» фрагментов предпочтительная сольватация может быть затруднена, а ошибка аддитивного расчёта – возрасти.

Таким образом, уравнение (3.8) позволяет с точностью, сопоставимой с экспериментальной, вычислить энтальпии испарения алкилароматических производных по экспериментальным значениям энтальпий испарения алифатических и ароматических фрагментов. Таким образом можно избежать трудоёмких измерений малолетучих объектов, заменив их экспериментом с «удобными» с инструментальной точки зрения соединениями, либо воспользовавшись литературными данными об их $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$. Такой подход позволяет избежать накопления ошибок при суммировании множества групповых вкладов, более вероятного для известных аддитивных схем расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ [285, 303, 315-320]. Отклонения от аддитивности, связанные с изменениями поляризуемости и кислотности фрагментов при их соединении, можно оценить с помощью независимых экспериментов – по калориметрии растворения, ИК-спектроскопии, определению молекулярной рефракции.

3.2 Расчёт энтальпий плавления органических неэлектролитов при 298,15 К с помощью калориметрии растворения

В прямом эксперименте определяется лишь энтальпия плавления при $T_{\text{пл}}$. Как и другие термодинамические функции, энтальпия плавления зависит от температуры. Знание этой зависимости и значений энтальпий плавления при $T_0 = 298,15$ К поспособствовало бы решению фундаментальных и практических задач в области кристаллохимии, исследований феноменов стеклования и кристаллизации, равновесия кристалл-жидкость в многокомпонентных системах (параграф 1.2). Есть основания полагать, что установление взаимосвязи между структурой органических соединений и энтальпией плавления затруднено тем фактом, что сопоставительный анализ $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ различных веществ ведётся в различных условиях – при температурах плавления, уникальных для каждого соединения. Разработка подходов к определению $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ в некоторых единых условиях, в т.ч. при $T_0 = 298,15$ К, могла бы поспособствовать прогрессу и в этом направлении.

Расчёт температурной зависимости энтальпии плавления и пересчёт к $T_0 = 298,15$ К может быть осуществлён по термодинамическому уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{кр } i}^{\text{кр } i+1} H^\circ(T_{\text{пер}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} [C_{\text{р,м}}(\text{ж}) - C_{\text{р,м}}(\text{кр})] dT \quad (2.26)$$

где $\sum \Delta_{\text{кр } i}^{\text{кр } i+1} H^\circ(T_{\text{пер}})$ – сумма энтальпий фазовых переходов между 298,15 К и $T_{\text{пл}}$. Однако применение закона Кирхгофа для расчёта температурной зависимости энтальпии плавления затруднено недоступностью величин $C_{\text{р,м}}(\text{ж}, T < T_{\text{пл}})$ из-за кристаллизации. В настоящей работе была разработана система альтернативных методов для определения энтальпии плавления при 298,15 К, основанная на применении калориметрии растворения.

Согласно закону Гесса, энтальпию плавления при $T_0 = 298,15$ К можно выразить как разность энтальпий растворения кристаллической и квазиравновесной жидкой фаз:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^\circ(T_0) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^\circ(T_0) \quad (2.27)$$

Квазиравновесной жидкостью в настоящей работе называется гипотетическое состояние жидкости ниже $T_{\text{пл}}$, устойчивое к кристаллизации и не претерпевающее стеклообразный переход при глубоком переохлаждении.

В параграфе 3.1 было показано, что $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^\circ(T_0)$ неассоциированных ароматических соединений в бензоле, включая квазиравновесные жидкости ниже $T_{\text{пл}}$ находится в пределах 1 ± 1 кДж·моль⁻¹. Примерно постоянное значение сохраняют $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^\circ(T_0)$ замещённых фенолов,

анилинов, пирролов в бензоле. Хорошо известно, что практически нулевой эффект наблюдается при растворении алифатических углеводородов в алканах [558]. Таким образом, существуют растворители, в которых энтальпия растворения квазиравновесной жидкости может быть предсказана с достаточно высокой точностью. Следовательно, калориметрия растворения может быть использована в качестве независимого инструмента для определения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ по уравнению (3.13). Определение $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ оказывается возможным непосредственно при 298,15 К и не связано с рисками термического разложения и чрезмерной летучести образца – проблем, встречающихся при измерениях энтальпий плавления и теплоёмкостей расплавов органических соединений.

Объединяя вышеприведённые уравнения, можно получить фундаментальное соотношение между энтальпиями плавления при $T_{\text{пл}}$ и растворения при $T_0 = 298,15$ К:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) &= \Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0) = \\ &= \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{кр}}^{\text{кр} i+1} H^{\circ}(T_{\text{пер}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}} dT \end{aligned} \quad (2.28)$$

Термохимический цикл, иллюстрирующий объединение уравнений (3.12) и (3.13) в уравнение (3.14), показан на Рис. 3.12.

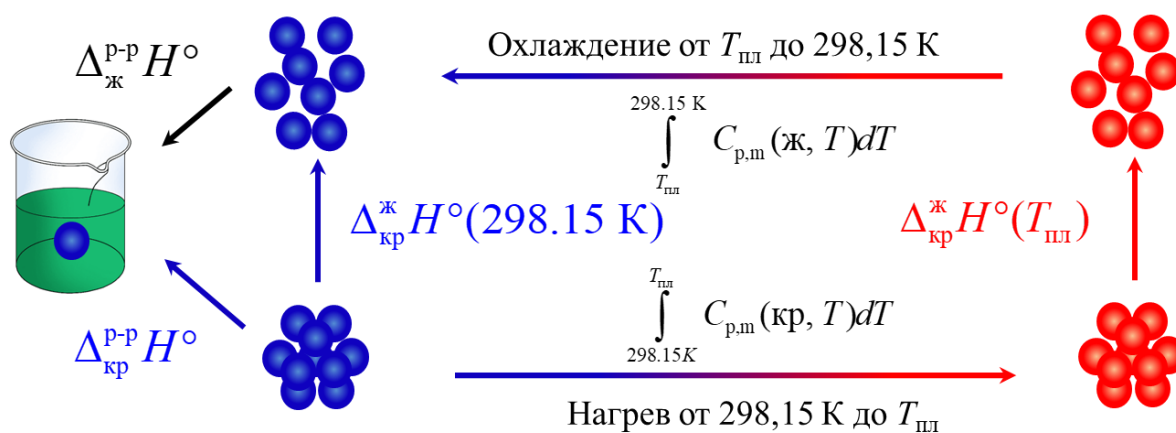


Рис. 3.12. Термохимический цикл, использованный для анализа соотношения между энтальпиями плавления при $T_{\text{пл}}$ и энтальпиями растворения при 298,15 К.

Объединение законов Гесса для процесса растворения и Кирхгофа для процесса плавления даёт количественную основу для анализа соотношения между энтальпиями плавления при $T_{\text{пл}}$ и энтальпиями растворения при 298,15 К [755]. В уравнении (3.14), при возможности оценки

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$, единственным неизвестным членом является ИРТ ($\int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}} dT$). Систематический анализ соотношения (3.14) открывает возможность для независимого определения ИРТ, вне

зависимости от доступности экспериментальных данных о теплоёмкостях жидкой и кристаллической фаз, термической стабильности соединения выше $T_{пл}$ и его склонности к кристаллизации.

Идею применения калориметрии растворения для оценки энтальпий плавления при 298,15 К можно встретить и раньше – в исследованиях полимеров [756], алканов [493], метилированных производных бензола и цетилового спирта [757], при определении кристалличности частично аморфных фармпрепаратов [758]. Высокотемпературная калориметрия растворения и реакционная калориметрия применяются для исследования солей [759] и минералов [760, 761]. Однако систематических исследований термодинамики плавления при 298,15 К с помощью калориметрии растворения и соотношения между энтальпиями плавления и растворения до сих пор не проводилось.

Если исследуется процесс растворения в атермальном растворителе ($\Delta_{ж}^{p-p}H^{\circ}(T_0) \approx 0$), может наблюдаться два варианта соотношений между $\Delta_{кр}^{p-p}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_{пл})$. Если энтальпия плавления при $T_{пл}$ и энтальпия растворения кристаллической фазы при $T_0 = 298,15$ К приблизительно равны, следует ожидать малых значений ИРТ и слабовыраженного влияния температуры на энтальпию плавления. Если $\Delta_{кр}^{p-p}H^{\circ}(T_0) < \Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_{пл})$, то ИРТ достаточно велик. В атермальных системах растворитель – растворённое вещество $\Delta_{кр}^{p-p}H^{\circ}(T_0)$ не может существенно превосходить $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_{пл})$, так как $C_{p,m}(ж) > C_{p,m}(кр)$, и ИРТ > 0 ($T_{пл} > T_0$). В «неатермальных» системах из-за влияния $\Delta_{ж}^{p-p}H^{\circ}(T_0)$ соотношения между $\Delta_{кр}^{p-p}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_{пл})$ могут быть разнообразнее.

В предыдущих работах автора [544-546, 755] с помощью калориметрии растворения была исследована термодинамика плавления ароматических соединений при $T_0 = 298,15$ К. В настоящей работе были проанализированы соотношения между энтальпиями растворения при 298,15 К и энтальпиями плавления при $T_{пл}$ более широкого круга ароматических и гетероароматических соединений, а также алкилароматических и алифатических. Сначала изложены результаты исследований неассоциированных систем, а затем – соединений, способных к ассоциации за счёт межмолекулярной водородной связи.

3.2.1 Соотношения между энтальпиями плавления и растворения неассоциированных соединений

3.2.1.1 Ароматические соединения

В случае неассоциированных ароматических и гетероароматических соединений атермальным растворителем является бензол. Данные об энтальпиях растворения ароматических соединений в бензоле широко представлены в литературе. Более 100 величин $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$ в бензоле было получено в настоящей диссертационной работе и предыдущих работах автора [219, 455, 544, 556, 762]. Энтальпии плавления при 298,15 К могут быть найдены по уравнению (3.15):

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P в C}_6\text{H}_6}H^\circ(T_0) - (1 \pm 1) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (2.29)$$

Экспериментальная ошибка определения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$ обычно составляет 0,1–0,3 кДж·моль⁻¹, поэтому комбинированная ошибка $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0)$, определяемой по уравнению (3.15), равна 1 кДж·моль⁻¹. В Таблице 3.15 сопоставлены $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_{\text{пл}})$ 94 ароматических и гетероароматических соединений с $T_{\text{пл}}$ от 300 до 603 К.

Таблица 3.15 – Сопоставление энтальпий плавления ароматических соединений при 298,15 К, найденных по данным калориметрии растворения в бензоле и схеме Чикоса, и при $T_{\text{пл}}$.

Соединение	$T_{\text{пл}}/ \text{К}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_{\text{пл}}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0), \text{ ур. (3.15) / кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ }^a$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0), \text{ ур. (1.53) / кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ }^b$
<i>полициклические ароматические углеводороды жёсткого строения</i>				
нафталин	353,5	19,0 [556]	16,7±1,0	16,9
аценафтен	366,6	21,5 [546]	19,8±1,0	18,7
фенантрен	372,9	16,5 [556]	16,7±1,0	12,9
азулен	373,0	17,5 [556]	17,1±1,0	14,5
флуорантен	383,3	18,7 [556]	17,1±1,0	13,9
флуорен	387,9	19,6 [546]	18,1±1,0	15,6
пирен	423,8	17,4 [556]	15,3±1,0	10,2
1,2-бензантрацен	434,3	21,4 [556]	18,1±1,0	12,9
антрацен	489,7	29,4 [556]	23,7±1,0	18,4
хризен	531,4	26,2 (+3,2 ^в) [556]	25,0±1,0	14,8
1,2,5,6-дибензатрацен	539,7	31,2 [556]	27,1±1,0	10,0
перилен	551,0	31,9 [545]	24,3±1,0	14,6
<i>полициклические ароматические углеводороды гибкого строения</i>				
о-терфенил	329,4	17,2 [546]	14,2±1,0	15,2
бифенил	342,1	18,6 [546]	17,2±1,0	16,6
м-терфенил	361,0	24,7 [599]	21,3±1,0	20,6

Продолжение Таблицы 3.15

Соединение	$T_{пл}/\text{К}$	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.15) / кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0),$ ур. (1.53) / кДж·моль ⁻¹ ^б
9-фенилантрацен	427,6	25,5 [764]	20,6±1,0	16,6
1,3,5-трифенилбензол	447,3	32,4 [765]	18,9±1,0	20,4
1,2,3,4-тетрафенилнафталин	470,8	23,6 [765]	2,9±1,0	6,5
трифенилен	471,0	24,7 [545]	21,4±1,0	11,3
<i>n</i> -терфенил	478,0	35,4 [545]	26,5±1,0	25,1
9,9'-бифлуоренил	519,2	36,8 [600]	20,9±1,0	17,7
9,10-дифенилантрацен	523,3	30,6 (+3,7 ^в) [372]	17,7±1,0	14,9
рубрен	603,1	46,6 [372]	9,6±1,0	6,0
<i>алкилпроизводные</i>				
2-метилнафталин	307,7	12,1 [546]	11,8±1,0	11,7
4-фенилтолуол	320,3	12,3 (+2,9 ^в) [766]	13,9±1,0	14,1
4- <i>трет</i> -бутилбифенил	324,7	19,9 [766]	19,4±1,0	18,3
1,8-диметилнафталин	336,3	15,8 [546]	14,9±1,0	14,3
3,3', 4,4'-тетраметилбифенил	348,5	25,4 [219]	25,7±1,0	14,3
1,4-ди- <i>трет</i> -бутилбензол	350,8	22,5 [546]	23,6±1,0	19,7
2,7-диметилнафталин	368,4	24,3 [546]	21,4±1,0	20,5
2,6-диметилнафталин	383,2	25,1 [546]	22,5±1,0	20,8
4,4-ди- <i>трет</i> -бутилбифенил	400,8	20,0 [767]	20,6±1,0	12,3
<i>галогензамещённые ароматические углеводороды</i>				
1,4-дихлорбензол	326,1	18,1 [762]	16,9±1,0	17,1
2-бромнафталин	329,0	14,4(+5,8 ^в) [768]	18,1±1,0	19,5
2-хлорнафталин	330,9	13,5 [219]	14,5±1,0	12,7
1-бром-4-хлорбензол	337,9	18,8 [762]	16,7±1,0	17,4
1,4-дибромнафталин	353,1	21,0 [762]	19,6±1,0	18,3
1,4-дибромбензол	360,3	20,4 [762]	18,8±1,0	18,3
4-бромбифенил	362,1	20,6 [762]	19,1±1,0	18,0
9-бромантрацен	375,9	19,2 [762]	20,4±1,0	15,2
9-хлорантрацен	376,6	22,0 [762]	20,5±1,0	17,7
2-бромфлуорен	384,9	17,3 [711]	15,7±1,0	12,7
1,4-дииодбензол	402,2	22,4 [762]	19,6±1,0	18,2
9,10-дихлорантрацен	486,5	26,3 [762]	26,7±1,0	15,3
4,4'-дибромобифенил	440,7	28,4 [769]	22,1±1,0	17,8
9,10-дибромантрацен	497,9	27,9 [762]	23,8±1,0	16,2
<i>нитропроизводные</i>				
4-нитротолуол	324,8	16,8 [762]	17,7±1,0	15,8
1-нитронафталин	329,5	17,9 [762]	19,5±1,0	16,4

Продолжение Таблицы 3.15

Соединение	$T_{пл}/\text{К}$	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.15) / кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0),$ ур. (1.53) / кДж·моль ⁻¹ ^б
2,4-динитротолуол	343,3	20,1 [762]	20,6±1,0	18,1
дибензофуран	355,2	19,4 [546]	15,6±1,0	17,0
1,3-динитробензол	361,8	18,6 [762]	14,5±1,0	16,0
1,2-динитробензол	396,1	22,8 [762]	22,4±1,0	19,1
2-нитрофлуорен	400,9	23,8 [711]	25,3±1,0	17,9
9-нитроантрацен	420,4	20,1 [762]	21,4±1,0	13,3
1,4-динитробензол	446,4	27,3 [455]	22,0±1,0	21,3
<i>сложные эфиры</i>				
диметилизофталат	340,8	27,8 [546]	23,3±1,0	25,5
фенилбензоат	340,9	24,0 [219]	23,2±1,0	21,6
диметилтерефталат	414,3	33,7 [545]	27,5±1,0	27,5
1,3,5-триметил- бензолтрикарбоксилат	419,4	17,6 (+4,6 ^в) [770]	22,5±1,0	13,9
<i>азотсодержащие гетероциклы</i>				
хиназолин	320,9	17,0 [771]	17,1±1,0	16,1
7,8-бензохинолин	324,1	14,1 [546]	11,6±1,0	12,9
пиразин	325,4	14,8 (+1,1 ^в) [772]	14,3±1,0	15,1
N-фенилпиррол	329,7	17,3 [219]	17,3±1,0	15,9
2,2'-бипиридил	345,0	20,4 [728]	16,7±1,0	18,3
N-метилкарбазол	362,5	17,2 [773]	16,3±1,0	13,7
фталазин	364,5	13,3 [771]	14,1±1,0	10,6
4,4'-бипиридил	377,5	16,1 [728]	14,7±1,0	12,4
фенантридин	379,7	22,8 [545]	19,0±1,0	18,8
бензо[с]циннолин	432,2	20,9 [774]	19,7±1,0	14,2
феназин	447,9	24,9 [545]	19,4±1,0	17,4
<i>кислород- и серу- содержащие гетероциклы</i>				
дибензотиофен	371,8	21,8 [545]	20,2±1,0	18,5
фталевый ангидрид	404,0	22,6 [775, 776]	20,3±1,0	17,7
тиантрен	429,6	27,6 [545]	21,5±1,0	21,0
ксантон	448,3	26,6 [777]	21,9±1,0	17,2
9,10-антрахинон	557,6	34,2 [455]	24,8±1,0	18,6
<i>Нитрилы</i>				
1-нафтонитрил	307,0	17,4 [610]	17,9±1,0	17,0
1,2-дицианобензол	414,1	20,0 [762]	18,7±1,0	15,5
9-антраценокарбонитрил	445,2	25,2 [778]	23,1±1,0	17,1
<i>мультифункциональные неассоциированные соединения</i>				
4-бромтолуол	301,2	15,1 [762]	14,7±1,0	15,0
1-хлор-2-нитробензол	305,8	18,5 [762]	19,4±1,0	18,2
4-иодтолуол	306,7	15,0 [762]	15,0±1,0	14,6

Продолжение Таблицы 3.15

Соединение	$T_{\text{пл}}/ \text{К}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.15) / $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ }^a$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (1.53) / $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ }^b$
метилникотинат	312,6	19,3 [779]	20,8±1,0	18,7
3-хлорбензонитрил	314,1	18,7 [778]	17,9±1,0	18,1
бензофенон	321,3	18,4 [546]	16,7±1,0	17,2
дифенилацетилен	334,5	21,0 [546]	17,2±1,0	19,3
метил-4-бромбензоат	351,2	25,8 [780]	24,4±1,0	23,3
1-хлор-4-нитробензол	356,0	15,1 [762]	14,1±1,0	12,9
9-флуоренон	356,5	16,4 [781]	15,4±1,0	14,6
4-хлорбензонитрил	363,5	18,5 [778]	17,4±1,0	16,0
трифенилметан	367,2	20,7 [545]	16,9±1,0	16,1
Бензил	369,6	23,2 [782-789]	18,8±1,0	18,9
1,4-бензохинон	384,1	19,0 [455]	16,1±1,0	16,0
метил-4-иодбензоат	386,7	29,7 [780]	26,7±1,0	25,4
<i>E</i> -стильбен	398,2	27,4 [790]	23,9±1,0	22,0

^a Энтальпии плавления при 298,15 К, рассчитанные по уравнению (3.15) из энтальпий растворения, измеренных в настоящей работе (Таблица П1) и [219, 455, 544, 556, 762].

^b Энтальпии плавления при 298,15 К, рассчитанные из $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ по схеме Чикоса (ур. 1.53).

^c Энтальпии твердофазных переходов между 298,15 К и $T_{\text{пл}}$.

По данным Таблицы 3.15 можно сделать несколько интересных выводов. Для соединений с $T_{\text{пл}} < 400$ К значения во всех трёх колонках часто совпадают, по крайней мере в пределах 3 кДж·моль⁻¹. Температурная зависимость энтальпии плавления в этом диапазоне несущественна. На Рис. 3.13 разности $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}} < 400 \text{ К}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ сопоставлены с $T_{\text{пл}}$.

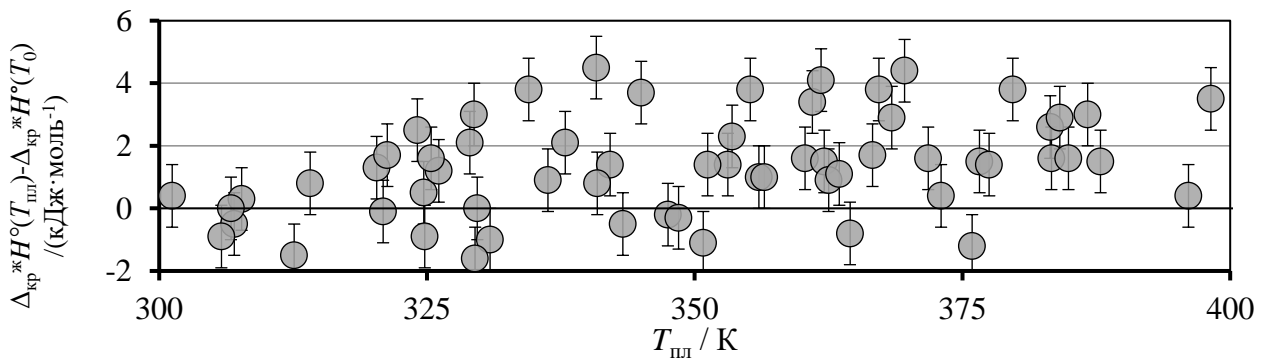


Рис. 3.13. Сопоставление разностей энтальпий плавления при $T_{\text{пл}}$ и энтальпий плавления при $T_0 = 298,15$ К с $T_{\text{пл}}$ для соединений с $T_{\text{пл}} < 400$ К. Планками обозначена ожидаемая неопределённость уравнения (3.15), ± 1 кДж·моль⁻¹.

Заметно, что в большинстве случаев эта разность находится в пределах 0-2 кДж·моль⁻¹. Отклонения в отрицательную сторону, как обсуждалось выше, едва ли могут быть связаны с отрицательными значениями ИРТ, и скорее вызваны тем, что $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H^{\circ}(T_0)$ соединения ближе к 0 кДж·моль⁻¹, чем к 1 кДж·моль⁻¹ (из-за этого вычитаемое $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$ недооценено). Отклонения в большую сторону связаны либо незначительной недооценкой $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H^{\circ}(T_0)$, либо с немного более заметным значением ИРТ. Этот результат вполне понятен – чем уже температурный интервал пересчёта, тем меньше ИРТ. Чаше встречаются заметные разности $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$ для соединений с $T_{\text{пл}} > 400$ К. Это наглядно отображено на гистограммах на Рис. 3.14.

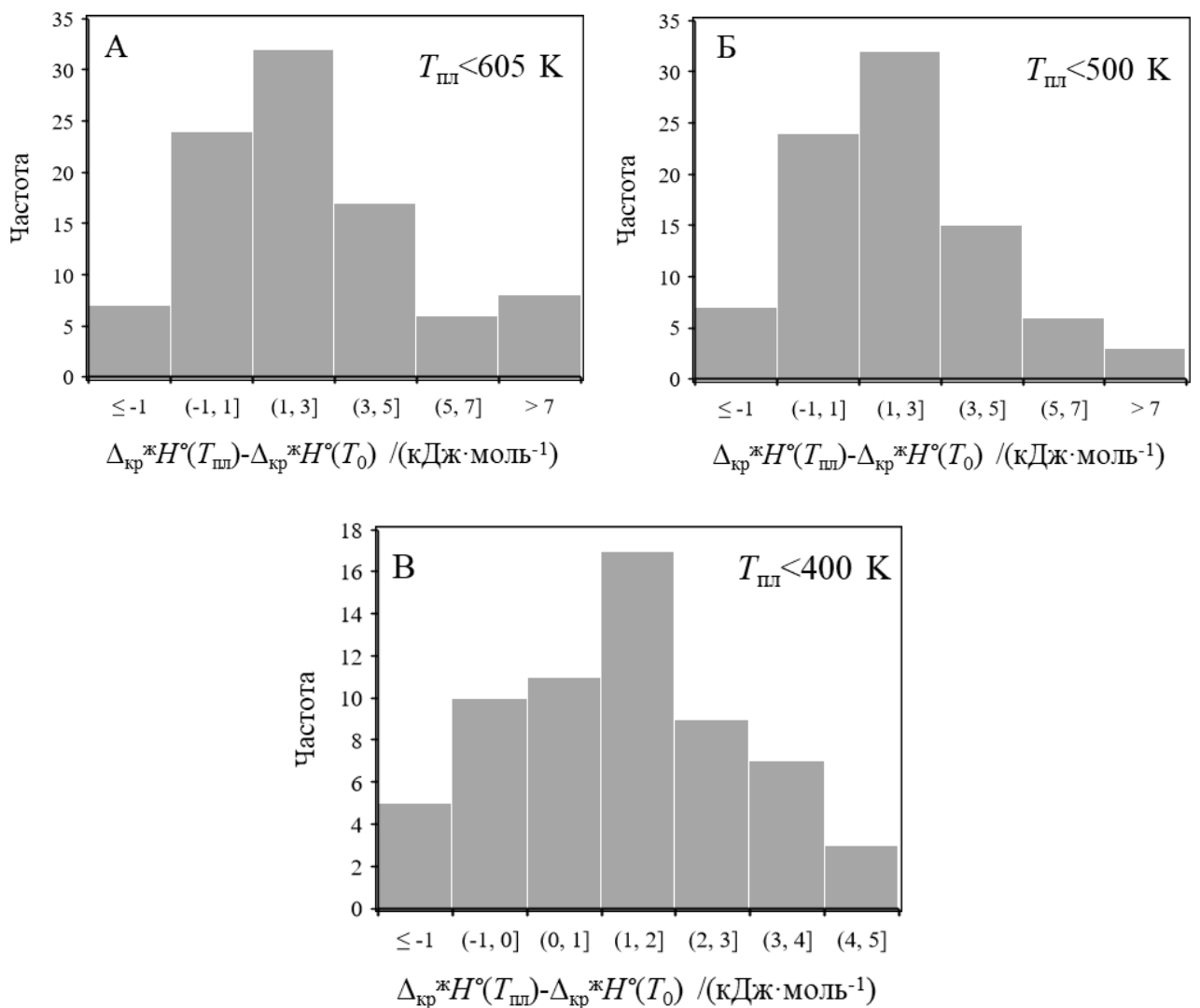


Рис. 3.14. Гистограммы разностей энтальпий плавления при $T_{\text{пл}}$ и энтальпий плавления при $T_0 = 298,15$ К для соединений с (А) $T_{\text{пл}} < 605$ К, (Б) $T_{\text{пл}} < 500$ К, (В) $T_{\text{пл}} < 400$ К.

На гистограмме А представлены все соединения из Таблицы 3.15, Б – с $T_{\text{пл}} < 500$ К, на гистограмме В – с $T_{\text{пл}} < 400$ К. С повышением $T_{\text{пл}}$ частота наблюдений разности $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ выше $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ возрастает.

При этом температурная зависимость энтальпии плавления достаточно слабо выражена для весьма тугоплавких ароматических углеводородов жёсткого строения, таких как антрацен, хризен, 1,2:5,6-дибензантрацен, и их производных. Существенные различия между энтальпиями растворения при 298,15 К и плавления при $T_{\text{пл}}$ наблюдаются для полициклических аренов гибкой структуры – 1,2,3,4-тетрафенилнафталина, рубрена, 9,10-дифенилантрацена, 1,3,5-трифенилбензола.

В то же время использование схемы Чикоса при $T_{\text{пл}} > 400$ К ведёт к заметной переоценке ИРТ и недооценке $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ большинства соединений. Это особенно заметно в случаях вышеуказанных тугоплавких ароматических углеводородов жёсткого строения. Для хризена и 1,2:5,6-дибензантрацена, перилена разности между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$, найденными с помощью калориметрии растворения и по схеме Чикоса, достигают $10\text{-}17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Среди тугоплавких соединений схема Чикоса удовлетворительно описывает ПАУ гибкого строения. Систематические ошибки были признаны Чикосом и его соавтором Акри в недавнем обзоре [380] и будут более подробно обсуждено в главе 4.

3.2.1.2 Алифатические соединения

Среди коммерчески доступных алифатических соединений существенно меньше кристаллических при 298,15 К, по сравнению с ароматическими и гетероароматическими соединениями. Ещё меньше доступно энтальпий растворения кристаллических алифатических соединений. Это затрудняет систематический анализ термодинамики плавления алифатических веществ при $T_0 = 298,15$ К, основанный на литературных данных.

В статье Брайара и коллег [493] можно найти $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0)$ *n*-алканов от эйкозана до гексатриаконтана в гептане. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0)$ жидких алканов в гептане, согласно принципу «подобное в подобном», близки к $0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [558], поэтому $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0) \approx \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$. Брайар отметил схожесть в вариации $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{кр}i}^{\text{кр}i+1} H^{\circ}(T_{\text{пер}})$ в рядах чётных и нечётных алканов, однако соотношение между этими величинами не анализировал. Полученные в работе [493] энтальпии растворения были на $\sim 5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше, чем сумма энтальпий плавления и твердофазных переходов между 298,15 К и $T_{\text{пл}}$, что не согласуется с отрицательным значением ИРТ и нулевой $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0)$. $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0)$ чётных кристаллических *n*-алканов в гептане были

получены Саматовым и Нагримановым [791]. Определённые ими $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0)$ были меньше, чем

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{пер}} H^\circ(T_{\text{пер}}),$$

и энтальпии растворения, измеренные Брайаром и коллегами. Различия могут быть связаны с плохой растворимостью – как термодинамической, так и кинетической – длинноцепочечных алканов в гептане, затрудняющей измерения. Данные, полученные в работе [791], сопоставлены в с $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_{\text{пер}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0)$, рассчитанными по уравнению (3.13) (с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0) = 0$) и по схеме Чикоса (уравнение 1.53) в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Сопоставление энтальпий плавления алифатических соединений при $T_{\text{пл}}$, энтальпий растворения в гептане и энтальпий плавления при $T_0 = 298,15$ К, рассчитанными по уравнениям (3.13) и (1.53).

Соединение	$T_{\text{пл}}/$ К	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}})/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0)/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_0)/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0),$ ур. (3.13) / кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0),$ ур. (1.53) / кДж·моль ⁻¹
адамантан	543	14,0±0,3[792]	10,0±0,1[793] ^б	0,0 ^б	10,0	3,6
<i>линейные алканы</i>						
эйкозан	310	68,6±1,1 ^а	67,8 [791]		67,8	67,9
докозан	316	77,3±3,5 ^а	76,5 [791]		76,5	75,5
тетракозан	323	85,7±4,2 ^а	84,8 [791]		84,8	82,9
гексакозан	331	93,7±1,6 ^а	91,0 [791]		91,0	89,8
октакозан	334	100,6±2,2 ^а	98,2 [791]	0,0	98,2	96,1
триаконтан	341	70,1(+36,5) [794]	105,8 [791]		105,8	105,9
дотриаконтан	340	119,1±1,6	113,0 [791]		113,0	113,1
тетратриаконтан	346	128,9±1,3	120,7 [791]		120,7	121,5
<i>Функционализированные алифатические соединения (по данным работ [321, 795])</i>						
метилоктадеканат	311	67,8±4,2	69,8±0,3	2,2±0,4	67,6±0,5	67,5
диметилосалат	328	21,1	37,2±0,3	18,9±0,5	18,3±0,6	20,0
1,12-дибромдодекан			49,7±0,1	4,7±0,4	45,0±0,4	45,0 ^б

^а Усреднённые суммы энтальпий твердофазных переходов между 298,15 К и $T_{\text{пл}}$ и энтальпий плавления при $T_{\text{пл}}$ [134]. ^б Энтальпия плавления при 298,15 К определена по разности энтальпий сублимации и испарения. ^в Энтальпия растворения в циклогексане.

Во всех случаях $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0)$ незначительно меньше, чем $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^\circ(T_{\text{пер}})$, что качественно согласуется с ожидаемым падением энтальпии плавления с уменьшением температуры. Использование схемы Чикоса ведёт к значениям $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0)$, согласующимся с данными калориметрии растворения. Впрочем, стоит отметить, что относительная вариация $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ между T_0 и $T_{\text{пл}}$ невелика, а максимальная $T_{\text{пл}}$ в Таблице 3.16 составляет 346 К.

Энтальпии растворения неассоциированных функционализированных алифатических производных в гептане отличаются от 0. В этом отношении применение калориметрии растворения для исследования термодинамики плавления алифатических соединений при 298,15 К тоже более затруднено, по сравнению с ароматическими соединениями. В работах [321, 558] для упрощения предсказания энтальпий испарения алифатических соединений по расчётным энтальпиям сольватации и уравнению (1.58) были предложены эмпирические уравнения, связывающие $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$ в гептане и длину алифатической цепи. Эти уравнения могут быть экстраполированы для оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$ квазиравновесных жидкостей. $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_{\text{пл}})$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0)$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$ алифатических производных – метилоктадеканата, диметилосалата и 1,2-дибромдодекана – тоже приведены в Таблице 3.16. Из-за невысоких $T_{\text{пл}}$ их энтальпии плавления при $T_{\text{пл}}$ и T_0 тоже отличаются незначительно.

Среди тугоплавких алифатических соединений можно рассмотреть пример адамантана. Согласно данным калориметрии растворения в циклогексане, разность $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0)$ для него составляет 4 кДж·моль⁻¹. Использование схемы Чикоса ведёт к сильно заниженной $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_0)$ (3,6 кДж·моль⁻¹, в то время как $\Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$ в подобном растворителе – циклогексане – равна 10,0 кДж·моль⁻¹ [793]).

В настоящей работе также было показано, что в качестве растворителя для алкилароматических соединений (на примере длинноцепочечных алканофенонов) может использоваться *n*-ксилол [796].

В целом применение техники калориметрии растворения к изучению термодинамики плавления алифатических соединений при 298,15 К показывает, что для них относительное изменение $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^\circ(T_{\text{пл}})$ при пересчёте к 298,15 К невелико. Более масштабные исследования затруднены малой доступностью данных об энтальпиях растворения кристаллических алифатических соединений и более сложной зависимостью $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$ от структуры.

3.2.2 Соотношения между энтальпиями плавления и растворения ассоциированных соединений

Энтальпии растворения жидких ассоциированных соединений в инертных растворителях, как правило, имеют заметные положительные значения. Это связано с разрывом межмолекулярных водородных связей. Их энергия не компенсируется энергией взаимодействий с растворителем. Так, в параграфе 3.1.1 было показано, что энтальпии растворения *m*- и *n*-замещённых жидких фенолов в бензоле составляют около 8 кДж·моль⁻¹, анилинов – около 5 кДж·моль⁻¹. Если заместитель не образует внутримолекулярных водородных связей с ОН- или

NH₂- или какой-либо ещё группой, вызывающей самоассоциацию, и не экранирует их от образования водородных связей (что обычно реализуется в случае *o*-замещённых производных), значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0)$ определяется природой этой группы. Электронные эффекты заместителя, усиливающие протондонорность, вместе с тем уменьшают протонакцепторную способность основного атома. В этом случае можно подставить значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P в C}_6\text{H}_6} H^{\circ}(\text{PhOH})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P в C}_6\text{H}_6} H^{\circ}(\text{PhNH}_2)$, ранее использовавшиеся для оценки энтальпий испарения при 298,15 К, в уравнение (3.13) для оценки $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ по энтальпии растворения в бензоле. Если присутствуют две не связанные между собой амино- или гидроксигруппы, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0)$ должны удваиваться. Найденные по уравнению (3.13) величины $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ ряда замещённых фенолов и ароматических аминов представлены в Таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Сопоставление энтальпий плавления замещённых фенолов и анилинов при 298,15 К, найденных по данным калориметрии растворения в бензоле (ур. 3.13) и схеме Чикоса (ур. 1.53).

Соединение	$T_{\text{пл}}/ \text{К}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) / \Delta_{\text{кр}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{P-P}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.13) / кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (1.53) / кДж·моль ⁻¹	
<i>замещённые фенолы (по данным работы автора [615])</i>						
3-хлорфенол	305,8	14,9±0,2	20,9±0,3	8,3	12,6	14,5
фенол	314,1	11,4±0,8	19,7±0,1		11,4	10,7
4-фторфенол	320,3	14,8±0,4	21,3±0,4		13,0	13,8
4-метоксифенол	325,7	18,3±0,1	27,3±0,4		19,0	16,9
3-нитрофенол	370,1	20,6±1,0	27,7±0,4		19,4	16,9
4-трет-бутилфенол	373,2	14,5±0,8	23,4±0,3		15,1	10,1
4-гидроксиацетофенон	382,1	17,5±0,8	26,8±0,3		18,5	12,9
4-нитрофенол	386,8	18,4±0,9	24,7±0,1		16,4	13,8
метил-4- гидроксibenзоат	398,9	24,8±0,7	31,3±0,5	23,0	19,0	
<i>ароматические амины (по данным работы автора [797])</i>						
<i>n</i> -толуидин	317,0	18,0±0,6	21,6±0,3	4,9	16,7	17,2
1-нафтиламин	322,2	14,1±0,9	19,1±0,2		14,2	12,9
4-иоданилин	335,0	16,0±1,3	21,2±0,1		16,3	14,3
<i>m</i> -фенилендиамин	336,8	15,5±0,1	23,8±0,1		14,0	13,5
4-броманилин	344,5	15,0±2,4	19,6±0,2		14,7	13,0
бензокаин	362,6	23,6±1,0	26,2±0,2		21,3	19,9
4-аминоацетофенон	379,2	19,0±0,7	25,3±0,2		20,4	14,9
3-нитроанилин	385,4	23,3±0,4	26,5±0,3		21,6	19,1
<i>n</i> -фенилендиамин	413,4	20,9±1,1	28,5±0,2		18,7	15,0
4-нитроанилин	421,0	22,1±1,6	25,3±0,1		20,4	16,2

В последнем столбце приведены $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$, вычисленные по схеме Чикоса из $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$. Значения, вычисленные по схеме Чикоса, как правило, ниже, чем по уравнению (3.13). С одной стороны, это может свидетельствовать о переоценке температурной зависимости энтальпии плавления уравнением (1.53). С другой стороны, оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ для замещённых фенолов и анилинов могут не выполняться в случаях, когда возможно межмолекулярное водородное связывание гидрокси- и аминогрупп с заместителем – кето-группой, эфирной группой. Разрыв этих водородных связей может оказаться более эндотермичным, чем водородных связей OH-OH или NH₂-NH₂ [588]. Это тоже ограничивает применимость калориметрии растворения к исследованию термодинамики плавления ассоциированных соединений.

Энтальпии растворения в гептане и плавления алифатических спиртов и додециламина сопоставлены в Таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Сопоставление энтальпий плавления замещённых фенолов и анилинов при 298,15 К, найденных по данным калориметрии растворения в бензоле (ур. 3.13) и схеме Чикоса (ур. 1.53). По данным работы [321].

Соединение	$T_{\text{пл}}/$ К	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.13) / кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (1.53) / кДж·моль ⁻¹
1-тридеканол	305	44,8±0,1	66,4±0,9	22,3±0,3	44,1±0,9	44,3
1-тетрадеканол	311	46,9±1,0	68,2±0,2	22,3±0,3	45,9±0,4	45,8
1-пентадеканол	317	53,6±0,1	73,9±0,5	22,2±0,3	51,7±0,6	52,0
1-гексадеканол	322	56,8±0,8	76,9±0,4	22,2±0,3	54,7±0,5	54,5
1-гептадеканол	326	63,1±1,2	81,1±0,7	22,1±0,3	59,0±0,8	60,4
1-октадеканол	332	65,9±1,3	83,7±0,4	22,1±0,3	61,6±0,5	62,6
1-додециламин	-	-	50,1±0,6	4,7±0,3	44,9±0,7	43,0 ^a

^a Энтальпия плавления при 298,15 К определена по разности энтальпий сублимации и испарения.

В работе [321] значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ также были получены экстраполяцией зависимости энтальпий растворения длинноцепочечных жидких спиртов и аминов в гептане. В данном случае тенденции аналогичны ранее наблюдаемым для неассоциированных алифатических соединений. Вследствие невысоких температур плавления $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ слабо варьируется с температурой. Использование схемы Чикоса ведёт к удовлетворительному описанию температурной зависимости энтальпии плавления.

Калориметрия растворения в инертных растворителях имеет существенные ограничения по растворимости. Плохо растворимы в бензоле ароматические амиды, а карбоновые кислоты растворяются с образованием смеси мономеров и димеров. Лучшая растворимость должна наблюдаться в более основных растворителях. Это могут быть и подобные растворители

(например, анизол для производных фенола). В подобном по структуре растворителе будут, как и в системах неассоциированное ароматическое соединение – бензол, наблюдаться $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ около 0. В настоящей работе с помощью калориметрии растворения в подобных растворителях была исследована термодинамика плавления замещённых производных фенола, амидов, ароматических карбоновых кислот, аминов и шестиатомных спиртов. В Таблице 3.18 приведены $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ жидких представителей этих классов соединений в подобных растворителях.

Таблица 3.19 – Энтальпии растворения ассоциированных органических неэлектролитов в подобных растворителях.

Растворяемое вещество	Растворитель	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)/(\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$
3-метоксифенол	анизол	1,54±0,4 [798]
анилин	анилин	0,0
<i>m</i> -толуидин	анилин	0,53±0,3 [798]
<i>D</i> -сорбит (переохл. ж.)	вода	2,03±0,23 [799]
формаид	ДМФА	-4,0±0,1 [801]
<i>N</i> -метилформаид	ДМФА	-0,17±0,01 [801]
уксусная кислота	этилацетат	1,62±0,03 [649]
уксусная кислота	метилбензоат	3,23±0,13 [800]

Растворители в Таблице 3.19 более основные, чем бензол. Энтальпия растворения в них сильнее зависит от протондонорной способности соединения, поэтому сохранение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ в пределах ± 1 кДж·моль⁻¹ можно гарантировать лишь для соединений, в которых заместитель не оказывает существенного электроноакцепторного эффекта. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ растворения 3-метоксифенола в анизоле справедливо распространить на другие жидкие производные фенола, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ *m*-толуидина в анилине – использовать для оценок применительно к другим жидким ароматическим аминам. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ переохлаждённого *D*-сорбита не должна заметно измениться при переходе к другим шестиатомным спиртам в жидком состоянии.

Среди ароматических амидов и карбоновых кислот нет жидких соединений. Тем не менее, введение бензольного кольца в С=О группу не должно существенно повлиять на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$, так что разумно предположить, что $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ формаида в ДМФА в пределах ± 1 кДж·моль⁻¹ совпадает с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ жидкого бензамида, а $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ *N*-метилформаида – с энтальпией растворения жидкого *N*-метилбензамида. Приблизительное равенство подтверждается оценками изменений энтальпий водородных связей при введении заместителя с использованием параметров Абрахэма [801, 802]. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^\circ(T_0)$ жидкого ацетанилида в ДМФА, согласно этим оценкам, на 3,8 кДж·моль⁻¹ ниже, чем энтальпия растворения *N*-метилформаида [801, 802]. В

этом случае проявляется сопряжение ароматической системы и NH-CO-группы. Энтальпии растворения жидкости в системе ароматические карбоновые кислоты – метилбензоат должны находиться в пределах от 1,6 до 3,2 кДж·моль⁻¹, соответствующих энтальпиям растворения уксусной кислоты в этилацетате и метилбензоате. В Таблице 3.20 сопоставлены энтальпии плавления ассоциированных органических неэлектролитов при 298,15 К, найденные по данным калориметрии растворения в подобных растворителях и схеме Чикоса, а также энтальпии плавления при $T_{пл}$.

Таблица 3.20 – Сопоставление энтальпий плавления ассоциированных органических неэлектролитов при 298,15 К, найденных по данным калориметрии растворения в подобных растворителях и схеме Чикоса, и при $T_{пл}$.

Соединение	$T_{пл} / \text{К}$	$\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{пл}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.15) / кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (1.53) / кДж·моль ⁻¹
<i>замещённые фенолы (по данным работы автора [798])</i>				
<i>n</i> -крезол	308,1	12,2±0,5	11,5±1,0	11,7
фенол	314,1	11,4±0,8	10,3±1,0	10,7
4-метоксифенол	328,3	18,3±0,1	16,5±1,0	16,7
1-нафтол	368,2	22,9±1,3	11,7±1,0	19,0
резорцин	382,6	20,4±1,0	12,5±1,0	15,4
2-нафтол	394,3	22,4±0,2	15,0±1,0	17,1
1,6-дигидроксинафталин	410,2	25,8±0,4	8,8±1,0	17,9
<i>ароматические амины (по данным работы автора [798])</i>				
<i>n</i> -толуидин	317,0	18,0±0,6	16,5±1,0	17,2
1-нафтиламин	322,0	14,1±0,9	14,1±1,0	12,9
<i>m</i> -фенилендиамин	336,8	15,5±0,1	14,2±1,0	13,5
2-нафтиламин	338,2	23,7±1,5	20,9±1,0	21,7
4-хлоранилин	343,2	20,1±0,7	18,0±1,0	18,2
<i>производные бензойной кислоты (результаты настоящей работы [649, 800])</i>				
2-метилбензойная кислота	376,5	19,7	20,8±2,0	16,1
3-метилбензойная кислота	383,0	16,1	16,0±2,0	12,2
Бензойная кислота	395,5	18,0	15,6±2,0	13,8
<i>S</i> -напроксен [800]	429,1	32,5±1,2	19,6±2,0	23,3
1-нафтойная кислота	434,6	23,1	19,8±2,0	15,6
4-метилбензойная кислота	452,8	22,0	18,1±2,0	14,8
2- нафтойная кислота	457,7	24,0	19,6±2,0	15,3
<i>ароматические амиды (результаты настоящей работы [802, 803])</i>				
<i>N</i> -метилбензамид	354,3	15,5±0,2	13,1±1,0	13,0
Ацетанилид	387,9	21,3±0,3	15,5±1,0	17,2
Бензамид	401,4	21,6±0,6	12,4±1,0	18,4
3-этоксиацетанилид	368,9	28,5±0,6	23,3±1,0	24,4
4-этоксиацетанилид	408,1	31,2±1,6	24,9±1,0	24,9

Продолжение Таблицы 3.20

Соединение	$T_{\text{пл}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) /$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.15) / $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (1.53) / $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
<i>полиолы (результаты настоящей работы [799])</i>				
<i>D</i> -сорбит	371,4	32,3±1,4	15,6±0,7	24,4
<i>D</i> -маннит	439,1	53,0±3,4	20,1±1,0	37,9
<i>мио</i> -инозит	499,0	47,6±2,0	13,0±1,1	25,9

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ фенола, 4-метоксифенола, *m*-фенилендиамина, 1-нафтиламина, найденные по данным об энтальпиях растворения в бензоле и подобных растворителях, хорошо согласуются между собой.

Результаты вычислений по уравнениям (3.15) и (1.53) согласуются для большинства производных фенола, ароматических аминов и амидов. В случае производных бензойной кислоты наблюдается переоценка температурной зависимости энтальпии плавления при использовании схемы Чикоса. Наибольшие расхождения наблюдаются в случае шестиатомных спиртов, для которых значение ИРТ составляет до 75 % от $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$. Уравнение (1.53) в этом случае существенно недооценивает ИРТ. $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ *D*-сорбита, *D*-маннита и *мио*-инозита, рассчитанные по уравнению (1.53), завышены на 9-18 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что составляет около 100 % самой величины $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ и 35 % от $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$.

Косвенная оценка ИРТ более широкого круга соединений была проведена по литературным $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и расчётным $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ в бензоле. Для многих неассоциированных соединений была подтверждена слабая температурная зависимость энтальпии плавления. Также в настоящей работе [544, 615] были выведены соотношения, связывающие $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ замещённых и незамещённых ассоциированных ароматических соединений. В Таблице 3.20 представлены в основном данные об незамещённых ассоциированных соединениях или соединениях со слабоэлектронодонорными заместителями. Анализ соотношений между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ замещённых и незамещённых объектов, с учётом расчётных энтальпий сольватации в бензоле, позволяет найти $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ фенолов, карбоновых кислот, ароматических амидов и аминов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Зачастую поправки $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ для замещённых и незамещённых объектов совпадают [544, 615].

3.2.3 Заключение к параграфу 3.2

Таким образом, калориметрия растворения при 298,15 К – надёжный независимый способ определения энтальпий плавления при 298,15 К, не имеющий ограничений по термической стабильности объекта и склонности к кристаллизации из переохлаждённого расплава. Анализ соотношения между энтальпиями плавления при $T_{\text{пл}}$ и энтальпиями растворения при 298,15 К позволяет оценить величину поправки для пересчёта $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ от $T_{\text{пл}}$ к 298,15 К.

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ неассоциированных ароматических соединений можно определить по энтальпиям растворения в бензоле. Проведённый анализ соотношения между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ показывает, что для большинства соединений с $T_{\text{пл}} < 400$ К температурная зависимость $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ в диапазоне 298,15 К – $T_{\text{пл}}$ слабо выражена, поправка составляет до 3 кДж·моль⁻¹. Для ароматических соединений жёсткой структуры величина поправки остаётся относительно небольшой и в более широких интервалах. Более выражена температурная зависимость энтальпии плавления ароматических соединений гибкой структуры – для них отношение $\text{ИРТ} / \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ может достигать 85 %.

Об энтальпиях растворения кристаллических алифатических соединений доступно меньше данных. В случае линейных алифатических производных для определения энтальпий плавления при 298,15 К использовалась информация об $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ в гептане. $T_{\text{пл}}$ таких соединений лишь немного превышают 298,15 К, и температурная зависимость в интервале T_0 – $T_{\text{пл}}$ слабо выражена. Среди тугоплавких объектов рассмотрен алмадантан – его $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ была оценена по энтальпии растворения в циклогексане, она отличается от $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}} = 543 \text{ К})$ на 4 кДж·моль⁻¹ (~30 %).

В случае ассоциированных соединений в качестве источника информации о термодинамике плавления при 298,15 К можно использовать инертные растворители (бензол для ароматических производных, гептан для алифатических). Энтальпии растворения жидких ассоциированных соединений в инертном растворителе слабо подвержены влиянию заместителей, не способных к водородному связыванию. Однако использование инертного растворителя ограничено растворимостью ассоциированного соединения. Для ароматических амидов, аминов, карбоновых кислот, производных фенола, многоатомных спиртов были подобраны подобные растворители, в которых $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0) \approx 0$, и по значениям $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ согласно уравнению (3.13) тоже были определены энтальпии плавления при 298,15 К. Температурная зависимость энтальпий плавления ассоциированных соединений – как алифатических, так и ароматических – более выражена, чем у неассоциированных в т.ч. при сравнении соединений с одинаковыми $T_{\text{пл}}$.

Также была проверена предсказательная способность схемы Чикоса. При $T_{\text{пл}} < 400 \text{ K}$, в силу невыраженной температурной зависимости $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$, расчёт по схеме Чикоса в основном ведёт к согласующимся с данными калориметрии растворения результатам. Однако в более широких интервалах пересчёта встречаются заметные отклонения между результатами расчётов по уравнениям (3.13) и (1.53). Особенно они существенны в случаях полиароматических углеводов и производных жёсткой структуры и многоатомных спиртов.

Систематические ошибки при вычислении температурных поправок к энтальпиям плавления полиароматических углеводов были признаны самим автором схемы Дж. Чикосом и его коллегой, У. Акри, в недавнем обзоре [380], а метод калориметрии растворения они назвали новым подходом для исследования температурной зависимости энтальпии плавления. В главе 4 будет показано, как анализ соотношения между энтальпиями плавления и растворения используется для отслеживания температурной зависимости теплоёмкостей жидкостей ниже $T_{\text{пл}}$.

3.3 Заключение к главе 3

Объединение идей и методов термодинамики растворов и термодинамики фазовых переходов позволило разработать систему расчётно-экспериментальных подходов к определению энтальпий фазовых переходов при $T_0 = 298,15 \text{ K}$.

Получение надёжных значений энтальпий парообразования труднолетучих органических соединений при 298,15 K на сегодня остаётся серьёзным вызовом для экспериментаторов, а сложности на этом пути, ресурсоёмкость и временные затраты могут ограничивать развитие смежных с физической химией областей наук – физической органической химии, металлоорганической химии, супрамолекулярной химии, вычислительной химии, кристаллохимии. Ранее коллегами были предложены схемы расчёта энтальпий сольватации ароматических [555-557] и алифатических [558] соединений в органических растворителях по структуре молекулы или молекулярной рефракции. Эти схемы легли в основу способов определения энтальпий испарения и сублимации при 298,15 K с помощью калориметрии растворения. В настоящей работе аддитивные схемы расчёта энтальпий сольватации органических неэлектролитов были использованы при разработке подходов к расчёту энтальпий испарения при 298,15 K по структуре молекулы. Энтальпии испарения ароматических и гетероароматических соединений, в том числе переохлаждённых жидкостей, можно рассчитать по энтальпиям их сольватации в бензоле, учитывая, что для неассоциированных жидкостей энтальпии растворения в бензоле находятся в пределах $1 \pm 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энтальпии растворения

ассоциированных соединений в отсутствие внутримолекулярных водородных связей слабо подвержены влиянию заместителя.

Для расчёта энтальпий испарения алкилароматических соединений был предложен подход, основанный на идее аддитивности вкладов молекулярных фрагментов. В отличие от распространённых схем групповых вкладов, этот подход предполагает суммирование непосредственно энтальпий испарения молекул, на которые можно разбить соединение, за вычетом постоянных поправок. Отклонения от аддитивности могут быть связаны с изменением энергии специфических взаимодействий при введении в молекулу, способную к самоассоциации, новых фрагментов, и с сопряжением между молекулярными фрагментами. Эти отклонения можно оценить с помощью независимых экспериментов по калориметрии растворения и данным о молекулярных рефракциях составных соединений.

Предсказательная способность предложенных подходов была проверена сопоставлением расчётных и литературных энтальпий испарения более 400 ароматических и гетероароматических соединений и более 170 алкилароматических производных при 298,15 К. Средние отклонения между предсказанными и экспериментальными значениями составили 1,2 и 2 кДж·моль⁻¹ для ароматических и алкилароматических производных, соответственно (< 2,4 %). В то же время среднее отклонение между экспериментальными энтальпиями испарения умеренно летучих ароматических соединений, полученными в нескольких разных лабораториях, составляет 1,8 кДж·моль⁻¹, а воспроизводимость измерений энтальпий парообразования таких хорошо изученных объектов, как антрацен и *n*-гексадекан, составляет 1 кДж·моль⁻¹. Таким образом, предложенные подходы позволяют рассчитывать энтальпии испарения ароматических, гетероароматических соединений, алкилароматических производных при 298,15 К с ошибкой, сопоставимой с экспериментальной. Необходимые для расчётов данные предполагают использование литературных данных либо измерения относительно легколетучих соединений. Это упрощает процедуру определения энтальпий испарения труднолетучих объектов.

Определение энтальпий плавления при 298,15 К является нетривиальной задачей, плавление происходит при единственной, уникальной для каждого соединения температуре. Способы расчёта температурной зависимости энтальпии плавления, основанные на применении уравнения Кирхгофа, ограничены недоступностью данных о теплоёмкости жидкости ниже $T_{пл}$. Разработка способов определения энтальпий плавления органических соединений при 298,15 К могла бы послужить толчком к установлению взаимосвязи этой величины со структурой молекулы, которая остаётся неясной, и упростила бы критический анализ данных о термодинамике сублимации и испарения, анализ температурных зависимостей растворимостей с помощью

уравнения Шрёдера-Ле Шателье, температурных зависимостей скоростей нуклеации и кристаллизации в рамках известных моделей.

Ранее в работах автора [544-546, 755] было показано, что энтальпии плавления ароматических неэлектролитов при 298,15 К могут быть найдены с помощью калориметрии растворения. Подход к определению основан на том, что энтальпия растворения квазиравновесной жидкости при 298,15 К в структурно подобном растворителе (бензол для неассоциированных соединений, анизол для замещённых фенолов, анилин для замещённых анилинов) близка к нулю и постоянна в пределах ± 1 кДж·моль⁻¹. В настоящей работе с помощью калориметрии растворения была исследована термохимия плавления при 298,15 К ароматических амидов, в качестве растворителя для которых использовался *N,N*-диметилформамид, производных бензойной кислоты (растворитель – метилбензоат), неассоциированных алкилароматических производных (растворитель – *n*-ксилол), шестиатомных спиртов (растворитель – вода). Были изучены фармацевтические препараты, органические полупроводники – тугоплавкие полиароматические углеводороды, исследование которых ранее было затруднено термическим разложением выше $T_{пл}$. Для оценки энтальпий растворения жидких полиолов проводился эксперимент по калориметрии растворения переохлаждённого жидкого *D*-сорбита. Оценка энтальпий растворения квазиравновесных жидких сложных по структуре молекул по энтальпиям растворения аморфизованных структурных аналогов существенно расширяет возможности применения метода калориметрии растворения для установления энтальпий плавления при 298,15 К.

Показано, что достаточно точная оценка энтальпий растворения жидких ассоциированных соединений в системах, где наблюдаются заметные экзо- и эндотермические эффекты вследствие влияния заместителей на кислотность протонодонорных групп, может быть проведена с использованием известных эмпирических схем расчёта энтальпий водородной связи в замещённых и незамещённых молекулах. Эти подходы позволяют охватить принципиально новые классы органических соединений, в т.ч. объектов с сильными межмолекулярными и внутримолекулярными водородными связями. Результаты исследований термохимии плавления ароматических амидов при T_0 открывают перспективу для изучения плавления биологически активных соединений, содержащих амидную группу, включая пептиды.

Анализ соотношения между энтальпиями растворения при 298,15 К и плавления при $T_{пл}$ позволил установить, что для большинства органических соединений с $T_{пл} < 400$ К разность между энтальпиями плавления при 298,15 К и $T_{пл}$ не превышает 3 кДж·моль⁻¹. Для неассоциированных ароматических соединений жёсткой структуры слабо выражена температурная зависимость энтальпии плавления и при более высоких температурах. Эти наблюдения не согласуются с вычислениями согласно широко используемой схеме Чикоса.

Энтальпии плавления неассоциированных ароматических соединений жёсткой структуры при 298,15 К, пересчитанные по схеме Чикоса от $T_{пл}$, заметно ниже определённых с помощью калориметрии растворения. Существенные отклонения в противоположную сторону наблюдаются в случае алифатических многоатомных спиртов. Это свидетельствует о возможных систематических ошибках в лежащих в её основе уравнениях для расчёта температурных зависимостей энтальпий сублимации, плавления и испарения. Наличие систематических ошибок недавно было признано и авторами схемы [380], а предложенный подход на основе калориметрии растворения был отмечен как новый метод анализа температурной зависимости энтальпии плавления.

Техника калориметрии растворения может иметь ограничения, связанные с растворимостью кристаллической фазы. Расширить возможности предложенного подхода позволяет анализ соотношения между энтальпиями сублимации ассоциированных и неассоциированных ароматических соединений при 298,15 К и плавления при $T_{пл}$ с использованием ранее выведенных групповых вкладов в энтальпию сольватации в бензоле. Выводы, полученные с помощью этого анализа, согласуются с данными калориметрии растворения и дополняют её возможности применительно к малорастворимым соединениям, веществам, склонным к олигомеризации в растворе.

Созданная система подходов к расчёта энтальпий фазовых переходов при $T_0 = 298,15$ К служит краеугольным камнем для дальнейшего анализа температурных зависимостей энтальпий испарения, плавления и сублимации с использованием термодимического закона Кирхгофа, проведённого в следующей главе.

4 Новые подходы к исследованию температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов органических неэлектролитов

В главе 1 показано, насколько значимы прецизионные данные о температурных зависимостях энтальпий фазовых переходов в различных областях фундаментальных и прикладных исследований, и описаны затруднения, связанные с их определением. Эти затруднения касаются измерений энтальпий парообразования в широком диапазоне температур и определения теплоёмкостей кристаллической, жидкой, газовой фаз для применения термодинамического закона Кирхгофа (уравнение 1.4). Известны различные эмпирические подходы к оценке температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов (параграф 1.5.3), однако, при наличии ряда преимуществ, они имеют ограниченную применимость, а при пересчётах в широких температурных диапазонах могут вести к неприемлемым ошибкам.

Развитые в главе 3 подходы к определению энтальпий фазовых переходов широкого круга органических неэлектролитов при 298,15 К создают основу для анализа температурных зависимостей. Далее преследуется цель разработать методы, позволяющие рассчитать энтальпии испарения, плавления, сублимации при произвольной температуре с ошибкой, сопоставимой с современным экспериментом. Проверка надёжности предлагаемых методов проводилась с помощью сопоставления расчётных и экспериментальных величин. Кроме того, проводилось сравнение с предсказательной способностью широко распространённой эмпирической схемы Чикоса [509], описанной в параграфе 1.5.3.4.4. В предыдущей главе было показано, что при пересчёте энтальпий плавления от $T_{пл}$ к 298,15 К использование схемы Чикоса может вести к систематическим ошибкам. В этой главе проанализирована применимость схемы и к расчёту температурных зависимостей энтальпий испарения и сублимации и выявлены источники ошибок.

4.1 Температурная зависимость энтальпий испарения органических неэлектролитов

В главе 3 описаны способы определения $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ ароматических и гетероароматических, алифатических соединений и алкилароматических производных при $T_0 = 298,15$ К. $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ при произвольной температуре T можно найти по термодинамическому уравнению Кирхгофа, если доступны данные о $C_{p,m}(ж)$ и $C_{p,m}(\Gamma)$ между T_0 и T :

$$\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{p,m}} dT \quad (4.1)$$

Учитывая сложность экспериментального определения $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{p,m}}$ и систематические ошибки известных эмпирических схем, включая схему Чикоса, в настоящей работе была поставлена задача разработать альтернативный эмпирический способ расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{p,m}}$.

Помимо вышеупомянутой цели достичь точности, сопоставимой с экспериментальной, ставилась задача сделать этот способ простым в использовании, достаточно универсальным в смысле охвата органических соединений. Эмпирические корреляции, лежащие в основе этого способа, должны иметь ясный физический смысл.

4.1.1 Корреляция между разностью теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения органических неэлектролитов при 298,15 К

От каких факторов зависит разность теплоёмкостей жидкости и идеального газа? Объединяя слагаемые в уравнении (1.45), соответствующие различным степеням свободы, и записав его для жидкости и идеального газа, можно получить уравнение (4.2):

$$C_{\text{p,m}}(\text{ж}) = C_{\text{p,m}}(\text{внутримол.}) + C_{\text{p,m}}(\text{межмол.}) = C_{\text{p,m}}(\Gamma) - 3R + C_{\text{p,m}}(\text{межмол.}) \quad (4.2)$$

Вклад внутримолекулярных составляющих в теплоёмкость жидкости равен теплоёмкости идеального газа за вычетом поступательной ($1,5R$) и вращательной ($1,5R$ в случае нелинейной молекулы) составляющих. Вклад межмолекулярных взаимодействий в теплоёмкость жидкости определяется заторможенными поступательными и вращательными степенями свободы, в предельном случае переходящими в трансляционные и торсионные колебательные степени свободы. Таким образом, разность теплоёмкостей жидкости и идеального газа $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{p,m}}$ явным образом связана с вкладом межмолекулярных взаимодействий $C_{\text{p,m}}(\text{межмол.})$:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{p,m}} = C_{\text{p,m}}(\Gamma) - C_{\text{p,m}}(\text{ж}) = 3R - C_{\text{p,m}}(\text{межмол.}) \quad (4.3)$$

При нагреве жидкости часть межмолекулярных взаимодействий разрывается. Поэтому разумно предположить, что $C_{\text{p,m}}(\text{межмол.})$ связана с энергией межмолекулярных взаимодействий, как и $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{p,m}}$. В качестве совокупной меры энергии межмолекулярных взаимодействий можно рассмотреть внутреннюю энергию испарения, соответствующую переносу из жидкости в идеальный газ. Более доступной величиной является энтальпия

испарения, способы расчёта которой при 298,15 К представлены в главе 3. Различие между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ и внутренней энергией испарения для органических соединений при температурах ниже нормальной точки кипения приблизительно постоянно по величине и равно RT . Таким образом, разумно ожидать существования взаимосвязи между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$. Так как и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ зависят от температуры, в настоящей работе рассматривалась взаимосвязь между этими величинами при $T_0 = 298,15$ К – в этих условиях такие данные наиболее доступны.

Есть основания полагать, что на вид соотношения между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ влияет строение молекулы. Ранее Ялковски и Сангви указывали на эффекты гибкости молекул и способности к водородному связыванию на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ [540]. Действительно, вклад внутримолекулярных вращений в теплоёмкость конформационно гибких молекул может заметно отличаться в газовой и жидкой фазе. С другой стороны, могут проявляться различные корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий (специфические, неспецифические). Более того, есть принципиальные отличия в энергетике межмолекулярных взаимодействий алканов и ароматических соединений между собой. Так, термодинамические параметры неспецифических взаимодействий алканов с различными органическими неэлектролитами одинакового молекулярного объёма постоянны и отличаются от параметров сольватации ароматических производных [804].

Поэтому при анализе соотношения между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ отдельно рассматривались молекулы с различной способностью к специфическим взаимодействиям:

- а) Неассоциированные соединения;
- б) Соединения, ассоциированные за счёт межмолекулярной водородной связи.

И с различным строением углеродного скелета:

- а) Ароматические и гетероароматические соединения;
- б) Алифатические соединения;
- в) Алкилароматические (смешанные) производные.

Так как более простой интерпретации с точки зрения статистической термодинамики поддаются изохорные теплоёмкости, было также проанализировано соотношение между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{v,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$.

4.1.1.1 Сбор и анализ данных о теплоёмкостях жидкости, идеального газа и энтальпиях испарения при 298,15 К

При сборе экспериментальных данных о теплоёмкостях жидких и газообразных органических соединений использовались справочники [76, 137, 354, 422-425]. В случае жидких

органических соединений особое внимание уделялось данным, полученным с помощью прецизионных методов – адиабатической калориметрии, проточной калориметрии, а также дифференциальной сканирующей калориметрии с Кальве-ячейками – с ошибкой менее 1 %. Для ряда соединений были проведены собственные измерения (Таблица П3). Значительная часть табулированных теплоёмкостей идеальных газов получена расчётными методами (параграфы 1.5.3.1, 2.6; Таблица П5). Для небольших молекул их ошибка не превышает 2 %. В случае недостаточно изученных групп соединений были проведены дополнительные измерения $C_{p,m}(ж)$ и расчёты $C_{p,m}(г)$. Для ряда соединений, кристаллических при 298,15 К, величины $C_{p,m}(ж, T_0)$ были получены линейной экстраполяцией температурных зависимостей теплоёмкостей расплавов. $C_{p,m}(ж, T_0)$ тугоплавких ароматических углеводородов также оценивались с помощью аддитивной схемы [454], предложенной в настоящем исследовании (см. параграф 4.2).

$\Delta_{ж}^r H^\circ(T_0)$ ароматических и алкилароматических соединений рассчитывались согласно подходам, представленным в главе 3. Рекомендованные значения $\Delta_{ж}^r H^\circ(T_0)$ алифатических соединений были взяты из критических обзоров [558, 654]. $\Delta_{ж}^r H^\circ(T_0)$ твёрдых ассоциированных ароматических соединений рассчитывались по экспериментальным значениям $\Delta_{кр}^r H^\circ(T_0)$ и $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0)$, определённым по энтальпиям растворения в подобных растворителях согласно параграфу 3.2.

Для определения $C_{v,m}(ж)$ использовались уравнения (1.41, 1.42). Коэффициенты сжимаемости, расширения и скорости звука брались главным образом из справочника [805] и критических обзоров Цибульки [806].

4.1.1.2 Корреляция между разностью изобарных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения органических неэлектролитов при 298,15 К

4.1.1.2.1 Неассоциированные ароматические и гетероароматические, алифатические соединения и алкилароматические производные

Графики зависимостей $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$ от $\Delta_{ж}^r H^\circ$ при 298,15 К для неассоциированных органических соединений представлены на Рис. 4.1. Для ароматических и гетероароматических, алифатических соединений и алкилароматических производных наблюдались различные зависимости.

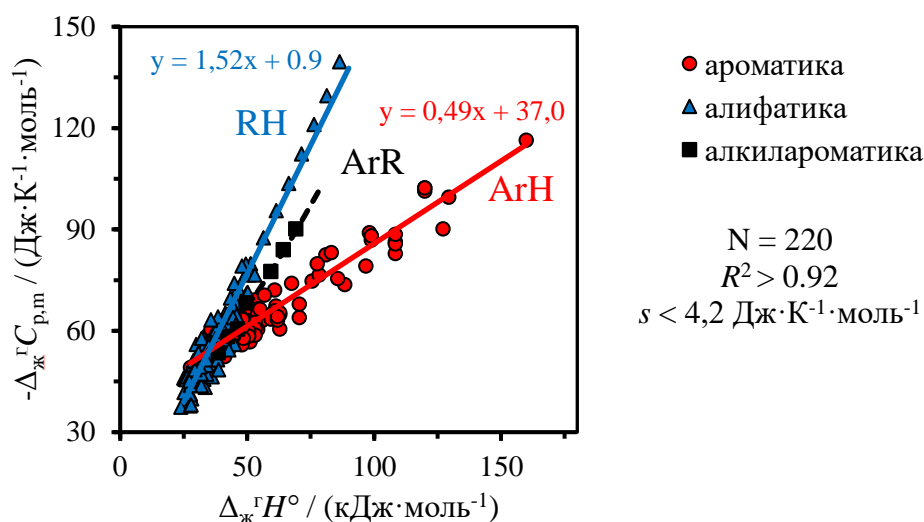


Рис. 4.1. Экспериментальные (точки/треугольники/квадраты) и рассчитанные (линии, ур. 4.4–4.6) зависимости $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(T_0)$ от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T_0)$. Результаты настоящей работы [595, 807-809].

Ароматические и гетероароматические соединения

В Таблице 4.1 представлены значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ 99 неассоциированных ароматических и гетероароматических соединений при $T_0 = 298,15 \text{ K}$ [595]. Для них справедлива корреляция (4.4):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}} / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 37,0 \quad (4.4)$$

$s = 3,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($N = 99$), т.е. в пределах комбинированной ошибки определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$. Расчёт согласно схеме Чикоса (уравнение 1.51) ведёт к $s = 7,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таблица 4.1 – Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения неассоциированных ароматических и гетероароматических соединений при 298,15 К.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{р,м}}(\text{ж})$	$C_{\text{р,м}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
полиароматические углеводороды						
бензол	34,8	135,7	82,4	53,3	54,1	45,9
нафталин	55,9	196,1	133	63,1	64,4	61,6
фенантрен	75,6	260,5	185,7	74,8	74,0	78,3
антрацен	78,4	261,3	184,7	76,6	75,4	78,5
пирен	88,5	277,9	204,2	73,7	80,4	82,8
перилен	108,4	338,3	255,4	82,9	90,1	98,5
флуорантен	85,7	279,1	203,6	75,5	79,0	83,1
аценафтен	70,5	230,2	162,2	68,0	71,5	70,4

Продолжение Таблицы 4.1

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{p,m}}(\text{ж})$	$C_{\text{p,m}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						
1,2-бензантрацен	98,1	323,4	234,3	89,1	85,1	94,7
бенз[<i>a</i>]пирен	108,4	341,2	254,8	86,4	90,1	99,3
трифенилен	98,9	323,4	236,5	86,9	85,5	94,7
коронен	127,2	376,8	286,6	90,2	99,3	108,5
хризен	98,9	323,4	235,3	88,1	85,5	94,7
бенз[<i>c</i>]фенантрен	98,9	323,4	235,3	88,1	85,5	94,7
бенз[<i>e</i>]пирен	108,4	341,2	255,4	85,8	90,1	99,3
дibenз[<i>a,h</i>]антрацен	120,0	386,2	283,9	102,3	95,8	111,0
пицен	120,0	386,2	284,8	101,4	95,8	111,0
бенз[<i>b</i>]хризен	120,0	386,2	283,9	102,3	95,8	111,0
дibenз[<i>fg,op</i>]нафтацен	129,4	404,0	304,4	99,6	100,4	115,6
пирантрен	159,9	484,6	368,1	116,5	115,4	136,6
бенз[<i>k</i>]флуорантен	108,4	341,2	252,6	88,6	90,1	99,3
бенз[<i>ghi</i>]флуорантен	96,8	296,2	217,0	79,2	84,4	87,6
гетероарены						
фуран	27,7	114,6	65,4	49,2	50,6	40,4
пиридин	40,2	132,8	78,0	54,8	56,7	45,1
тиофен	34,6	123,2	72,9	50,3	54,0	42,6
тиазол	40,9	121,0	68,1	52,9	57,0	42,0
хинолин	61,3	194,9	129,1	65,8	67,0	61,3
изохинолин	61,3	196,2	128,8	67,4	67,0	61,6
фенантридин	81,0	266,7	184,2	82,5	76,7	79,9
бензофуран	49,3	178,7	112,8	65,9	61,2	57,0
дibenзофуран	67,5	237,6	163,5	74,1	70,1	72,4
бензо[<i>b</i>]тиофен	60,8	188,2	122,2	66,0	66,8	59,5
дibenзотиофен	77,6	250,3	170,4	79,9	75,0	75,7
бензоксазол	52,9	178,5	109,3	69,2	62,9	57,0
бензотиазол	60,8	189,3	117,2	72,1	66,8	59,8
замещённые арены						
толуол	38,6	157,2	103,6	53,6	55,9	51,5
о-ксилол	42,8	187,8	133,3	54,5	58,0	59,4
м-ксилол	42,8	183,2	127,6	55,6	58,0	58,2
п-ксилол	42,8	183,8	126,9	56,9	58,0	58,4
1,2,4-триметилбензол	46,3	215,0	154,0	61,0	59,7	66,5
1,3,5-триметилбензол	46,3	209,5	150,3	59,2	59,7	65,1
1,2,3-триметилбензол	46,3	216,4	154,2	62,2	59,7	66,8
этилбензол	42,3	185,8	127,4	58,4	57,7	58,9
1-метилнафталин	59,4	224,4	159,5	64,9	66,1	68,9
2-метилнафталин	59,4	223,3	159,8	63,5	66,1	68,6
2,7-диметилнафталин	62,9	251,8	187,1	64,8	67,8	76,0
2,6-диметилнафталин	62,9	247,7	187,1	60,6	67,8	75,0
1,6-диметилнафталин	62,9	250,5	185,1	65,4	67,8	75,7
стирол	43,5	182,9	120,2	62,7	58,3	58,1

Продолжение Таблицы 4.1

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{p,m}}(\text{ж})$	$C_{\text{p,m}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						
фенилацетилен	43,8	180,1	114,9	65,2	58,5	57,4
α -метилстирол	48,6	202,2	140,5	61,7	60,8	63,2
n-пропилбензол	46,2	214,7	154,2	60,6	59,6	66,4
изопропилбензол	45,1	215,4	151,7	63,7	59,1	66,6
1,3,5-триэтилбензол	56,8	294,8	224,2	70,6	64,8	87,2
инден	50,3	186,1	123,1	63,0	61,6	59,0
индан	48,9	189,5	130,7	58,8	61,0	59,9
бензонитрил	51,1	166,0	109,2	56,8	62,0	53,7
анизол	46,6	189,9	124,1	65,8	59,8	60,0
трифторметилбензол	37,1	188,5	130,4	58,1	55,2	59,6
4-фтортолуол	39,3	171,2	116,1	55,1	56,3	55,1
бензальдегид	51,2	172,0	111,7	60,3	62,1	55,3
фторбензол	34,5	146,4	94,4	52,0	53,9	48,6
1,2-дифторбензол	35,8	159,1	106,5	52,6	54,5	51,9
1,3-дифторбензол	35,8	159,1	106,3	52,8	54,5	51,9
1,4-дифторбензол	35,8	158,3	106,5	51,4	54,5	51,7
1,2,3,4-тетрафторбензол	35,8	189,9	131,2	58,7	54,5	60,0
1,2,3,5-тетрафторбензол	35,8	190,3	131,4	58,9	54,5	60,1
1,2,4,5-тетрафторбензол	35,8	192,2	131,7	60,5	54,5	60,6
хлорбензол	41,2	151,0	98,6	52,4	57,2	49,8
1,2-дихлорбензол	48,0	170,7	113,5	57,2	60,5	55,0
1,3-дихлорбензол	48,0	170,2	113,8	56,4	60,5	54,8
1,4-дихлорбензол	48,0	169,8	113,9	55,9	60,5	54,7
1,2,3-трихлорбензол	54,1	196,5	130,0	66,5	63,5	61,7
1,2,4-трихлорбензол	54,1	194,7	129,7	65	63,5	61,2
1,3,5-трихлорбензол	54,1	190,3	129,8	60,5	63,5	60,1
бромбензол	43,7	154,5	98,7	55,8	58,4	50,8
1,2-дибромбензол	53,2	180,3	117,7	62,6	63,1	57,5
1,3-дибромбензол	53,2	178,7	117,9	60,8	63,1	57,0
1,4-дибромбензол	53,2	177,0	118,2	58,8	63,1	56,6
1-бром-2-хлорбензол	50,6	175,0	115,1	59,9	61,8	56,1
1-бром-3-хлорбензол	50,6	174,1	115,6	58,5	61,8	55,8
иодбензол	48,5	158,4	100,8	57,8	60,8	51,8
нитробензол	55,0	183,9	117,5	66,4	64,0	58,4
1-хлорнафталин	62,0	211,8	148,6	63,2	67,4	65,6
2-хлорнафталин	62,0	213,1	148,8	64,3	67,4	66,0
1-иоднафталин	70,6	216,4	152,4	64,0	71,6	66,8
замещённые гетероарены						
2-метилпиридин	44,7	158,4	99,9	58,5	58,9	51,8
3-метилпиридин	44,7	158,7	100,0	58,7	58,9	51,8
4-метилпиридин	44,7	159,0	99,9	59,1	58,9	51,9
N-метилпиррол	40,3	150,1	90,9	59,2	56,7	49,6
N-метилкарбазол	83,1	282,6	199,4	83,2	77,7	84,1

Продолжение Таблицы 4.1

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{p,m}}(\text{ж})$	$C_{\text{p,m}}(\text{г})$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$		
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
				Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
2,3-диметилпиридин	48,2	189,6	128,4	61,2	60,6	59,9
2,4-диметилпиридин	48,2	184,7	121,1	63,6	60,6	58,6
2,5-диметилпиридин	48,2	184,7	122,0	62,7	60,6	58,6
2,6-диметилпиридин	48,2	185,2	122,1	63,1	60,6	58,7
3,4-диметилпиридин	48,2	191,9	128,4	63,5	60,6	60,5
3,5-диметилпиридин	48,2	184,6	121,2	63,4	60,6	58,6
2-метилфуран	31,9	143,7	89,7	54,0	52,6	47,9
2-метилтиофен	39,0	149,8	95,4	54,4	56,1	49,5

^a Результаты настоящей диссертационной работы [595].

В столбцах 6 и 7 представлены значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$, рассчитанные по уравнениям 4.5 (по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$) и 1.51 (по $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$). Таким образом, следует ожидать высокой предсказательной способности как уравнения (4.4), так и уравнения (1.51) (схема Чикоса). Однако $s = 7,2$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, получаемая в последнем случае, – результат усреднения и присутствия в выборке главным образом небольших молекул. В случае крупных молекул наблюдаются систематические отклонения. Так, для дибенз[fg,op]нафтацена, по данным [454, 595], $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T_0) = 99,6$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, по уравнению (4.4) – 100,4 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, по уравнению (1.51) – 115,6 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Для пирантрена соответствующие величины составили 116,5, 115,4 и 136,6 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, для бенз[k]флуорантена – 88,6, 90,1 и 99,3 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В таких случаях схему Чикоса следует применять с осторожностью, особенно в диапазоне пересчёта шире 100 К.

Алифатические соединения

В таблице 4.2 представлены изобарные теплоёмкости и энтальпии испарения при 298,15 К 89 алифатических соединений. Соединения в таблице 4.2 включают линейные и разветвлённые алканы и алифатические производные – алкены, кетоны, альдегиды, сложные и простые эфиры, галогеналканы и сераорганические вещества. Для большинства объектов $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ находятся в диапазоне 35 – 75 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ – от 25 до 60 кДж·моль⁻¹. Такие соединения можно описать уравнением (4.4) с ошибкой в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ менее 10 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Однако наклон зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ для этих объектов заметно выше. Этому тренду следуют и более крупные молекулы – линейные и разветвлённые алканы. Для них выполнялась корреляция (4.5):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}} / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 0,9 \quad (4.5)$$

Таблица 4.2 – Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения нормальных и разветвлённых алифатических соединений при 298,15 К.^a

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{р,м}}(\text{ж})$	$C_{\text{р,м}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						
<i>n</i> -алканы						
<i>n</i> -пентан	26,4	167,2	120,1	47,1	41,0	54,1
<i>n</i> -гексан	31,5	195,0	142,9	52,1	48,8	61,3
<i>n</i> -гептан	36,6	224,9	165,6	59,3	56,5	69,1
<i>n</i> -октан	41,6	254,1	188,4	65,7	64,1	76,6
<i>n</i> -нонан	46,6	284,4	211,1	73,3	71,7	84,5
<i>n</i> -декан	51,4	314,5	233,9	80,6	79,0	92,4
<i>n</i> -ундекан	56,6	345,1	257,4	87,7	86,9	100,3
<i>n</i> -додекан	61,5	376,0	280,3	95,7	94,4	108,3
<i>n</i> -тридекан	66,7	406,9	303,2	103,7	102,3	116,4
<i>n</i> -тетрадекан	71,7	438,4	326,1	112,3	109,9	124,6
<i>n</i> -пентадекан	76,8	470,1	349	121,1	117,6	132,8
<i>n</i> -гексадекан	81,4	501,5	371,8	129,7	124,6	141,0
<i>n</i> -гептадекан	86,5	534,3	394,7	139,6	41,0	54,1
разветвлённые алканы						
2-метилбутан	25,0	164,8	118,9	45,9	38,9	53,4
2-метилпентан	29,9	193,7	143,2	50,5	46,3	60,9
2-метилгексан	34,9	222,9	165,3	57,6	53,9	68,5
2-метилгептан	39,9	252,0	188,1	63,9	61,5	76,1
2-метилнонан	49,9	313,3	242,1	71,2	76,7	92,0
3-метилпентан	30,3	190,7	141,6	49,1	47,0	60,2
3-метилгексан	35,1	214,5	166,0	48,5	54,3	66,4
3-метилгептан	39,8	250,2	187,4	62,8	61,4	75,6
3-метилнонан	50,2	309,0	237,6	71,4	77,2	90,9
4-метилгептан	39,7	251,1	188,9	62,2	61,2	75,9
4-метилнонан	49,5	317,4	237,6	79,8	76,1	93,1
5-метилнонан	49,5	314,4	237,6	76,8	76,1	92,3
3-этилпентан	35,1	219,7	166,0	53,7	54,3	67,7
2,4-диметилпентан	32,7	224,2	166,0	58,2	50,6	68,9
2,5-диметилгексан	37,9	249,2	188,9	60,3	58,5	75,4
2,3-диметилпентан	34,3	215,9	166,0	49,9	53,0	66,7
2,3,4-триметилпентан	37,7	246,2	188,9	57,3	58,2	74,6
2,2-диметилбутан	27,7	187,9	141,7	46,2	43,0	59,4
2,2-диметилпентан	32,4	221,1	166,4	54,7	50,1	68,1
3,3-диметилпентан	33,0	211,7	165,9	45,8	51,1	65,6
3,3-диметилгексан	37,5	246,6	188,9	57,7	57,9	74,7
3,3-диэтилпентан	42,5	278,8	216,7	62,1	65,5	83,1
2,2,3-триметилбутан	32,0	213,5	164,0	49,5	49,5	66,1
2,2,4-триметилпентан	35,2	240,6	188,7	51,9	54,4	73,1
2,3,3-триметилпентан	37,6	245,6	188,9	56,7	58,1	74,4

Продолжение Таблицы 4.2

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{p,m}}(\text{ж})$	$C_{\text{p,m}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						
2,2,3,3-тетраметилпентан	39,0	271,5	212,1	59,4	60,2	81,2
2,2,4,4-тетраметилпентан	39,0	266,3	213,1	53,2	60,2	79,8
алкены						
1-пентен	25,1	154,9	109,6	45,3	39,1	50,9
1-гексен	30,0	183,3	132,3	51,0	46,5	58,2
1-гептен	34,9	211,8	155,2	56,6	53,9	65,6
1-октен	39,9	241,2	178,1	63,1	61,5	73,3
1-нонен	44,8	270,4	201,0	69,4	69,0	80,9
1-децен	49,7	300,8	223,8	77,0	76,4	88,8
1-ундецен	54,6	330,0	246,7	83,3	83,9	96,4
1-додэцен	59,5	360,7	269,6	91,1	91,3	104,4
1-гексадецен	79,1	485,8	361,0	124,8	121,1	136,9
кетоны						
пропанон	31,3	123,8	75,0	51,6	48,5	42,8
бутанон	34,3	158,9	102,3	56,6	53,0	51,9
пентанон-2	38,3	184,4	121,0	63,4	59,1	58,5
альдегиды						
бутаналь	33,2	(164,7)	102,6	62,1	51,4	53,4
пентаналь	37,9	174,4	125,4	49	58,5	55,9
гексаналь	43,5	210,4	148,2	62,2	67,0	65,3
гептаналь	46,9	250,3	171,1	79,2	72,2	75,7
сложные эфиры						
метил формиат	28,6	119,7	65,5	54,2	44,4	41,7
метил ацетат	32,4	140,6	86,0	54,6	50,1	47,1
этил ацетат	35,6	170,6	113,6	57,0	55,0	54,9
простые эфиры						
диэтиловый эфир	27,4	172,5	116	56,5	42,5	55,4
ди-н-пропиловый эфир	35,8	221,6	158,3	63,3	55,3	68,2
диизопропиловый эфир	32,3	216,1	158,3	57,8	50,0	66,8
н-дибутиловый эфир	45,0	278,2	204,0	74,2	69,3	82,9
галогеналканы						
дихлорметан	29,0	102,3	51,1	51,2	45,0	37,2
1,1-дихлорэтан	30,8	126,3	76,2	50,1	47,7	43,4
1,2-дихлорэтан	35,2	128,6	78,7	49,9	54,4	44,0
1,1,2,2-тетрахлорэтан	45,7	168,0	100,8	67,2	70,4	54,3
1-хлорпропан	28,6	131,4	84,7	46,7	44,4	44,7
хлороформ	31,4	115,5	65,7	49,8	48,6	40,6
тетрахлорметан	32,5	133,0	83,8	49,2	50,3	45,2
1,1,1-трихлорэтан	32,6	144,4	92,5	51,9	50,5	48,1
1,3-дихлорпропан	40,8	157,0	99,6	57,4	62,9	51,4
1-хлорбутан	33,6	159,5	107,6	51,9	52,0	52,1

Продолжение Таблицы 4.2

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ} /$	$C_{\text{р,м}}(\text{ж})$	$C_{\text{р,м}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$
	$\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$			(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
сераорганические соединения						
диметилсульфид	28,0	118,1	74,1	44,0	43,5	41,3
метилэтилсульфид	32,0	144,6	95,1	49,5	49,5	48,2
метил- <i>n</i> -пропилсульфид	36,3	171,6	117,4	54,2	56,1	55,2
метил- <i>n</i> -бутилсульфид	40,5	200,9	140,7	60,2	62,5	62,8
диэтилсульфид	35,9	171,4	117,0	54,4	55,5	55,1
этил- <i>n</i> -пропилсульфид	40,0	198,4	139,1	59,3	61,7	62,2
ди- <i>n</i> -пропилсульфид	44,2	225,5	161,2	64,3	68,1	69,2
ди- <i>n</i> -бутилсульфид	53,0	284,3	206,9	77,4	81,5	84,5
метилизопропилсульфид	34,2	172,4	117,2	55,2	52,9	55,4
этилмеркаптан	27,5	118,0	72,7	45,3	42,7	41,3
изопропилмеркаптан	29,6	145,4	96,0	49,4	45,9	48,4
<i>n</i> -бутилмеркаптан	36,7	172,3	118,2	54,1	56,7	55,4
изобутилмеркаптан	34,7	171,9	118,3	53,6	53,6	55,3
втор-бутилмеркаптан	34,1	171,2	119,3	51,9	52,7	55,1
трет-бутилмеркаптан	30,9	175,1	121,0	54,1	47,9	56,1
<i>n</i> -пентилмеркаптан	41,3	201,2	141,2	60,0	63,7	62,9
диметилдисульфид	37,9	146,1	94,3	51,8	58,5	48,6
диэтилдисульфид	45,2	204,0	141,3	62,7	69,6	63,6

^a Результаты настоящей диссертационной работы [807].

Уравнение (4.5) позволяет предсказывать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$ алканов и функционализированных алифатических соединений с $s = 4,2 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($N = 89$). Большой наклон уравнения (4.5), по сравнению с (4.4), согласуется с ожидаемым увеличением вклада затруднённых конформационных вращений в гибких молекулах. В Таблице 4.2 показаны $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$, вычисленные по уравнениям (4.5) и (1.51). Расчёт согласно схеме Чикоса (уравнение 1.51) ведёт к $s = 11,3 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, т.е. почти в 3 раза выше, по сравнению с уравнением (4.5).

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$ растёт с размером молекулы, что и обуславливает наличие корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}(T_0)$ и другими молекулярными параметрами, связанными с молекулярным размером, включая $C_{\text{р,м}}(\text{ж}, T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$. Интересно сравнить качество корреляций (1.51) и (4.5) применительно к изомерам. Энтальпии испарения изомерных алканов с различной степенью разветвлённости отличаются сильнее, чем теплоёмкости жидкой фазы. Какому из трендов следует величина $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$? Сопоставление значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$, рассчитанных по уравнениям (1.51) и (4.5), с экспериментальными величинами приведено на Рис. 4.2. Во-первых, заметно, что при применении уравнения (1.51) систематически переоценивается величина $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$. По всей

видимости, при выводе уравнения (1.51) Чикос и сотрудники ориентировались на наклон зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} - C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ для алканов, а свободный член подбирали путём минимизации отклонений. Как результат, для линейных алканов отклонение между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ (Чикос) превышает экспериментальные значения на $\sim 10 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

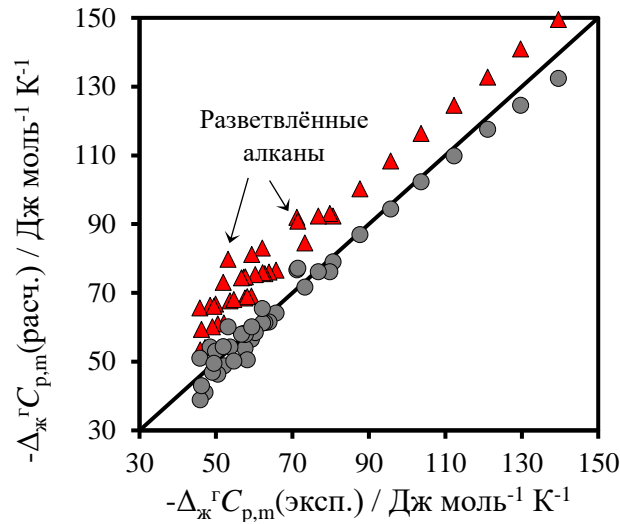


Рис. 4.2. Сопоставление разностей теплоёмкостей идеального газа и жидкости, рассчитанных по уравнениям (4.5) (точки) и (1.51) (треугольники) и экспериментальных значений. Диагональная чёрная линия соответствует равенству экспериментальных и расчётных величин. Результаты настоящей диссертационной работы [807].

Во-вторых, разброс величин $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, рассчитанных по уравнению (1.51), заметно больше, чем при применении уравнения (4.5). Разветвление влияет на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ в примерно равной мере, в то время как при использовании схемы Чикоса для разветвлённых алканов наблюдаются ещё большие систематические отклонения расчётных $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ от экспериментальных. Для разветвлённых алканов $s(\text{ур. 4.5}) = 3,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $s(\text{ур. 1.51}) = 16,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Алкилароматические производные

Данных о теплоёмкостях алкилароматических производных в литературе представлено заметно меньше. Если соединение содержит небольшие алифатические группы, например, метильные, этильные, пропильные, уравнение (4.4) позволяет определить его $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ с достаточной точностью. Однако в случае длинноцепочечных производных становятся заметными систематические ошибки уравнения (4.4). Зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ в этом случае описывалась взвешенной суммой уравнений (4.4, 4.5):

$$\begin{aligned}
 -\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}} / (\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = & 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{R}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + \\
 & + 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{Ar}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 37,0 \cdot \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{Ar})}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{ArR})}
 \end{aligned}
 \quad (4.6)$$

R соответствует алифатическому фрагменту, Ar – ароматическому. При этом $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{ArR})$ может быть вычислена по уравнению (3.8) из $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{ArH})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{RH})$. Вклады ароматического ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{Ar})$) и алифатического ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{R})$) фрагментов можно найти следующим образом: $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{Ar}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{ArH}) - 3,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{R}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{RH}) - 3,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Изобарные теплоёмкости жидкости и идеального газа, энтальпии испарения ряда фенилалканов при 298,15 К и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$, вычисляемые по уравнениям (4.6) и (1.51), представлены в Таблице 4.3. Для соединений в Таблице 4.3 s (ур. 4.6) = 1,8 Дж·К⁻¹·моль⁻¹; s (ур. 1.51) = 9,0 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Зависимость, задаваемая уравнением 4.6, показана на Рис. 4.3 чёрным цветом.

Таблица 4.3 – Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения фенилалканов при 298,15 К. Результаты настоящей диссертационной работы [809].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{p,m}}(\text{ж})$	$C_{\text{p,m}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						
толуол	38,6	157,2	103,6	53,6	56,4	51,5
этилбензол	42,3	185,8	127,4	58,4	59,4	58,9
<i>n</i> -пропилбензол	46,2	214,7	154,2	60,6	63,0	66,4
<i>n</i> -бутилбензол	49,6	243,2	174,9	68,3	66,5	73,8
<i>n</i> -гексилбензол	59,3	298,3	220,7	77,6	77,4	88,1
<i>n</i> -гептилбензол	64,2	327,7	243,6	84,1	83,3	95,8
<i>n</i> -октилбензол	69,1	356,7	265,5	90,2	89,5	103,3

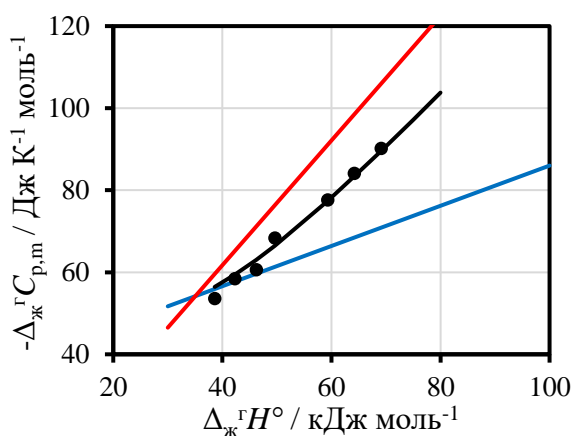


Рис. 4.3. Взаимосвязь между разностью теплоёмкостей и энтальпией испарения алкилароматических соединений при 298,15 К на примере 1-фенилалканов. Синяя линия – ур. 4.4, красная линия – ур. 4.5, чёрная линия – ур. 4.6. Чёрные точки – экспериментальные данные для фенилалканов (Таблица 4.3). Результаты настоящей диссертационной работы [809].

4.1.1.2.2 Ассоциированные ароматические и алифатические соединения

О теплоёмкостях ассоциированных соединений доступно существенно меньше данных. Немногочисленные разрозненные данные о теплоёмкостях спиртов в жидкой и газовой фазе указывают, что использование схемы Чикоса ведёт к существенной недооценке $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}$.

Ассоциированные ароматические соединения

Среди ароматических ассоциированных соединений анализировались данные о производных фенола, анилина. Были дополнительно проведены вычисления $C_{\text{p,m}}(\text{г})$ 10 замещённых фенолов и 8 ароматических аминов методами квантовой химии и статистической термодинамики. Их структурные формулы изображены на Рис. 4.4.

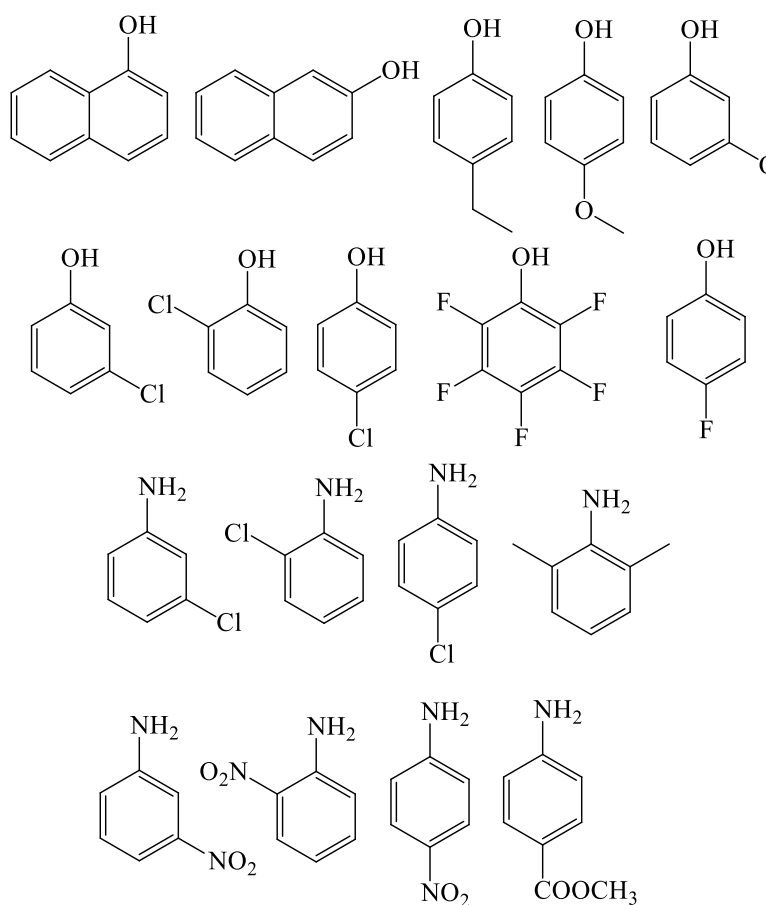


Рис. 4.4. Структурные формулы ассоциированных ароматических соединений, для которых был выполнен расчёт теплоёмкостей идеальной газовой фазы.

Методом ДСК измерены изобарные теплоёмкости жидкой фазы для ранее неизученных объектов (3- и 4-метоксифенолы, 4-этилфенол). Энтальпии испарения и теплоёмкости 14 фенолов и 15 анилинов собраны в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности замещённых фенолов [611] и анилинов [810] при 298,15 К и энтальпии испарения при 298,15 К.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{р,м}}(\text{ж})$	$C_{\text{р,м}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{р,м}}$
				(лит.)	(ур. 4.7)	(ур. 1.51)
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						
фенолы						
фенол	57,3	197,4	103,2	94,2	95,1	61,9
1-нафтол	74,6	258,3	157,9	100,4	103,6	77,7
2-нафтол	73,5	252,8	155,5	97,3	103,0	76,3
4-этилфенол	69,2	263,1	151,2	111,9	100,9	79,0
<i>o</i> -крезол	60,3	231,7	127,3	104,4	96,5	70,8
<i>m</i> -крезол	64,2	224,9	124,7	100,2	98,5	69,1
<i>n</i> -крезол	63,6	223,8	125,0	98,8	98,2	68,8
3-метоксифенол	75,2	241,0	150,2	90,8	103,8	73,2
4-метоксифенол	73,9	239,8	148,2	91,6	103,2	72,9
2-хлорфенол	52,7	217,4	120,4	97,1	92,8	67,1
3-хлорфенол	63,5	224,1	120,1	104,0	98,1	68,8
4-хлорфенол	65,1	228,3	120,1	108,2	98,9	69,9
4-фторфенол	61,0	215,1	116,8	98,3	96,9	66,5
пентафторфенол	52,2	280,0	166,4	113,6	92,6	83,4
анилины						
анилин	55,8	191,4	107,0	84,4	81,3	60,4
<i>o</i> -толуидин	59,4	218,5	134,9	83,6	83,1	67,4
<i>m</i> -толуидин	59,9	218,8	130,0	88,8	83,4	67,5
<i>n</i> -толуидин	58,4	217,5	130,8	86,7	82,6	67,1
2-хлоранилин	57,0	199,8	123,8	76,0	81,9	62,5
3-хлоранилин	60,7	203,5	124,0	79,5	83,7	63,5
4-хлоранилин	61,8	203,5	124,4	79,1	84,3	63,5
4-фторанилин	54,8	195,2	120,7	74,5	80,9	61,3
<i>N</i> -метиланилин	55,2	207,1	130,6	76,6	81,0	64,4
2,6-диметиланилин	59,5	238,9	160,3	78,6	83,2	72,7
метил 4-аминобензоат	83,5	253,9	174,0	79,9	94,9	94,1
этил 4-аминобензоат (бензокаин)	86,3	299,9	192,5	107,4	96,3	87,4
2-нитроанилин	77,1	240,8	146,4	94,4	91,8	73,2
3-нитроанилин	76,6	235,1	144,2	90,9	91,5	71,7
4-нитроанилин	85,5	251,9	146,0	105,9	95,9	76,1

Существуют различные модели для описания влияния водородного связывания на теплоёмкость жидкости, но их предсказательная способность не является оптимальной. В параграфе 4.1.2 отражены принципиальные ограничения некоторых из них. Поэтому для ассоциированных соединений тоже вёлся поиск соотношений типа (4.4, 4.5). Для ароматических ассоциированных соединений выполнялось соотношения вида (4.7):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{р,м}} / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + d \quad (4.7)$$

где $d = 67,0$ для замещённых фенолов ($s = 9,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), $54,0$ для ароматических аминов ($s = 7,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), причём наличие внутримолекулярных водородных связей влияло на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{р,м}}$ в пределах s корреляции. Такая ошибка находится в пределах комбинированной погрешности

определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ – для фенолов и анилинов большинство измерений теплоёмкости жидкости проводилось с помощью техники ДСК с экспериментальной погрешностью около 3 %.

Для сравнения, s (ур. 1.51) составляла от 18 до 31 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Предсказательная способность уравнения (1.51) тоже может быть улучшена корректировкой коэффициентов, однако продемонстрированное выше влияние заместителей, систематический рост ошибок с ростом размера молекулы, являющиеся следствием неопределённого физического смысла корреляции $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} - C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ вынуждают пользоваться такими поправками с большой осторожностью.

Ассоциированные алифатические соединения

Данные о теплоёмкостях ассоциированных алифатических соединений, за исключением спиртов, ещё более скудны. При этом расчёт $C_{\text{p,m}}(\text{г})$ алифатических соединений заметно более трудоёмок, чем для большинства ароматических молекул, из-за необходимости учёта вклада внутренних вращений от многочисленных волчков. Более того, важным инструментом проверки верности разрабатываемых подходов к оценке $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ является предсказание энтальпий испарения при повышенных температурах и их сопоставление с литературными. Такие данные доступны для алифатических аминов и спиртов, но практически отсутствуют для других ассоциированных алифатических соединений – карбоновых кислот (в случае которых дополнительно необходим учёт водородного связывания в газовой фазе) и амидов. Данные о теплоёмкостях и энтальпиях испарения 4 алифатических аминов, спиртов, 2 амидов (их $C_{\text{p,m}}(\text{г})$) были рассчитаны в настоящей работе, Таблица П5) и 2 карбоновых кислот представлены в Таблице 4.5. Также в Таблице 4.5 представлены значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, рассчитанные по уравнениям (4.5) и (1.51).

Первичные и вторичные спирты описываются уравнением (4.5) с $s = 10$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Отклонения от него носят несистематический характер. Для схемы Чикоса s в аналогичных условиях составляет 16 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Гораздо больше ошибки (до 40 Дж·К⁻¹·моль⁻¹) в случае третичных спиртов – 2-метил-2-бутанола и 2-метил-2-пропанола. В параграфе 4.1.1.2 аналогичные отклонения были проанализированы применительно к изохорным теплоёмкостям жидкости и идеального газа в рамках модели двух состояний. В жидких алифатических аминах и аммиаке практически отсутствует ассоциация за счёт межмолекулярной водородной связи из-за низкой кислотности NH-протонов [321, 674]. Тем не менее, немногочисленные амины описываются уравнением (4.5) хуже, с ошибкой около 10 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а в случае *трет*-бутиламина – с ошибкой 25 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. С другой стороны, нет оснований полагать, что

отклонения могут кардинально возрастать в случае более крупных молекул. Поэтому уравнение (4.5) было использовано при расчёте температурных зависимостей энтальпий испарения алифатических аминов и спиртов.

Таблица 4.5 – Теплоёмкости идеального газа, жидкости, их разности и энтальпии испарения алифатических спиртов [808], аминов [808], амидов и карбоновых кислот при 298,15 К.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$C_{\text{р,м}}(\text{ж})$	$C_{\text{р,м}}(\text{г})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$
				(лит.)	(ур. 4.5)	(ур. 1.51)
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						
алифатические спирты						
метанол	38,0	81,3	44,0	37,3	58,7	31,7
этанол	42,4	112,4	65,3	47,1	65,3	39,8
1-пропанол	47,7	144,6	86,4	58,2	73,4	48,2
1-бутанол	52,6	177,7	109,0	68,7	80,9	56,8
2-пропанол	45,6	154,8	89,0	65,8	70,2	50,8
2-бутанол	48,2	197,4	113,0	84,4	74,2	61,9
циклогексанол	62,0	214,1	132,7	81,4	95,1	66,2
1-пентанол	57,2	208,3	132,9	75,4	87,8	64,7
1-гексанол	61,6	242,5	155,8	86,7	94,5	73,6
1-гептанол	66,8	270,8	178,7	92,1	102,4	81,0
1-октанол	69,7	304	201,5	102,5	106,8	89,6
1-деканол	80,8	373	247,3	125,7	123,7	107,6
1-ундеканол	84,4	406,3	270,2	136,1	129,2	116,2
аллиловый спирт	44,8	138,9	76,0	62,9	69,0	46,7
2-метил-2-бутанол	50,2	248,9	131,7	117,2	77,2	75,3
2-метил-2-пропанол	45,3	221,9	113,5	108,4	69,8	68,3
алифатические амины						
пропиламин	31,4	162,5	95,8	66,7	48,6	52,8
бутиламин	35,8	188,0	118,5	69,5	55,3	59,5
<i>трет</i> -бутиламин	29,9	191,7	120,0	71,7	46,3	60,4
диэтиламин	31,5	178,1	115,7	62,4	48,8	56,9
алифатические карбоновые кислоты						
муравьиная кислота	46,3 [706]	99,0 [811]	45,7 [812]	53,3	71,3	36,3
уксусная кислота	51,6 [706]	123,1 [813]	63,4 [812]	59,7	79,3	42,6
алифатические амиды						
формамид	60,2 [193]	107,6 [814]	56,4 ^a	51,2	92,4	38,6
<i>N</i> -метилформамид	56,2 [193]	123,8 [815]	69,5 ^a	54,3	86,3	42,8

^a Рассчитано в настоящей работе (Таблица П5).

Для формамида, *N*-метилформамида, уксусной и муравьиной кислот уравнение (4.5) ведёт к существенно завышенным значениям $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$, а схема Чикоса (уравнение 1.51) – к заниженным.

Малая доступность данных о теплоёмкостях и энтальпиях испарения этих соединений ограничивает возможности разработки предсказательных подходов в этом случае. При анализе температурных зависимостей энтальпий испарения предпочтительно опираться на экспериментальные данные о $C_{p,m}(ж)$ и расчётные/экспериментальные значения $C_{p,m}(г)$.

Проведённый анализ подчёркивает, что применение уравнения (1.51) для пересчёта энтальпий испарения ассоциированных соединений по температуре может быть сопряжено с существенными систематическими ошибками. Это может потребовать пересмотра ряда работ, в которых схема Чикоса применялась для пересчёта энтальпий испарения фенолов [816, 817] и анилинов [818] от $T > 400$ К к $T_0 = 298,15$ К.

Статистические характеристики уравнений (4.4-4.7, 1.51) применительно к ассоциированным и неассоциированным ароматическим и гетероароматическим, алифатическим соединениям и алкилароматическим производным представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Сопоставление статистических характеристик способов оценки разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости.

Система	N	$s(\text{ур. 4.4-4.7}) /$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$s(\text{схема Чикоса}) /$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
неассоциированные ароматические соединения	99	3,6 (ур. 4.4)	7,2
неассоциированные алифатические соединения	89	6,9 (ур. 4.5)	12,1
алкилароматические углеводороды	7	4,2 (ур. 4.6)	11,0
ассоциированные ароматические соединения	37	8,1 (ур. 4.7)	22,4
первичные и вторичные алифатические спирты и амины	17	11,4 (ур. 4.5)	14,9

Ожидаемо, что во всех случаях схема Чикоса характеризуется большими значениями s ; отклонения при этом носят систематический характер. Построение большего количества корреляций для каждого класса соединений улучшило бы их качество, но физический смысл корреляции разности $C_{p,m}(ж) - C_{p,m}(г)$ с $C_{p,m}(ж)$ неясен, а её описательная способность остаётся ограниченной в случае длинноцепочечных алифатических соединений и при появлении разветвлений в цепи.

4.1.1.3 Корреляция между разностью изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения

Именно изохорные теплоёмкости можно получить при дифференцировании температурных зависимостей статсумм канонического ансамбля (уравнение 1.44). Выделяя вклады поступательного, вращательного, колебательного движений согласно уравнению (1.45), ранее исследователи предлагали различные подходы к оценке $C_{V,m}(ж)$ и $\Delta_{ж}^{\Gamma}C_{V,m}$ (параграф 1.5.3.4.1) [421, 510, 511]. Анализ соотношения между $\Delta_{ж}^{\Gamma}C_{V,m}$ и $\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ}$ мог бы углубить представления о вкладах различных типов движений молекулы как единого целого в теплоёмкость жидкости, а также понять смысл коэффициентов корреляций (4.4-4.7).

4.1.1.3.1 Изохорные теплоёмкости и энтальпии испарения неассоциированных соединений

Значения энтальпий испарения, изобарных и изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и $C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж)$ ряда неассоциированных ароматических, гетероароматических, короткоцепочечных алифатических молекул при $T_0 = 298,15$ К приведены в Таблице 4.7. Также приведены характеристики сжатых благородных газов.

Таблица 4.7 – Значения энтальпий испарения, изобарных и изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа ряда ароматических и короткоцепочечных алифатических молекул при 298,15 К.^a

соединение	$C_{p,m}(ж)$	$C_{p,m}(г)$	$C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж)$	$-\Delta_{ж}^{\Gamma}C_{v,m}$	$\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ} /$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				кДж·моль ⁻¹
бензол	135,7	82,4	41,1	20,5	34,8
пиридин	132,8	78,0	41,7	21,4	40,2
фуран	114,6	65,4	42,7	14,8	27,7
тиофен	123,2	72,9	37,6	21,0	34,6
хинолин	194,9	129,1	34,1	40,0	61,3
изохинолин	196,2	128,8	36,4	39,3	61,3
толуол	157,2	103,6	40,5	21,4	38,6
этилбензол	185,8	127,4	43,5	23,2	42,3
1,2-диметилбензол	187,8	133,3	40,3	22,5	42,8
1,3-диметилбензол	183,2	127,6	41,6	22,3	42,8
1,4-диметилбензол	183,8	126,9	42,1	23,1	42,8
пропилбензол	214,7	154,2	43,7	25,1	46,2
изопропилбензол	215,4	151,7	46,7	25,3	45,1
1,2,4-триметилбензол	215,0	154,0	42,5	26,8	46,3
1,3,5-триметилбензол	209,5	150,3	43,9	23,6	46,3
1-метилнафталин	224,4	159,5	41,3	31,9	59,4
анизол	189,9	124,1	41,9	32,2	46,6

соединение	$C_{p,m}(ж)$	$C_{p,m}(г)$	$C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж)$	$-\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{v,m}$	$\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ} /$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				кДж·моль ⁻¹
фторбензол	146,4	94,4	35,9	24,4	34,5
хлорбензол	151,0	98,6	37,4	23,3	41,2
1,2-дихлорбензол	170,7	113,5	40,5	25,0	48,0
1,2,4-трихлорбензол	194,7	129,7	40,9	32,4	54,1
бромбензол	154,5	98,7	39,7	24,4	43,7
йодобензол	158,6	100,8	35,6	30,5	48,5
бензальдегид	172,0	111,7	37,3	31,3	51,2
нитробензол	183,9	117,5	42,0	32,7	55,0
бензонитрил	166,0	109,2	35,0	30,1	51,1
2-метилтиофен	149,8	95,4	37,0	25,7	39,0
2-метилфуран	143,7	89,7	39,8	22,5	31,9
3-метилпиридин	158,4	99,9	39,8	27,0	44,7
4-метилпиридин	158,7	100,0	38,8	28,2	44,7
тетралин	217,4	150,9	37,9	36,9	55,2
бутилбензол	243,3	175,1	48,6	27,9	50,8
гексафторбензол	221,6	156,6	53,2	20,1	35,8
короткоцепочечные алифатические соединения					
дихлорметан	102,3	50,8	38,9	20,9	29,0
хлороформ	113,2	65,7	39,9	15,9	31,4
тетрахлорметан	131,3	83,2	40,4	16,0	32,5
1,1-дихлорэтан	126,3	76,2	39,0	19,4	30,8
1,2-дихлорэтан	128,8	78,7	42,8	15,6	35,2
1,1,1-трихлорэтан	144,4	93,7	41,6	17,4	32,6
1,1,2,2-тетрахлорэтан	166,7	100,8	47,5	26,7	45,7
трихлорэтилен	122,4	80,2	35,4	15,1	34,6
тетрахлорэтилен	147,2	95,0	37,7	22,8	39,7
ацетон	123,8	74,9	36,2	21,0	31,3
бутанон	157,9	102,9	39,1	24,2	34,3
ацетонитрил	91,5	52,2	25,6	22,0	33,9
ацетат этила	169,6	113,6	44,2	20,1	35,6
сероуглерод	76,0	45,5	28,2	10,6	27,7
циклогексан	156,0	106,3	39,6	18,4	33,3
циклогексилацетат	245,1	169,7	57,6	26,1	52,3
метилциклогексан	185,0	135,0	42,6	15,7	35,4
циклогексанон	176,4	109,7	49,0	26,0	45,4
циклопентан	126,7	83,0	37,2	14,8	28,9
циклопентанон	154,5	95,3	38,0	29,5	42,8
транс-декалин	228,5	167,5	43,5	25,8	48,5
цис-декалин	232,0	166,7	43,3	30,3	50,2
1,4-диоксан	151,0	94,1	43,7	21,5	38,7
пентан	167,1	120,0	42,1	13,3	26,4
2-метилбутан	164,1	118,8	40,6	13,0	24,8
гексан	194,1	142,6	43,8	16,0	31,4

соединение	$C_{p,m}(ж)$	$C_{p,m}(г)$	$C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж)$	$-\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{v,m}$	$\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ} /$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				кДж·моль ⁻¹
2-метилпентан	192,6	142,2	43,6	15,1	29,9
1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан	170,0	121,4	44,6	12,3	27,9
1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан	165,1	118,0	45,4	10,0	22,4
2,2-дихлор-1,1,1-трифторэтан	155,9	102,6	48,0	13,6	26,6
1,1-дихлор-1-фторэтан	135,0	88,1	40,8	14,4	26,8
трихлорфторметан	121,0	78,6	38,9	11,8	25,2
Сжиженные газы при давлении насыщенного пара					
пропан	120,3	73,6	46,5	8,5	16,2
пропен	112,4	64,4	47,1	9,2	15,7
циклопропан	97,0	55,9	36,9	12,5	18,1
бутан	141,9	98,5	41,7	10,0	21,6
изобутан	141,2	96,6	43,4	9,5	19,9
неопентан	166,6	129,2	34,2	11,5	21,8
дихлордифторметан	113,3	72,8	40,4	8,4	18,0
хлордифторметан	101,6	56,1	41,9	11,9	17,4
хлорпентафторэтан	171,5	126,7	45,0	8,1	16,4
1-хлор-1,2,2,2-тетрафторэтан	154,9	99,0	50,7	13,5	21,0
1-хлор-1,1-дифторэтан	132,0	83,3	44,0	13,0	21,1
октафторпропан	221,0	148,0	71,3	10,0	16,4
октафторциклобутан	222,8	156,4	61,9	12,8	21,7
Сверхкритические флюиды при 10 МПа					
Метан	48,4	35,7	19,4	1,6	1,6
He	20,8	20,8	8,3	0,0	0,0
Ne	21,3	20,8	8,6	0,2	0,0
Ar	26,0	20,8	12,8	0,7	0,7
Kr	36,5	20,8	22,2	1,8	1,9
Xe	84,8	20,8	66,7	5,6	8,3

^a Результаты настоящей диссертационной работы [512].

Можно заметить, что для ароматических соединений $C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж)$ составляет 35 – 50 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Тот же тренд касается и короткоцепочечных алифатических соединений. Средняя величина составила 41±4 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, она слабо зависит от размера молекулы (Рис. 4.5). Исключение (53 Дж·К⁻¹·моль⁻¹) составляет лишь гексафторбензол.

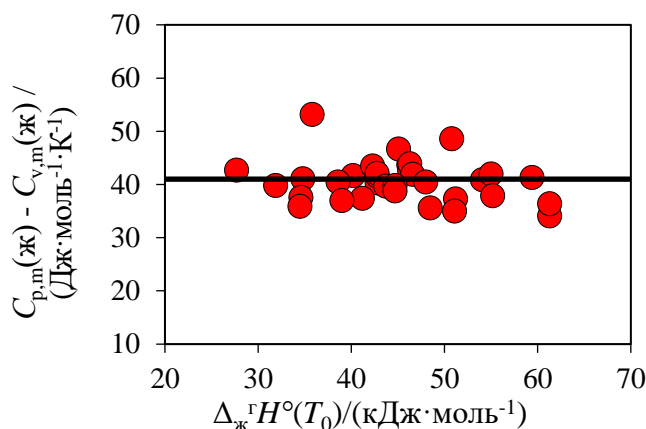


Рис. 4.5. Сопоставление разностей изобарных и изохорных теплоёмкостей жидких ароматических и гетероароматических соединений

Графическое сопоставление $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{v,m}}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ показано на Рис. 4.6. Разности изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпии испарения ароматических и гетероароматических и короткоцепочечных алифатических молекул при 298,15 К прямо пропорциональны:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{v,m}}(T_0) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,57 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (4.8)$$

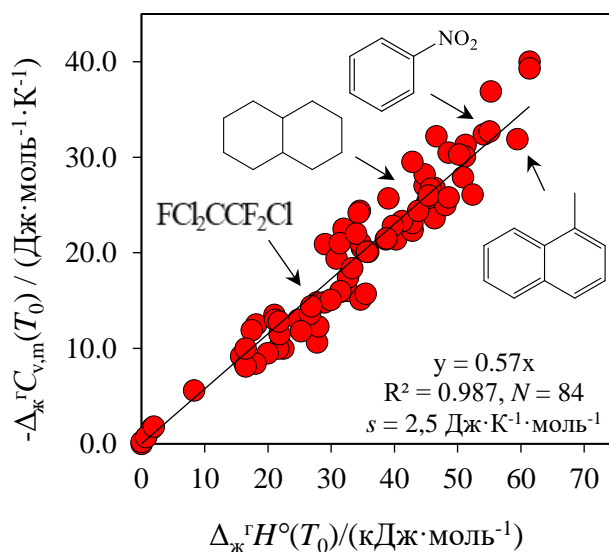


Рис. 4.6. Графическое сопоставление разностями изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения жёстких и умеренно гибких молекул при 298,15 К.

Результаты настоящей диссертационной работы [512].

Одновременное выполнение уравнений (4.4) и (4.8), при постоянстве величины $C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж})$, по всей видимости, свидетельствует о том, что свободный член уравнения (4.4), равный 37,0, соответствует величине $[C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж})] - [C_{\text{p,m}}(\text{г}) - C_{\text{v,m}}(\text{г})]$, или $C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж}) - R$,

которая для ароматических и гетероароматических соединений примерно постоянна. Наклоны корреляций (4.4) и (4.8) можно считать совпадающими, учитывая погрешности, заложенные в экспериментальные значения теплоёмкостей, энтальпий испарения и $C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж)$.

Павлечко и сотр. [511] отмечали, что внутреннее давление жидкости можно оценить как $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \approx (1,1 \pm 0,1) \frac{(\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ} - RT)}{V_m(ж)}$. Тогда справедливо:

$$C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж) = \left[p - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx 1,1 \pm 0,1 \cdot (\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ} - RT) \cdot \alpha_p \quad (4.9)$$

Если $C_{p,m}(ж) - C_{v,m}(ж)$ – постоянная величина, следует ожидать, что величина α_p обратно пропорциональна $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ ароматических и гетероароматических соединений. Сопоставление расчётных значений (согласно параграфу 3.1) $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0)$ и литературных [805] α_p для 62 ароматических и гетероароматических соединений с энтальпиями испарения вплоть до 80 кДж·моль⁻¹ приведено на Рис. 4.7. Действительно, наблюдается гиперболическая зависимость со средним значением $\alpha_p \cdot \Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ} = 42 \pm 4$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

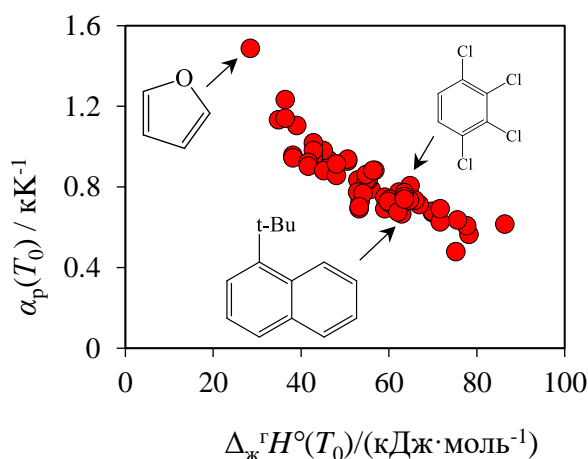


Рис. 4.7. Сопоставление изобарных коэффициентов расширения и энтальпий испарения 62 ароматических и гетероароматических соединений при $T_0 = 298,15$ К. Результаты настоящей диссертационной работы [512].

Стоит отметить, что корреляции между $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{v,m}(T_0)$ и другими физико-химическими параметрами, связанными с размером молекулы, существенно хуже (Рис. 4.8).

Соотношения, аналогичные уравнению (4.8), были выявлены при 250 и 350 К (Рис. 6; данные представлены в Таблице П9). Коэффициент пропорциональности между $\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{v,m}$ и $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ падает с ростом температуры. $-\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{v,m}(250 \text{ К})$ 1-метилнафталина достигает 62,6 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ (7,5R), и нет оснований полагать, что рост $-\Delta_{ж}^{\Gamma} C_{v,m}$ с ростом $\Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}$ прекращается.

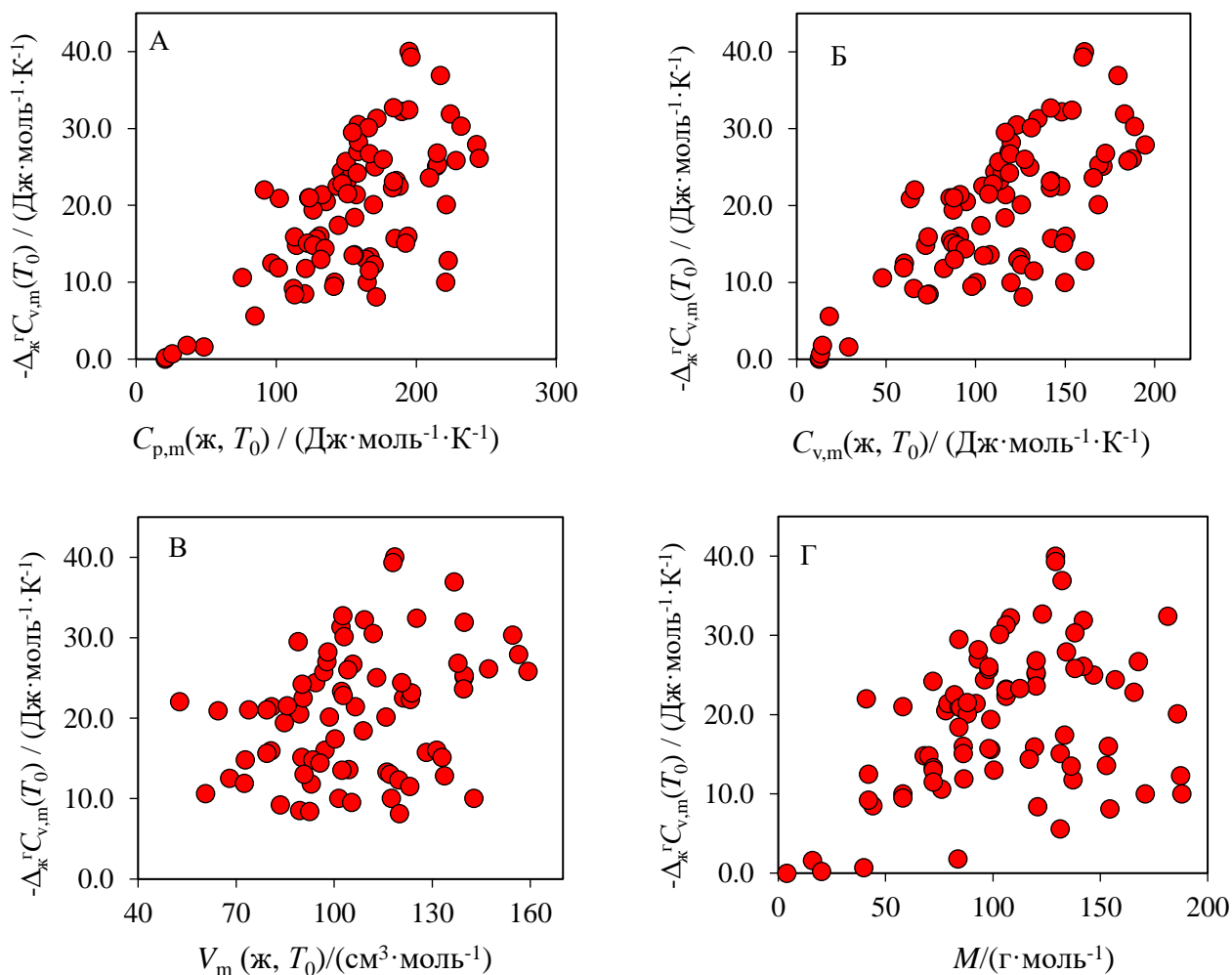


Рис. 4.8. Сопоставление разностей изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа ароматических и гетероароматических, короткоцепочечных алифатических соединений при 298,15 К с их изобарными теплоёмкостями жидкости (А), изохорными теплоёмкостями жидкости (Б), молярными объёмами жидкости (В) и молярной массой (Г). Результаты настоящей диссертационной работы [512].

Это наблюдение противоречит распространённому представлению, что $-\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{v,m}}$ молекулярных соединений жёсткого строения ограничено величиной $3R$ (параграф 1.5.3.4.1) [421, 510, 511]. Чем вызвано существенное превышение этой величины? Заторможенное поступательное и вращательное движение могут вносить вклад в $C_{\text{v,m}}$ заметно больший, чем трансляционные и торсионные колебания. И этот вклад имеет немонотонную зависимость от температуры. В качестве простой иллюстрации можно задать усреднённый потенциальный барьер по аналогии с [819] в форме:

$$V(\varphi) = 0,5 \cdot (V_1 \cdot (1 - \cos(\varphi)) + V_2 \cdot (1 - \cos(2\varphi)) + V_3 \cdot (1 - \cos(3\varphi)) + V_4 \cdot (1 - \cos(4\varphi)) + V_6 \cdot (1 - \cos(6\varphi)) + V_{12} \cdot (1 - \cos(12\varphi))) \quad (4.10)$$

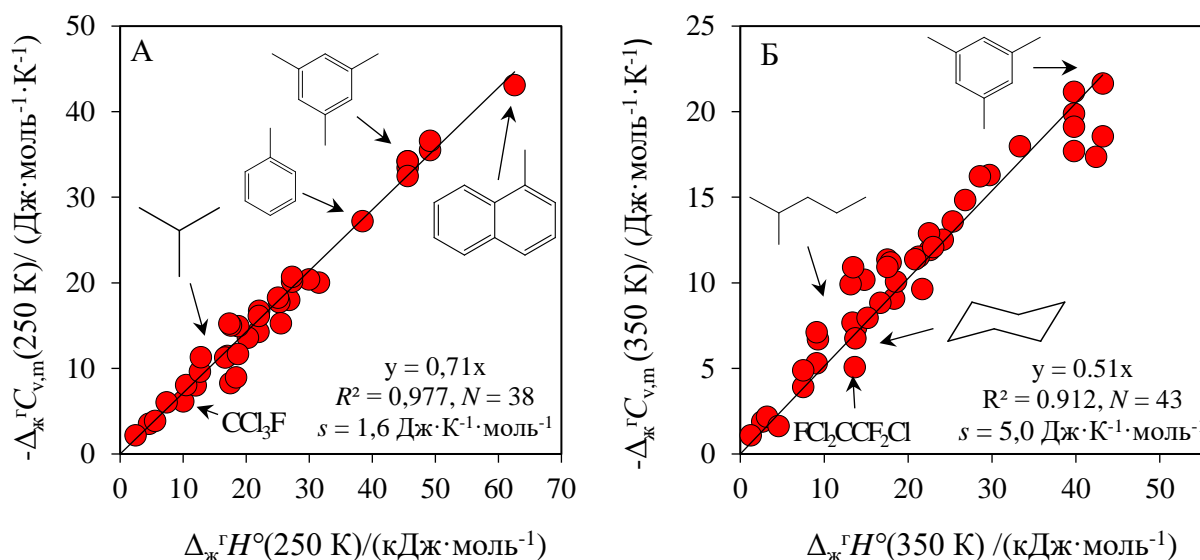


Рис. 4.9. Графическое сопоставление разностями изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения жёстких и умеренно гибких молекул при (А) 250 и (Б) 350 К.

Для молекулы этана при $V_1=V_2=V_4=V_6=V_{12}=0$ и $V_3 = 1024 \text{ см}^{-1}$ с моментом инерции $I = 1.577 \text{ а.е.м.} \cdot \text{Å}^2$ расчёт $C_{\text{конф}}$ с помощью уравнения (1.44) и метода Fourier Grid Hamiltonian [606] даст предельную величину $8,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Если задать более сложную форму потенциального барьера с меньшими V_i , например $V_1=V_2=V_3=V_4=V_6=V_{12}=300 \text{ см}^{-1}$, что качественно и реализуется при заторможенном движении молекул в жидкой фазе, величина $C_{\text{конф}}$ окажется существенно больше (Рис. 4.10).

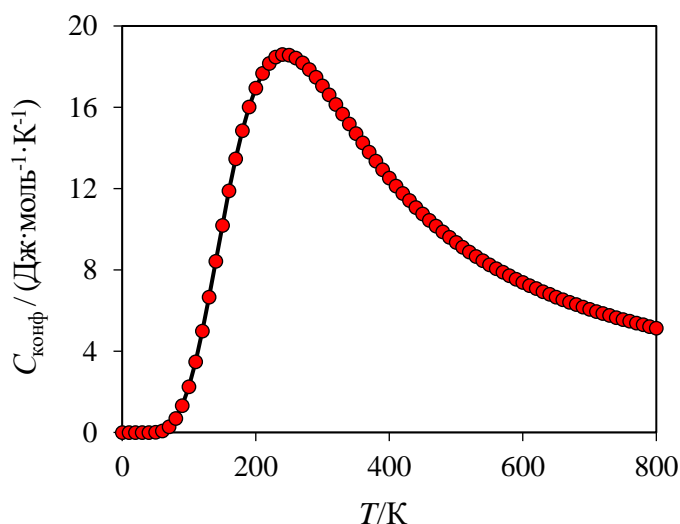


Рис. 4.10. Иллюстрация температурной зависимости $C_{\text{конф}}$, рассчитанной по уравнению (1.44) с помощью метода Fourier Grid Hamiltonian [606], в случае наличия множества небольших потенциальных барьеров. Качественно схожая картина ожидается для вклада заторможенного вращательного и поступательного движения в теплоёмкость жидкости.

$C_{\text{конф}}$ достигает максимума при ~ 240 К и далее уменьшается. Разумно предположить, что качественно та же картина наблюдается и в других жидкостях. Представляет интерес дальнейшее исследование вклада заторможенного поступательного и вращательного движения в теплоёмкость жидкости расчётными [25, 501] и спектральными [820, 821] методами, которое бы позволило понять причины столь точно выполняющейся и универсальной корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$.

Для высших алканов наблюдаются отклонения от уравнения (4.8). Для n -додекана $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(T_0) = 44,9$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ [94]. Исходя $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) = 61,5$ кДж·моль⁻¹, можно получить $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}} = 35,0$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Вероятно, это связано с дополнительным вкладом в $C_{\text{конф}}$ в жидких алканах и других соединениях гибкого строения, по сравнению с идеальной газовой фазой. Это вносит вклад и в больший наклон уравнения (4.5), по сравнению с (4.4). Кроме того, для алканов разность $C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж})$ растёт с длиной цепи (43,8 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ в случае пентана, 59,7 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ в случае декана, 67,4 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ в случае додекана [94]), в противоположность ароматическим соединениям, для которых эта разность постоянна. Это обуславливает дополнительный вклад в наклон корреляции (4.5).

4.1.1.3.2 *Изохорные теплоёмкости и энтальпии испарения соединений, ассоциированных за счёт межмолекулярной водородной связи*

Можно предположить, что с помощью уравнения (4.8) возможно выделение вклада ассоциации за счёт водородной связи в $C_{\text{V,m}}(\text{ж})$: $C_{\text{V,m}}^{\text{acc}}(\text{ж}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{эксп.}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{ур. 4.8})$, по крайней мере в ароматических и короткоцепочечных алифатических соединениях.

В таблице 4.8 сопоставлены изохорные теплоёмкости и энтальпии испарения ряда ассоциированных электролитов при 298,15 К, для которых были доступны как данные о $C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж})$, так и $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$, $C_{\text{p,m}}(\text{г})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ при 298,15 К.

Величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{эксп.})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{ур. 4.8})$ действительно систематически отличаются. В случае воды разность $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{эксп.}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{ур. 4.8})$ составляет 24,5 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, первичных спиртов – около 10 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Отклонения в случае фенолов и анилинов примерно соответствуют разностям свободных членов в уравнениях 4.4 и 4.7. Однако величина $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{эксп.}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{ур. 4.8})$ многократно больше в случае третичных спиртов и, напротив, отрицательная в случае амидов. Для метанола доступны данные при 250 и 350 К [94]. При 250 К разность $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{V,m}}(\text{эксп.}) - 0,71 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ равна -1 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, а при 350 К – 20,1 Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Таблица 4.8 – Сопоставление разностей изохорных, изобарных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпий испарения ассоциированных неэлектролитов при 298,15 К (по данным Таблиц 4.4, 4.5 и [94, 805]).

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} /$ кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}} /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж}) /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{v,m}} /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{v,m}} (\text{ур. 4.8}) /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
вода	44,0	41,7	0,2	49,8	25,3
алканолаы					
метанол	38,0	37,3	13,2	32,4	21,8
метанол (250 К)	39,7	32,7	13,8	27,2	28,2
метанол (350 К, $p_{\text{нас}}$)	35,9	46,3	16,2	38,4	18,3
этанол	42,4	47,1	20,2	35,2	24,4
1-пропанол	47,7	58,2	27,8	38,7	27,4
2-метил-2-пропанол	45,3	108,4	45,0	71,7	26,0
2-метил-2-бутанол	50,2	117,2	42,4	83,1	28,9
замещённые фенолаы					
фенол	58,2	94,6	29,1	73,8	33,5
<i>o</i> -крезол	60,3	104,4	38,0	74,7	40,0
<i>m</i> -крезол	64,2	100,2	34,0	74,5	37,6
ароматические амины					
анилин	55,8	84,4	40,0	52,7	20,6
<i>o</i> -толуидин	57,6	83,6	49,2	42,7	9,6
амиды					
формамид	60,2	51,2	42,5	17,0	-17,6
<i>N</i> -метилформамид	56,2	54,3	36,9	25,7	-6,6

Можно ли получить аналогичные величины или, по крайней мере, схожий тренд при применении модели двух состояний, широко применяемой при анализе температурных зависимостей теплоёмкостей жидкостей (параграф 1.5.3.4.2)? Преобразованием уравнения (1.49) получается уравнение (4.11):

$$C_{\text{v,m}}^{\text{асс}}(\text{ж}) = \frac{\Delta_{\text{сп}} H^{\circ}}{RT^2} \frac{K_{\text{асс}}}{(K_{\text{асс}} + 1)^2} \quad (4.11)$$

Для спиртов $-\Delta_{\text{сп}} H^{\circ}(T_0)$ составляет 15–18 кДж·моль⁻¹ [822], а $-\Delta_{\text{сп}} G^{\circ}(T_0)$ – от 11 до 12 кДж·моль⁻¹ [526], в частности для метанола $-\Delta_{\text{сп}} H^{\circ}(T_0) = 15,5$ кДж·моль⁻¹ и $-\Delta_{\text{сп}} G^{\circ}(T_0) = 11,4$ кДж·моль⁻¹ ($K_{\text{асс}}$ и термодинамические параметры соответствуют реакции $\text{РОН}(\text{своб}) \rightleftharpoons \text{РОН}(\text{связ})$). Из этих значений следует $C_{\text{v,m}}^{\text{асс}}(\text{ж}, T_0) = 3$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, $C_{\text{v,m}}^{\text{асс}}(\text{ж}, 250 \text{ К}) = 1,3$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, $C_{\text{v,m}}^{\text{асс}}(\text{ж}, 350 \text{ К}) = 5,2$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Эти значения согласуются с практически нулевым отклонением между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{v,m}}(\text{эксп.}) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{v,m}}(\text{ур. 4.8})$ при 250 К, когда доля свободного метанола менее 0,5 %. Однако наблюдаемое возрастание $C_{\text{v,m}}(\text{ж})$ метанола, а также изобарных теплоёмкостей многих *n*-алканолаов при $T = 300\text{--}400$ К [823] не описывается вышеуказанными параметрами ассоциации. Отклонения размером 20–50 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ в последнем столбце Таблицы 4.8 невозможно получить, используя обычно наблюдаемые

значения $-\Delta_{\text{сп}}H^\circ(T_0)$ и $K_{\text{асс}}$ при $T_0 = 298,15$ К (Таблица П10). Компенсационное соотношение между $\Delta_{\text{сп}}H^\circ(T_0)$ и $\Delta_{\text{сп}}G^\circ(T_0)$ (глава 5) накладывает естественные ограничения на максимальное значение $C_{\text{v,m}}^{\text{acc}}(\text{ж}, T_0)$, предсказываемое по уравнению 4.11 (<12 Дж·К⁻¹·моль⁻¹). Наблюдения выше указывают на то, что модель двух состояний слишком проста, чтобы описать вклад водородного связывания в теплоёмкость жидкости. По всей видимости, необходима разработка способов учёта кооперативности водородного связывания и сольвофобных эффектов в жидкости.

4.1.2 Предсказание энтальпий испарения органических соединений при произвольной температуре

В этом параграфе способы расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T_0)$, развитые в главе 3, и корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T_0)$ органических неэлектролитов использовались для предсказания энтальпий испарения при произвольной температуре T ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T)$). Рассчитанные значения сопоставлялись с литературными значениями $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T)$. Данные об энтальпиях испарения и температурных зависимостях давлений насыщенного пара, из которых рассчитывались энтальпии испарения, брались из обзоров и сборников [45, 134-137] и оригинальных исследований. Всего было рассмотрено 1677 литературных значений энтальпий испарения 764 ароматических и гетероароматических, алифатических, алкилароматических производных.

В подавляющем большинстве случаев давления насыщенных паров были достаточно малы, чтобы $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T)$ и энтальпия переноса из жидкости в насыщенный пар отличались в пределах $0,1$ кДж·моль⁻¹. В тех случаях, когда различия могли превысить $0,5$ кДж·моль⁻¹ (чаще – для ассоциированных соединений – замещённых фенолов и анилинов), вводились поправки на неидеальность газовой фазы [611].

4.1.2.1.1 Влияние температуры на разность изобарных теплоёмкостей жидкости и идеального газа

Наличие способов определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T_0)$ органических неэлектролитов по молекулярной структуре или с применением калориметрии растворения и расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ по величине $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T_0)$ позволяет рассчитать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^\circ(T)$, используя уравнение (4.1). Однако величина $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$

зависит от температуры, и эта зависимость может вносить заметный вклад в ИРТ ($\int_{T_0}^T \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} dT$)

(Рис. 4.11).

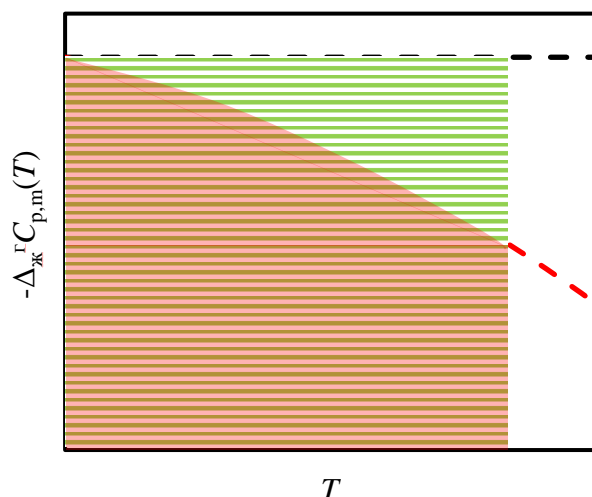


Рис. 4.11. Иллюстрация различий между значениями интегралов Кирхгофа, вычисленными в предположении постоянной $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ (чёрная пунктирная линия и зелёный квадрат) и при учёте температурной зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ (красная пунктирная линия и красная трапеция).

Для учёта этой зависимости были рассчитаны эмпирические поправки k , определявшиеся по уравнению (4.12):

$$k = \frac{\int_{T_0}^T \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}} dT}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(T_0) \cdot (T - T_0)} \quad (4.12)$$

Данных о теплоёмкостях жидких органических неэлектролитов при температурах выше 400 К заметно меньше, чем при 298,15 К, поэтому вычисления k основывались на информации об ограниченном круге соединений.

Для неассоциированных ароматических соединений вариация разности теплоёмкостей с температурой оказалась несущественной (Таблица П11) [595], поэтому во всём диапазоне температур использовалось значение $k = 1$.

Для неассоциированных алифатических соединений поправка k выходила на предел при высоких температурах и в среднем составила $k_{\text{lim}} = 0,85 \pm 0,10$ при $T > 400$ К. Значения k , выведенные для n -алканов между 300 и 600 К, показаны в Таблице П11 [807, 824].

В случае ассоциированных ароматических соединений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ тоже падает с ростом температуры. Значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(T) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(T_0)$ в зависимости от температуры T для замещённых фенолов и анилинов приведены на Рис. 4.12. Из этих зависимостей получены усреднённые поправки $k_{\text{lim}} = 0,95 \pm 0,05$ при $T > 400$ К.

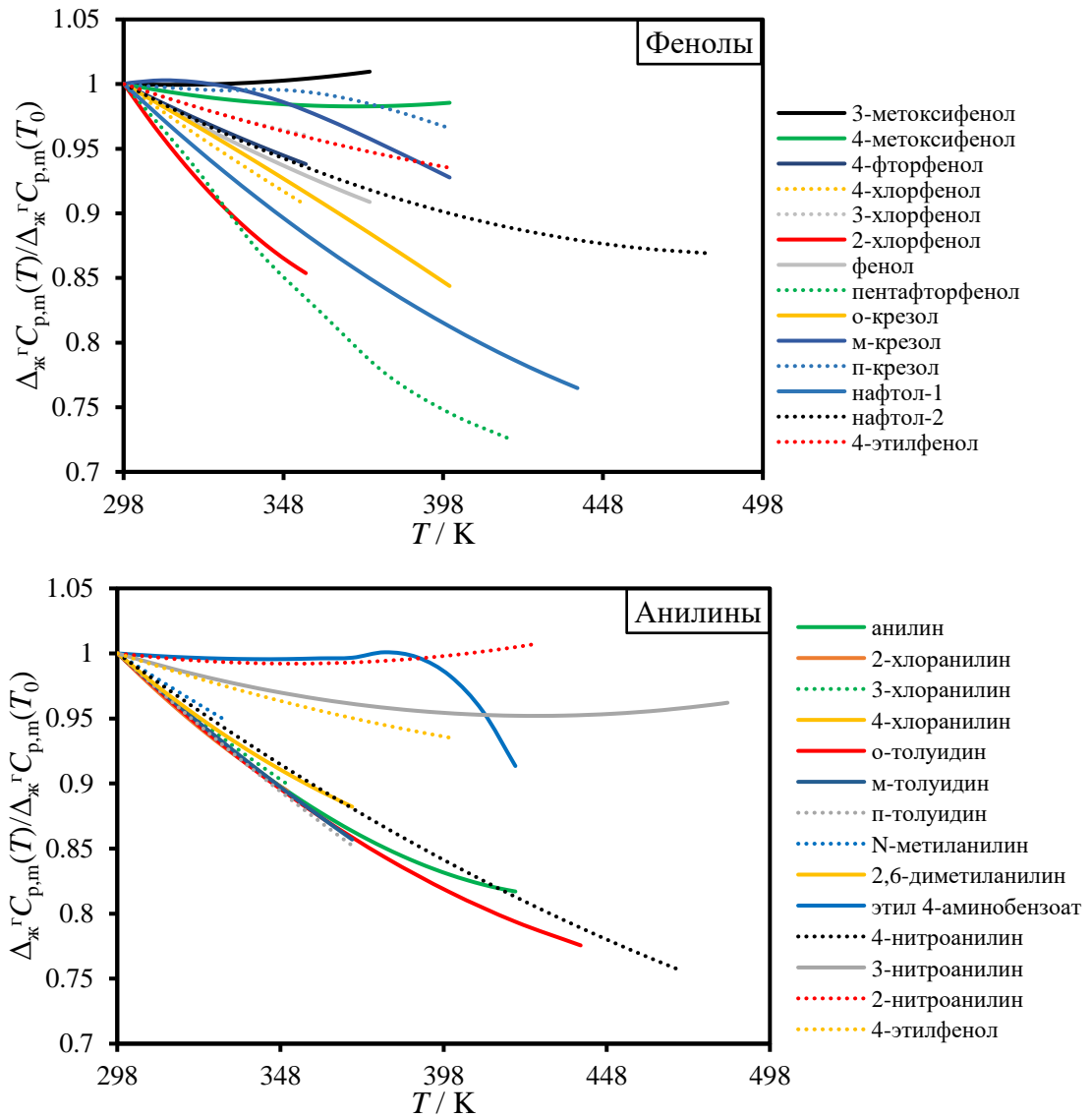


Рис. 4.12. Температурные зависимости отношения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(T) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(298,15 \text{ К})$ для фенолов и анилинов [611, 810].

Для спиртов эффекты температуры на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$ имели сложно систематизируемый характер (Таблица П12). Из-за разрыва водородных связей в жидкой фазе теплоёмкость жидких спиртов резко возрастает при повышенных температурах и выходит на плато [823, 825]. Наиболее точное описание температурных зависимостей энтальпий испарения наблюдалось при $k_{\text{им}} \approx 1,25$ при $T > 400 \text{ К}$.

Таким образом, энтальпии испарения при произвольной температуре T вычислялись по уравнению (4.13):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) + k \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}(T_0) \cdot (T - T_0) \quad (4.13)$$

где k принимает значение от 0,85 до 1,25, в зависимости от класса соединений. При $T < 400$ К влияние температурной зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ на интеграл несущественно. Для расчёта k как непрерывной функции температуры использовалось выражение:

$$k(T) = (k_{\text{lim}} + (1 - k_{\text{lim}}) \cdot \exp(\frac{T_0 - T}{50 \text{ К}})) \quad (4.14)$$

В случае алкилароматических производных предполагалось, что вклад каждого из фрагментов подчиняется вышеуказанным температурным зависимостям.

В комбинированную ошибку предсказываемых по уравнениям (4.4-4.7, 4.13) величин входит ошибка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$, ошибка корреляций (4.4-4.7), помноженная на температурный интервал пересчёта, и ошибка k , связанная с неопределённостью в оценке влияния температуры на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, также помноженная на интервал пересчёта. При пересчётах в диапазоне температур до 400 К последние две ошибки практически не играют роли, и погрешность расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ определяется ошибкой предсказания/определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$, которая, согласно результатам, полученным в главе 3, составляет ~ 2 %. При $T = 400$ -500 К вклад ошибок, связанный с оценкой ИРТ, возрастает до ~ 1 % от величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$, поэтому ожидаемая комбинированная ошибка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ составляет 3 %. Такая ошибка была бы сопоставима с современными экспериментальными подходами.

4.1.2.1.2 *Расчёт энтальпий испарения неассоциированных ароматических и гетероароматических соединений при произвольной температуре*

Для проверки надёжности уравнений (4.4, 4.13) применительно к предсказанию энтальпий испарения ароматических и гетероароматических соединений, не способных к межмолекулярному водородному связыванию, из различных источников были отобраны 134 значения энтальпий испарения 80 ароматических соединений между 360 и 650 К. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ этих соединений были вычислены согласно [219] (параграф 3.1.2), после чего $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ рассчитывались по уравнению (4.4), и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ находились по уравнению (4.13) ($k = 1$). Расчётные и литературные величины, а также значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, полученные с помощью схемы Чикоса, приведены в Таблице П13. Графическое сопоставление расчётных (ось Y) и литературных (ось X) $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ приведено на Рис. 4.13. В большинстве случаев как предлагаемый подход, так и схема Чикоса ведут к удовлетворительным результатам. Ошибки предсказания составляют в среднем 3-4 %, что близко к точности современного эксперимента. Тенденцию к переоценке

температурной зависимости энтальпий испарения и, соответственно, их значений в области высоких температур, можно заметить лишь в случае крупных молекул, измерения которых проводились при высоких T .

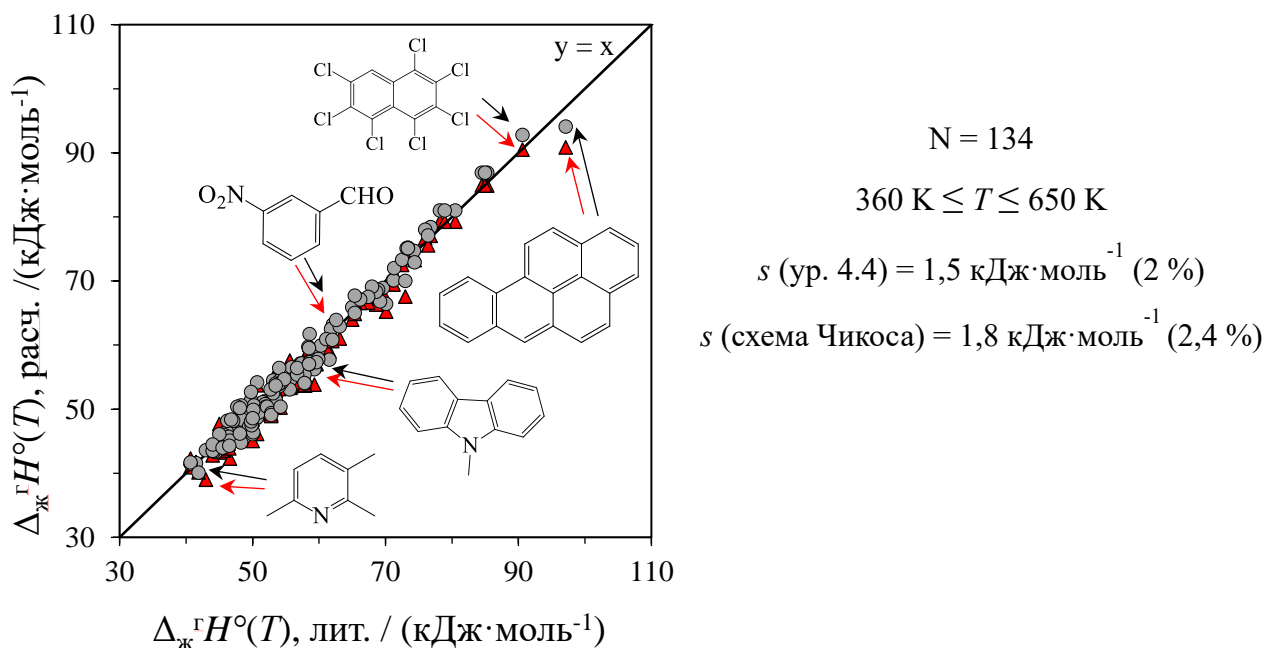


Рис. 4.13. Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения ароматических и гетероароматических соединений в диапазоне температур 360 – 650 К. Круги – расчёт согласно предлагаемому подходу, треугольники – расчёт температурной зависимости по схеме Чикоса. Результаты настоящей диссертационной работы [595].

В качестве примера ниже рассмотрено вычисление энтальпии испарения бенз[а]пирена ($C_{20}H_{12}$). $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р в } C_6H_6}H^{\circ}(T_0) - \Delta_{\text{г}}^{\text{р-р в } C_6H_6}H^{\circ}(T_0) = (1 + 20 \cdot 5,8 - (20 - 12) \cdot 1,08) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 108,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}} = (0,49 \cdot 108,4 + 37) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 90,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из литературы доступна температурная зависимость давления насыщенного пара при 450–490 К [620]. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(450 \text{ К}) = 97,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для сравнения, рассчитанное значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(450 \text{ К}) = (108,4 - (450 - 298) \cdot 0,0901) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 94,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При расчёте по схеме Чикоса $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}} = (0,26 \cdot 384 + 10,58) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 110,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(450 \text{ К}) = (108,4 - (450 - 298) \cdot 0,1104) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 91,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. на 3,1 кДж·моль⁻¹ ниже расчёта по уравнению (4.4) и на 5,5 кДж·моль⁻¹ ниже литературного значения. При росте T до 490 К разность достигает 7 кДж·моль⁻¹. Из литературы также доступны теплоёмкости жидкого бенз[а]пирена при 457-496 К [620] и расчётные $C_{\text{р,м}}(\text{г})$ [621]. Из этих данных была получена $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}(400 \text{ К}) = 87,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}$ слабо варьируется с температурой, а её

значение при 400 К соответствует средней величине в диапазоне 300-500 К, а также расчётной $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} = 90,1 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ (уравнение 4.4).

Температурные зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ между 298,15 и 500 К, полученные с помощью уравнения (4.4), схемы Чикоса, литературных данных о теплоёмкостях жидкости и идеального газа, и экспериментальные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ при 450-490 К проиллюстрированы на Рис. 4.14.

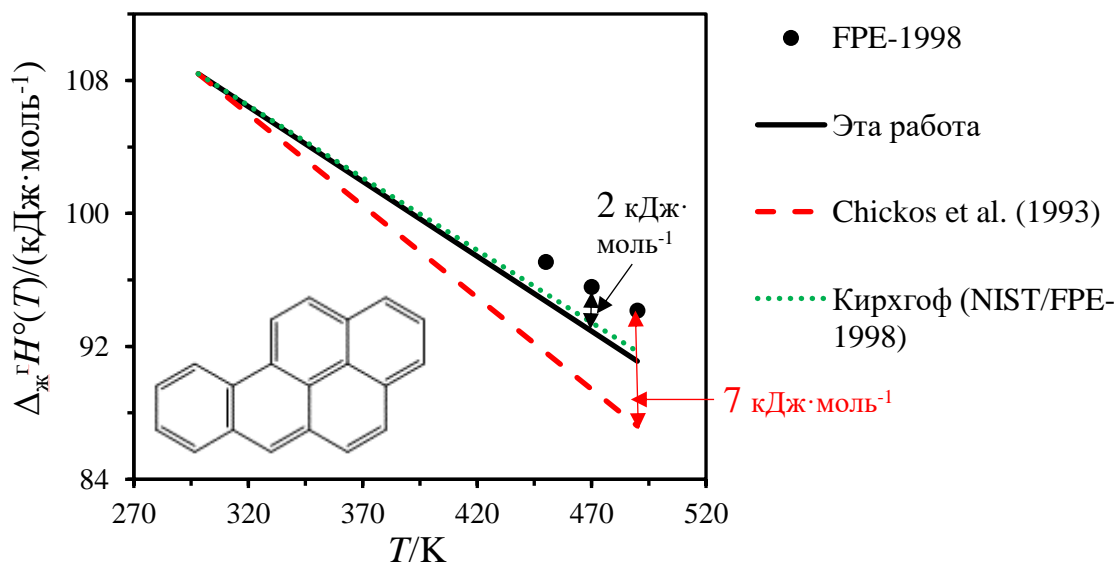


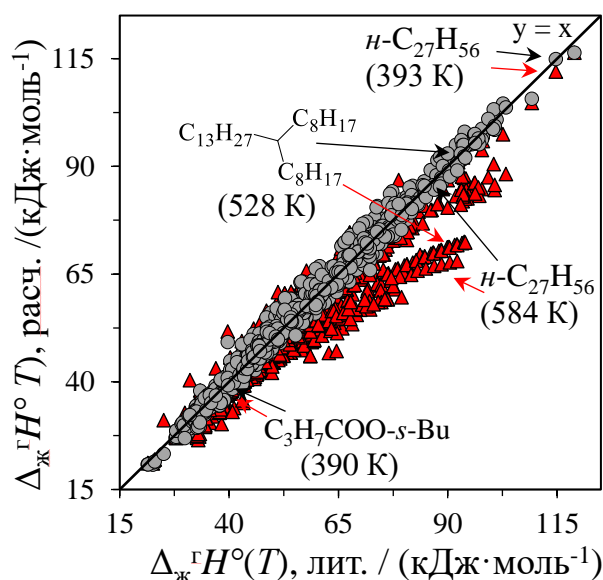
Рис. 4.14. Температурные зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ бенз[а]пирена между 298,15 и 500 К, полученные с помощью уравнений (4.4, 4.13), схемы Чикоса, литературных данных о $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ теплоёмкостях жидкости [620] и $C_{\text{p,m}}(\text{г})$ [621] и экспериментальные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ при 450-490 К [620].

Таким образом, энтальпии испарения ароматических и гетероароматических соединений могут быть найдены при произвольной температуре по данным при 298,15 К, используя уравнение (4.4) с точностью, сопоставимой с экспериментальной. В большинстве случаев схема Чикоса тоже даёт удовлетворительные результаты. Однако с осторожностью следует использовать её при пересчётах в диапазонах 298 – 450 К и шире, в случае тяжелолетучих объектов с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) > 90 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

4.1.2.1.3 *Расчёт энтальпий испарения неассоциированных алифатических соединений при произвольной температуре*

Для проверки предсказательной способности уравнений (4.5, 4.13) были собраны 317 значений энтальпий испарения 192 линейных и разветвлённых алканов и 664 энтальпий испарения 256 функционализированных алифатических соединений – алкенов, диенов, алкинов, кетонов и альдегидов, простых и сложных эфиров, галогеналканов, тиолов и сульфидов,

нитрилов при температурах 220-600 К. Расчётные и литературные величины, а также значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, полученные с помощью схемы Чикоса, приведены в Таблицах П14-П15. Графическое сопоставление расчётных (ось Y) и литературных (ось X) $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ приведено на Рис. 4.15. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, рассчитываемые согласно уравнениям (4.5, 4.13), согласовывались с литературой со среднеквадратичным отклонением $1,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, сопоставимым с ошибкой современных экспериментальных методов. Однако в случае схемы Чикоса заметно систематическое занижение энтальпий испарения, определённых при высоких температурах ($T > 400 \text{ К}$). По этой причине на графике красные треугольники, обозначающие $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, вычисленные по схеме Чикоса, отклоняются вниз от линии $y=x$, причём отклонения тем выше, чем больше величина энтальпии испарения, которая, в свою очередь, связана с летучестью соединения. Чем выше энтальпия испарения, тем при более высоких температурах обычно проходит её определение.



$$N = 981$$

$$220 \text{ К} \leq T \leq 600 \text{ К}$$

$$s (\text{ур. 4.5}) = 1,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} (3\%)$$

$$s (\text{схема Чикоса}) = 6,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} (12\%)$$

Рис. 4.15. Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения алифатических соединений в диапазоне температур 220 – 600 К. Круги – расчёт согласно предлагаемому подходу, треугольники – расчёт температурной зависимости по схеме Чикоса.

Результаты настоящей диссертационной работы [807, 808].

На Рис. 4.16 сопоставлены температурные зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ *n*-октакозана между 280 и 600 К, определённые согласно уравнениям (4.5, 4.13), схеме Чикоса и по литературным данным о $C_{p,m}(г)$ и $C_{p,m}(ж)$ [826-828]. Для сравнения также приведены экспериментальные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, полученные Чирико и коллегами [828]. При расчётах использовалась $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) = (5,83 \cdot 2 + 4,91 \cdot 26) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = 139,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, рассчитанная согласно работе [558].

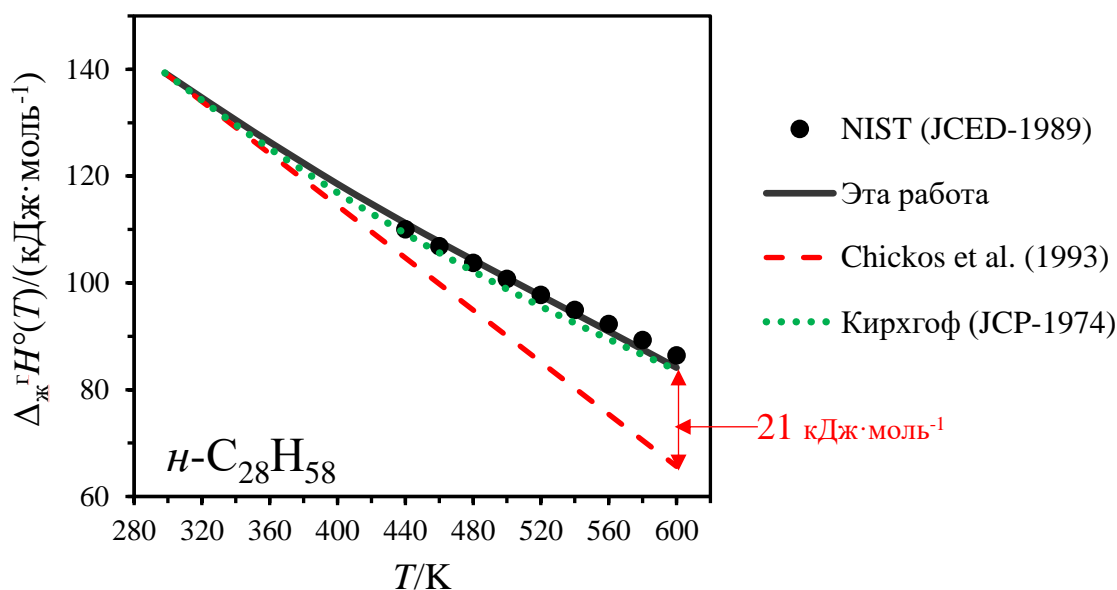


Рис. 4.16. Температурные зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)$ бенз[а]пирена *n*-октакозана между 280 и 600 К, определённые согласно уравнениям (4.5, 4.13), схеме Чикоса и по литературным данным о $C_{\text{p,m}}(\text{г})$ и $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ [826-828] и экспериментальные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)$ при 440-600 К [828].

Отклонения между экспериментальными данными [828], расчётом по литературным данным о теплоёмкостях жидкости и идеального газа и согласно предлагаемому подходу не превышают 1 кДж·моль⁻¹. В то же время при расчёте по схеме Чикоса отклонения от [828] монотонно возрастают до 21 кДж·моль⁻¹ при 600 К. Очевидно, таких же отклонений следует ожидать при пересчёте высокотемпературных энтальпий испарения длинноцепочечных алифатических соединений к 298,15 К согласно схеме Чикоса.

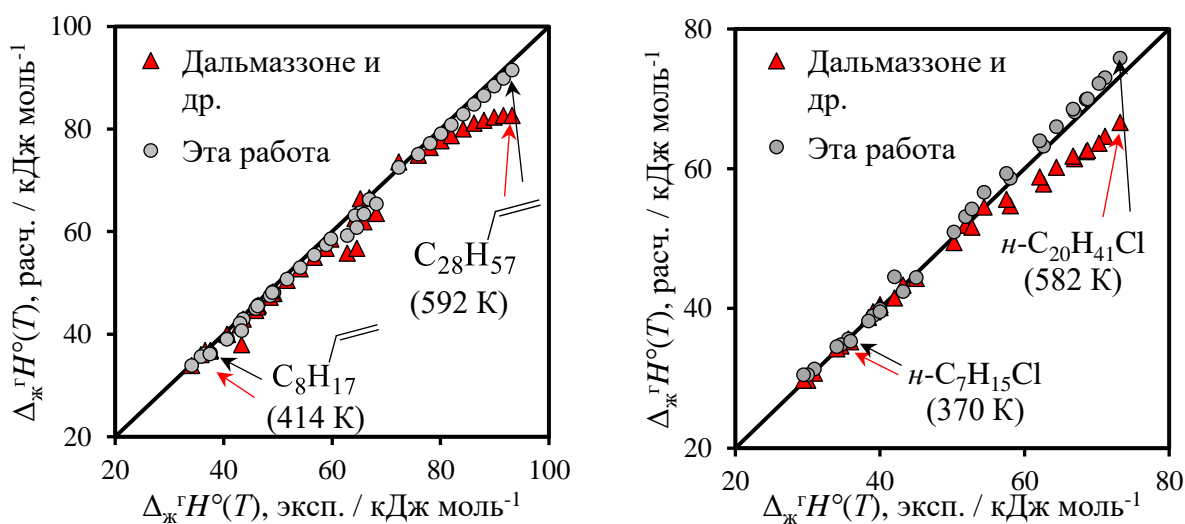


Рис. 4.17. Сопоставление экспериментальных высокотемпературных энтальпий испарения 1-алкенов (слева) и 1-хлоралканов (справа) с величинами, рассчитанными согласно предлагаемому подходу и схеме Дальмаззоне и коллег [319]. Результаты настоящей диссертационной работы [808].

Существует несколько схем, позволяющих рассчитать энтальпии испарения линейных алифатических молекул как функции температуры (параграф 1.3.2.2.2), в т.ч. схема Дальмазоне и коллег [319]. На Рис. 4.17 сопоставлены литературные и расчётные $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ *n*-алкенов (вплоть до $\text{C}_{28}\text{H}_{56}$) и *n*-хлоралканов (вплоть до $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Cl}$). Красными треугольниками обозначены результаты вычислений согласно схеме Дальмазоне, серыми точками – согласно предлагаемому подходу. В Таблице П16 приведены численные значения. Оба подхода дают согласующиеся результаты в случае $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T < 500 \text{ K})$. Однако расчёт по схеме Дальмазоне при $T > 550 \text{ K}$ ведёт к недооценке $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ на $4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и более.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет с удовлетворительной точностью рассчитывать энтальпии испарения алифатических соединений при T вплоть до 600 K . В то же время, использование других подходов может вести к систематической недооценке энтальпий испарения уже при $T > 400 \text{ K}$. При $T = 600 \text{ K}$ отклонения, связанные с ошибкой в оценке ИРТ, достигают 25% .

4.1.2.1.4 Расчёт энтальпий испарения неассоциированных алкилароматических производных при произвольной температуре

Для проверки предсказательной способности уравнения (4.6) было собрано 324 значения энтальпий испарения 155 алкилароматических углеводородов – алкиларенов, полиалкилбензолов, полиарилалканов – как разветвлённого, так и линейного строения. Численные значения приведены в Таблице П17, а графическое сопоставление – на Рис. 4.18.

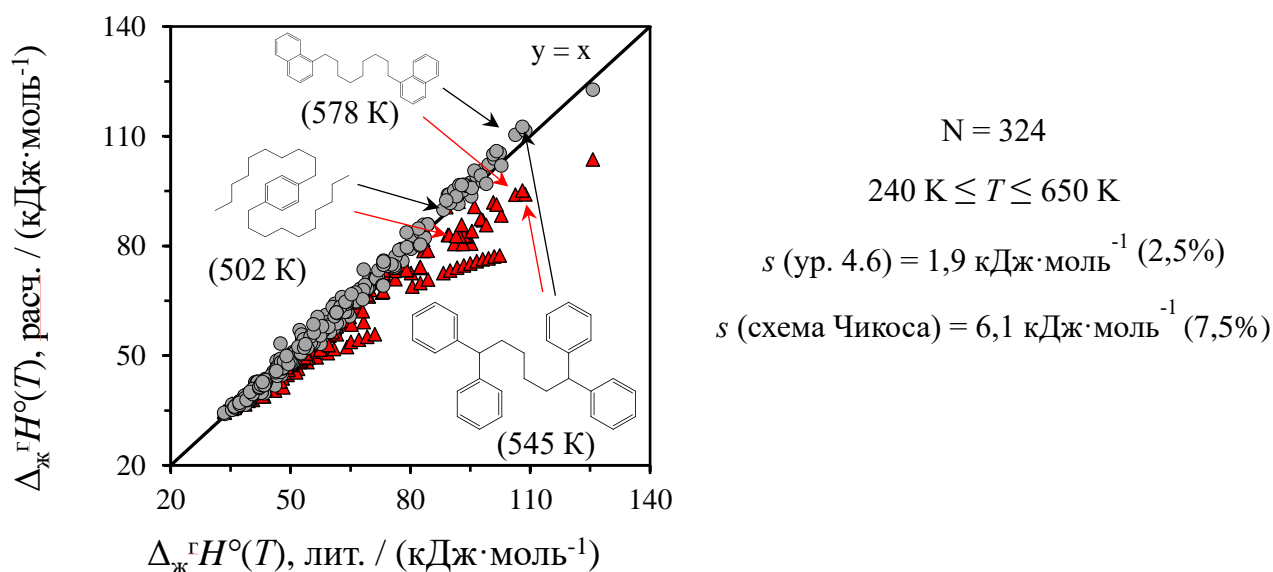


Рис. 4.18. Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения алкилароматических углеводородов в диапазоне температур $240 - 650 \text{ K}$. Круги – расчёт согласно предлагаемому подходу, треугольники – расчёт температурной зависимости по схеме Чикоса. Результаты настоящей диссертационной работы [809].

В случае алкилароматических углеводородов, особенно содержащих длинные алифатические цепи, проявляются тенденции, аналогичные алифатическим соединениям. Предлагаемый подход, за исключением промахов, выделенных в Таблице П16 курсивом, позволяет предсказывать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ с ошибкой в среднем $1,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В случае схемы Чикоса отклонения носят систематический характер, а среднеквадратичная ошибка составляет $6,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ниже в качестве примера рассмотрена процедура расчёта энтальпии испарения 7-н-бутил-1-н-гексилнафталина. Из литературы доступна $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 448 \text{ К}) = 79,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [135]. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) = (55,9 - 6,8) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = 49,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Алифатический фрагмент включает бутан и гексан, которым соответствуют 4 вклада метильных и 6 вкладов метиленовых групп: $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Alk}) = (5,83 \cdot 4 + 4,91 \cdot 6) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = 46,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Итого, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) = 95,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а усредненное значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ в диапазоне $298,15 - 448 \text{ К}$ равно $(0,85 \cdot 1,52 \cdot 46,0 + 0,49 \cdot 49,1 + 37 \cdot 49,1/95,1) \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 102,6 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(448 \text{ К, расч}) = 79,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что согласуется с литературным значением в пределах $0,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

4.1.2.1.5 Пересчёт энтальпий испарения замещённых фенолов и анилинов к 298,15 К

Возможности расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ замещённых фенолов и анилинов согласно подходам из главы 3 ограничены молекулами, в которых нет внутримолекулярной водородной связи между заместителем в *o*-положении и гидрокси/аминогруппой и заместитель в *o*-положении не влияет на способность этих групп к водородному связыванию (как происходит, например, в 2,6-ди-*трет*-бутилфеноле). Более того, лишь незначительная часть данных об этих соединениях была получена вблизи $298,15 \text{ К}$, либо пересчитана к $298,15 \text{ К}$, используя надёжные данные о теплоёмкостях. Нередко использовались схемы Чикоса [816-818] или Сиджвика [672], которые могут внести в $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ систематическую ошибку. С технической точки зрения, исследование термодинамики испарения замещённых фенолов и анилинов затруднено их низкой летучестью, чувствительностью к влаге и кислороду воздуха, заметными отклонениями от идеальности паровой фазы. Учитывая эти сложности, интерес представляет обобщение экспериментальных данных о высокотемпературных энтальпиях испарения для определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ решением уравнения (4.16):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T_0) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T) + k \cdot (c \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H(T_0) + d) \cdot (T - T_0) \quad (4.15)$$

где $c = 0,49 \text{ кК}^{-1}$, d принимает значения $67 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ для замещённых фенолов и $54 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ для замещённых анилинов (параграф 4.1.1.2.2), $k = 1$ при $T < 400 \text{ К}$ и $k = 0,95$ при $T \geq 400 \text{ К}$.

Таблица 4.9 – Литературные энтальпии испарения некоторых фенолов и анилинов при различных температурах и их значения 298,15 К, рассчитанные с помощью уравнения (4.16). Результаты настоящей диссертационной работы [611, 810].

соединение	Диапазон / К	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T) / \text{кДж}$ моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж}$ моль ⁻¹	Источник
2,4-диметилфенол	282 – 318	300	65,9	65,9±0,2 ^{a,б}	[829]
	393 – 433			64,6 ^a	[197]
	429 – 486	458	49,9	64,9±1,9 ^б	[829]
		484	47,1±0,1 ^б	64,5±2,2 ^б	
	495 – 697	534	45,6	68,1±2,8 ^б	[830]
			65,7±1,4	Среднее	
2,4-дихлорфенол	317 – 344	331	56,6	59,6±0,6 ^б	[816]
				59,0±0,4 ^{a,б}	
	323 – 443	383	52,1	59,9±1,0 ^б	[831]
	326 – 483	405	55,2	65,2±1,3 ^б	[135]
	391 – 474	433	48,0	60,3±1,6 ^б	[135]
			59,9±0,4	Среднее	
4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)	325 – 382	354	75,2±0,1 ^б	80,9±0,7 ^б	[832]
				79,3±0,3 ^{a,б}	
	362 – 374	368	74,0±1,3 ^б	81,0±0,8 ^б	[833]
				80,3±1,6 ^{a,б}	
	353 – 463	408	54,5	(64,8±1,3) ^б	[834]
	(66,9) ^a				
380 – 558	469	65,5	83,0±2,1 ^б	[135]	
355 – 777	461	69,5	(86,4±2,0) ^б	[832, 835]	
			80,6±1,4	Среднее	
2,4-диметиланилин	295 – 339	317	61,3	62,7±0,2 ^б	[672]
				62,4±0,6 ^{a,б}	
	326 – 485	406	54,4	62,6±1,3 ^б	[670]
	383 – 485	434	53,4	63,8±1,6 ^б	[135]
			62,9±0,7	Среднее	
дифениламин	328 – 372	350	74,9	79,2±0,6 ^б	[722]
				79,5±0,4 ^{a,б}	
	381 – 575	478	61,7	76,5±2,2 ^б	[135]
	573 – 673	623	51,5	78,5±3,9 ^б	[135]
	575 – 772	674	52,3	(84,6±4,5) ^б	[830]
			78,1±1,4	Среднее	

^a Значение, приведённое авторами для температуры 298,15 К. ^б Погрешность, заявленная авторами.

^б Ошибка соответствует ожидаемой ошибке ИРТ.

Уравнение (4.16) решалось относительно $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ для соединений, для которых в литературе можно было найти несколько значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ из независимых источников, прямые измерения при $T_0 = 298,15 \text{ К}$, а также данные о $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} H(T_0)$, которые дополнялись величинами $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H(T_0)$ для расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ по закону Гесса. $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H(T_0)$ определялись по энтальпиям растворения в анизоле (замещённые фенолы) и анилине (замещённые анилины).

Литературные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$, найденные, используя уравнение (4.16), для 37 замещённых фенолов и ароматических аминов приведены в Таблице П17.

В качестве примера в Таблице 4.9 собраны данные о нескольких многократно изученных фенолах и анилинах. Соответствие между независимо рассчитанными $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ свидетельствует о надёжности корреляции (4.7) и уравнения (4.16), при условии надёжности исходных экспериментальных данных. Часть литературных величин ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(405 \text{ К}) = 55,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в случае 2,4-дихлорфенола, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(408 \text{ К}) = 54,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(461 \text{ К}) = 69,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в случае ванилина, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(674 \text{ К}) = 52,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в случае дифениламина) противоречит другим имеющимся данным. Подробный анализ причин несоответствий, по всей видимости, связанный с проблемами экспериментального характера, приведён в работах [611, 810].

Аналогичный подход может быть применён и к другим соединениям, определение или расчёт энтальпий испарения которых при 298,15 К представляет сложность.

4.1.2.1.6 *Расчёт энтальпий испарения алифатических спиртов и аминов при произвольной температуре*

101 значение литературных $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ 36 спиртов и 18 значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ 9 алифатических аминов, а также величины, рассчитанные по уравнениям (4.5, 4.13) и схеме Чикоса, приведены в Таблицах П19-П20. Те же значения сопоставлены на Рис. 4.19. Расчётные (ур. 4.5, 4.13) и литературные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ согласуются со средней ошибкой 1,9 кДж·моль⁻¹.

Красными треугольниками отмечены значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, рассчитанные по схеме Чикоса. Для алифатических аминов наблюдается тренд, согласующийся с ранее отмеченным для неассоциированных алифатических соединений. Он хорошо виден на примере ди-*n*-октиламина. Стилом и коллегами были определены $p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ этого соединения между 440 и 600 К. Отклонения рассчитанных по уравнению (1.51) значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ растут с ростом температуры измерений (сами $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ при этом, очевидно, падают).

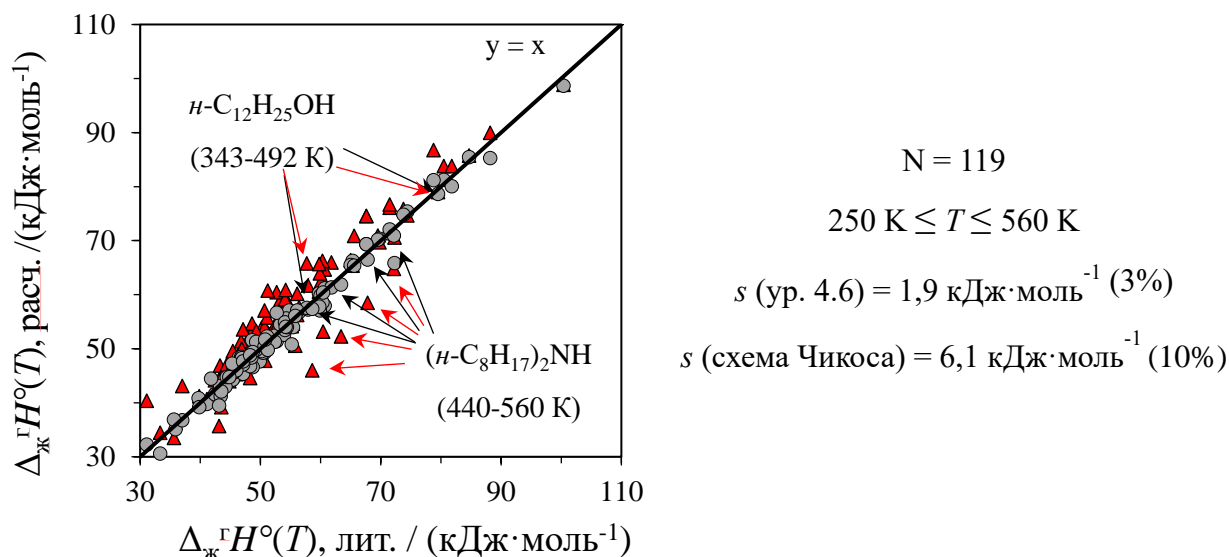


Рис. 4.19. Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения алифатических спиртов и аминов в диапазоне температур 250 – 560 К. Круги – расчёт согласно предлагаемому подходу, треугольники – расчёт температурной зависимости по схеме Чикоса. Результаты настоящей диссертационной работы [808].

Для алифатических спиртов в среднем расхождения ниже, а отклонения носят менее систематический характер. В ряде случаев (например, для *n*-додеканола) наблюдается переоценка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)$ в области высоких температур при использовании уравнения (1.51) вследствие недооценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$.

4.1.3 Измерение энтальпий испарения труднолетучих органических неэлектролитов при повышенных температурах и сопоставление с предсказанными значениями

В предыдущем параграфе правильность расчёта энтальпий испарения при произвольной температуре была проверена сопоставлением с литературными данными о большом количестве ароматических и гетероароматических, алифатических и алкилароматических соединений. В этом параграфе это сопоставление было дополнено собственными экспериментальными исследованиями экстремально труднолетучих соединений.

Для их исследования применялась техника сверхбыстрой калориметрии. Образцы на чип-сенсорах сверхбыстрого калориметра имеют размер порядка сотен микрометров. В этих условиях не проявляются поверхностные эффекты, но оказывается существенно выше, по сравнению с обычной, относительная скорость улетучивания, в силу большого отношения площади поверхности капли к объёму. Кроме того, высокие скорости сканирования, вплоть до $10^6 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$, и низкая инертность позволяют исследовать высокотемпературные процессы за весьма

ограниченные промежутки времени, в течение которых не успевают пройти термическая деградация, но заметно улетучивание образца.

С помощью техники сверхбыстрой калориметрии были определены температурные зависимости давлений насыщенных паров и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ соединений **1-13** (Рис. 4.20). Методом транспирации были изучены более летучие гомологи соединения **13 (14, 15)**.

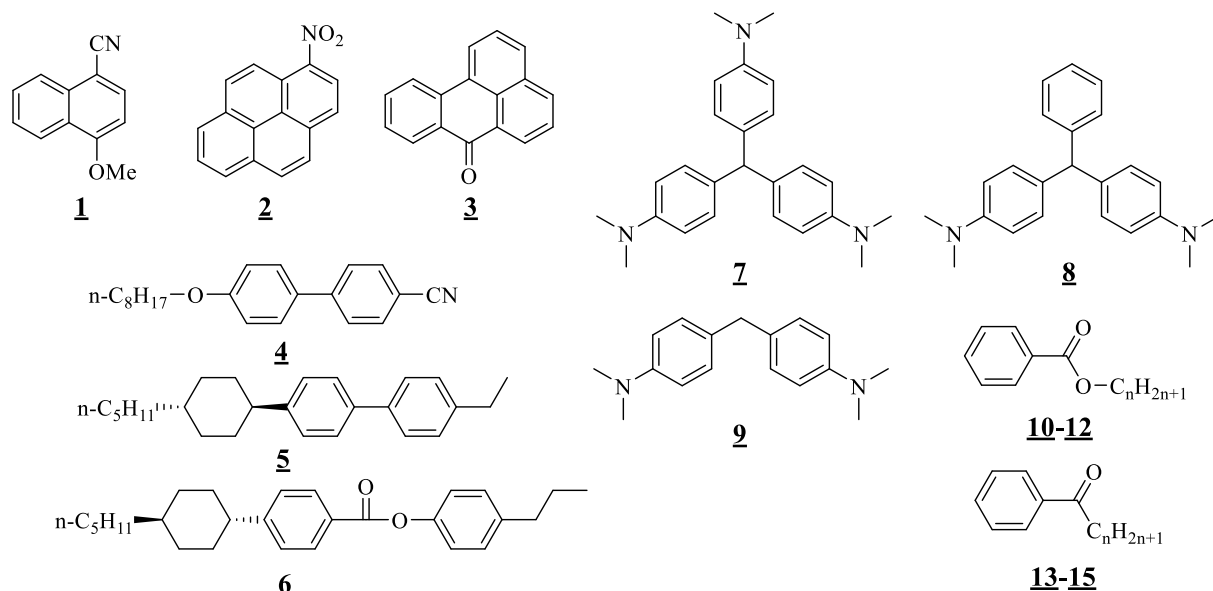


Рис. 4.20. Структурные формулы объектов исследования. **1** – 4-метокси-1-нафтонитрил, **2** – 1-нитропирен, **3** – бензантрон; **4-6** – жидкие кристаллы М-24, ВСН-52 и НР-53; **7-9** – лейкокрасители лейкокристаллический фиолетовый, лейкомалахитовый зелёный и 4,4'-метиленис(Ν,Ν-диметиланилин); **10-12** – пентадецил- (n = 15), гексадецил- (n = 16) и гептадецилбензоат (n = 17); **13-15** – гексано- (n = 5), октано- (n = 7) и октадеканофенон (n = 17).

Экстремально труднолетучие лейко-красители, жидкие кристаллы, длинноцепочечные арилпроизводные до сих пор не изучались систематически из-за слишком низкого давления насыщенных паров в области термической стабильности. Их экспериментальное исследование с помощью других инструментов потребовало бы нескольких лет непрерывной работы.

Температурные зависимости $p_{\text{нас}}(T)$, полученные в работе, приведены в Таблице П4, а теплоёмкости, измеренные с помощью техники ДСК и необходимые для определения массы образца и скорости его улетучивания, – в таблице П3. Для лейко-красителей были рассчитаны теплоёмкости идеальной газовой фазы (Таблица П5) для сопоставления ИРТ с предсказываемыми температурными зависимостями [824]. Энтальпии испарения при средних температурах измерений приведены в Таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Сопоставление экспериментальных и расчётных энтальпий испарения труднолетучих органических неэлектролитов, изученных в настоящей работе. Результаты настоящей диссертационной работы [603, 824, 836-838].

Вещество	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ ^а	$T /$ К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T, \text{эксп.}) /$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T, \text{расч.}) /$ кДж моль ⁻¹ ^б	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H(T, \text{Чикос}) /$ кДж моль ⁻¹ ^в
4-метокси-1-нафтонитрил	83,3	410	75,3±1,6	74,6	73,3
1-нитропирен	106,5	455	92,1±2,1	92,5	89,9
бензантрон	100,5	460	85,1±2,2	86,5	83,7
М-24	123,0	427	106,5±2,0	105,5	103,4
ВСН-52	121,3	463	101,7±2,8	100,1	93,4
НР-53	142,2	486	111,5±4,0	115,2	107,5
лейкокристаллический фиолетовый	149,1	425	127,0±2,0	130,6	126,3
лейкомалахитовый зелёный	130,5	390	118,6±2,0	118,3	116,0
4,4'-метиленис(<i>N,N</i> -диметиланилин)	103,8	380	94,6±2,0	94,0	93,3
пентадецилбензоат	115,8	407	100,3±2,2	101,0	95,7
гексадецилбензоат	120,1	412	102,1±1,9	103,9	98,1
гептадецилбензоат	124,3	427	103,0±2,0	105,4	98,4
гексанофенон	73,1	343	68,9±0,8	68,9	68,7
октанофенон	81,7	348	75,3±1,1	76,4	76,0
октадеканофенон	124,9	409	108,3±1,3	108,8	102,1

^а Энтальпии испарения при $T_0 = 298,15$ К рассчитаны согласно подходам, описанным в п. 3.1.

^б Высокотемпературные энтальпии испарения пересчитаны от T_0 к T по ур. 4.4, 4.13 (1-3), 4.6, 4.13 (4-15).

^в Высокотемпературные энтальпии испарения пересчитаны от T_0 к T по схеме Чикоса (ур. 1.51).

В столбце 2 приведены энтальпии испарения при 298,15 К, рассчитанные согласно описанным в главе 3 подходам. В столбце 5 приведены расчётные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)$. Они отклоняются от измеренных величин на 0,4 – 3,5 кДж·моль⁻¹. В то же время применение схемы Чикоса для пересчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ от $T_0 = 298,15$ К к температурам измерений вело к ошибкам до 8 кДж·моль⁻¹, особенно заметных в случае длинноцепочечных алкилароматических производных (алкилбензоаты, октадеканофеноны). Проведённые измерения вместе с расчётными данными

были использованы для расчёта $p_{\text{нас}}$ при 298,15 К и температур кипения при нормальном и пониженных давлениях в гомологических рядах алкилбензоатов $C_1 - C_{20}$ [836] и алканофенонов $C_1 - C_{18}$ [603]. Расчётные значения $T_{\text{кип}}$ согласовывались с доступными литературными значениями в пределах комбинированной ошибки измерений.

Согласованность между измеренными и предсказанными величинами подтверждает применимость разработанного подхода к экстремально труднолетучим объектам сложной структуры, даже таким, как жидкие кристаллы и лейко-красители с молярной массой $\sim 400 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

4.1.4 Заключение к параграфу 4.1

В результате анализа большого массива данных о теплоёмкостях жидких и газообразных органических неэлектролитов и энтальпиях их испарения при 298,15 К установлены эмпирические корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ ароматических, алифатических соединений и алкилароматических производных при 298,15 К. Исследовано влияние на эти корреляции способности веществ к водородному связыванию. Статистические характеристики корреляций приведены в Таблице 4.11. Установленные корреляции позволяют предсказать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T_0)$ по расчётным или экспериментальным значениям $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ с ошибкой, сопоставимой с комбинированной ошибкой прецизионных измерений/вычислений $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$ и $C_{\text{p,m}}(\text{г})$.

Таблица 4.11 – Сопоставление среднеквадратичных ошибок оценки разности теплоёмкостей газообразных и жидких органических соединений разными способами.

Система	N	s (ур. 4.4-4.7) / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	s (схема Чикоса) / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
неассоциированные ароматические соединения	99	3,6 (ур. 4.4)	7,2
алифатические соединения	89	4,2 (ур. 4.5)	11,0
алкилароматические углеводороды	7	4,2 (ур. 4.6)	11,0
замещённые фенолы и ароматические амины	29	8,1 (ур. 4.7)	22,4
первичные и вторичные алифатические спирты и амины	17	11,4 (ур. 4.5)	14,9

Исследование аналогичного соотношения между разностью изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения позволило глубже понять физический смысл коэффициентов корреляции. Свободный член уравнения (4.4), выведенного для неассоциированных ароматических и гетероароматических соединений, совпадает с разностью $[C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж})] - [C_{\text{p,m}}(\text{г}) - C_{\text{v,m}}(\text{г})]$, которая для последних сохраняет постоянную величину.

В то же время для молекул жёсткого и умеренно гибкого строения, не способных к межмолекулярному водородному связыванию, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{v,m}}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ с коэффициентом пропорциональности, согласующимся с наклоном уравнения (4.4). Большой наклон уравнения (4.5) согласуется с возрастанием величины $C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж})$ в гомологических рядах алифатических соединений, а также с дополнительным вкладом в $C_{\text{v,m}}(\text{ж})$ в гибких молекулах, обусловленным заторможенным вращением. Коэффициент пропорциональности между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{v,m}}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ имеет большие значения при более низких температурах, что качественно объясняется более выраженным вкладом в $C_{\text{v,m}}(\text{ж})$ заторможенных вращений молекул в жидкости как единого целого.

На основе выведенных уравнений (4.4-4.7) и развитых в главе 3 подходов к определению $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ разработан подход к расчёту энтальпий испарения ароматических и гетероароматических, алифатических соединений и алкилароматических производных как функций температуры по структуре молекулы. Статистические характеристики этого подхода применительно к различным классам соединений приведены в Таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Статистические характеристики предложенного в настоящей работе подхода к расчёту энтальпий испарения органических неэлектролитов при произвольной температуре (столбцы 3 и 4) и схемы Чикоса и коллег (столбцы 5 и 6) [509]. s – среднее квадратичное отклонение, AD – среднее отклонение.

группа соединений	число соединений/ число точек	s , предл. подход / кДж моль ⁻¹	AD , предл. подход / кДж моль ⁻¹	s , схема Чикоса / кДж моль ⁻¹	AD , схема Чикоса / кДж моль ⁻¹
неассоциированные ароматические соединения	80/134	1,5	-0,2	1,8	1,1
неассоциированные алифатические соединения	448/981	1,6	-0,2	6,4	-3,2
алкилароматические углеводороды	155/324	1,9	-0,2	6,1	-3,7
алифатические амины и спирты	45/19	1,3	0,0	4,2	-3,2
Итого	728/1558	1,6	-0,2	5,7	-2,9

Надёжность предлагаемого подхода заметно превосходит показатели широко используемой для пересчёта энтальпий фазовых переходов по температуре схемы Чикоса [509] и сопоставима с возможностями современных экспериментальных техник.

Гистограммы отклонений между расчётными и литературными значениями энтальпий испарения для предлагаемого подхода и схемы Чикоса приведены на Рис. 4.21. Заметно отсутствие систематических ошибок в случае применения уравнений (4.4-4.6). В то же время

распределение отклонений при применении схемы Чикоса смещено в область отрицательных отклонений, обусловленных переоценкой $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$.

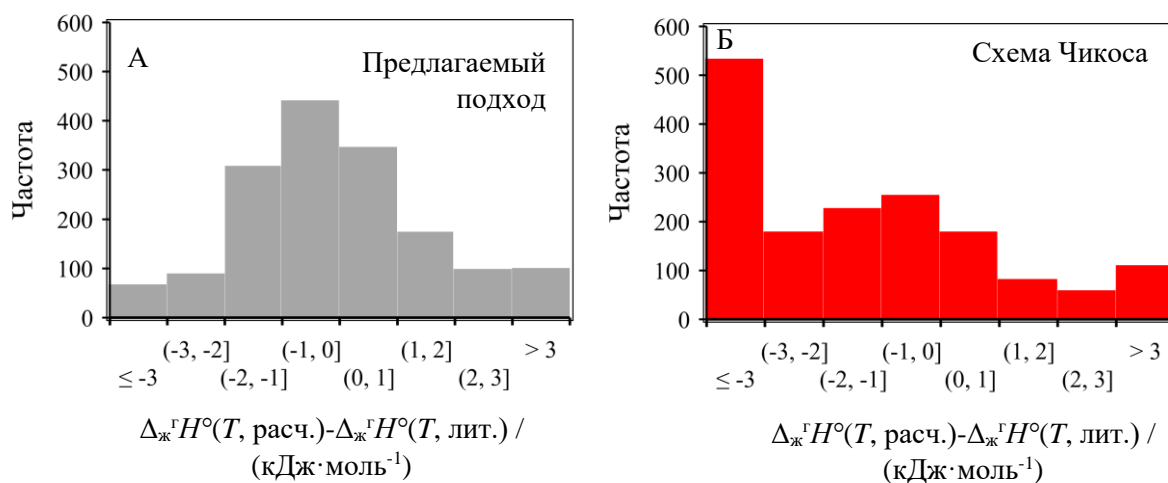


Рис. 4.21. (А) Гистограмма отклонений между рассчитанными согласно предлагаемому подходу и экспериментальными энтальпиями испарения. (Б) Гистограмма отклонений между рассчитанными по схеме Чикоса и экспериментальными энтальпиями испарения.

С другой стороны, уравнения (4.4-4.7) могут быть использованы и для расчёта энтальпий испарения при 298,15 К по экспериментальным значениям при повышенных температурах и критического анализа литературных данных, особенно для соединений, для которых пока не разработано надёжных способов предсказания $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$.

Предложенный подход к расчёту энтальпий испарения органических неэлектролитов при произвольной температуре позволяет с высокой точностью проводить экстраполяцию температурных зависимостей давлений насыщенного пара органических неэлектролитов в область высоких или низких температур, что может поспособствовать оптимизации технологических процессов дистилляции и парофазного осаждения органических соединений.

4.2 Температурная зависимость энтальпий плавления органических неэлектролитов

В параграфе 3.2 были описаны подходы к определению энтальпий плавления органических неэлектролитов при 298,15 К по данным об энтальпиях растворения или энтальпиях сублимации. Наличие способов определения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0 = 298,15 \text{ К})$ упрощает решение многих задач, связанных с описанием равновесия между твёрдой и жидкой фазами. Однако представляет интерес и информация об энтальпиях плавления как функциях температуры в возможно более широком диапазоне.

4.2.1 Соотношение между энтальпиями плавления при $T_{\text{пл}}$ и энтальпиями растворения органических неэлектролитов и температурная зависимость энтальпии плавления

Температурная зависимость энтальпии плавления выражается термодинамическим законом Кирхгофа. Запишем его снова для $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ при произвольной температуре T :

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}, i+1} H^{\circ}(T_{\text{пер}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^T [C_{\text{р,м}}(\text{ж}) - C_{\text{р,м}}(\text{кр})] dT \quad (4.16)$$

Справа в уравнении (4.16) экспериментально доступны все величины, кроме теплоёмкости жидкости ниже $T_{\text{пл}}$. Измерению $C_{\text{р,м}}(\text{ж}, T < T_{\text{пл}})$ препятствует тот факт, что ниже $T_{\text{пл}}$ большинство жидкостей быстро кристаллизуются. В таком случае для использования уравнения (4.16) необходим некий обоснованный способ экстраполяции температурной зависимости $C_{\text{р,м}}(\text{ж})$.

Как обсуждалось в параграфе 1.5.2.8, изобарные теплоёмкости расплавов большинства органических соединений выше $T_0 = 298,15 \text{ К}$ обычно с высокой точностью описываются линейной зависимостью от температуры. Например, $C_{\text{р,м}}(\text{ж})$ хинолина и изохинолина, нафталина, 2,7-диметилнафталина, определённые в работах с помощью адиабатической калориметрии и ДСК с компенсацией мощности [839, 840], можно аппроксимировать линейной функцией $aT+b$ с отклонениями в пределах 0,5 % в интервалах шире 200 К. Также линейной функцией температуры описываются и теплоёмкости немногочисленных изученных на сегодня переохлаждённых расплавов при $T > 298,15 \text{ К}$ [378, 451-453, 457, 458]. Однако нельзя сказать, что эти наблюдения охватывают все соединения. При температурах 100-250 К температурные зависимости изобарных теплоёмкостей жидкостей и переохлаждённых расплавов хуже описываются линейными функциями, а в некоторых случаях падают с ростом T [420, 459, 841, 842]. Эти наблюдения согласуются с описанным в параграфе 4.1.1.3.1 уменьшением наклона зависимости между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} C_{\text{в,м}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р}} H^{\circ}$ с ростом температуры, которое, как предполагается,

обусловлено видом температурной зависимости вклада заторможенных вращений в $C_{v,m}$. Встречаются аномалии в температурных зависимостях теплоёмкостей ассоциированных жидкостей [420]. Так, $C_{p,m}$ воды проходит через минимум при 310 К, а температурные зависимости теплоёмкостей спиртов могут иметь точки перегиба вследствие разрыва водородных связей. Учитывая вышесказанное, имеющиеся представления о теплоёмкостях жидкостей не позволяют избрать обоснованный способ экстраполяции температурной зависимости $C_{p,m}(ж)$ ниже $T_{пл}$. Независимые способы отслеживания хода этой температурной зависимости были бы весьма ценны.

Запишем вновь объединённый термодинамический закон Гесса (уравнение 3.13) и Кирхгофа, связывающий энтальпию плавления при $T_{пл}$ и энтальпию растворения при 298,15 К:

$$\begin{aligned} \Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) &= \Delta_{кр}^{p-p} H^{\circ}(T_0) - \Delta_{ж}^{p-p} H^{\circ}(T_0) = \\ &= \Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл}) + \sum \Delta_{кр i}^{кр i+1} H^{\circ}(T_{пер}) + \int_{T_{пл}}^{T_0} [C_{p,m}(ж) - C_{p,m}(кр)] dT \end{aligned} \quad (4.17)$$

В параграфе 3.2 анализ соотношения между $\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл})$ и $\Delta_{кр}^{p-p} H^{\circ}(T_0)$ с использованием оценочных значений $\Delta_{ж}^{p-p} H^{\circ}(T_0)$ позволил определить величину ИРТ широкого круга веществ и сделать выводы о более слабой температурной зависимости энтальпии плавления ароматических соединений жёсткой структуры, чем предсказывает схема Чикоса. В уравнении (4.17) значения $\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл})$, $\Delta_{кр}^{p-p} H^{\circ}(T_0)$, $\sum \Delta_{кр i}^{кр i+1} H^{\circ}(T_{пер})$ и $C_{p,m}(кр)$ доступны из прямого эксперимента, а $\Delta_{ж}^{p-p} H^{\circ}(T_0)$ многих органических неэлектролитов в подобных и инертных растворителях можно предсказать с ошибкой около 1 кДж·моль⁻¹. В предыдущих работах автора [544-546, 755] анализ соотношения между энтальпиями растворения при 298,15 К и плавления при $T_{пл}$ позволил установить, что температурные зависимости энтальпии плавления верно предсказываются уравнением Кирхгофа при линейной экстраполяции температурной зависимости теплоёмкости расплавов ароматических соединений.

Так, Стил и коллеги [460] определили теплоёмкости тиантрена в кристаллическом и жидком состояниях с помощью адиабатической калориметрии вплоть до $T = 440$ К и методом ДСК до $T = 700$ К. Результаты измерений приведены на Рис. 4.21. Также известны $\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл} = 429,6 \text{ К}) = 27,6 \pm 0,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [460] и $\Delta_{кр}^{p-p \text{ в } C_6H_6} H^{\circ}(T_0) = 22,5 \pm 0,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [545]. Из $\Delta_{кр}^{p-p \text{ в } C_6H_6} H^{\circ}(T_0)$ можно получить $\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) = (22,5 \pm 0,3) - (1 \pm 1) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 21,5 \pm 1,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ по уравнению (3.13). В зависимости от способа экстраполяции температурной зависимости теплоёмкости расплава, можно получить различные значения ИРТ, которые будут в разной степени согласовываться с соотношением между энтальпиями плавления при $T_{пл}$ и растворения

в бензоле при T_0 . Влияние способа экстраполяции продемонстрировано на Рис. 4.22 разными пунктирными линиями. Площадь между ними и отрезком DC соответствует ИРТ.

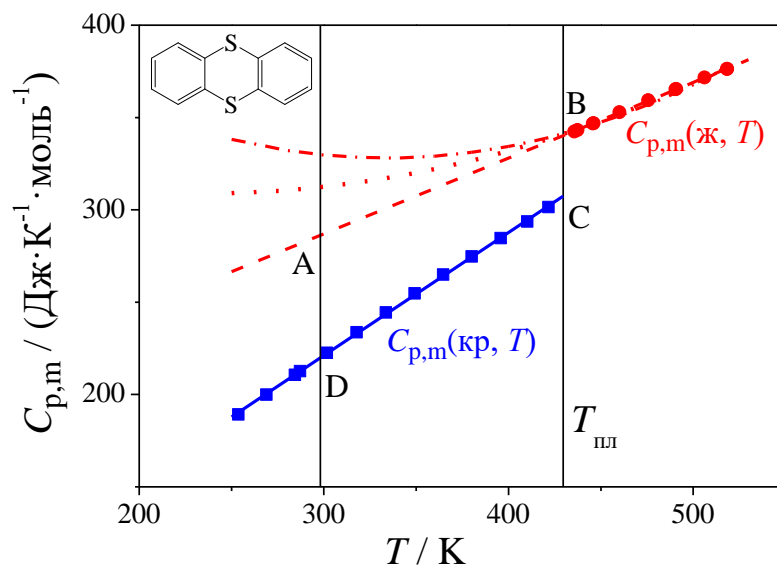


Рис. 4.22. Молярные теплоёмкости тиантрена ($T_{\text{пл}} = 429,6$ К) в жидком и твёрдом состояниях как функции температуры по данным [460]. Квадраты: эксп. $C_{p,m}(\text{кр}, T)$; точки: эксп. $C_{p,m}(\text{ж}, T)$; пунктирные линии и кривые – различные способы экстраполяции $C_{p,m}(\text{ж}, T_0 < T < T_{\text{пл}})$. Площадь трапеции ABCD соответствует ИРТ = 6,3 кДж·моль⁻¹.

При линейной экстраполяции температурной зависимости $C_{p,m}(\text{ж})$ уравнением:

$$C_{p,m}(\text{ж}) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 154,7 + 0,431 \cdot (T/\text{К})$$

величина ИРТ составит 6,3 кДж·моль⁻¹. Отсюда $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) = (27,6 - 6,3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 21,3$ кДж·моль⁻¹. Такая оценка энтальпии плавления при 298,15 К отлично согласуется со значением, найденным с помощью калориметрии растворения.

В Таблице 4.13 сопоставлены $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$, рассчитанные по закону Кирхгофа в предположении, что $C_{p,m}(\text{ж}, T < T_{\text{пл}})$ лежит на линейном продолжении экспериментальной температурной зависимости $C_{p,m}(\text{ж}, T > T_{\text{пл}})$, и по закону Гесса (уравнение 3.13), исходя из экспериментальных $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ в «подобных» растворителях. Среди объектов в Таблице 4.13 представлены главным образом неассоциированные ароматические соединения, о теплоёмкостях и энтальпиях растворения и плавления которых доступно наибольшее количество данных. Кроме того, в Таблице 4.13 рассмотрено соотношение между теплоёмкостями, энтальпиями плавления и растворения *n*-крезола, фенола, *n*-толуидина, бензамида, ацетанилида, *n*-октадеканофенона, адамантана.

Таблица 4.13 Энтальпии плавления ароматических соединений при $T_{пл}$ и при 298,15 К, вычисленные по закону Кирхгофа и с помощью калориметрии растворения.^а

Соединение	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл}) /$ кДж·моль ⁻¹ б	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹ расч. по ИРТ ^в	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹ расч. по $\Delta_{кр}^{р-р} H^{\circ \Gamma}$
2-метилнафталин	12,1±0,1 (307,7)	11,9±0,1	11,8±1,0
<i>n</i> -крезол	12,2±0,5 (308,1)	11,4±0,1	11,4 ±1,0
фенол	11,4±0,7 (314,1)	10,3±0,1	10,2±1,0[843]
<i>n</i> -толуидин	18,0±0,6 (317,0)	17,0±0,1	16,5±1,0
бензофенон	18,4±0,2 (321,2)	17,6±0,2	16,7±1,0
7,8-бензохинолин	14,1±0,1 (324,1)	12,9±0,1	11,6±1,0
<i>o</i> -терфенил	17,2±0,1 (329,4)	14,4±0,1	14,2±1,0
дифенилацетилен	21,0±0,7 (334,5)	19,3±0,7	17,2±1,0
1,8-диметилнафталин	17,1±2,0 (337,2)	17,3±2,0	14,9±1,0
<i>n</i> -октадеканофенон	71,3±2,1 (337,6)	68,3±2,3	69,6±1,9
<i>E</i> -азобензол	22,7±0,3 (341,1)	21,1±1,0	21,2±1,0
диметилизофталат	27,8±2,5 (341,1)	25,7±2,6	23,3±1,0
дифенил	18,6±0,1 (342,1)	16,6±0,1	17,2±1,0
1,4-ди- <i>трет</i> - бутилбензол	22,5±0,1 (350,8)	21,8±0,1	23,2±1,0
нафталин	19,1±0,1 (353,4)	17,9±0,1	16,7±1,0
дибензофуран	19,4±0,7 (355,2)	17,5±0,7	16,6±1,0
аценафтен	21,5±0,1 (366,6)	19,8±0,1	20,8±1,0
трифенилметан	20,7±0,4 (367,2)	15,7±1,0	16,9±1,0
2,7-диметилнафталин	23,6±1,6 (369,0)	20,8±1,6	21,4±1,0
дибензотиофен	21,8±0,4 (371,8)	18,5±0,4	20,2±1,0
фенантридин	22,8±0,1 (379,7)	18,4±0,2	19,0±1,0
2,6-диметилнафталин	25,2±0,2 (384,3)	22,1±0,4	22,5±1,0
ацетанилид	21,3±0,3 (387,9)	15,8±0,9	15,5±1,0
флуорен	19,6±0,1 (387,9)	17,3±0,1	18,1±1,0
бензамид	21,6±0,6 (401,4)	13,7±1,2	12,4±1,0
диметилтерефталат	33,7±1,8 (414,3)	26,4±2,0	27,5±1,0
пирен	17,4±0,1 (423,8)	14,7±1,2	15,3±1,0
тиантрен	27,6±0,1 (429,6)	21,3±0,2	21,5±1,0
феназин	24,9±0,1 (447,9)	17,4±1,5	19,4±1,0
<i>n</i> -терфенил	35,4±0,1 (478,0)	27,7±1,0	26,5±1,0
антрацен	29,4±0,1 (488,9)	24,8±1,0	23,7±1,0
адамantan	14,0±0,3 (543,2)	10,7±2,0	10,0±1,0
перилен	31,9±0,1 (551,0)	24,0±4,5	24,3±1,0

^а Результаты настоящей диссертационной работы и предыдущих работ автора [544-546, 796, 802]. ^б Литературные данные и величины, измеренные в настоящей работе. ^в Энтальпии плавления при 298,15 К, рассчитанные исходя из $\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл})$ по закону Кирхгофа (ур. 3.12), в предположении линейной температурной зависимости $C_{p,m}(ж, 298,15 \text{ К} < T < T_{пл})$. ^г Энтальпии плавления, рассчитанные исходя из $\Delta_{кр}^{р-р} H^{\circ}(T_0)$ в «подобных» растворителях по закону Гесса (ур. 3.13).

Температурные зависимости теплоёмкостей кристаллической и жидкой фаз, использованных для вычисления ИРТ, приведены в Таблице П21. В параграфе 1.5.2 рассмотрены сложности, возникающие при измерениях теплоёмкостей органических соединений, в т.ч.

расплавов. Учитывая эти сложности, вклад инструментальных ошибок в экстраполированные значения теплоёмкостей и ИРТ может быть весьма велик. Ошибки в Таблице 4.13 рассчитаны по процедуре, описанной в параграфе 2.7. Они включают инструментальные ошибки определения $C_{p,m}(ж)$, $C_{p,m}(кр)$, $\Delta_{кр}^{p-p}H^{\circ}(T_0)$, $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_{пл})$ и неопределённость оценки $\Delta_{ж}^{p-p}H^{\circ}(T_0)$. Отбор проводился главным образом среди соединений, теплоёмкости которых были изучены с помощью адиабатической калориметрии или её комбинации с методом ДСК. Это позволяет рассчитывать на минимальную ошибку при расчёте ИРТ.

Во всех случаях наблюдалось соответствие между $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_0)$, рассчитанными по законам Гесса и Кирхгофа с использованием линейной экстраполяции температурной зависимости $C_{p,m}(ж, T)$, в пределах комбинированной ошибки. В случае относительно легкоплавких соединений ($T_{пл} < 370$ К) такое совпадение не исключает нелинейности температурной зависимости $C_{p,m}(ж, T)$, так как ошибка в оценке ИРТ по законам Гесса и Кирхгофа сопоставима с ошибками измерений и оценки $\Delta_{ж}^{p-p}H^{\circ}(T_0)$. Однако для более тугоплавких объектов отклонения от линейности, по всей видимости, несущественны.

Таким образом, результаты предыдущих исследований автора и настоящей диссертационной работы подтверждают, что теплоёмкость квазиравновесной жидкости ниже $T_{пл}$ подчиняется той же температурной зависимости, что и теплоёмкость равновесного расплава [544-546, 796, 802]. При наличии достаточно точных данных о теплоёмкостях расплава и кристалла, энтальпию плавления при температуре $T_0 < T < T_{пл}$ можно рассчитать согласно закону Кирхгофа в предположении линейной температурной зависимости $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$. Этот вывод получен, основываясь главным образом на данных об ароматических соединениях. Однако пример адамантана, термодинамические функции которого были определены с помощью прецизионных экспериментальных техник в работах [792, 844], а также хорошо известная линейность температурных зависимостей теплоёмкостей расплавов алканов и полимеров [489] дают основания применять его и к алифатическим соединениям. В следующем параграфе показано, что наблюдаемые закономерности подтверждаются на более широком круге соединений (в общем сложности 50 молекул) благодаря использованию техники сверхбыстрой калориметрии.

4.2.2 Измерение теплоёмкостей переохлаждённых жидких органических неэлектролитов с помощью техники сверхбыстрой калориметрии

Возможности экспериментального определения теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей зависят от того, насколько соединение стабильно по отношению к кристаллизации. Большинство несложных по структуре органических соединений при переохлаждении на 20-30 К кристаллизуются в течение доли секунды. Это делает невозможным их исследование такими методами, как адиабатическая калориметрия, проточная калориметрия, калориметрия сброса, ДСК. Однако предотвратить кристаллизацию может повышение скорости сканирования. Сверхбыстрая калориметрия (СБК) позволяет исследовать термодинамические свойства вещества при скоростях нагрева и охлаждения вплоть до $10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ [598].

Методология измерений с помощью техники СБК описана в параграфе 2.4. Все измерения теплоёмкости переохлаждённой жидкости сопровождались определением теплоёмкостей кристаллической и в ряде случаев жидкой фаз методом ДСК. В силу малых размеров образца (десятки и сотни нг), невозможно определить размер навески гравиметрически. Однако по тепловым сигналам можно определить абсолютные энтальпии фазовых переходов и теплоёмкости. Поэтому количество образца определялось по отношению абсолютных теплоёмкостей к молярным теплоёмкостям фазы, которая могла быть изучена методом ДСК (обычно – кристаллическое состояние). Скорости охлаждения и нагревания при исследовании составляли обычно от 1000 до 5000 $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$. Таких скоростей, тем не менее, недостаточно, чтобы подавить кристаллизацию любого соединения. Чтобы продемонстрировать влияние скоростей охлаждения на кристаллизацию, можно рассмотреть примеры изомеров терфенила. *o*-Терфенил в переохлаждённом жидком состоянии был ранее изучен методом адиабатической калориметрии, со скоростью сканирования порядка 5 $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ [457]. *m*-Терфенил исследовался с помощью техники сверхбыстрой калориметрии в работе автора [599]. Образцы *m*-терфенила кристаллизуются в тиглях ДСК при переохлаждении на 30 К со скоростью 10 $\text{K}\cdot\text{мин}^{-1}$. Однако скорости охлаждения 100 $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ достаточно, чтобы полностью подавить кристаллизацию *m*-терфенила на чип-сенсоре сверхбыстрого калориметра. В то же время *n*-терфенил кристаллизуется как в тигле ДСК, так и на чип-сенсоре при охлаждении со скоростями 1000-5000 $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ при переохлаждении на 20-40 К.

В настоящей работе техника СБК была использована для определения теплоёмкостей 12 соединений в переохлаждённом жидком состоянии. Их структурные формулы приведены на Рис. 4.23. Численные значения измеренных теплоёмкостей можно найти в Таблице ПЗ.

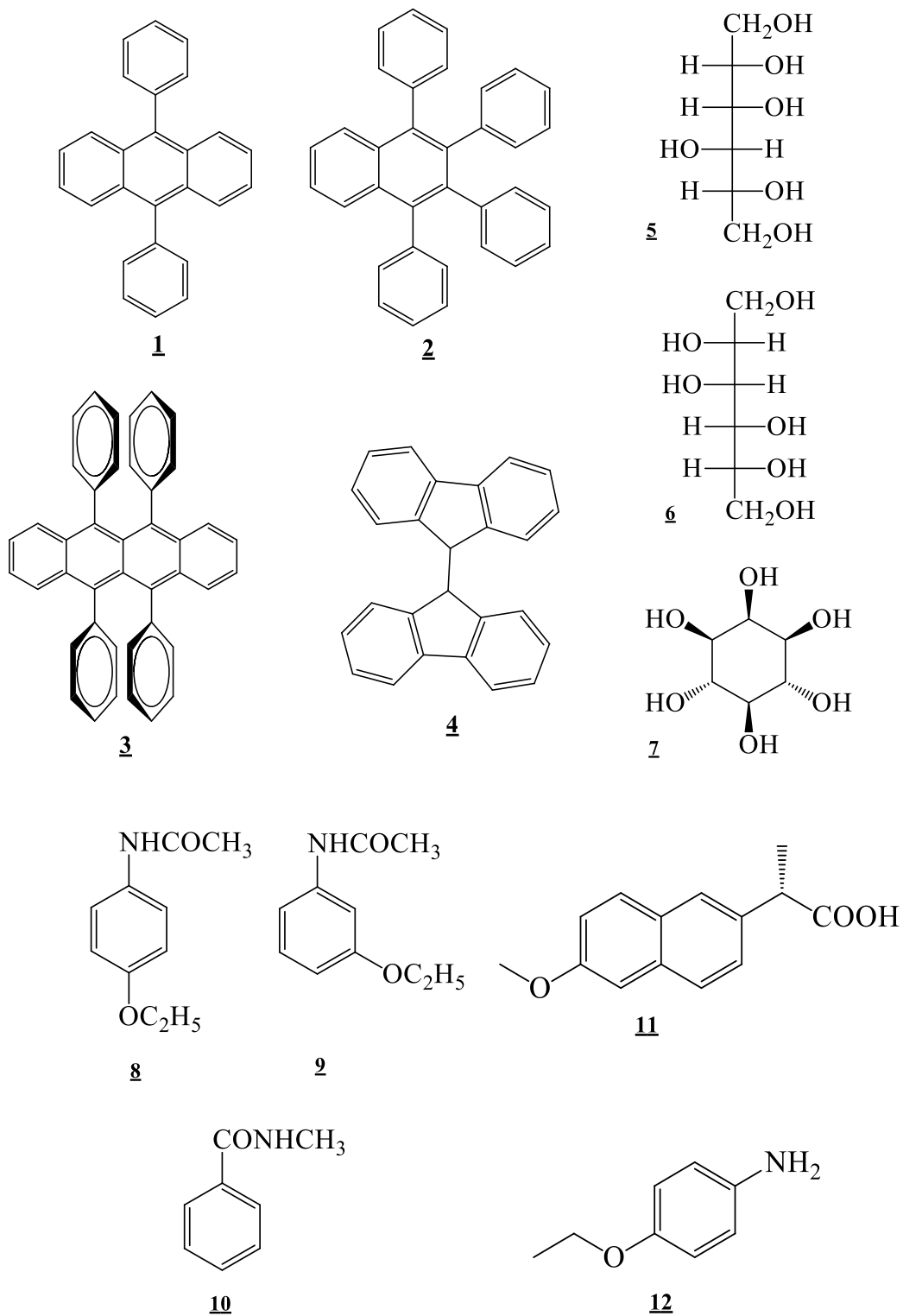


Рис. 4.23. Структурные формулы соединений, теплоёмкости которых в переохлаждённом жидком состоянии были измерены в настоящей работе с помощью техники СБК. 1 – 9,10-дифенилантрацен; 2 – 1,2,3,4-тетрафенилнафталин; 3 – рубрен; 4 – 9,9'-бифлуоренил; 5 – *D*-сорбит; 6 – *D*-маннит; 7 – *мио*-инозит; 8 – *м*-фенилендиамин; 9 – резорцин; 10 – 1,6-дигидроксиафталин; 11 – 4-этоксацетанилид; 12 – 3-этоксацетанилид; 13 – *N*-метилбензамид; 14 – *S*-напроксен; 15 – бензокаин.

На Рис. 4.24 показаны определённые в работах автора теплоёмкости *m*-терфенила [599] и 1,2,3,4-тетрафенилнафталина [765] как функции температуры. Теплоёмкости расплава *m*-терфенила были определены Уолкером [845]. Измеренные с помощью сверхбыстрой калориметрии $C_{p,m}(ж)$ лежат на прямой, полученной линейной экстраполяцией этих данных как функции температуры. Наклоны обеих прямых совпадают, а сами значения $C_{p,m}(ж)$ отличаются в пределах ошибки измерения.

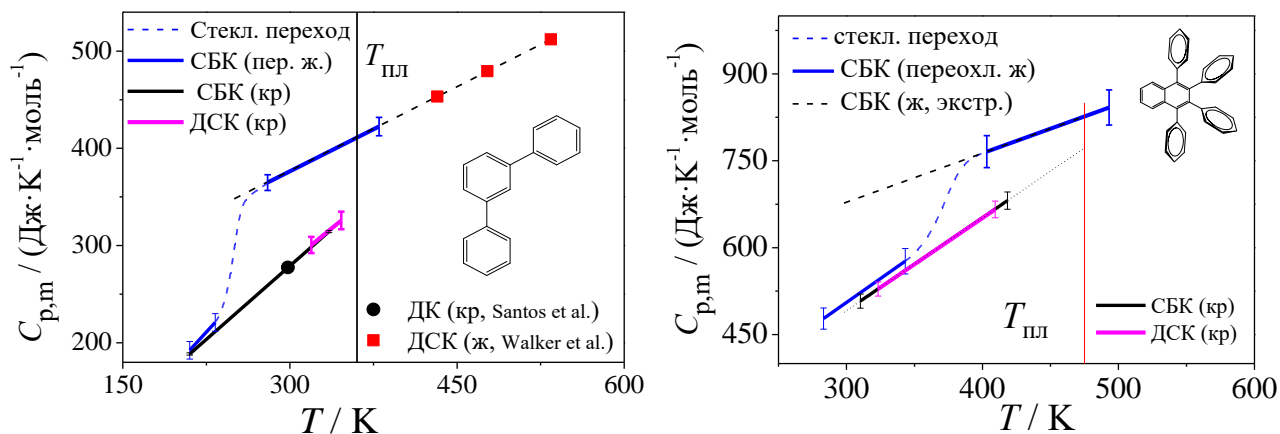


Рис. 4.24. Теплоёмкости *m*-терфенила (слева) и 1,2,3,4-тетрафенилнафталина (справа), определённые в настоящей работе с помощью ДСК и СБК. Квадраты - $C_{p,m}(ж, T)$ [845]; прямые пунктирные линии – линейная экстраполяция температурных зависимостей $C_{p,m}(ж, T)$.

Результаты работ автора [599, 765].

Пример 1,2,3,4-тетрафенилнафталина интересен тем, что энтальпия его растворения в бензоле при $T_0 = 298,15$ К составляет $3,9$ кДж·моль⁻¹, а энтальпия плавления при $T_{пл} - 23,6$ кДж·моль⁻¹. ИРТ, рассчитанный используя $C_{p,m}(ж)$, определённую методом СБК, составил $20,6$ кДж·моль⁻¹. Таким образом, независимые эксперименты – СБК и калориметрия растворения – ведут к согласующимся значениям энтальпии плавления при $T_0 = 298,15$ К. Более того, переохлаждённый жидкий 1,2,3,4-тетрафенилнафталин претерпевает стеклообразный переход при 373 ± 1 К. Линейное продолжение температурной зависимости теплоёмкости, полученной методом СБК, соответствует квазиравновесной жидкости – гипотетическому состоянию, на физических свойствах которого не сказываются кинетические эффекты из-за увеличения времени релаксации при стеклообразном переходе. Соответствие между энтальпиями плавления при $T_0 = 298,15$ К, рассчитанными по законам Гесса и Кирхгофа, указывает, что теплоёмкость квазиравновесной жидкости остаётся линейной функцией температуры между T_0 и $T_{ст}$.

На Рис. 4.25 показаны температурные зависимости измеренных в работе теплоёмкостей 3- и 4-этоксиацетанилида. $C_{p,m}(ж)$, полученные с помощью СБК ниже $T_{пл}$, лежат на линейном продолжении температурных зависимостей $C_{p,m}(ж)$, определённых методом ДСК.

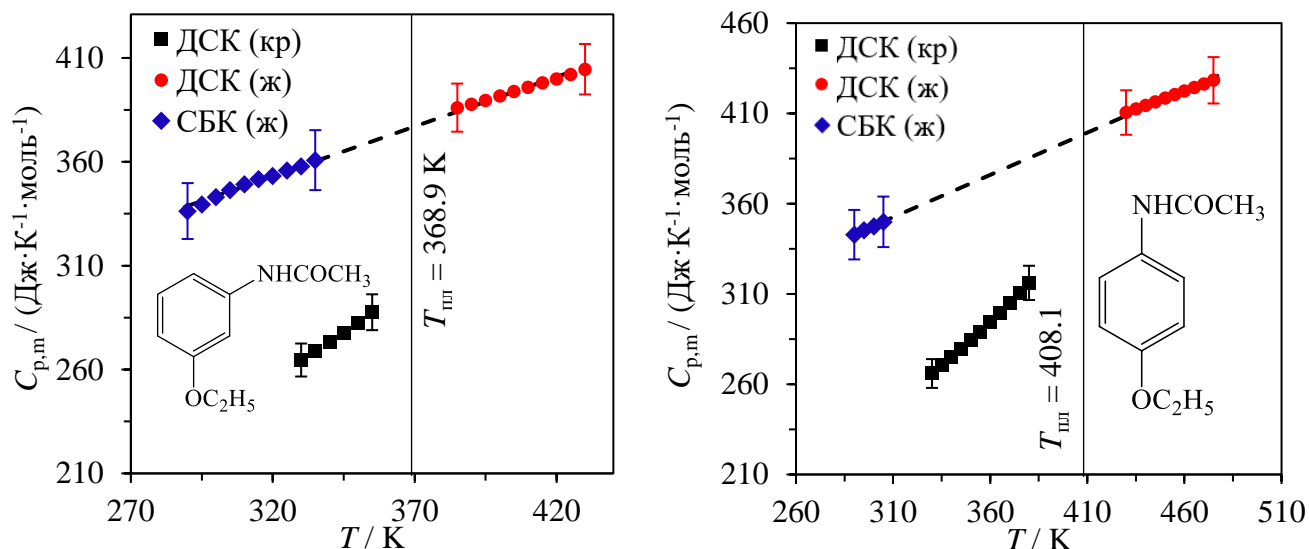


Рис. 4.25. Теплоёмкости 3-этоксацетанилида (слева) и 4-этоксацетанилида (справа), измеренные с помощью ДСК и СБК в диапазоне 290-475 К. Результаты настоящей диссертационной работы [803].

В Таблице 4.14, аналогично Таблице 4.13, сопоставлены энтальпии плавления при $T_{пл}$ и при T_0 , полученные с помощью закона Гесса по энтальпиям растворения в подобных растворителях и по закону Кирхгофа с использованием $C_{p,m}(кр)$ и $C_{p,m}(ж)$, измеренных с помощью СБК. $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0)$, определённые двумя независимыми способами, как и ранее, согласуются в пределах комбинированной ошибки измерений. Наибольшее отклонение ($4,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) обнаружено в случае *мио*-инозита. $\Delta_{ж}^{p-p} H^\circ(T_0)$ *мио*-инозита в воде полагалась равной энтальпии растворения переохлаждённого жидкого *D*-сорбита ($2,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). То же предположение было сделано для *D*-маннита. Сходство энтальпий растворения жидких *D*-сорбита и *D*-маннита вполне ожидаемо, однако в случае *мио*-инозита из-за циклического строения, вкупе со сложной сеткой внутри- и межмолекулярных водородных связей, энтальпия растворения жидкости в воде может быть несколько отличной от оценочной величины $2,3 \pm 1,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Стоит также подчеркнуть, что отличное сходство между независимо рассчитанными $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0)$ соблюдается и для других, помимо 1,2,3,4-тетрафенилнафталина, соединений с $T_{ст}$ заметно больше $298,15 \text{ К}$ (9,9'-бифлюоренил, 9,10-дифенилантрацен, рубрен). Теплоёмкость квазиравновесной жидкости лежит на продолжении температурной зависимости теплоёмкости расплава во всём диапазоне вплоть до $298,15 \text{ К}$. В связи с этим представляет интерес поиск объектов с температурой Козманна выше $298,15 \text{ К}$, либо адаптация методики определения $\Delta_{кр}^ж H^\circ$ с помощью калориметрии растворения при более низких температурах.

Таблица 4.14 – Энтальпии плавления органических соединений при $T_{пл}$ и при $T_0 = 298,15$ К, вычисленные по закону Кирхгофа с использованием данных сверхбыстрой калориметрии и с помощью калориметрии растворения. ^a

Соединение	$\Delta_{кр}^* H^\circ(T_{пл}) /$ кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{кр}^* H^\circ(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹ расч. по ИРТ ^в	$\Delta_{кр}^* H^\circ(T_0) /$ кДж·моль ⁻¹ расч. по $\Delta_{кр}^{p-p} H^\circ$ ^г
1,3-диаминобензол	15,5±0,1 (336,8)	13,3±0,2	14,2±1,0
<i>N</i> -метилбензамид	15,5±0,2 (354,3)	12,5±0,6	13,1±1,0
<i>m</i> -терфенил	24,7±1,2 (361,0)	19,5±1,4	21,3±1,0
бензокаин	23,6±1,0 (362,6)	20,1±1,2	21,2±1,0
3-этоксиацетанилид	28,5±0,6 (368,9)	22,4±1,2	23,3±1,0
<i>D</i> -сорбит	32,3±1,4 (371,4)	18,0±1,6	15,6±0,7
резорцин	20,4±1,0 (382,6)	12,6±1,0	12,5±1,0
4-этоксиацетанилид	31,2±1,6 (408,1)	22,5±2,2	24,9±1,0
<i>S</i> -напроксен	32,5±1,2 (429,1)	18,8±1,9	19,6±0,9
<i>D</i> -маннит	53,0±3,4 (439,1)	20,9±5,1	20,1±1,0
1,3,5-трифенилбензол	32,0±2,0 (447,3)	20,4±2,2	18,9±1,0
1,2,3,4-тетрафенилнафталин	23,6±0,6 (477,6)	3,0±1,1	2,9±1,0
<i>мио</i> -инозит	47,6±2,0 (499,0)	17,4±3,1	13,0±1,1
9,9'-бифлюоренил	36,8±1,5 (519,7)	17,5±3,8	20,9±1,0
9,10-дифенилантрацен	30,6±0,7 (523,3) 3,7±0,1 (459,4)	16,4±1,2	17,7±1,0
рубрен	46,6±2,3 (603,1)	9,9±3,1	9,6±1,0

^a По результатам настоящей диссертационной работы и предыдущих работ автора [372, 599, 600, 765, 798-800, 803]. ^b Литературные данные и величины, измеренные в настоящей работе. ^в Энтальпии плавления при 298,15 К, рассчитанные исходя из $\Delta_{кр}^* H^\circ(T_{пл})$ по закону Кирхгофа (ур. 4.15) и данным сверхбыстрой калориметрии. ^г Энтальпии плавления, рассчитанные исходя из $\Delta_{кр}^{p-p} H^\circ(T_0)$ в «подобных» растворителях по закону Гесса (ур. 3.13).

Таким образом, использование техники сверхбыстрой калориметрии подтвердило правильность вывода о возможности линейной экстраполяции температурной зависимости теплоёмкости расплава ниже $T_{пл}$. Вместе с калориметрией растворения, техники сверхбыстрой калориметрии и ДСК образуют систему независимых методов определения температурной зависимости энтальпии плавления органических неэлектролитов.

Накопленные данные позволили отследить особенности схемы Чикоса, которыми обусловлена существенная переоценка температурной зависимости энтальпий плавления ароматических соединений жёсткого строения. При этом температурные зависимости энтальпий испарения этих соединений предсказываются с удовлетворительной точностью.

Во-первых, при использовании схемы Чикоса игнорируется влияние температуры на разность теплоёмкостей кристалла и жидкости $\Delta_{кр}^* C_{p,m} \cdot \Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_0)$ и $\Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_{пл})$ органических

соединений сопоставлены в Таблице П21. Так как наклон температурной зависимости $C_{p,m}(\text{кр})$ заметно больше, чем у $C_{p,m}(\text{ж})$, $\Delta_{\text{кр}}^* C_{p,m}(T_{\text{пл}})$ всегда меньше, чем $\Delta_{\text{кр}}^* C_{p,m}(T_0)$. При этом для соединений жёсткого строения, как на единичных примерах утверждалось и ранее [629], теплоёмкости жидкости и кристалла при $T_{\text{пл}}$ практически совпадают, $\Delta_{\text{кр}}^* C_{p,m}(T_{\text{пл}}) \approx 0$. Так как температурная зависимость и у $C_{p,m}(\text{кр})$, и у $C_{p,m}(\text{ж})$ линейная, среднее значение $\Delta_{\text{кр}}^* C_{p,m}$ на интервале $T_0 - T_{\text{пл}}$ в таком случае составляет $\Delta_{\text{кр}}^* C_{p,m}(T_0)/2$. Оценка $\Delta_{\text{кр}}^* C_{p,m}$ по значению при $T_0 = 298,15$ К будет сильно завышенной.

Во-вторых, в случае полиароматических углеводородов и их производных сказываются систематические ошибки аддитивной схемы [494], по которой рассчитываются $C_{p,m}(\text{ж}, T_0)$ для подстановки в уравнения (1.51, 1.53). Чикос и коллеги выделили, фактически, два типа углеродных ароматических атомов – третичный (СН) и четвертичный (С), и соответствующие групповые вклады – 21,8 и 15,3 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Однако четвертичные атомы углерода в полиаренах, толуоле и дифениле заметно различаются между собой. Из-за наличия заторможенных внутренних вращений вклад в теплоёмкость четвертичных атомов С, связанных с подвижными заместителями, должен быть выше, чем у атомов С в составе конденсированных систем. Используя экстраполированные $C_{p,m}(\text{ж}, T_0)$ 7 хорошо изученных полициклических ароматических углеводородов (бензол, нафталин, бифенил, *o*-терфенил, 1-фенилнафталин, 2-фенилнафталин и фенантрен), в настоящей работе методом линейной регрессии было получено уравнение для расчёта $C_{p,m}(\text{ж}, T_0)$ [454]:

$$C_{p,m}(\text{ж}, T_0) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 22,5 \cdot n(\text{СН}) + 13,7 \cdot n(\text{С}_i) + 8,9 \cdot n(\text{С}_k) \quad (4.18)$$

где $n(\text{СН})$ соответствует количеству третичных ароматических атомов углерода в молекуле ПАУ, $n(\text{С}_i)$ – количеству атомов углерода, связывающих изолированные циклы, и $n(\text{С}_k)$ – количеству атомов углерода в составе конденсированных циклов. $s = 2,8$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

В Таблице 4.15 сопоставлены экспериментальные (в т.ч. экстраполированные) и расчётные значения теплоёмкости жидких ароматических углеводородов. Для сравнения были взяты схемы расчёта Чикоса и сотр. [494], Забрански и сотр. [496], Дюрупа и сотр. [626]. В большинстве случаев предсказательная способность уравнения (4.18) оказывалась наилучшей. Исключение составляет $C_{p,m}$ рубрена, определённая по данным сверхбыстрой калориметрии. Хотя сверхбыстрая калориметрия позволяет достаточно точно отслеживать тренд температурной зависимости теплоёмкости, что подтверждается постоянством отношения абсолютных теплоёмкостей образцов-стандартов к молярным теплоёмкостям в пределах 1 % в диапазонах шире 100 К, самое значение $C_{p,m}$ характеризуется ожидаемой ошибкой 4-5 %. Поэтому соответствие в пределах 3 %, наблюдаемое для рубрена, можно считать вполне

удовлетворительным. Для схемы Чикоса можно отследить систематическую переоценку $C_{p,m}(ж, T_0)$, которая, собственно, и вносит вклад в завышенные значения $\Delta_{кр}^* C_{p,m}$. Переоценка $C_{p,m}(ж, T_0)$ ПАУ жёсткой структуры заметна и в случаях схем Забрански и Дюрупа.

Таблица 4.15 – Экспериментальные и рассчитанные по различным аддитивным схемам теплоёмкости жидких ароматических углеводородов при 298,15 К. Результаты настоящей диссертационной работы [454].

Соединение	$C_{p,m}(ж, T_0) / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$				
	Лин. экстрап. эксп. $C_{p,m}(ж, T)^a$	Схема Чикоса и сотр. [494]	Схема Забрански и сотр. [496]	Схема Дюрупа и сотр. [626]	ур. (4.18)
бензол	135,7±0,1	130,8	130,2	138,6	133,6
нафталин	196,1±0,1	205,0	195,6	210,8	196,4
пирен	280,8±13,8	309,8	324,8	309,0	277,3
флуорантен	279,1±12,3	309,8	324,8	309,0	277,3
перилен	338,3±18,7	384,0	375,8	381,2	340,1
антрацен	261,3±0,1	279,2	260,8	283,0	259,1
1,2,3,4-тетрафенил-нафталин	676,7±28,9	676,2	649,3	628,4	675,4
1,3,5-трифенилбензол	494,2±16,3	484,2	470,7	451,8	492,9
<i>m</i> -терфенил	375,2±8,6	366,4	357,2	347,4	373,2
1-фенилнафталин	310,8±0,3	322,8	309,0	315,2	316,1
2-фенилнафталин	318,6±0,8	322,8	309,0	315,2	316,1
бифенил	251,0±0,3	248,6	243,8	243,0	253,4
<i>o</i> -терфенил	369,2±0,4	366,4	357,2	347,4	373,2
фенантрен	260,5±3,3	279,2	260,8	283,0	259,1
рубрен	775,5±46,9	824,6	741,8	771,7	789,0

^a Температурные зависимости $c_p(ж, T)$, использованные для экстраполяции к 298,15 К, приведены в Таблице П21.

Отслеживание закономерностей во взаимосвязи $C_{p,m}(ж, T_0)$ ПАУ со структурой молекулы в настоящей работе стало возможным благодаря новому подходу к анализу температурной зависимости энтальпии плавления с использованием калориметрии растворения и применению техники сверхбыстрой калориметрии. До сих пор отсутствовали возможности системного изучения теплоёмкостей органических соединений, склонных к быстрой кристаллизации, в жидком состоянии при T существенно ниже $T_{пл}$.

4.2.3 Линейная интерполяция температурной зависимости энтальпий плавления

Термохимический закон Кирхгофа, учитывая возможность линейной экстраполяции температурной зависимости $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$, позволяет найти $\Delta_{кр}^* H^\circ$ при произвольной $T_0 \leq T \leq T_{пл}$. Однако экспериментальная процедура определения $C_{p,m}$ требует больше затрат, чем рутинные измерения $\Delta_{кр}^* H^\circ(T_{пл})$ и энтальпий растворения при 298,15 К, по которым можно найти $\Delta_{кр}^* H^\circ(T_0)$. Представляется возможным определение энтальпии плавления при температуре $T_0 \leq T \leq T_{пл}$ линейной интерполяцией экспериментально определяемой величины $\Delta_{кр}^* H^\circ(T_{пл})$ и рассчитываемой по данным калориметрии значения величины $\Delta_{кр}^* H^\circ(T_0)$:

$$\Delta_{кр}^* H^\circ(T) = \Delta_{кр}^* H^\circ(T_0) + [\Delta_{кр}^* H^\circ(T_{пл}) - \Delta_{кр}^* H^\circ(T_0)] \cdot (T - T_0) / (T_{пл} - T_0) \quad (4.19)$$

При наличии твердофазных переходов, $\sum \Delta_{кр i}^{кр i+1} H^\circ(T_{пер i} < T)$ вычитаются из $\Delta_{кр}^* H^\circ(T_0)$, а $\sum \Delta_{кр i}^{кр i+1} H^\circ(T_{пер i} > T)$ прибавляются к $\Delta_{кр}^* H^\circ(T_{пл})$ (Рис. 4.26).

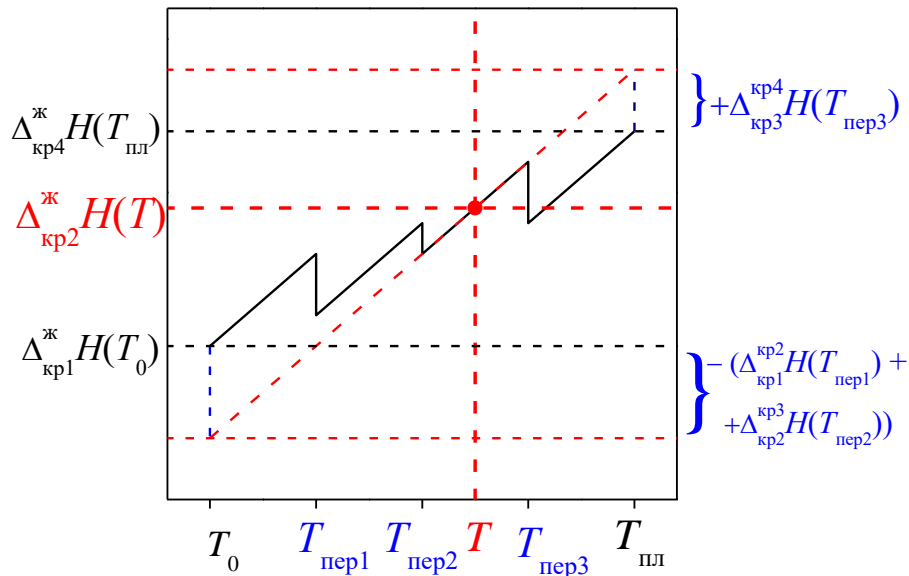


Рис. 4.26. Схематическое изображение линейной интерполяции энтальпии плавления при наличии твердофазных переходов между T_0 и $T_{пл}$. Чёрная линия соответствует рассчитываемой согласно этому пути температурной зависимости энтальпии плавления (энтальпия плавления $кр1$ при $T < T_{пер1}$, $кр2$ при $T_{пер1} < T < T_{пер2}$, $кр3$ при $T_{пер2} < T < T_{пер3}$ и $кр4$ при $T_{пер3} < T < T_{пл}$).

В настоящей работе были проанализированы ошибки, связанные с линейной интерполяцией $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ между найденными таким образом $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$.

Отклонения от термодимического закона Кирхгофа при использовании уравнения (4.19) обусловлены двумя факторами. Во-первых, это неопределённость оценки $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ с помощью калориметрии растворения, обычно равная ± 1 кДж·моль⁻¹. Её вклад в ошибку $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ равен, собственно, ± 1 кДж·моль⁻¹ при T_0 , 0 при $T_{\text{пл}}$, а в общем случае $(T-T_{\text{пл}})/(T_0-T_{\text{пл}})$ кДж·моль⁻¹.

Второй вклад обусловлен тем, что линейная интерполяция подразумевает постоянство $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$ в интервале $T_0 - T_{\text{пл}}$. Как отмечалось выше, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}}) < \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_0)$, так как теплоёмкость кристаллической фазы растёт с температурой быстрее, чем теплоёмкость жидкости. Так как теплоёмкости обеих фаз можно описать линейной функцией температуры, то и их разность тоже можно представить как $aT+b$. Оценим, каким может быть максимальное отклонение между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$, рассчитываемой по уравнению (4.19) и по закону Кирхгофа, вследствие непостоянства $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$. Максимальным отклонение будет в случае максимальной разницы между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_0)$. Как видно из Таблицы П21, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}})$ может приблизиться к 0. Отрицательные значения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}})$ скорее обусловлены инструментальными ошибками, ошибками экстраполяции и эффектом предплавления. Если $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}}) = 0$, то $aT_{\text{пл}}+b = 0$, и $aT_0+b = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_0) = 2\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(\text{ср.})$, где $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(\text{ср.})$ – среднее арифметическое из $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_0)$. Коэффициенты a и b можно выразить из этой системы уравнений: $a = 2\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(\text{ср.}) \cdot T_{\text{пл}} / (T_{\text{пл}} - T_0)$, $b = 2\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(\text{ср.}) / (T_{\text{пл}} - T_0)$. Тогда, с одной стороны, справедливо:

$$\int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}} dT = -\frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(\text{ср.}) \cdot (T_{\text{пл}} - T)^2}{T_{\text{пл}} - T_0} \quad (4.20)$$

С другой стороны, в линейном приближении:

$$\int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(\text{ср.}) dT = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(\text{ср.}) \cdot (T - T_{\text{пл}}) \quad (4.21)$$

Экстремум разности уравнений (4.20) и (4.21) будет соответствовать максимальной разности между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$, рассчитанными по уравнению (4.19) и закону Кирхгофа. В интервале

$T_0 - T_{\text{пл}}$ эта разность равна $\int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}} dT / 4$. Таким образом, ошибка, обусловленная

пренебрежением температурной зависимостью $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$, при условии верной фиксации значений

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$, составляет 25 % от ИРТ. Учитывая, что для большинства рассмотренных соединений ИРТ при пересчётах энтальпии плавления не превышал $10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, такую относительную ошибку можно считать вполне удовлетворительной. На практике $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}})$ редко принимает нулевые значения, поэтому отклонения должны быть меньше.

В настоящей работе было проведено сопоставление $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$, интерполированных по уравнению (4.19) и найденных по закону Кирхгофа с использованием линейных температурных зависимостей теплоёмкостей из Таблицы П21. Сопоставление этих значений $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ с интервалом 20 К для 41 соединения (всего сопоставлено 180 значений энтальпий плавления) представлено в Таблице П22. В качестве примера на Рис. 4.27 сопоставлены температурные зависимости $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ тиантрена и *D*-маннита, найденные линейной интерполяцией энтальпий плавления и растворения и по данным о теплоёмкостях.

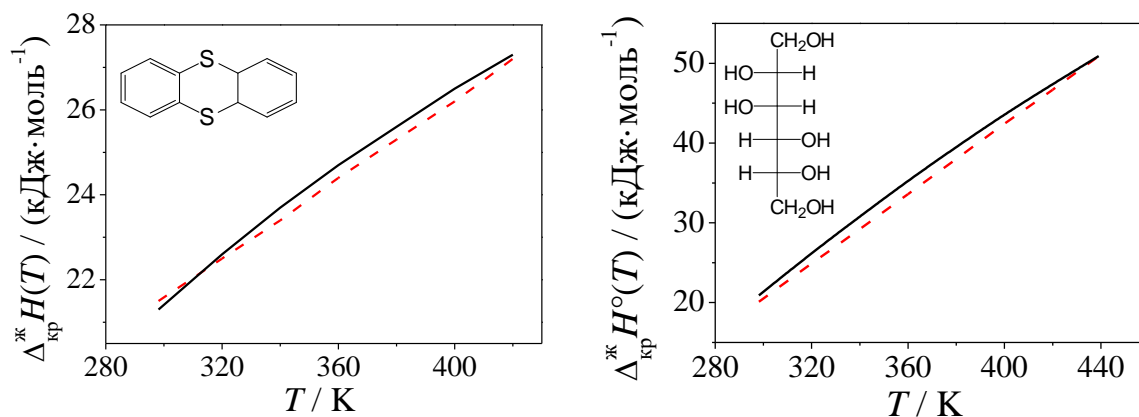


Рис. 4.27. Графическое сравнение энтальпий плавления тиантрена (слева) и *D*-маннита (справа), рассчитанным по закону Кирхгофа (сплошная линия) и уравнению (4.19) (пунктирная линия).

Для 41 рассмотренного соединения среднеквадратичное отклонение между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$, определяемыми по уравнениям (4.19) и (4.16), составило $0,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а отклонения в 90 % случаев были менее $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (см. гистограмму на Рис. 4.28).

Таким образом, интерполяция данных калориметрии растворения и результатов измерения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ традиционными методами (например, ДСК) позволяет определять энтальпии плавления при произвольных $T_0 < T < T_{\text{пл}}$ с ошибкой, сопоставимой с экспериментальной.

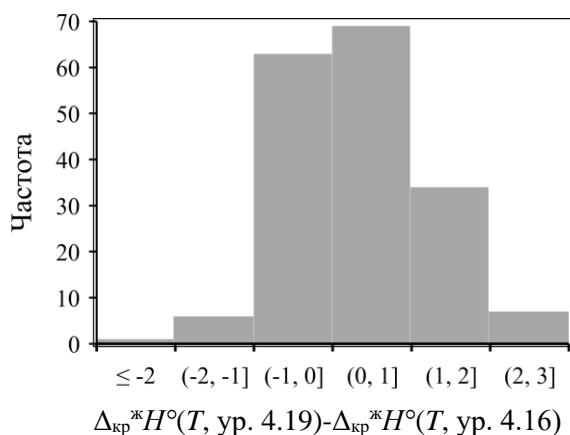


Рис. 4.28. Гистограмма отклонений между энтальпиями плавления органических неэлектролитов, рассчитанными по закону Кирхгофа (уравнение 4.15) и линейной интерполяцией данных об энтальпиях растворения при T_0 и плавления при $T_{пл}$ (уравнение 4.18).

Уравнение (4.19) представляет удобную альтернативу измерениям теплоёмкости расплава и кристалла для определения температурной зависимости энтальпии плавления, учитывая сложности, связанные с улетучиванием органических соединений при высокой температуре, термической нестабильностью, смачиванием стенок и крышки тигля.

4.2.4 Анализ взаимосвязи между изменениями энтальпии и объёма при плавлении ароматических соединений

В параграфе 1.4.2 обсуждались проблемы, связанные с установлением факторов, влияющих на энтальпию плавления. В отсутствие данных об энтальпиях плавления при единых условиях, анализ взаимосвязи $\Delta_{кр}^*H^\circ$ со структурой или физико-химическими параметрами мог вестись только при $T_{пл}$ – величине, уникальной для каждого соединения. Хотя такая взаимосвязь вполне может существовать, методологически более верным является сравнительный анализ физико-химических величин при единых условиях. Накопление большого объёма данных об энтальпиях плавления органических соединений при $T_0 = 298,15$ К создаёт фундамент для разработки предсказательных подходов.

В XX веке интересные результаты были получены при исследованиях взаимосвязи между энтропией плавления и изменением объёма при плавлении. В работах Хиршфельдера, Стивенсона и Эйринга [398], Бонди [393], Стишова [402] и др. [405, 406] вычитание вклада энтропии, связанной с изменением объёма при плавлении ($\Delta_{кр}^*S^V(T_{пл})$), который мог быть рассчитан по экспериментальным данным о коэффициентах изотермической сжимаемости и

изобарного расширения жидкости/кристалла вблизи $T_{\text{пл}}$ ($\int_{V_{\text{кр}}}^{V_{\text{ж}}} \alpha_p / \kappa_T \cdot dV$), позволило оценить энтропию «разупорядочивания» кристаллической решётки для молекул сферической, линейной, плоской форм, и оценки оказались схожими с статистико-термодинамическими. Аналогичные результаты получались при построении корреляций между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S(T_{\text{пл}})$ и изменением объёма при плавлении ($\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m$) и анализе кривых плавления на однокомпонентных фазовых диаграммах [402]. Однако применение этих подходов к молекулярным соединениям сложной структуры не позволило получить количественных результатов и новой информации о механизме плавления. Так, корреляция между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} S(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m(T_{\text{пл}})$ неассоциированных ароматических соединений имеет достаточно низкую статистическую значимость (Таблица П23).

В работе автора [846] была проанализирована взаимосвязь между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m$ как при $T_0 = 298,15$ К, так и при $T_{\text{пл}}$ неассоциированных ароматических соединений, прежде всего – жёсткого строения. Предполагаемый смысл этой взаимосвязи иной, чем между изменениями энтропии и объёма при плавлении. Изменения энтальпии и объёма отражают различия в межмолекулярных взаимодействиях в кристаллической и жидкой фазах. В обоих случаях были получены статистически значимые корреляции, позволяющие рассчитать $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ с $s = 1,7$ кДж·моль⁻¹. Использованные значения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m(T_{\text{пл}})$ были главным образом получены с помощью дилатометрии по плотностям d жидкой и кристаллической фаз ($V_m = M/d$) [847-850]. Для проверки их правильности использовались данные рентгеноструктурного анализа, независимые измерения плотностей жидкости, а также экстраполировались к 1 бар зависимости $T_{\text{пл}}$ от давления. На основании сопоставления независимых измерений, ожидаемая ошибка $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m(T_{\text{пл}})$ была оценена на уровне ± 2 см³·моль⁻¹.

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0)$ были найдены из энтальпий растворения в бензоле согласно уравнению (3.15). Значения молярных объёмов кристаллической фазы при T_0 были получены усреднением из доступных данных рентгеноструктурного анализа [851]. Среднее среднеквадратичное отклонение для соединений, изученных ранее несколько раз, было равно 0,4 %. Молярный объём переохлаждённых жидкостей не может быть измерен напрямую. Однако эту величину можно предсказать с ошибкой менее 2 % помощью современных аддитивных схем [852-856] и многопараметровых корреляций [857-862]. В работе [863], использованной в текущем исследовании, ожидаемая ошибка предсказания $V_m(\text{ж}, T_0)$ составила 1,7 %.

При $T_{\text{пл}}$ была установлена линейная корреляция между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m$ с практически нулевым свободным членом ($s = 1,7$ кДж·моль⁻¹):

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 1,22 \cdot \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_{\text{м}}(T_{\text{пл}}) / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) - 1,6 \quad (4.22)$$

Численные значения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_{\text{м}}$ приведены в Таблице 4.16. В предпоследнем столбце показаны энтальпии плавления, рассчитываемые по $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_{\text{м}}$ согласно уравнению (4.22), а в последнем – разности этих и литературных значений. В большинстве случаев наблюдается соответствие в пределах $1,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Исключения составляют аценафтен и пиридин.

Таблица 4.16 – Изменения объёмов при плавлении и энтальпии плавления полиаренов, гетероаренов и галогенаренов при $T_{\text{пл}}$. По материалам работы автора [846].

Соединение	$V_{\text{м}}(\text{кр}) /$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$V_{\text{м}}(\text{ж}) /$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_{\text{м}} /$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(\text{лит}) /$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H(\text{ур. 4.22}) /$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta /$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ <i>a</i>
аценафтен	129,7	145,8	16,1	21,5	18,0	-3,5
антрацен	153,1	178,9	25,8	29,4	30,0	0,6
бензол	74,0	83,9	9,9	9,9	10,5	0,6
бензотиофен	–	–	11,3	11,8	12,2	0,4
бромбензол	105,6	116,2	10,5	10,7	11,3	0,6
хризен	186,7	209,9	23,1	26,2	26,7	0,5
изохинолин	–	–	8,9	10,3	9,3	-1,0
нафталин	108,9	127,1	18,2	19,0	20,6	1,6
<i>n</i> -дибромбензол	102,3	120,0	17,6	20,4	20,0	-0,4
<i>n</i> -дихлорбензол	101,7	117,5	15,8	18,1	17,7	-0,4
фенантрен	155,7	169,2	13,5	16,5	14,9	-1,6
пиридин	–	–	10,7	8,3	11,5	3,2
хинолин	–	–	9,8	10,8	10,4	-0,4

a Разность $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H(\text{ур. 4.21}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(\text{лит})$.

Качество корреляции, аналогичной уравнению (4.22) и связывающей величины при $T_0 = 298,15 \text{ К}$, было существенно хуже. Кроме корреляций между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_{\text{м}}$, в настоящей работе анализировались и другие соотношения, как при $T_{\text{пл}}$, так и при T_0 . Их статистические параметры в большинстве случаев были хуже (Таблица П23). Помимо соотношения непосредственно между изменениями объёмов и энтальпий, интерес представляют приведённые величины, которые не зависели от молекулярного объёма. В качестве таких приведённых величин были рассмотрены отношения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_{\text{м}} / V_{\text{м}}(\text{ж})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ} / \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ ароматических и гетероароматических соединений можно рассчитать согласно подходам, описанным в параграфе 3.1.

Обе величины $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_{\text{м}} / V_{\text{м}}(\text{ж})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ} / \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ характеризуют относительное ослабление межмолекулярных взаимодействий при переходе из кристаллической фазы в жидкую и зависят от плотности упаковки молекул в обоих состояниях. Корреляция между этими параметрами для полиаренов, гетероаренов и галогенаренов при T_0 обладала высокой статистической значимостью:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) = 1,56 \cdot \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m(T_0) / V_m(\text{ж}, T_0) + 0,119 \quad (4.23)$$

Среднеквадратичное отклонение уравнения (4.23) составляло 0,021. Численные значения объёмов кристаллической и жидкой фаз, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ показаны в Таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Отношения изменений объёмов при плавлении к объёмам жидкости и энтальпий плавления к энтальпиям испарения полиаренов, гетероаренов и галогенаренов при $T_0 = 298,15$ К. По материалам работы автора [846].

Соединение	$V_m(\text{кр}) / \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$V_m(\text{ж}) / \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ а	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(\text{ур. 3.15}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ} / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ б	$\frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} V_m}{V_m(\text{ж})}$	$\frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H(\text{ур. 4.23}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
<i>полиарены</i>							
1,2:5,6-дибензантрацен	214,3	228,8	27,1	131,1	0,063	0,207	28,6
1,2-бензантрацен	183,3	193,6	18,1	98,1	0,053	0,185	19,8
аценафтен	126,0	139,4	19,8	66,2	0,096	0,299	17,8
антрацен	142,7	158,4	23,7	78,4	0,099	0,302	21,5
азулен	109,2	122,6	17,1	55,9	0,110	0,306	16,2
хризен	177,0	193,6	25,0	98,9	0,086	0,253	25,0
флуорантен	161,0	169,7	17,1	85,7	0,051	0,200	17,0
флуорен	138,3	149,2	18,1	69,3	0,073	0,261	16,2
нафталин	108,3	123,3	16,7	55,7	0,121	0,300	17,2
перилен	185,5	202,3	24,3	108,4	0,083	0,224	27,0
фенантрен	147,2	158,4	16,7	79,5	0,071	0,210	18,3
пирен	158,6	167,1	15,3	88,5	0,051	0,173	17,6
<i>гетероарены</i>							
9,10-антрахинон	144,7	159,9	24,8	93,0	0,095	0,267	24,9
9-флуоренон	141,8	147,6	15,4	79,8	0,039	0,193	14,4
дibenзофуран	130,4	140,7	15,6	70,4	0,073	0,222	16,5
дibenзотиофен	133,9	149,4	19,3	77,6	0,104	0,249	21,8
фенантридин	144,0	152,6	19,0	81,0	0,056	0,235	16,8
феназин	134,8	146,8	19,6	89,0	0,082	0,220	22,0
тиантрен	150,8	160,0	21,5	89,2	0,057	0,241	18,6
ксантон	140,8	153,1	21,9	84,0	0,080	0,261	20,5
<i>галогенарены</i>							
1,4-дибромнафталин	136,8	151,8	19,6	73,3	0,099	0,267	20,1
1,4-дихлорбензол	94,3	111,1	16,9	48,0	0,151	0,352	17,0
1-бром-4-хлорбензол	100,8	113,9	16,7	50,6	0,115	0,330	15,1
9,10-дибромантрацен	168,8	187,0	23,8	95,6	0,097	0,249	25,9
9,10-дихлорантрацен	160,5	181,5	26,7	90,4	0,115	0,295	27,1
9-бромантрацен	158,5	172,7	20,4	86,9	0,082	0,235	21,5
9-хлорантрацен	156,8	169,9	20,5	84,3	0,077	0,243	20,2

^a Рассчитано согласно [863]. ^б Рассчитано согласно подходу, изложенному в параграфе 3.1.1.

Уравнение (4.23) должно позволить предсказывать $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ по плотности кристаллической фазы при T_0 , которая доступна для весьма широкого круга соединений (главным образом из данных рентгеноструктурного анализа), и расчётным значениям $V_m(\text{ж}, T_0)$

и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$, с ожидаемой ошибкой $1,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($0,021 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(\text{ср.}, T_0)$). В последнем столбце Таблицы для сравнения показаны значения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$, вычисленные по уравнению (4.23), используя данные из столбцов (5, 6). Их можно сравнить с $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$, рассчитанными по энтальпиям растворения в бензоле согласно уравнению (3.15). Различия находятся в пределах $2,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, за исключением перилена, в случае которого отклонение составило $2,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Графическое сопоставление 1) $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}V_{\text{м}}(T_{\text{пл}})$ и 2) $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)/\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}V_{\text{м}}(T_0)/V_{\text{м}}(\text{ж}, T_0)$ представлено на Рис. 4.29.

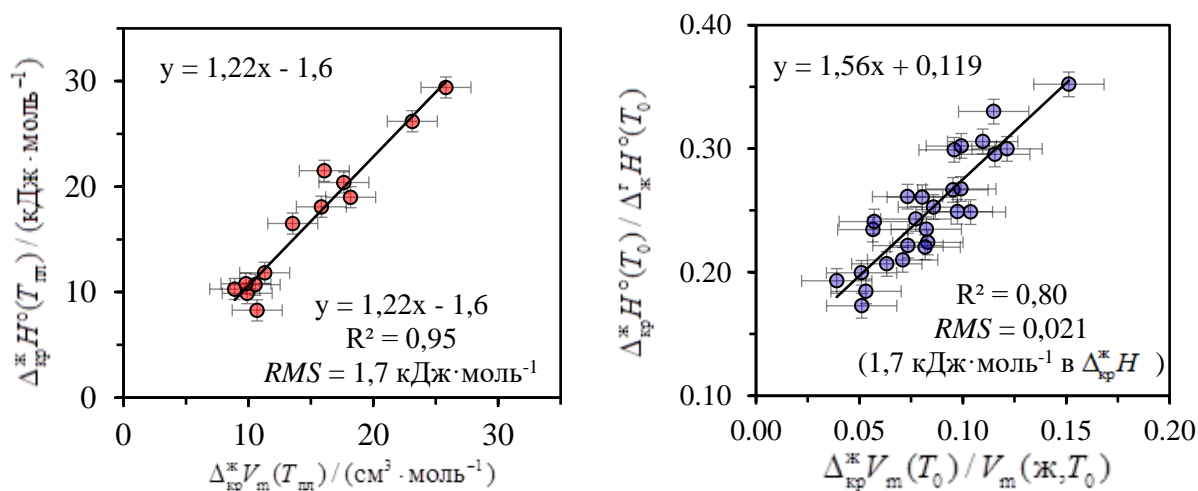


Рис. 4.29. Корреляции между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}V_{\text{м}}(T_{\text{пл}})$ (слева) и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)/\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}V_{\text{м}}(T_0)/V_{\text{м}}(\text{ж}, T_0)$ (справа) ароматических молекул жёсткого строения.

Статистические параметры обеих корреляций (4.22, 4.23) существенно выше, чем предсказательная способность существующих методов расчёта $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$ (обычно хуже $4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, параграф 1.4.2). Установленные корреляции охватывают лишь неассоциированные ароматические соединения, но предсказание характеристик именно этих объектов по-прежнему представляет в определённой степени большую проблему. Для алифатических соединений средние ошибки предсказания обычно меньше благодаря присутствию в выборках большого количества нормальных производных, энтальпии плавления которых линейно растут с длиной цепи [414].

Стоит подчеркнуть, что сами по себе разности $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}V_{\text{м}}$ характеризуются существенной неопределённостью. При T_0 наибольший вклад вносит ошибка предсказания $V_{\text{м}}(\text{ж})$. С другой стороны, измерение плотности жидкости при высоких температурах требует специфического

инструментария. Большинство денсиметров функционируют в ограниченном диапазоне температур, а возможная кристаллизация образца в измерительной ячейке, необходимость поддержания высоких температур усложняет конструкцию прибора. Проблему представляет и измерение плотности кристаллической фазы вблизи $T_{пл}$. Классическая же дилатометрия характеризуется худшей воспроизводимостью измерений [847-850]. Всё это затрудняет использование данных об изменениях объёма как инструмент исследований термодинамики плавления. Тем не менее, изучение взаимосвязи между $\Delta_{кр}^*V_m$ и $\Delta_{кр}^*H^\circ$ ароматических соединений при T_0 и $T_{пл}$ приводит к интересным результатам как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Принимая во внимание разработанные в параграфе 3.1 подходы к расчёту $\Delta_{ж}^rH^\circ(T_0)$, можно заключить, что уравнение (4.23) можно использовать и для предсказания $\Delta_{кр}^rH^\circ(T_0)$ (как суммы $\Delta_{ж}^rH^\circ(T_0) + \Delta_{кр}^*H^\circ(T_0)$) по плотности кристаллической фазы и структурным характеристикам молекулы. Комбинированная ошибка составит $2,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Этот показатель также существенно лучше, чем типичные ошибки современных подходов к предсказанию $\Delta_{кр}^rH^\circ(T_0)$ ($>4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, параграф 1.3.2). С другой стороны, энтальпии плавления органических соединений могут послужить источником информации об изменении их объёмов при плавлении. Такой расчёт может оказаться ценным при скрининге материалов для хранения энергии в форме скрытой теплоты [864].

Дальнейшее исследование взаимосвязи между $\Delta_{кр}^*H^\circ$ и $\Delta_{кр}^*V_m$ может поспособствовать развитию представлений о природе процесса плавления. Это одни из первых количественных соотношений, связывающих энтальпии плавления органических соединений с их свойствами. Существование корреляций (4.22, 4.23) означает, что ключевой фактор, определяющий величину энтальпии плавления – это эффективность упаковки молекул в кристаллической фазе относительно жидкости. При одинаковых объёмных плотностях упаковки следует ожидать, что энтальпии плавления будут примерно равны, а особенности ориентации частиц в решётке (например, π -стэкинг) играют вторичную роль.

4.3 Температурная зависимость энтальпий сублимации органических неэлектролитов

Суммируя энтальпии испарения и плавления, можно найти энтальпию сублимации при той же T :

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T) \quad (4.24)$$

Энтальпии испарения при температуре T можно рассчитать согласно подходу, описанному в параграфе 4.1. Энтальпии плавления при температуре T можно найти, используя уравнение (4.19), используя экспериментальные значения энтальпий растворения при 298,15 К и энтальпий плавления при $T_{\text{пл}}$. Таким образом, для расчёта $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ можно использовать следующую методику:

1. Вычисление $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ по уравнениям (3.3-3.6), используя расчётное значение $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ и оценочное значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$.
2. Расчёт $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$ по уравнениям (4.4-4.7) с использованием вычисленной $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$.
3. Расчёт $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ по уравнению (4.13), используя значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}$.
4. Экспериментальное определение или поиск литературных значений $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$.
5. Экспериментальное определение или поиск литературных значений $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ в подобном растворителе.
6. Расчёт $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ согласно уравнению (3.13), исходя из $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ и оценочной величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$.
7. Расчёт $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ по уравнению (4.19), исходя из $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$.
8. Расчёт $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ по уравнению (4.24), используя найденные $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$.

Ожидаемая ошибка вычисленных таким образом энтальпий сублимации содержит вклады ошибок определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ ($1,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ ($\sim 1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), т.е. ожидаемая комбинированная ошибка составит около $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Экспериментальное определение энтальпий сублимации часто оказывается более сложным, чем исследование процесса испарения. Это связано с меньшей летучестью и необходимостью контроля полиморфного состояния кристаллической фазы. Анализ данных о 451 значении энтальпий сублимации 80 соединений, выполненный Дж. Чикосом, показал, что

среднее значение среднеквадратичного отклонения между экспериментальными $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ при близких T равно $4,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [236]. Однако, как показано на примере антрацена в параграфе 1.3.1.6, критический анализ литературных величин в широком диапазоне температур с использованием закона Кирхгофа может помочь выявить противоречивые значения и уменьшить среднеквадратичное отклонение до $\pm 1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Вышеописанная методика, наряду с применением закона Кирхгофа, представляет собой ценный инструмент анализа и предсказания температурных зависимостей энтальпий сублимации органических соединений. С другой стороны, соответствие между литературными и предсказанными по уравнению (4.24) было бы независимым доказательством правильности подходов к предсказанию $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, описанных в этой главе.

В настоящей главе такая проверка осуществлялась на примере ароматических и гетероароматических соединений. Данных об энтальпиях сублимации алифатических и алкилароматических производных существенно меньше. Термохимия парообразования большинства этих соединений исследуется в жидкой фазе.

4.3.1 Сопоставление расчётных и литературных энтальпий сублимации ароматических и гетероароматических соединений при различных температурах

В настоящей работе по данным об энтальпиях растворения в бензоле при $298,15 \text{ К}$, энтальпиях плавления при $T_{\text{пл}}$ и структуре молекулы были вычислены и сопоставлены с литературой энтальпии сублимации 38 замещённых ароматических и гетероароматических соединений при различных температурах. Численные результаты представлены в Таблице 4.18.

Всего было проанализировано 181 литературное значение энтальпий сублимации. Из 38 рассмотренных соединений 9 были полиароматическими углеводородами, 6 – гетероаренами. Остальные – замещённые производные. Температуры измерений варьировались от 258 до 456 К . Если использовать оптимистичную оценку экспериментальной неопределённости $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} H^{\circ}(T) \pm 1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, приемлемым отклонением между предсказываемыми и экспериментальными величинами можно считать $\Delta = 2,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Отклонения в таких пределах наблюдались для 117 величин. В 59 из 64 случаев отклонения более $2,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ были следствием противоречий между литературными данными, которые будут проанализированы ниже.

Таблица 4.18 – Энтальпии сублимации ароматических соединений при различных температурах (столбец 2), определенные экспериментально (столбец 6) и рассчитанные (столбец 5) как сумма энтальпий плавления (столбец 3) и испарения (столбец 4).^a

Соединение	T / К	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T) /$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T) /$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(\text{расч. } T) /$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(\text{лит. } T) /$
		кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.19)	кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.4, 4.13)	кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.24)	кДж·моль ⁻¹ б
<i>полиароматические углеводороды</i>					
нафталин	258	15,0	58,5	73,4	73,7±1,0 [865]
	263	15,2	58,2	73,3	74,8±0,4 [866]
	263	15,2	58,2	73,3	73,6±0,2 [866]
	268	15,4	57,8	73,2	74,4±0,5 [248]
	268	15,4	57,8	73,2	69,2 [245]
	278	15,8	57,2	73,0	72,8±0,3 [867]
	280	15,9	57,1	73,0	67,8±3,5 [868]
	292	16,4	56,3	72,7	72,1 [869]
	293	16,5	56,2	72,7	71,3 [211]
	298	16,7	55,9	72,6	72,6 [537]
	303	16,9	55,6	72,5	75,8±1,1 [240]
	308	17,1	55,3	72,4	71,8±1,0 [870]
	315	17,4	54,8	72,2	73,4 [871]
	323	17,8	54,3	72,1	70,9 [872]
	327	18,0	54,0	72,0	72,8 [244]
	333	18,2	53,7	71,9	71,7 [253]
фенантрен	303	16,8	75,2	92,0	95,0±0,6 [240]
	303	16,8	75,2	92,0	95,9 [245]
	304	16,8	75,2	91,9	88,5 [243]
	314	16,9	74,4	91,3	92,1±0,2 [246]
	318	16,9	74,1	91,0	95,0±4,4 [214]
	323	17,0	73,8	90,7	91,6±0,4 [160]
	325	17,1	73,6	90,6	90,5±1,0 [248]
	335	17,2	72,9	90,0	96,2 [871]
	340	17,2	72,5	89,7	82±2 [873]
	343	17,2	72,3	89,5	88,0±1,0 [870]
	343	17,2	72,3	89,5	88,9 [253]
	345	16,4	72,1	89,3	87,2 [211]
	350	16,4	71,8	88,1	87,2±1,1 [872]
	358	16,6	71,2	87,6	76,5 [255]
	372	16,8	70,1	86,7	87,2 [874]
	флуорантен	303	17,2	85,3	102,5
323		17,6	83,7	101,3	94,2±0,9 [875]
328		17,7	83,3	101,0	102,6 [245]
336		17,8	82,7	100,5	105,7±1,6 [623]
340		17,9	82,4	100,3	102,1±2,0 [876]

Продолжение Таблицы 4.18

Соединение	T / K	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.19)	$\Delta_{\text{ж}}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.4, 4.13)	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(\text{расч. } T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.24)	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(\text{лит. } T) /$ кДж·моль ⁻¹ ⁶
флуорен	343	17,9	82,2	100,1	96,9±2,8 [216]
	343	17,9	82,2	100,1	98,3 [253]
	362	18,3	80,7	99,0	99,8±0,3 [634]
	303	18,2	68,9	87,0	88,4±0,6 [240]
	306	18,2	68,6	86,9	88,3±0,2 [877]
	311	18,3	68,3	86,6	88,1±2,3 [242]
	311	18,3	68,3	86,6	87,1±1,9 [216]
	315	18,4	68,0	86,4	82,8 [135]
	318	18,4	67,8	86,2	87,0±1,0 [631]
	320	18,5	67,7	86,1	92,2 [213]
	328	18,6	67,1	85,7	83,2 [871]
	343	18,8	66,0	84,9	84,9 [878]
	351	19,0	65,5	84,4	84,9 [253]
	363	19,2	64,6	83,8	78,9 [135]
	369	19,3	64,2	83,5	83,1±1,3 [874]
388	19,6	62,8	82,4	81,8 [874]	
пирен	303	15,4	88,1	103,5	91,2±0,5 [240]
	330	15,8	85,9	101,8	100,5 [245]
	352	16,2	84,2	100,4	97,8±3,3 [216]
	353	16,2	84,1	100,3	103,1±6,5 [214]
	353	16,2	84,1	100,3	100,3±0,3 [631]
	354	16,2	84,0	100,2	97,1±1,2 [875]
	356	16,3	83,9	100,1	98,3±0,6 [879]
	368	16,5	82,9	99,4	97,9 [253]
	380	16,7	81,9	98,6	103,3±2,1 [217]
	384	16,7	81,6	98,3	100,8±1,5 [880]
410	17,2	79,5	96,7	100,2±0,4 [633]	
1,2-бензатрацен	303	18,2	97,7	115,9	81,3±2,5 [240]
	345	19,2	94,1	113,4	113,4 [135]
	351	19,4	93,6	113,0	104±2 [873]
	363	19,7	92,6	112,3	119,7 [245]
	373	19,9	91,7	111,6	115,5 [253]
	386	20,2	90,6	110,9	113,5±1,0 [248]
	390	20,3	90,3	110,6	104,6±4,2 [135]
трифенилен	368	22,7	92,9	115,7	118±4 [881]
	383	23,0	91,6	114,7	114,5 [253]
	395	23,2	90,6	113,9	115,6±2,0 [248]
	416	23,6	88,8	112,5	107,6 [135]
<i>n</i> -терфенил	363	31,9	89,4	121,3	120,6 [245]

Продолжение Таблицы 4.18

Соединение	T / К	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.19)	$\Delta_{\text{ж}}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.4, 4.13)	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(\text{расч. } T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.24)	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(\text{лит. } T) /$ кДж·моль ⁻¹ ^б
	368	31,7	89,0	120,7	116,2±2,4 [628]
	384	31,1	87,6	118,7	122,6±0,3 [630]
	397	30,6	86,6	117,2	118,4 [882]
антрацен	303	23,8	78,0	101,9	91,8±0,9 [240]
	324	24,5	76,5	100,9	84,1 [241]
	335	24,8	75,6	100,4	98,5±3,3 [242]
	337	24,9	75,5	100,3	97,1±1,1 [243]
	338	24,9	75,4	100,3	91,2 [244]
	338	24,9	75,4	100,3	103,4±2,9 [245]
	341	25,0	75,2	100,1	100,0±2,8 [214]
	341	25,0	75,2	100,1	99,8±0,5 [246]
	345	25,1	74,9	100,0	100,5±0,3 [218]
	346	25,1	74,8	99,9	98,7 [247]
	349	25,2	74,6	99,8	99,2±0,9 [218]
	350	25,2	74,5	99,7	98,8±0,4 [160]
	350	25,2	74,5	99,7	97,2 [210]
	351	25,3	74,4	99,7	100,4±1,0 [248]
	353	25,3	74,3	99,6	93,3±4,2 [249]
	358	25,5	73,9	99,4	102,5±1,9 [250]
	364	25,7	73,4	99,1	92,0±2,1 [251]
	369	25,8	73,1	98,9	97,6 [217]
	376	26,0	72,5	98,5	94,3 [252]
	376	26,0	72,5	98,5	94,8 [211]
	383	26,2	72,0	98,2	99,7 [253]
	388	26,4	71,6	98,0	97,3±1,2 [205]
	393	26,5	71,2	97,8	101,0±0,5 [209]
	393	26,5	71,2	97,8	99,7 [209]
	409	27,0	70,0	97,0	97,5±2,0 [254]
	424	27,4	68,9	96,4	90,1 [255]
	456	28,4	66,5	94,9	94,5 [256]
хризен	383	26,6	91,6	118,2	118,8 [253]
	385	26,6	91,5	118,1	121,4 [245]
	390	26,7	91,1	117,8	109,9±3,6 [216]
	400	26,9	90,2	117,1	117,6±4 [881]
	406	27,0	89,7	116,7	118,9±2,0 [248]
<i>замещённые ароматические соединения</i>					
1,4-дихлорбензол	298	16,9	48,0	64,9	65,4 [883]
	298	16,9	48,0	64,9	64,8±0,2 [884]
	303	17,1	47,7	64,8	64,8±0,8 [885]

Продолжение Таблицы 4.18

Соединение	T / K	$\Delta_{кр}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.19)	$\Delta_{ж}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.4, 4.13)	$\Delta_{кр}^* H^\circ(\text{расч. } T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.24)	$\Delta_{кр}^* H^\circ(\text{лит. } T) /$ кДж·моль ⁻¹ ⁶
1-бром-4-хлорбензол	313	17,5	47,1	64,6	65,2±2,0 [886]
	318	17,8	46,8	64,6	63±0,4 [885]
	298	16,7	53,2	69,9	69,3±0,1 [884]
	307	17,2	52,6	69,8	67,9±0,3 [887]
	316	17,6	52,1	69,7	67,9±0,8 [885]
диметилизофталат	302	24,5	76,3	100,8	100,7±0,2 [888]
	334	27,2	73,9	101,2	100,7 [889]
метил 4-бромбензоат	321	24,4	63,3	87,8	88,7±0,1 [780]
1,4-дибромнафталин	309,5	19,9	72,5	92,4	90,8±1,7 [890]
1-хлор-4-нитробензол	321	14,5	58,3	72,8	74,2±0,1 [891]
1,4-дибромбензол	288	18,5	53,8	72,4	73,8 [892]
	298	18,8	53,2	72,0	74,2±0,1 [884]
	298	19,2	52,3	71,4	73,3±0,6 [893]
	313	19,2	52,3	71,4	73,2 [135]
	326	19,5	51,4	71,0	73,3±0,4 [885]
1,3-динитробензол	359	18,4	67,2	85,6	84,1±2,5 [894]
4-бромдифенил	332	19,9	70,8	90,7	89,9±0,3 [893]
4-хлорбензонитрил	271	16,9	59,5	76,4	77,4±0,4 [778]
2,7-диметилнафталин	345	23,4	59,7	83,1	83,8±1,0 [622]
2,6-диметилнафталин	366	23,8	58,3	82,1	84,4±1,9 [622]
1,2-динитробензол	338	22,6	68,8	91,3	93,1±0,9 [725]
	353	22,6	67,6	90,2	92,5 [175]
	353	22,6	67,6	90,2	94,0 [175]
	370	22,7	67,4	90,1	82,0±2,1 [894]
	<i>E</i> -стильбен	298	23,9	78,9	102,8
<i>E</i> -стильбен	313	24,5	77,8	102,2	99,6 [135]
	315	24,5	77,6	102,2	103,8±2,5 [896]
	345,5	25,7	76,3	102,0	100,3±0,4 [750]
4,4'-ди- <i>трет</i> - бутилбифенил	360	20,4	83,9	104,3	104,7±0,5 [187]
1,4-диiodбензол	322	21,2	64,5	85,8	84,4±0,3 [887]
диметилтерефталат	321	29,4	74,9	104,3	103,8±0,3 [888]
	364	31,3	72,7	104,0	101,2 [889]
	388	32,4	70,9	103,3	94,4 [135]
9-нитроантрацен	369	21,0	90,3	111,3	111,9±0,6 [897]
1,4-динитробензол	338	23,4	68,7	92,2	91,9±0,7 [725]
	368	24,5	66,6	91,1	92,9±2,5 [894]
	378	24,9	65,8	90,7	88,3 [175]

Продолжение Таблицы 4.18

Соединение	T / K	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.19)	$\Delta_{\text{ж}}^* H^\circ(T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.4, 4.13)	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(\text{расч}, T) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.24)	$\Delta_{\text{кр}}^* H^\circ(\text{лит}, T) /$ кДж·моль ⁻¹ ⁶
	378	24,9	65,8	90,7	86,7 [175]
4,4'-дибромдифенил	381	25,1	75,6	100,7	102,5±0,4 [893]
9,10-дихлорантрацен	346	26,6	86,7	113,3	113,9±4,5 [890]
9,10-дибромантрацен	375	25,4	89,3	114,7	114,2±2,8 [890]
	375	24,8	89,3	114,1	110,1 [898]
<i>ароматические гетероциклы</i>					
дибензофуран	298	15,6	67,5	83,1	85,5±1,0 [899]
	298	15,6	67,5	83,1	84,4±0,7 [900]
	298	15,6	67,5	83,1	82,0±0,2 [901]
	307	16,2	66,9	83,1	82,1±1,5 [250]
	323	17,3	65,8	83,0	79,1 [213]
	323	17,3	65,8	83,0	76,7 [871]
	324	17,3	65,7	83,0	85,6 [247]
9-флуоренон	298	15,4	79,5	94,9	94,7±0,4 [902]
	298	15,4	79,5	94,9	92,2±1,7 [902]
	322	15,8	77,7	93,5	88,5±3,7 [242]
	336	16,1	76,6	92,7	91,6±1,8 [903]
	340	16,1	76,3	92,5	93,8±0,2 [902]
фенантридин	298	19,0	81,0	100,0	98,6 [904]
	306	19,4	80,4	99,8	100,1 [214]
	308	19,5	80,2	99,7	94,6±4,0 [135]
	335	20,7	78,2	98,9	103,3±1,0 [163]
1,4-бензохинон	262	14,9	52,8	67,7	68,0±0,5 [905]
	269	15,1	52,4	67,5	62,8 [906]
	298	16,1	50,6	66,7	66,7±1,6 [907]
ксантон	352	23,6	79,7	103,3	103,9 [777]
9,10-антрахинон	367	27,3	87,3	114,6	104,6 [251]
	373	27,5	86,8	114,3	115,0±5,0 [242]
	373	27,5	86,8	114,3	126,4 [245]
	386	28,0	85,7	113,7	112,8±1,6 [777]
	413	29,0	83,5	112,5	98,3 [908]
	434	29,7	81,8	111,5	107,5 [909]

^a Результаты настоящей диссертационной работы [455].

⁶ Выделенные курсивом значения противоречат другим источникам данных.

4.3.1.1 Полиароматические углеводороды

В случае нафталина было доступно 16 литературных значений от 258 до 333 К. 13 из них согласовывались с расчетом в пределах $1,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Заметен тренд на снижение литературных значений с температурой, что соответствует отрицательному значению $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$. Однако значения из статей [240, 245, 868] нарушают эту тенденцию и, по всей видимости, обусловлены промахами в измерениях.

Из 15 имеющихся значений по фенантрону для 7 отклонение превысило $2,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Значения при 303 и 304 К находятся в заметном противоречии, но их среднее арифметическое согласуется с расчетом. Аналогичная картина наблюдается для значений при 335 и 340 К. Величины при 318 и 358 К также нарушают монотонное уменьшение энтальпии сублимации с температурой. Такая сложная картина, вероятно, связана с наличием твердофазного перехода при 347 К, который оказывался в диапазоне измерений и сказывался на их воспроизводимости между собой.

В случае флуорантена низкие значения при 303 и 323 К явно противоречат другим имеющимся данным (отклонения составили $17,9$ и $7,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Из оставшихся 6 значений 4 совпали с расчетом. Для двух значений при 336 и 343 К наблюдались противоположные отклонения ($-5,2$ и $3,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

В случае флуорена 10 из 13 литературных значений соответствовали расчетам. Три оставшиеся величины не согласуются с общим трендом и с данными о теплоемкостях кристаллической фазы и идеального газа (параграф 4.3.2).

В случае пирена согласовывались между собой 5 из 11 литературных значений энтальпий сублимации. Величина при 303 К отклоняется от остальных на $12 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Значения при 352, 353, 354 К характеризуются противоположными отклонениями ($2,6$, $-2,8$, $3,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Их среднее арифметическое согласуется с результатами расчетов. В работах [214, 216] авторами приводятся экспериментальные ошибки $3,3$ и $6,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Величины при 380–410 согласуются друг с другом, но внезапный рост энтальпий сублимации до $103 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, по сравнению с величинами при 330–368 К, сомнителен. Дополнительный анализ термодинамики сублимации пирена был проведен, основываясь на данных о его теплоемкостях в кристаллическом и газообразном состояниях.

В случае 1,2-бензантрацена значение при 303 К было явно занижено (отклонение составило $34,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Также существенное занижение наблюдается для величин при 351 и 390 К. Их несоответствие остальным данным подтверждается и с помощью закона Кирхгофа (параграф 4.3.2).

Энтальпия сублимации трифенилена при 416 К была на 8 кДж·моль⁻¹ меньше предсказываемой по уравнению (4.24) и значений при 368-395 К, которые, в свою очередь, согласовывались между собой. Точность измерений могла быть снижена из-за близости $T_{пл} = 424$ К.

В случае *n*-терфенила 2 из 4 значений удовлетворительно согласовывались с результатами предсказания, а 2 других при 383 и 384 К отклонялись в противоположные стороны на 4,5 и -3,9 кДж·моль⁻¹.

Температурная зависимость энтальпии сублимации антрацена в качестве примера анализировалась в параграфе 1.3.1.6. Предсказываемая температурная зависимость $\Delta_{кр}^r H^\circ$ (расч, T) согласуется с усреднённой зависимостью, предсказываемой по данным о теплоёмкостях кристаллической и газообразной фаз. Наблюдаются воспроизводимые и для других соединений заниженные значения энтальпий сублимации при наиболее низких температурах, которые могут быть связаны с недостаточной чувствительностью установок по отношению к низким давлениям насыщенных паров.

Предсказанные энтальпии сублимации хорошо согласовывались с литературными величинами при 383, 400, 406 К, а данные при 385 и 390 К отклонялись в противоположные стороны (-3,3 и 7,9 кДж·моль⁻¹).

4.3.1.2 Замещённые ароматические соединения

Соответствие расчетных и литературных энтальпий сублимации в пределах 2,5 кДж·моль⁻¹ наблюдалось для 1,4-дихлорбензола, 1-бром-4-хлорбензола, диметилизофталата, метил-4-бромбензоата, 1,4-дибромнафталина, 1-хлор-4-нитробензола, 1,4-дибромбензола, 1,3-динитробензола, 4-бромбифенила, 4-хлорбензонитрила, 2,7-диметилнафталина, 2,6-диметилнафталина, 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила, 1,4-диодбензола, 9-нитроантрацена, 4,4'-дибромдифенила, 9,10-дихлорантрацена.

Отклонения, превышающие 2,5 кДж·моль⁻¹, были отмечены для 1,2-динитробензола в 2 случаях из 4, для *E*-стильбена, диметилтерефталата (2/3), 1,4-динитробензола (1/4), 9,10-дибромантрацена (1/2).

Отклонения в случае 1,2-динитробензола имели противоположные знаки (-3,8 и 8,1 кДж·моль⁻¹). В случае диметилтерефталата наблюдалось отличное соответствие при $T = 321$ К, а при 364 К отклонение возрастало до 2,8 кДж·моль⁻¹.

Энтальпии сублимации 1,4-динитробензола при 378 К (86,7 и 88,3 кДж·моль⁻¹) не согласуются одновременно с данными при более низких температурах (91,9 кДж·моль⁻¹ при 338 К и 92,9 кДж·моль⁻¹ при 368 К) и предсказываемыми значениями.

Энтальпии сублимации 9,10-дибромантрацена при 375 К (110,1 и 114,2 кДж·моль⁻¹) получены в одной лаборатории.

Среднеквадратичное отклонение литературных энтальпий плавления диметилтерефталата, использованных для расчёта, составляет 1,6 кДж·моль⁻¹ [545], поэтому ошибку предсказания 2,8 кДж·моль⁻¹ можно считать удовлетворительной. Величина $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 388 \text{ К}) = 94,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ отклоняется от предсказанной на 8,9 кДж·моль⁻¹. Она тоже получена вблизи $T_{\text{пл}} = 413 \text{ К}$, а отклонение, вероятно, обусловлено промахом в измерениях.

4.3.1.3 Ароматические гетероциклы

Было рассмотрено 6 гетероароматических молекул. Энтальпии сублимации дибензофурана при 323 К (79,1 и 76,7 кДж·моль⁻¹) противоречили другой литературной величине $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 324 \text{ К}) = 85,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для 4 других величин при более низких температурах наблюдалось лучшее соответствие. Отклонения могут быть обусловлены стеклообразным переходом в кристаллической фазе при 316 К [910].

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 322 \text{ К})$ 9-флуоренона, равная 88,5 кДж·моль⁻¹, противоречит монотонному тренду на снижение энтальпии сублимации с температурой и остальным пяти доступным величинам.

В случае фенантридина $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 308 \text{ К}) = 94,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 335 \text{ К}) = 103,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ отклоняются от предсказанных энтальпий сублимации в противоположные стороны.

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T = 269 \text{ К})$ 1,4-бензохинона, равная 62,8 кДж·моль⁻¹, была аномально занижена, по сравнению с двумя другими литературными значениями.

Литературные энтальпии сублимации 9,10-антрахинона в диапазоне 367-434 К варьируются от 98,4 до 126,3 кДж·моль⁻¹. Результаты измерений при 367, 373, 413 и 434 К не согласуются с результатами расчёта по уравнению (4.24) и по термохимическому закону Кирхгофа в следующем параграфе.

После исключения противоречивых величин, среднеквадратичное отклонение между литературными и предсказанными по уравнению (4.24) $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ составило 1,4 кДж·моль⁻¹ (1,6 %), а среднее отклонение было равно – 0,1 кДж·моль⁻¹.

Литературные значения энтальпий сублимации ароматических соединений характеризуются большим разбросом, по сравнению с энтальпиями испарения. Тем не менее, последовательный анализ с применением уравнения (4.24) позволил получить набор

согласованных $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ для 38 объектов. В следующем параграфе проведены дополнительные вычисления температурных зависимостей $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ с использованием закона Кирхгофа.

4.3.2 Проверка согласованности предсказываемых температурных зависимостей энтальпий сублимации с теплоёмкостями кристаллической и газовой фаз

Для части представленных в Таблице 4.18 соединений можно найти теплоёмкости кристаллической фазы и идеального газа. Теплоёмкости газообразных 1,4-дибромбензола, 1,4-дииодбензола, флуоренона-9 были рассчитаны в настоящей работе. Для проверки предсказательной способности предлагаемого подхода к расчёту энтальпий сублимации при произвольных температурах были сопоставлены величины при $T_{\text{пл}}$, определяемые по уравнению (4.24) и закону Кирхгофа. Они показаны вместе со значениями $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ и ИРТ в Таблице 4.19.

Согласие в пределах $2,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ наблюдалось для всех соединений, кроме флуорантена (отклонение составило $-2,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и пирена ($-2,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Среднеквадратичное отклонение между столбцами 5 и 6 составило $1,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, АД составило $-0,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Отклонения между столбцами 5 и 6 зависят от соответствия между $\int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}} dT$, с одной стороны, и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ и предсказанными значениями $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}(T_0 - T_{\text{пл}})$, с другой.

Данные Таблицы 4.19 служат независимым подтверждением правильности предложенного подхода к прогнозированию температурной зависимости энтальпии сублимации, и согласуются с результатами критического анализа литературных значений $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ ароматических соединений. Стоит отметить, что несколько большие отклонения, наблюдаемые в случаях пирена и флуорантена, согласуются с экспериментальными значениями $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ (Таблица 4.20) ближе к $T_{\text{пл}}$. Для них предсказываемая разность $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ оказывается незначительно завышенной. Это может быть связано с недооценкой влияния температуры на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}(T_0 - T_{\text{пл}})$ ароматических соединений (параграф 4.1.2.1.1). В то же время отличное соответствие наблюдалось между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ хризена и 9,10-антрахинона, $T_{\text{пл}}$ которых превышают 530 К, $\int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}} dT$ составляют 12 и 19 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно.

Таблица 4.19 – Энтальпии сублимации ароматических соединений при $T_0 = 298,15$ К и $T_{пл}$, рассчитанные по закону Кирхгофа и уравнению (4.24).^а

Соединение	$T_{пл}/$ К	$\Delta_{кр}^r H^\circ(T_0)/$ кДж·моль ⁻¹ ^б	$\int_{T_{пл}}^{T_0} \Delta_{кр}^r C_{p,m} dT /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^r H^\circ(T_{пл}) /$ кДж·моль ⁻¹ (Кирхгофф) ^в	$\Delta_{кр}^r H^\circ(T_{пл}) /$ кДж·моль ⁻¹ (ур. 4.24) ^г
<i>полиарены</i>					
нафталин	353,4	72,6	2,1	70,5	71,3
фенантрен	372,4	92,3	3,8+0,9 ^д	87,6	89,4
флуорантен	383,3	102,8	2,7	100,1	97,7
флуорен	387,9	87,3	4,1	83,2	82,4
пирен	423,8	103,8	5,4	98,4	95,8
1,2-бензантрацен	434,3	116,2	7,3	108,9	107,9
антрацен	489,7	102,1	7,7	94,4	93,4
хризен	531,4	123,9	15,8+3,2 ^д	104,9	105,2
<i>замещённые арены</i>					
1,4-дибромбензол	360,3	70,8	2,0	68,8	68,5
2,7-диметилнафталин	368,4	85,9	1,9	84,0	83,2
2,6-диметилнафталин	383,3	84,8	2,3	82,5	81,4
1,4-дииодбензол	402,2	87,0	3,2+0,2 ^д	83,6	81,4
<i>гетероарены</i>					
дибензофуран	355,2	83,1	2,4	80,7	82,9
9-флуоренон	355,3	94,9	1,8	93,1	91,6
фенантридин	379,7	100,0	1,8	98,2	97,5
1,4-бензохинон	384,1	66,7	1,7	65,0	64,3
9,10-антрахинон	557,6	117,8	11,9	105,9	105,8

^а Результаты настоящей диссертационной работы [455].

^б Энтальпии сублимации при 298,15 К, рассчитанные по энтальпиям растворения и сольватации в бензоле.

^в Энтальпии сублимации при $T_{пл}$, найденные по закону Кирхгофа (уравнение 1.4).

^г Энтальпии сублимации при $T_{пл}$, рассчитанные по уравнению (4.24).

^д К ИРТ было добавлено значение энтальпии твердофазного перехода.

В Таблице 4.20 сопоставлены разности между теплоемкостями кристаллических и газообразных ароматических и гетероароматических соединений и значения ИРТ, полученные по литературным данным о $C_{p,m}(кр)$ и $C_{p,m}(г)$ и с помощью схемы Чикоса (уравнение 1.52).

В большинстве случаев ИРТ, вычисленные по схеме Чикоса и по литературным данным о теплоемкостях, согласуются в пределах 2 кДж·моль⁻¹. Исключение составляет хризен, в случае которого разность между экспериментально определяемой поправкой и значением, рассчитываемым по уравнению (1.52), достигает 9,7 кДж·моль⁻¹. Отклонение в 2,5 кДж·моль⁻¹ наблюдается и для 9,10-антрахинона. Эти отклонения согласуются с переоценкой температурной зависимости энтальпий плавления ароматических соединений плоского строения. Наиболее

существенные различия между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$, рассчитываемыми по данным калориметрии растворения и с использованием уравнения (1.53), обусловлены одновременно недооценкой температурных зависимостей энтальпий сублимации наиболее тугоплавких объектов и переоценкой температурных зависимостей энтальпий испарения.

Таблица 4.20 – Разности между теплоемкостями кристаллических и газообразных ароматических и гетероароматических соединений и значения ИРТ, полученные с использованием литературных данных (столбцы 2-3 и 5) и схемы Чикоса (уравнение 1.52, столбцы 4 и 6).^a

Соединение	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(T_0)$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}})$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(\text{Чикос})$	$\int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}} dT /$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_{\text{p,m}}(\text{Чикос})$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹			кДж·моль ⁻¹	· (T ₀ – T _{пл}) / / кДж·моль ⁻¹
<i>полиарены</i>					
нафталин	32,6	44,7	24,3	2,1	1,3
фенантрен	33,4	49,9	32,1	3,8+0,9 ^б	2,4
флуорантен	26,7	37,7	34,7	2,7	2,9
флуорен	29,4	61,8	30,5	4,1	2,7
пирен	23,4	66,0	34,7	5,4	4,4
1,2-бензантрацен	39,3	50,9	39,9	7,3	5,4
антрацен	25,6	61,5	32,1	7,7	6,1
хризен	42,8	103,6	39,9	15,8+3,2 ^б	9,3
<i>замещённые арены</i>					
1,4-дибромбензол	28,4	34,9	23,1	2,0	1,4
2,7-диметилнафталин	22,7	30,9	32,6	1,9	2,3
2,6-диметилнафталин	22,1	33,5	32,6	2,3	2,8
1,4-дииодбензол	25,9	36,1	22,1	3,2+0,2 ^б	2,3
<i>гетероарены</i>					
дибензофуран	38,6	46,3	28,4	2,4	1,6
9-флуоренон	27,0	33,4	31,5	1,8	1,8
фенантридин	17,7	24,4	31,5	1,8	2,6
1,4-бензохинон	19,1	20,9	20,6	1,7	1,8
9,10-антрахинон	42,1	59,0	36,2	11,9	9,4

^a Результаты настоящей диссертационной работы [455].

^б К ИРТ было добавлено значение энтальпии твердофазного перехода.

Графическое сопоставление температурных зависимостей энтальпий сублимации на примере флуорена и хризена показано на Рис. 4.30.

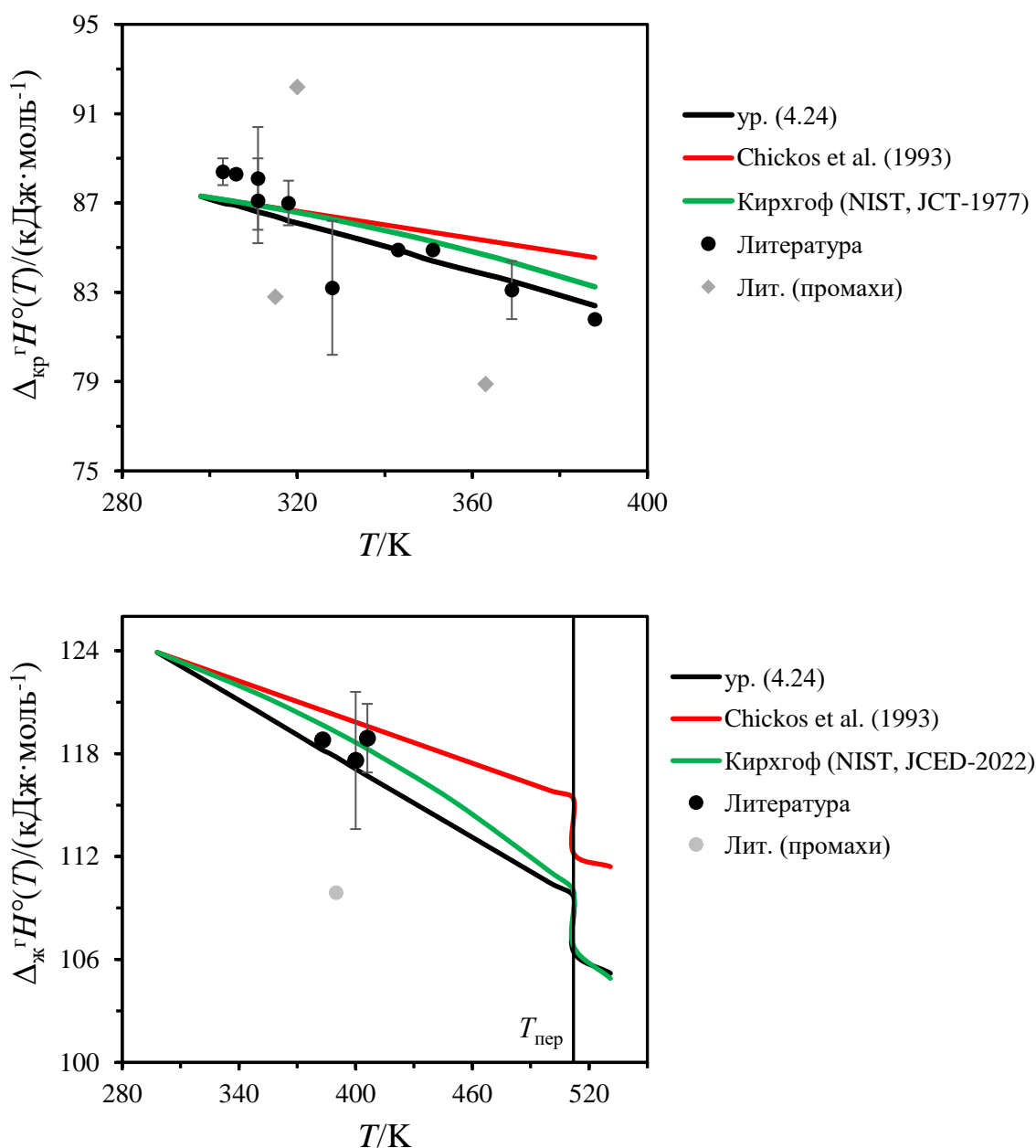


Рис. 4.30. Температурные зависимости энтальпий сублимации флуорена (сверху) и хризена (снизу), найденные по уравнению (4.24), используя схему Чикоса (уравнение 1.52), термохимический закон Кирхгофа и литературные данные о теплоёмкостях кристаллической [363, 622] и газовой фазы [621], и литературные значения энтальпий сублимации.

В случае хризена отражено наличие твердофазного перехода при 512 К. Из-за повышения энтальпии кристаллической фазы на $3,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ энтальпия сублимации скачкообразно падает на ту же величину. Температурные зависимости энтальпий сублимации, предсказываемые согласно предлагаемому подходу, как и с помощью схемы Чикоса, линейно падают с ростом температуры. Однако разность теплоёмкостей кристаллической и газовой фаз заметно растёт при более высоких T , что заметно и из Таблицы 4.22. Так, в случаях хризена и антрацена отношение

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T_{\text{пл}}) / \Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T_0)$ достигает 2,4, пирена – 2,8. Поэтому предсказываемая по уравнению Кирхгофа зависимость $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}$ от T заметно отклоняется от линейной. При использовании предлагаемого подхода наибольшие отклонения наблюдаются в середине температурного интервала, а при приближении T к $T_{\text{пл}}$ соответствие между уравнением (4.24) и законом Кирхгофа снова улучшается. Уравнение (1.52) (схема Чикоса) предсказывает $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T_0)$, поэтому при более низких T наклоны предсказываемых по уравнению Кирхгофа и схеме Чикоса температурных зависимостей энтальпий сублимации хорошо согласуются. При более высоких T могут наблюдаться заметно большие отличия, которые и проявились в случае хризена.

Таким образом, предложенный подход, основанный на применении уравнения (4.24) в сочетании со способами предсказания энтальпий плавления и испарения при произвольных температурах, является полезным инструментом для расчёта и критического анализа температурных зависимостей энтальпий сублимации. Согласованность величин $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, найденных по энтальпиям испарения и плавления, которые, в свою очередь, определялись согласно параграфам 4.1.2 и 4.2.3, с литературными значениями, является независимым свидетельством о справедливости вышеописанных подходов к расчёту $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$.

4.4 Заключение к главе 4

Таким образом, основываясь на надёжных способах определения энтальпий фазовых переходов при 298,15 К, путём анализа большого объёма данных о теплоёмкостях кристаллической, жидкой и газовой фаз, была предложена система подходов к расчёту энтальпий испарения, плавления и сублимации органических неэлектролитов как функций температуры. Объединение законов Гесса для процесса растворения и Кирхгофа для процесса плавления позволило доказать, что для широкого круга соединений теплоёмкость квазиравновесных жидкостей ниже $T_{\text{пл}}$ лежит на линейном продолжении температурной зависимости теплоёмкости органических расплавов. Для умеренно быстро кристаллизующихся объектов это наблюдение было подтверждено с помощью техники сверхбыстрой калориметрии. Анализ термодинамики плавления органических соединений при 298,15 К и $T_{\text{пл}}$ позволил установить взаимосвязь $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H$ с изменением объёма при плавлении. Сопоставление с широким набором экспериментальных данных (более 1700 значений) показывает, что ошибка разработанных подходов сопоставима с экспериментальной.

Дж. Чикос и его коллега и соавтор статей, редактор The Journal of Chemical Thermodynamics, У. Акри, каждые 5-6 лет публикуют обзоры, посвящённые термодинамике фазовых

переходов органических соединений. В последнем обзоре они посвятили отдельную главу проблемам оценки температурных зависимостей энтальпий плавления и признали наличие систематических ошибок в схеме и уравнениях (1.51-1.53). Калориметрию растворения и сверхбыструю калориметрию они назвали новыми методами для исследования энтальпий плавления ароматических углеводородов при 298,15 К и теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей [380]:

«The development of fast scanning chip calorimetry and solution calorimetry has clearly pointed out that for moderate to large rigid PAHs, Eqs. (3) and (4) overestimate the effect of temperature on their thermodynamic properties. Recent results by these techniques reveal that the fusion enthalpies of large rigid planar PAH solids undergo a smaller change as a function of temperature than that evaluated by Eq. (4). This implies that the heat capacity of their “liquid phase” must be more similar in magnitude to the heat capacity of their solid phase, resulting in an over-adjustment by Eq. (4). Solution calorimetry is one new approach being developed for circumventing the difficulty of evaluating this property, the heat capacity of the liquid phase of solid PAHs at $T = 298 \text{ K}$ ».

Как можно понять по содержанию глав 3 и 4, в действительности предложенные методы применимы к гораздо более широкому кругу органических неэлектролитов.

5 Предсказание энергий Гиббса фазовых переходов органических неэлектролитов

Стандартная энергия Гиббса парообразования связана с фугитивностью насыщенного пара уравнением (1.11). При $p < 0,1$ бар фугитивность обычно можно заменить на $p_{\text{нас}}$. В предыдущих главах были предложены подходы к определению температурных зависимостей энтальпий испарения и сублимации. Уравнение Гиббса-Гельмгольца (1.17) связывает производную $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} G^{\circ}/T$ по температуре и значение энтальпии парообразования. Если известна энергия Гиббса парообразования при некоторой температуре T_0 , то интегральная форма уравнения Гиббса-Гельмгольца (1.33), при известных значениях $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$, позволяет найти $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} G^{\circ}$ при произвольной температуре T . Если насыщенный пар ведёт себя как идеальный газ, а $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ не зависит от T , то уравнение (1.33) равносильно уравнению Кларка-Глю (1.34) и позволяет выразить температурную зависимость давления насыщенного пара.

Таким образом, разработка подходов к предсказанию энергий Гиббса парообразования при, по крайней мере, единственной температуре, вместе с подходами к расчёту $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, описанными в главах 3-4, позволила бы находить температурную зависимость давления насыщенного пара. Данные о $p_{\text{нас}}(T)$ представляют непосредственный практический интерес в связи с задачами планирования технологических процессов дистилляции, парофазного осаждения, оценки влияния химикатов на окружающую среду, расчёта констант равновесия химических реакций.

Энергия Гиббса плавления напрямую связана с идеальной растворимостью кристаллических соединений в жидкостях (параграф 1.2.2.3) и равна разности между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} G^{\circ}$. Предложенные способы расчёта температурной зависимости энтальпии плавления могут существенно упростить корректный расчёт $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}$.

5.1 Анализ компенсационного соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации

Для разработки подходов к предсказанию энергий Гиббса фазовых переходов можно было бы использовать схему, ранее применённую к анализу энтальпий. Однако, учитывая наличие энтропийного вклада, закономерности во взаимосвязи между энергией Гиббса и структурой молекулы должны быть сложнее. В то же время между энергиями Гиббса и энтальпиями многих процессов существует хорошо известное компенсационное соотношение [564, 572-579]

(параграф 1.6.2). Анализ этого соотношения – перспективный путь к расчёту энергий Гиббса, особенно в свете наличия надёжных подходов к определению энтальпий фазовых переходов.

Ранее на большом объёме данных было установлено наличие линейной корреляции между $\Delta_r^{p-p}G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ органических неэлектролитов и неорганических молекулярных соединений в органических растворителях при $T_0 = 298,15$ К в отсутствие межмолекулярных водородных связей [565, 582, 583] (уравнение 1.61). Также было показано, что в ассоциированных растворителях наблюдаются отклонения от корреляции (1.61), обусловленные сольвофобными эффектами ($\Delta_{с.э.f}$). Величины $\Delta_{с.э.}H^\circ$ и $\Delta_{с.э.}G^\circ$ могут быть найдены, используя уравнения (1.62) и (1.63) [586, 587]. Вычисляемые таким образом значения $\Delta_{с.э.}H^\circ$ и $\Delta_{с.э.}G^\circ$ качественно согласуются с отклонениями $\Delta_r^{p-p}G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ от уравнения (1.61), а для термодинамических функций сольватации *n*-гексана и *трет*-бутилхлорида в ряде растворителей ранее было продемонстрировано и количественное соответствие [582, 583, 911].

В настоящей работе был проведён детальный количественный анализ возможных соотношений между энтальпиями и энергиями сольватации и испарения в различных типах систем растворённое вещество – растворитель. Процесс испарения можно считать противоположным по направлению процессу сольватации жидкого соединения в самом себе.

Было впервые выделено 4 типа систем, в которых проявляются разные варианты соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации, а также испарения:

А. Системы без водородного связывания.

Б. Системы, в которых растворитель (S) самоассоциирован, а растворяемое вещество (A) водородных связей не образует (октан в воде).

В. Системы, в которых A может образовывать водородную связь с растворителем, но S не ассоциирован (метанол в этилацетате).

Г. Системы, в которых A образует водородную связь с ассоциированным S (спирт в спирте).

С точки зрения водородного связывания, эта классификация покрывает все возможные системы. Между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения в этих системах были установлены соотношения количественные вида (5.1), выполнявшиеся с точностью около $1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$:

$$\Delta_r^{p-p/k}G^\circ = a\Delta_r^{p-p/k}H^\circ + b \quad (5.1)$$

Графические сопоставления значений в системах А-Г представлены на Рис. 5.1.

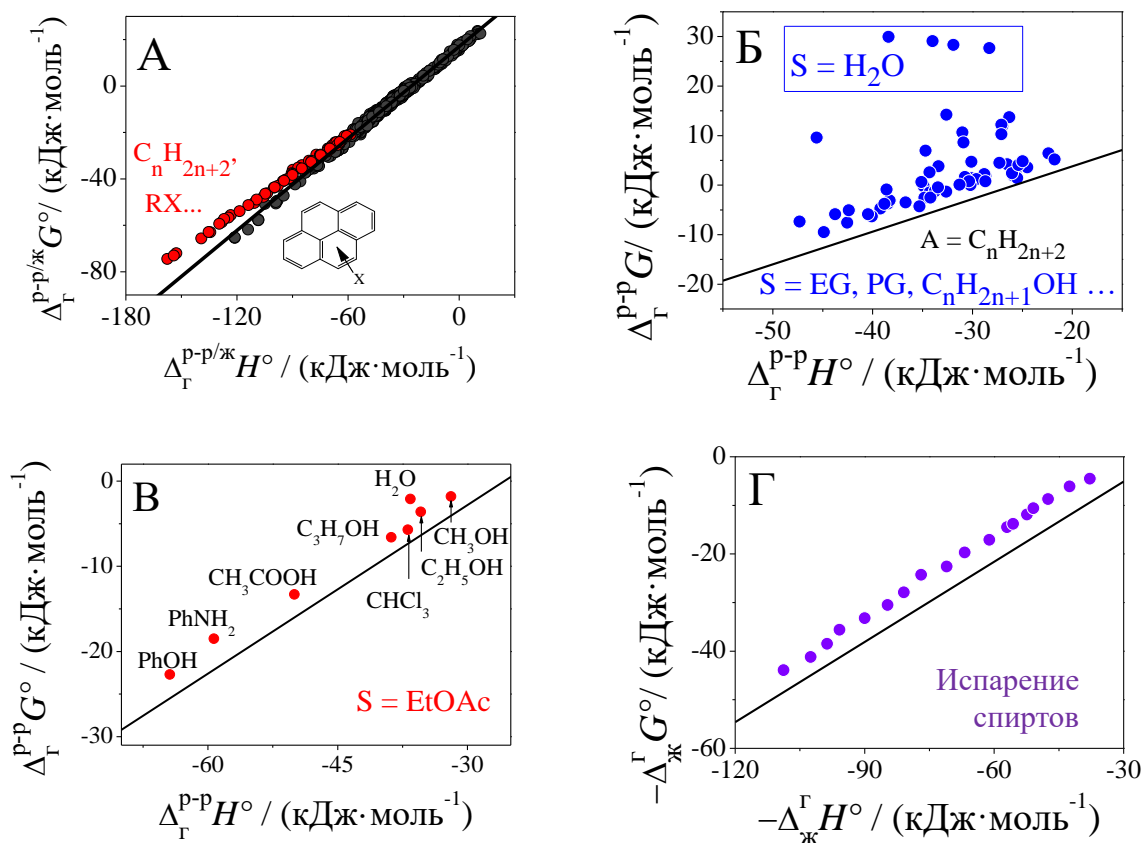


Рис. 5.1. Соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения в системах растворитель – растворённое вещество с различной способностью к водородному связыванию. Сплошная линия – уравнение (5.2). Точки подчиняются уравнениям (5.2, 5.3) – А, (5.14) – Б, (5.16) – В, (5.17, 5.19) – Г.

Далее детально проанализированы соотношения между $\Delta_{\Gamma}^{p-p/ж} G^{\circ}$ и $\Delta_{\Gamma}^{p-p/ж} H^{\circ}$ при $T_0 = 298,15$ К в каждом из случаев А–Г и рассмотрена предсказательная способность связывающих их уравнений.

5.1.1 Системы без водородного связывания

В отсутствие межмолекулярного водородного связывания взаимодействия растворитель – растворитель и растворитель – растворимое вещество носят лишь неспецифический характер: $\Delta_{\Gamma}^{p-p} f = \Delta_{\text{несп}f}$. В этом случае энергии Гиббса испарения и сольватации большинства органических неэлектролитов, включая ароматические и гетероароматические, короткоцепные алифатические соединения, а также простых неорганических молекул при $T_0 = 298,15$ К подчинялись уравнению (5.2) ($s = 1,0$ кДж·моль⁻¹, $N = 586$):

$$\Delta_{\Gamma}^{ж/p-p} G^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,660 \cdot \Delta_{\Gamma}^{ж/p-p} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 \quad (5.2)$$

Среди использовавшихся для установления корреляции (5.2) данных присутствовало 180 пар $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ и 406 пар $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}}G^{\circ} - \Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$ для 113 растворимых соединений в 19 растворителях.

Для длинноцепочечных алифатических соединений наблюдались небольшие систематические отклонения от общего тренда ($RMS = 0,6$ кДж·моль⁻¹, $N = 62$):

$$\Delta_{\text{г}}^{\text{ж/p-p}}G^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,551 \cdot \Delta_{\text{г}}^{\text{ж/p-p}}H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 11,7 \quad (5.3)$$

Численные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ в системах, не способных к межмолекулярному водородному связыванию, приведены в Таблице П24, а $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$ – в Таблице П25. Энтальпии испарения ряда ароматических соединений при T_0 были рассчитаны по уравнению (3.3). $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ переохлаждённых жидкостей определялись экстраполяцией доступных из литературы температурных зависимостей давлений насыщенного пара по уравнению Кларка-Глю (1.34). Также использовались данные, полученные методом газовой хроматографии. Хотя воспроизводимость измерений $p_{\text{нас}}$ в области термической стабильности большинства экспериментальных методов в пределах 50 % (параграф 1.3.1.6), а стандартное отклонение составляет около 10 %, что соответствует ошибке определения $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ около 0,5 кДж·моль⁻¹, экстраполяция температурных зависимостей к 298,15 К ведёт к заметно большим ошибкам. Так, разброс имеющихся в литературе данных о $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)$ относительно летучего 1,2-бензантрацена составляет 2,2 кДж·моль⁻¹. В случае менее летучего 1,2:5,6-добензантрацена разброс достигает уже 3,7 кДж·моль⁻¹, или различия между минимальным и максимальным литературным $p_{\text{нас}}(T_0)$ в 4,5 раза. В этом свете среднеквадратичные отклонения уравнений (5.2) и (5.3) можно считать сопоставимыми с ошибками определения экстраполированных значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)$.

Уравнения (5.2) и (5.3) незначительно отличаются от ранее известного соотношения (1.61), однако они существенно лучше описывают соотношения между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ крупных полиароматических соединений и длинноцепочечных алифатических соединений. Отклонения между поведением коротко- и длинноцепочечных алифатических соединений незаметны при небольших значениях $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$, для умеренно летучих объектов. Уравнения (5.2) и (5.3) имеют точку пересечения при $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ} = 49$ кДж·моль⁻¹. При увеличении $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ энергии Гиббса испарения алифатических соединений оказываются меньше, чем ароматических веществ (Рис. 5.1А) с той же энтальпией испарения при T_0 . Так, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ метилтетрадеcanoата составляет 86,9 кДж·моль⁻¹ [563], а $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ} = 35,2$ кДж·моль⁻¹ [912]. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ гомолога, метилпентадеcanoата, равна 90,9 кДж·моль⁻¹ [563], а $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ} = 37,6$ кДж·моль⁻¹ [912]. Для сравнения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ пирена равна 88,5

кДж·моль⁻¹, а усредненное литературное значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ равно 42,4 кДж·моль⁻¹ [198, 199, 913] – больше, чем у метилпентадекана с большей $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$.

Ещё более существенные различия проявляются между алифатическими и ароматическими соединениями с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} > 100$ кДж·моль⁻¹. Расчётное значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ вышеупомянутого 1,2:5,6-добензантрацена равно 121,2 кДж·моль⁻¹, а $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ варьируются от 63,0 кДж·моль⁻¹ [253] до 66,7 кДж·моль⁻¹ [212]. Для 9-октилгептадекана значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ равны 123,3 и 55,6 кДж·моль⁻¹, соответственно [136]. При $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} = 150$ кДж·моль⁻¹ разность между рассчитываемыми по уравнениям (5.2) и (5.3) $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ составит 11 кДж·моль⁻¹.

Различия в поведении алифатических и ароматических соединений напоминают взаимосвязь между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, найденную в параграфе 4.1. Разность между корреляциями (4.4) и (4.5) более ощутима и тоже проявляется при $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} > 50$ кДж·моль⁻¹. Алкилароматические соединения описываются взвешенной суммой уравнений (4.4) и (4.5). Температурные зависимости $p_{\text{нас}}$ тяжелолетучих алкилароматических углеводородов, для которых различие между уравнениями (5.2) и (5.3) было бы заметно, можно найти в сборнике Стивенсона и Малановски [135]. Значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ ряда таких алкиларенов показаны в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Сопоставление энтальпий испарения алкиларенов, рассчитанных по уравнению (3.8), стандартных энергий Гиббса испарения при $T_0 = 298,15$ К и значений, рассчитанных по уравнению (5.4). Результаты настоящей диссертационной работы [914].

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0, \text{ ур. 3.8}) /$ (кДж·моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0, \text{ лит}) /$ (кДж·моль ⁻¹) ^a	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0, \text{ ур. 5.4}) /$ (кДж·моль ⁻¹)
1,6-дифенилгексан	87,3	40,2	39,4
1-додecilбензол	89,0	38,6	38,9
1-эйкозилбензол	128,0	61,3	61,1
1,4-дидецилбензол	123,1	59,2	58,1
1-пентадецилнафталин	124,6	60,7	60,5
1,10-ди-(1-нафтил)декан	149,1	79,2	78,2
13-фенилпентакозан	151,3	72,8	74,0

^a Рассчитаны с помощью экстраполяции давлений насыщенного пара из работы [135] к T_0 по уравнению Кларка-Глю, используя $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ (ур. 3.8) и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ (ур. 4.5).

Можно предположить, что $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ ариалифатического соединения ArR можно вычислить по аналогии с уравнением (4.6) как взвешенную сумму уравнений (5.2) и (5.3):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(\text{ArR}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,551 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{R}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 11,7 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{R}) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{R}) + 0,660 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArR}) \quad (5.4)$$

где $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{R}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{RH}) - 3,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{Ar}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH}) - 3,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Вычисленные по уравнению (5.4) $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(\text{ArR})$ представлены в последнем столбце Таблицы 5.1. Они согласуются с литературными значениями в пределах $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Совпадение характеров зависимостей $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ не выглядит случайным. В настоящей работе было показано, что коэффициенты уравнений (5.2) и (5.3) могут быть выведены из уравнений (4.4) и (4.5), связывающих $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ ароматических и алифатических соединений, соответственно, с использованием фундаментальных термодинамических соотношений.

5.1.1.1 Влияние разности теплоёмкостей жидкости и идеального газа на корреляцию между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения

Выразим $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ как функцию $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ при $T_0 = 298,15 \text{ К}$, используя термодинамический закон Кирхгофа и корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$. При нормальной температуре кипения $T_{\text{кип}}$ стандартная энергия Гиббса кипения равна нулю. Поэтому:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_{\text{кип}}) = T_{\text{кип}} \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) \quad (5.5)$$

Далее запишем закон Кирхгофа для взаимосвязи между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ при T_0 и $T_{\text{кип}}$, полагая $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ постоянной:

$$T_{\text{кип}} \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} \cdot (T_{\text{кип}} - T_0) \quad (5.6)$$

Обозначая коэффициенты уравнений (4.4) и (4.5) как c и d ($-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} = c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$), выразим $T_{\text{кип}}$:

$$T_{\text{кип}} = \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) + (c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)) \cdot T_0}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) + c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)} \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) связывает $T_{\text{кип}}$, энтальпию испарения при T_0 , коэффициенты корреляций между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ и энтропию кипения при $T_{\text{кип}}$. Существует множество способов оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ [281, 285-288, 915] (параграф 1.3.2.1.2), в т.ч. хорошо известное правило Трутона [280], согласно которому $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ неассоциированных органических неэлектролитов примерно постоянна и равна $88 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. У этого правила есть исключения, описанные

качественно и количественно в литературе [283, 287]. Например, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ коррелирует с $T_{\text{кип}}$ алканов. Менее выраженную зависимость между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ и $T_{\text{кип}}$ предсказывает правило Гильдебранда (или Скэтчарда-Гильдебранда-Эверетта) (Таблица П26). Используя то или иное из этих правил, можно исключить $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ из уравнения (5.7).

По известным значениям $T_{\text{кип}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ можно найти $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_0)$:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_0) &= \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_0} \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} \frac{dT}{T} \approx \\ &\approx \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p}} \ln(T_0 / T_{\text{кип}}) \end{aligned} \quad (5.8)$$

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0)$ можно выразить через $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_0)$:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) - T_0 \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_0) \quad (5.9)$$

Наконец, объединяя уравнения (5.7-5.9), можно выразить $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0)$ через $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ и коэффициенты c и d :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0) &= \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) - T_0 \cdot (\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) + (c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)) \times \\ &\times \ln(\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/T_0 + (c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0))}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) + c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)})) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Если для оценки $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ используется правило Трутона, или $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ приравнивается к какой-то другой константе, то выражение (5.10) связывает $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ при T_0 в явном виде. Если $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ выражается как функция других переменных, можно получить пары значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ итерацией.

Хотя функция (5.10) содержит $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ под логарифмом, при $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) > 20$ кДж·моль⁻¹ она асимптотически стремится к линейной. Функция (5.10) не определена при $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) < 0$, так как в таком случае из уравнения (5.7) следует $T_{\text{кип}} < 0$.

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$, вычисленные по уравнению (5.10) с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) = 88$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ и коэффициентами c и d , соответствующими уравнениям (4.4) и (4.5), представлены как функции $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ на Рис. 5.2. Предсказываемые зависимости отмечены пунктирными красными и чёрными линиями. Чёрная линия соответствует «ароматическим» коэффициентам c и d , а красная – «алифатическим», с учётом влияния температуры на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ алифатических соединений (параграф 1.4.1.2.1). Серые треугольники соответствуют литературным значениям $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ ароматических соединений, а красные точки – $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ длинноцепочечных алифатических веществ.

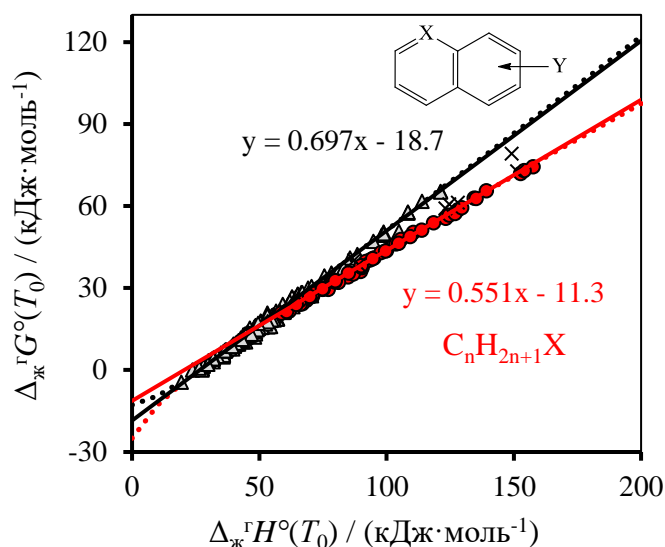


Рис. 5.2. Графическое сравнение зависимостей между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, предсказываемых по уравнению (5.10), и литературных значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$. Серые треугольники – ароматические и короткоцепочечные алифатические соединения; красные точки – длинноцепочечные алифатические соединения; чёрные крестики – алкиларены. Пунктирные линии соответствуют уравнению (5.10), чёрная и красная линии – уравнениям (5.11) и (5.12). Результаты настоящей работы [916].

Линии и уравнения на графике (они же уравнения 5.11 и 5.12 ниже) получены аппроксимацией предсказываемых по уравнению (5.10) зависимостей $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ в диапазоне $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ от 20 до 120 кДж·моль⁻¹ для ароматических соединений и от 60 до 160 кДж·моль⁻¹ для алифатических соединений. Эти диапазоны соответствуют диапазонам литературных значений, использовавшихся при определении коэффициентов корреляций (5.2) и (5.3).

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,697 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 18,7 \quad (5.11)$$

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,551 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 11,3 \quad (5.12)$$

Среднеквадратичные отклонения уравнений (5.11) и (5.12) от функции (5.10) были рассчитаны численным интегрированием по уравнению (5.13):

$$s = \sqrt{\frac{\int_{x_1}^{x_2} [f(x) - g(x)]^2 dx}{x_2 - x_1}} \quad (5.13)$$

где x_1 и x_2 соответствуют началу и концу диапазона аппроксимации, $f(x)$ – уравнениям (5.11) и (5.12), $g(x)$ – уравнению (5.10). В случае уравнения (5.11) s составило 0,24 кДж·моль⁻¹, уравнения (5.12) – 0,20 кДж·моль⁻¹.

Уравнения (5.11) и (5.12) отлично описывают литературные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, а их коэффициенты согласуются с коэффициентами уравнений (5.2) и (5.3). Для примера в Таблице 5.2 литературные энергии Гиббса ряда труднолетучих ароматических и алифатических соединений сопоставлены со значениями, найденными по уравнениям (5.11) и (5.12). Отклонения не превышают 2 кДж·моль⁻¹.

Таблица 5.2 – Сопоставление литературных энергий Гиббса ряда труднолетучих ароматических и алифатических соединений со значениями, найденными по уравнениям (5.11) и (5.12). Результаты настоящей диссертационной работы [916].

соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} /$ (кДж·моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ (лит)/ (кДж·моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ (расч)/ (кДж·моль ⁻¹)
ароматические соединения (ур. 5.11)			
пирен	88,5	42,4	43,0
1,2-бензантрацен	98,1	49,4	49,7
3,4-бензпирен	108,4	57,7	56,9
1,12-бензперилен	116,8	64,8	62,8
1,2:5,6-добензантрацен	121,2	65,2	65,8
алифатические соединения (ур. 5.12)			
эйкозан	100,0	43,8	43,8
гептакозан	134,4	63,0	62,8
7-гексилдокозан	135,2	62,9	63,2
октаконтан	139,2	65,7	65,4
11-децилунейкозан	152,7	72,0	72,8
11-децилдокозан	157,6	74,5	75,5

Если при выводе уравнения (5.10) использовать взвешенную сумму уравнений (4.4) и (4.5) для алкилароматических соединений, можно прийти к соотношению между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, аналогичному уравнению (5.4).

Таким образом, оказывается, что экспериментально установленные наклоны коэффициентов компенсационного соотношения могут быть независимо выведены, исходя из корреляций между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, с использованием фундаментальных термодинамических соотношений и простых способов оценки энтропии кипения.

Выше представлены оценки, полученные с использованием правила Трутона. А как на коэффициенты корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ влияет использование других значений

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$? Значения коэффициентов, вычисленные с применением различных оценок $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, приведены в Таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Коэффициенты корреляции $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} = a \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} + b$, рассчитываемые с помощью уравнения (5.10) при разных значениях $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ and $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})/(Дж \cdot К^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}/(Дж \cdot К^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$	a	$-b / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$
$(4,5 + \ln T_{\text{кип}}) \cdot R$	ур. (4.4) ^a	0,681	17,7
$72,4 + 0,0361 \cdot (T_{\text{кип}}/К)$	ур. (4.4) ^a	0,667	17,1
$(4,5 + \ln (T_{\text{кип}}/К)) \cdot R$	ур. (4.5) ^b	0,549	11,4
$72,4 + 0,0361 \cdot (T_{\text{кип}}/К)$	ур. (4.5) ^b	0,545	11,4
110	ур. (4.4) ^a	0,701	23,1
	0 ^a	1,000	26,2
	50 ^a	0,807	22,3
88	100 ^a	0,681	19,4
	200 ^a	0,522	15,5
	500 ^a	0,311	9,6

^a Диапазон $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ от 20 до 120 кДж·моль⁻¹.

^b Диапазон $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ от 60 до 160 кДж·моль⁻¹.

В первых 4 строках использованы приближения, учитывающие влияние $T_{\text{кип}}$ на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ - правило Гильдебрандта и корреляция $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}}) - T_{\text{кип}}$ для алканов (Таблица П26). Большой наклон последней корреляции связан с гибкостью молекул алканов. Эта корреляция отражает максимальное влияние $T_{\text{кип}}$ на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$. Как можно видеть, коэффициенты a и b при введении этих поправок практически не меняются. Таким образом, присущая неассоциированным соединениям вариация $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ не оказывает влияния на коэффициенты компенсационного соотношения. Существенное увеличение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ слабо влияет на наклон a , но увеличивает свободный член корреляции b . Заметно большие значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ характерны для ассоциированных соединений. Для них же, как будет показано в следующем параграфе, характерны и большие по абсолютной величине свободные члены корреляции b .

Вариация $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, присущая органическим соединениям, может сильнее влиять на компенсационное соотношение. Это заметно по разностям коэффициентов уравнений (5.11) и (5.12), а также в строках 1,2 и 3,4. Если $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} = 0$, наклон корреляции $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ составит 1. Наклон компенсационного соотношения существенно уменьшается с ростом $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$, как видно по последним строкам Таблицы 5.3.

Стоит отметить, что по уравнению (5.10) предсказывается изгиб зависимости $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ при $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} < 20$ кДж·моль⁻¹. Это противоречит экспериментальным наблюдениям (Рис. 5.1А, Таблица П25). Противоречие обусловлено тем, что $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ небольших молекул с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} < 20$ кДж·моль⁻¹ не подчиняются уравнениям типа (4.4-4.5). Для таких молекул выполняется корреляция между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{v,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ (4.8), а разность $C_{\text{p,m}}(\text{ж}) - C_{\text{v,m}}(\text{ж})$ заметно ниже характерной для ароматических соединений величины ~ 40 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Подстановка в уравнение (5.10) меньших значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ позволяет получить $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, лежащие на линейном продолжении зависимости (5.11), согласующиеся с экспериментальными данными. Кроме того, для соединений с околонулевыми энтальпиями испарения заметно хуже выполняется правило Трутона.

Ранее Маклеод и коллеги [334] тоже показали, что после исключения $T_{\text{кип}}$ из уравнения Клаузиуса-Клапейрона можно прийти к линейной корреляции между $\ln p_{\text{нас}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ при T_0 . Однако в работе [334] не проводился анализ влияния структуры молекул на корреляции $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ оценивалась как произведение некой константы $-1,0 < \chi < -0,6$ на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_0)$.

Хотя компенсационное соотношение между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения давно известно, оно часто воспринимается как экстратермодинамическое соотношение с эмпирическими коэффициентами неизвестного происхождения. В настоящей работе в качестве инструмента для анализа компенсационного соотношения были использованы установленные в параграфе 1.4.1 корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$. Проведённый анализ позволил установить границы, в которых могут варьироваться коэффициенты корреляции $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$, и показал, что энтропия кипения неассоциированных соединений слабо на них влияет. $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S^{\circ}(T_{\text{кип}})$ ассоциированных соединений заметно больше и может вызвать существенный сдвиг свободного члена. Ключевым фактором, влияющим на коэффициенты корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ неассоциированных соединений, оказался, собственно, вид соотношения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$. Разные наклоны корреляций $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ для алифатических и ароматических соединений согласуются с различными наклонами компенсационных соотношений для тех же объектов.

5.1.2 Системы с межмолекулярной водородной связью

В зависимости от способности растворителя и растворяемого вещества к водородному связыванию, наблюдаются различные соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения. Графические сопоставления $\Delta_r^{p-p/j}G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p/j}H^\circ$ при $T_0 = 298,15$ К можно видеть на Рис. 5.1. Ниже последовательно проанализирован каждый из типов соотношений Б-Г.

5.1.2.1 Системы ассоциированный растворитель – неассоциированное растворяемое вещество

Если растворяемое вещество не способно к специфическим взаимодействиям, а молекулы растворителя ассоциированы за счёт водородной связи, термодинамические функции сольватации растворяемого вещества $\Delta_r^{p-p}f$ складываются из суммы термодинамических функций неспецифических взаимодействий с растворителем и вклада сольвофобного эффекта $\Delta_{с.э}f$: $\Delta_r^{p-p}f = \Delta_{несп}f + \Delta_{с.э}f$.

Пример такой системы – октан в воде в условиях предельного разбавления. В этом случае уравнению (5.2) подчинялись стандартные энергии Гиббса и энтальпии сольватации за вычетом вклада сольвофобного эффекта:

$$\begin{aligned} & (\Delta_r^{p-p}G^\circ - \Delta_{с.э}G^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ & = 0,660 \cdot (\Delta_r^{p-p}H^\circ - \Delta_{с.э}H^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 \end{aligned} \quad (5.14)$$

Графически это выражается в отклонениях от линии (5.2) в сторону положительных энергий Гиббса сольватации (Рис. 5.1Б). В настоящей работе было продемонстрировано для большого круга объектов, что, используя уравнение (5.5), можно рассчитать $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ молекулярных веществ в ассоциированных растворителях по $\Delta_r^{p-p}G^\circ$, и наоборот.

$\Delta_{с.э}H^\circ$ в большинстве растворителей, за исключением воды [586] и формамида [917], близок к нулю. С другой стороны, $\Delta_{с.э}G^\circ$ можно рассчитать по объёму МакГована растворяемого вещества и плотности водородных связей в растворителе (уравнение 1.63). Тогда уравнение (5.5) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} & (\Delta_r^{p-p}G^\circ - k_s \cdot V_x - b_s) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ & = 0,660 \cdot \Delta_r^{p-p}H^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 \end{aligned} \quad (5.15)$$

В Таблице 5.4 собраны литературные энтальпии и энергии Гиббса сольватации ароматических и алифатических углеводов, их галогенпроизводных и инертных газов в

спиртах. $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ сопоставлены со значениями, рассчитанными по уравнению (5.15). Необходимые для расчёта значения k_s , V_x и b_s' приведены в Таблицах П27, П28. Среднеквадратичное отклонение между расчётными и литературными величинами составило 1,2 кДж·моль⁻¹, а $AD = 0,3$ кДж·моль⁻¹.

Таблица 5.4 – Литературные значения стандартных энергий Гиббса и энтальпий сольватации органических неэлектролитов и инертных газов в спиртах и энтальпии сольватации, рассчитанные по уравнению (5.15), при $T_0 = 298,15$ К.

Растворяемое вещество	Р-ль	$\Delta_r^{p-p}G^\circ$	$\Delta_{с.э.}G^\circ$ (ур.	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ$ (ур.	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ$
		(лит)	1.63) ^б	5.15)	(лит)
кДж·моль ⁻¹					
Ar		19,1	1,2	-1,3	0,8
Хе		14,1	1,9	7,3	9,4
метан		17,4	1,5	1,7	3,6
этан		13,7	2,2	8,4	7,95
пропан		11,1	3,0	13,4	13,1
бутан		8,7	3,7	18,2	18,8
пентан		6,4	4,4	22,8	22,4
гексан		4,2	5,2	27,2	26,5
гептан		1,6	5,9	32,3	30,8
октан		-0,2	6,6	36,1	34,9
нонан	метанол	-2,5	7,3	40,7	38,8
изобутан		9,8	3,7	16,5	16,4
2-метилпентан		4,7	5,2	26,5	25,4
циклогексан		2,0	4,6	29,7	28,1
бензол		0,1	3,9	31,6	32,4
нафталин		-13,4	5,8	54,9	53,8
антрацен		-25,5	7,7	76,1	77,9
дифенил		-17,1	7,1	62,4	64,1
тетрахлорметан		0,7	4,1	30,8	33,0
хлорбензол		-5,0	4,6	40,3	40,2
этилбензол		-4,5	5,4	40,7	39,9
He		23,7	1,1	-8,5	-7,2
Ar		18,3	1,6	0,4	0,4
Хе		12,9	2,1	9,5	9,4
Rn		10,7	2,4	13,1	11,9
O ₂		18,5	1,6	0,1	1,2
метан	этанол	16,6	1,8	3,4	3,9
этан		12,5	2,4	10,4	8,8
пропан		9,8	2,9	15,4	14,1
бутан		7,0	3,5	20,5	20,6
пентан		4,8	4,1	24,6	25,0

Растворяемое вещество	Р-ль	$\Delta_r^{pp}G^\circ$	$\Delta_{с,э}G^\circ$ (ур.	$-\Delta_r^{pp}H^\circ$ (ур.	$-\Delta_r^{pp}H^\circ$
		(лит)	1.63) ^б	5.15)	(лит)
кДж·моль ⁻¹					
гексан		2,2	4,6	29,4	28,8
гептан		-0,5	5,2	34,4	33,5
октан		-3,1	5,7	39,2	38,3
нонан		-5,1	6,3	43,0	42,4
изобутан		8,1	3,5	18,8	20,1
циклогексан		0,4	4,2	31,5	30,2
бензол		-0,9	3,7	32,7	32,2
толуол		-3,7	4,2	37,8	35,4
нафталин		-14,7	5,1	55,8	52,4
тетрафторметан		19,1	2,1	0,0	0,9
тетрахлорметан		-0,7	3,8	32,5	33,2
этилбензол		-5,0	4,8	40,6	40,5
Ar		17,9	1,1	0,3	1,7
Хе		12,2	1,7	9,8	9,6
N ₂		19,4	1,2	-1,8	-1,2
O ₂		18,1	1,1	0,0	-0,5
метан		16,0	1,3	3,6	2,1
этан		11,8	1,9	10,8	10,3
пропан		8,8	2,5	16,1	18,6
бутан		6,1	3,0	21,1	22,1
пентан		4,0	3,6	25,1	25,4
гексан	пропанол	1,4	4,1	29,9	29,9
гептан		-1,3	4,7	34,8	33,8
октан		-3,7	5,2	39,3	38,5
нонан		-5,9	5,8	43,5	43,8
изобутан		7,0	3,0	19,7	20,8
циклогексан		-0,2	3,7	31,7	31,1
бензол		-1,5	3,2	32,9	31,8
толуол		-4,5	3,7	38,2	36,0
тетрафторметан		18,7	1,6	-0,1	1,1
тетрахлорметан		-1,3	3,3	32,7	32,9
Хе		18,1	5,5	6,7	7,3
N ₂		25,1	4,0	-6,2	-5,9
гексан		11,9	9,8	22,6	22,9
гептан	этилен-	10,3	10,8	26,5	27,1
октан	гликоль	8,6	11,8	30,6	30,9
нонан		7,0	12,8	34,5	34,7
циклогексан		8,7	9,1	26,3	25,8
метилциклогексан		8,3	10,1	28,4	27,4

Продолжение Таблицы 5.4

Растворяемое вещество	Р-ль	$\Delta_r^{pp}G^\circ$	$\Delta_{с.э.}G^\circ$ (ур.	$-\Delta_r^{pp}H^\circ$ (ур.	$-\Delta_r^{pp}H^\circ$
		(лит)	1.63) ^б	5.15)	(лит)
кДж·моль ⁻¹					
циклогексен		7,2	8,8	28,2	29,4
бензол		3,5	8,2	32,9	31,8
толуол		3,1	9,2	35,0	35,3
этилбензол		0,9	10,1	39,8	38,9
<i>o</i> -ксилол		-0,1	10,1	41,3	39,3
<i>m</i> -ксилол		0,8	10,1	39,9	39,0
<i>n</i> -ксилол		0,9	10,1	39,8	38,7
фторбензол		2,9	8,3	34,0	33,4
хлорбензол		-1,1	9,0	41,1	38,4
бромбензол		-3,4	9,4	45,2	43,9
нафталин		-9	10,8	55,7	53,8
бифенил		-14,7	12,4	66,8	65,3
<i>трет</i> -бутилхлорид		7,6	8,7	27,5	25,9
нафталин		-10,4	6,8	51,9	50,9
бензол		1,0	5,0	31,8	30,9
толуол		-1,1	5,7	36,1	34,5
этилбензол		-2,7	6,4	39,5	38,5
<i>o</i> -ксилол	пропилен- гликоль	-3,6	6,4	40,9	38,6
<i>m</i> -ксилол		-2,9	6,4	39,9	38,5
гексан		6,3	6,2	25,6	25,6
гептан		4,7	6,9	29,1	30,1
октан		2,6	7,6	33,3	34,3

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

^б Значения k_s , V_x^A , bs' , необходимые для расчёта, приведены в Таблицах П27, П28.

Для применения уравнения (5.14) для предсказания термодинамических функций сольватации в формамиде, воде необходимы данные как о $\Delta_{с.э.}G^\circ$, так и о $\Delta_{с.э.}H^\circ$. $\Delta_{с.э.}G^\circ$, как и выше, можно найти по уравнению (1.63). $\Delta_{с.э.}H^\circ$ можно рассчитать, используя уравнение (1.62). В Таблицах 5.5 и 5.6 сопоставлены расчётные и литературные стандартные энергии Гиббса сольватации молекулярных соединений в воде и формамиде.

Таблица 5.5 – Литературные значения стандартных энергий Гиббса и энтальпий гидратации органических неэлектролитов и инертных газов и энергии Гиббса гидратации, рассчитанные по уравнению (5.15), при $T_0 = 298,15 \text{ К}$.^a

Соединение	$-\Delta_r^{p,p}H^\circ$	$\Delta_{г.э.}G^\circ$ (ур.	$\Delta_{г.э.}H^\circ$ (ур.	$\Delta_r^{p,p \text{ в } H_2O}G^\circ$	$\Delta_r^{p,p \text{ в } H_2O}G^\circ$
	(лит)	1.63) ^b	1.62)	(ур. 5.14)	(лит) ^b
	кДж·моль ⁻¹				
He	0,7	5,1	-11,3	29,1	29,4
Ne	3,8	5,5	-16,1	30,6	29,1
Ar	12,0	7,8	-14,7	26,6	26,3
Kr	15,3	9,1	-14,8	25,8	24,8
Xe	19,0	10,9	-14	24,6	23,4
H ₂	4,0	6,0	-11,1	27,7	27,7
N ₂	10,4	8,5	-16,2	29,3	28,2
O ₂	12,1	7,7	-14,9	26,5	26,5
метан	13,1	9,1	-13,3	26,2	26,2
этан	19,4	12,2	-13,3	25,2	25,5
пропан	22,9	15,3	-12,4	25,4	26,1
бутан	25,9	18,4	-12,0	26,2	26,6
пентан	28,3	21,5	-10,4	26,7	27,6
гексан	31,9	24,6	-9,4	26,8	28,3
гептан	34,0	27,7	-10,1	28,9	29,1
октан	38,4	30,8	-9,9	29,0	29,9
циклогексан	30,0	22,2	-7,7	24,5	23
бензол	31,7	19,4	1,3	14,6	14,3
бифенил	51,4	32,8	9,9	9,3	6,8
нафталин	46,6	27,5	8,2	8,3	7,9
антрацен	55,0	35,6	19,8	3,2	1,4

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

^b Экспериментальные величины взяты из работы [587].

^в Значения k_s , V_x^A , b_s' , необходимые для расчёта, приведены в Таблицах П27, П28.

Таблица 5.6 – Литературные значения стандартных энергий Гиббса и энтальпий сольватации органических неэлектролитов и инертных газов в формамиде и энергии Гиббса сольватации, рассчитанные по уравнению (5.15), при $T_0 = 298,15 \text{ K}$.^a

Соединение	$-\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p в ФА}} H^{\circ}$	$\Delta_{\text{с.э.}} G^{\circ}$ (ур. 1.63) ^b	$\Delta_{\text{с.э.}} H^{\circ}$ (ур. 1.62)	$\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p в ФА}} G^{\circ}$	$\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p в H}_2\text{O}} G^{\circ}$
	(лит) ^b			(ур. 5.14)	(лит) ^b
кДж·моль ⁻¹					
гексан	23,3	11,7	-1,7	14,4	13,7
гептан	27,1	13,0	-1,7	13,2	12,2
октан	31,0	14,2	-0,5	11,1	10,6
циклогексан	25,8	10,7	-0,6	11,1	10,3
бензол	29,4	9,6	2,3	5,7	4,7
толуол	33,5	10,8	2,6	4,0	2,8
этилбензол	36,8	12,1	2,4	3,2	2,3
фторбензол	31,2	9,7	2,8	4,3	4,3
хлорбензол	36,7	10,7	3,3	1,3	1,0
бромбензол	40,3	11,1	3,6	-0,9	-1,3
нафталин	49,5	12,9	7,4	-7,7	-6,9
бифенил	57,6	15,0	7,3	-10,8	-10,3

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

^b Экспериментальные величины взяты из работы [917].

^b Значения k_s , V_x^A , b_s' , необходимые для расчёта, приведены в Таблицах П27, П28.

Для данных в Таблицах 5.5-5.6 $s = 1,0 \text{ кДж·моль}^{-1}$, $AD = 0,3 \text{ кДж·моль}^{-1}$. Наибольшая разность между предсказанной и литературной стандартной энергией Гиббса сольватации наблюдается в системе бифенил-вода. Стоит отметить, что ранее была получена $\Delta_{\text{с.э.}} G^{\circ}$ бифенила с помощью уравнения (1.62) [587]. При её подстановке отклонение оказывается менее 1 кДж·моль^{-1} .

Уравнение (5.14) – это не только инструмент для предсказания стандартных энергий Гиббса или энтальпий сольватации. Он также может быть использован для исследования энтальпии сольвофобного эффекта. Соответствие между расчётными и литературными термодинамическими функциями в Таблицах 5.4 – 5.6 подтверждает правильность ранее развитых представлений о вкладах сольвофобного эффекта в энтальпии и энергии Гиббса. До сих пор не было развито представлений о взаимосвязи между структурой органических соединений и величиной $\Delta_{\text{с.э.}} H^{\circ}$, как, к примеру, уравнение (1.63) для расчёта $\Delta_{\text{с.э.}} G^{\circ}$. Использование уравнения (5.14) может существенно упростить оценку $\Delta_{\text{с.э.}} H^{\circ}$, по сравнению с процедурой измерений и расчётов согласно уравнению (1.62), и поспособствовать накоплению данных для дальнейших исследований.

5.1.2.2 Системы с водородной связью между растворимым веществом и неассоциированным растворителем

Если растворимое вещество способно к специфическим взаимодействиям с растворителем, который, в свою очередь, не ассоциирован, то термодинамические функции сольватации растворимого вещества $\Delta_r^{p-p}f$ равны сумме термодинамических функций неспецифических и специфических взаимодействий с растворителем: $\Delta_r^{p-p}f = \Delta_{\text{несп}}f + \Delta_{\text{сп}}f$.

Энергии Гиббса и энтальпии сольватации некоторых доноров водородной связи в этилацетате приведены в Таблице 5.7. Их графическое сопоставление проведено на Рис. 5.1В. Также приведены $\Delta_r^{p-p}G^\circ$, рассчитанные исходя из $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ по уравнению (5.2), и разницы между литературными и расчётными $\Delta_r^{p-p}G^\circ$. В последнем столбце показаны энтальпии специфических взаимодействий растворимых веществ с этилацетатом.

Таблица 5.7 – Литературные значения стандартных энергий Гиббса и энтальпий сольватации протонодорных молекул в этилацетате, энергии Гиббса, рассчитанные по уравнению (5.2) и энтальпии специфического взаимодействия между растворителем и растворённым веществом, при $T_0 = 298,15$ К.

Соединение	Р-ль	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ$	$\Delta_r^{p-p}G^\circ$	$\Delta_r^{p-p}G^\circ$	$\Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{лит}) -$	$-\Delta_{\text{сп}}H^\circ$
		(лит)	(ур. 5.2)	(лит)	$\Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{ур. 5.2})$	
кДж·моль ⁻¹						
бензойная кислота		74,1	-31,9	-29,6	2,3	26,0
уксусная кислота		48,8	-15,2	-13,3	1,9	24,3
фенол		64,4	-25,5	-22,7	2,8	20,2
метанол		31,9	-4,1	-1,8	2,3	8,6
этанол	этилацетат	35,4	-6,4	-3,6	2,8	8,5
пропанол-1		38,8	-8,6	-6,6	2,1	8,5
хлороформ		36,9	-7,4	-5,7	1,7	7,5
анилин		59,3	-22,1	-18,5	3,7	4,6
вода		36,6	-7,2	-2,1	5,1	-

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

Разность $\Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{лит}) - \Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{ур. 5.2})$ сохраняет примерно постоянное значение, независимо от величины $\Delta_{\text{сп}}H^\circ$. Большие отклонения проявляются в случае анилина и воды. В

отличие от остальных молекул, в воде и анилине по 2 кислых протона, способных связываться с растворителем. Поэтому интересно рассмотреть подробнее термодинамику сольватации воды в неосновных растворителях и протонаакцепторах (Таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Литературные значения стандартных энергий Гиббса и энтальпий сольватации воды в углеводородах и протонаакцепторных растворителях и энергии Гиббса, рассчитанные по уравнению (5.2), при $T_0 = 298,15$ К.

Соединение	Р-ль	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ$	$\Delta_r^{p-p}G^\circ$	$\Delta_r^{p-p}G^\circ$	$\Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{лит}) -$
		(лит)	(ур. 5.2)	(лит)	$\Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{ур. 5.2})$
кДж·моль ⁻¹					
вода	циклогексан	-8,0	11,7	11,8	0,1
	гептан	-10,4	10,1	10,2	0,1
	октан	-9,6	10,7	10,5	-0,2
	ДМФА	-47,6	-14,4	-8,9	5,5
	ацетон	-39,6	-9,1	-4,0	5,1
	ТГФ	-38,8	-8,6	-2,5	6,1
	ДМСО	-49,4	-15,6	-11,3	4,3
	этилацетат	-36,6	-7,2	-2,1	5,1
	пропиленкарбонат	-36,4	-7,0	-3,1	3,9

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

$\Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{лит})$ в циклогексане, гептане, октане отлично описываются уравнением (5.2).

Однако $\Delta_r^{p-p}G^\circ(\text{лит})$ в протонаакцепторах тоже отклоняются от уравнения (5.2) на 3,9 – 6,1 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, при образовании водородной связи растворитель-растворённое вещество в комплексах 1:1 наблюдаются положительные отклонения от компенсационного соотношения (5.2), в среднем $2,5 \pm 0,7$ кДж·моль⁻¹. Для комплексов 1:2 ожидаются отклонения в 2 раза больше. Это соотношение между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации можно описать уравнением (5.16):

$$\Delta_r^{p-p}G^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,660 \cdot \Delta_r^{p-p}H^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 + 2,5n_H \quad (5.16)$$

где n_H – количество водородных связей в расчёте на молекулу растворяемого вещества. В то же время отклонение от уравнения (5.2) не зависит от силы водородной связи А-S (за исключением случаев, когда водородная связь настолько слаба, что степень связывания заметно меньше 1). Можно сделать вывод, что вклад $2,5n$ имеет энтропийную природу. Это уникальный чисто термодинамический индикатор водородного связывания в растворе.

С другой стороны, соблюдение уравнения (5.16), тот факт, что точки $\Delta_r^{p-p}G^\circ - \Delta_r^{p-p}H^\circ$ в системах А–S с одинаковым количеством водородных связей в расчёте на молекулу А лежат на прямой, параллельной компенсационному соотношению (5.2), указывает на то, что соотношения между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями неспецифических и специфических взаимодействий имеют одинаковый наклон. Энергетика специфических и неспецифических взаимодействий описывается едиными закономерностями. Водородное связывание влияет лишь на свободный член компенсационного соотношения.

Положительный сдвиг, равный $2,5n_H$, можно упрощённо интерпретировать следующим образом. Существуют модели оценки энтропии ассоциации с учётом поступательных, вращательных, колебательных вкладов [919, 920], однако явный учёт процесса сольватации в рамках этих моделей неоднозначен. «Больцмановское» изменение энтропии в процессе $A + S \rightarrow A-S$ связано со статистическими весами исходного и конечного состояний, Ω_1 и Ω_2 : $\Delta S = R \ln(\Omega_2/\Omega_1)$. В случае связывания 1:1 можно предположить, что $\Omega_2/\Omega_1 = 0,5$ (в исходном состоянии А либо связан, либо свободен; в конечном состоянии А связан). Тогда $\Delta S = -R \ln 2$, что соответствует $\Delta\Delta_r^{p-p}G^\circ \approx 1,7$ кДж·моль⁻¹ при $T_0 = 298,15$ К. Эта оценка удовлетворительно согласуется со средним отклонением $2,5 \pm 0,7$ кДж·моль⁻¹, а при образовании комплекса 1:2 $\Delta\Delta_r^{p-p}G^\circ$ будет в 2 раза больше.

Предсказательная способность уравнения (5.16) была продемонстрирована сопоставлением литературных энтальпий сольватации с вычисленными по $\Delta_r^{p-p}G^\circ$ 23 органических соединений в 62 системах растворитель-растворённое вещество (Таблица 5.8). В большинстве случаев $n_H = 1$; исключения ($n_H = 2$) составляют системы 1,4-диоксан-хлороформ, ДМСО-хлороформ, ацетон-хлороформ, в которых с растворителем взаимодействуют 2 неподелённые электронные пары (НЭП) растворяемого соединения [804].

Таблица 5.8 – Литературные значения стандартных энергий Гиббса и энтальпий сольватации соединений, способных к водородному связыванию с неассоциированным растворителем, и энтальпии сольватации, рассчитанные по уравнению (5.16), при $T_0 = 298,15$ К. ^a

Соединение	Р-ль	$\Delta_r^{p-p}G^\circ$ (лит) $-\Delta_r^{p-p}H^\circ$ (ур. 5.16) $-\Delta_r^{p-p}H^\circ$ (лит)		
		кДж·моль ⁻¹		
водородная связь растворяемое вещество – растворитель 1:1				
уксусная кислота	ацетофенон	12,7	48,8	50,7
	нитробензол	6,4	39,2	40,2
	этилацетат	13,3	49,7	48,8
хлороформ	ацетон	5,1	37,3	36,4
	ацетонитрил	2,8	33,8	32,6

Продолжение Таблицы 5.8

Соединение	Р-ль	$\Delta_r^{p-p} G^\circ$ (лит)	$-\Delta_r^{p-p} H^\circ$ (ур. 5.16)	$-\Delta_r^{p-p} H^\circ$ (лит)	
		кДж·моль ⁻¹			
	ДМСО	5,4	37,7	36,8	
	Нитробензол	3,3	34,5	32,9	
	Пиридин	5,2	37,4	36,9	
	ТГФ	7,2	40,5	39,6	
	хинолин	5,2	37,4	36,7	
	этилацетат	5,7	38,2	36,9	
этанол	ацетон	4,0	35,6	37,2	
	ацетонитрил	2,9	33,9	34,4	
	ацетофенон	3,3	34,5	35,3	
	бензонитрил	2,5	33,3	34,1	
	ДМСО	7,9	41,5	41,1	
	ДМФА	7,0	40,2	41,0	
	этиловый эфир	5,4	37,7	37,1	
	нитробензол	0,8	30,8	30,0	
	пиридин	6,8	39,8	41,7	
	ТГФ	4,9	37,0	38,0	
	этилацетат	3,6	35,0	35,4	
	метанол	1,4-диоксан	2,8	33,8	32,0
		ацетон	2,9	33,9	33,9
ацетонитрил		1,4	31,7	32,1	
ацетофенон		1,3	31,5	32,3	
бензонитрил		0,5	30,3	30,4	
ДМСО		6,8	39,8	39,2	
ДМФА		5,1	37,3	37,2	
нитробензол		-1,3	27,6	26,4	
пиридин		5,1	37,3	39,9	
ТГФ		2,0	32,6	33,9	
этилацетат		1,8	32,3	31,9	
фенол		1,4-диоксан	23,9	65,8	66,1
		ацетонитрил	20,0	59,8	59,4
	этилацетат	22,7	63,9	64,4	
пропанол-1	ацетонитрил	4,2	35,9	37,4	
	ДМСО	9,4	43,8	43,8	
	ДМФА	9,0	43,2	43,8	
	пиридин	9,2	43,5	45,6	
	этилацетат	6,6	39,5	38,8	
2-метилпиридин		15,0	52,3	53,0	
3-метилпиридин	хлороформ	16,5	54,5	55,3	
4-метилпиридин		17,2	55,6	55,9	
ацетонитрил		4,4	36,2	36,9	

Продолжение Таблицы 5.8

Соединение	Р-ль	$\Delta_r^{P-P} G^\circ$ (лит)	$-\Delta_r^{P-P} H^\circ$ (ур. 5.16)	$-\Delta_r^{P-P} H^\circ$ (лит)
		кДж·моль ⁻¹		
анилин		16,5	54,5	56,1
бутанол		7,9	41,5	42,0
этанол		2,3	33,0	32,8
этилацетат		9,1	43,3	43,8
этиловый эфир		3,9	35,5	36,4
гексанол		13,7	50,3	50,4
нитрометан		5,1	37,3	37,7
<i>N</i> -метиланилин		19,1	58,5	56,8
фенол		15,7	53,3	51,0
пиперидин		12,4	48,3	49,5
пропанол-1		4,2	35,9	35,2
пиридин		12,8	48,9	48,4
триэтиламин		9,9	44,5	46,4
водородная связь растворимое вещество – растворитель 1:2				
ДМСО		23,2	68,5	66,7
1,4-диоксан	хлороформ	11,7	51,0	49,7
ацетон		4,3	39,8	39,3

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

Среднеквадратичное отклонение между столбцами 4 и 5 составило 1 кДж·моль⁻¹, $AD = -0,1$ кДж·моль⁻¹.

5.1.2.3 Системы с водородной связью между растворимым веществом и ассоциированным растворителем

Если растворимое вещество способно к водородному связыванию с ассоциированным растворителем, эффекты на компенсационное соотношение, описанные в параграфах 5.1.2.1 и 5.1.2.2, будут проявляться одновременно. При этом водородное связывание растворимого вещества с ассоциированным растворителем может происходить свободно, подобно тому, как описано в параграфе 5.1.2.2, либо сопровождаться конкуренцией с самим растворителем.

Конкуренция за протон между молекулами растворителя и растворимого вещества наблюдается при сольватации протоноакцептора в спиртах. Молекула спирта является донором одного протона и двух НЭП. Если протоноакцептор (например, пиридин, кетоны, эфиры) образует водородную связь со спиртом, это сопровождается разрывом водородной связи спирт-спирт. Следующая за этим реорганизация растворителя может повлиять на $\Delta_{\text{сф}}$ [804, 921]. Это

затрудняет анализ соотношения между $\Delta_r^{p-p}G^\circ$ и $\Delta_r^{p-p}H^\circ$. Поэтому такие системы далее рассматриваться не будут.

Конкуренция за НЭП при сольватации протонодонора в спирте с избыточным количеством НЭП отсутствует. Поэтому бесконкурентное водородное связывание будет наблюдаться при сольватации в спиртах других спиртов, хлороформа, воды. В таких системах справедливо ожидать выполнения уравнения (5.17):

$$\begin{aligned} & (\Delta_r^{p-p}G^\circ - \Delta_{с.э.}G^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ & = 0,660 \cdot (\Delta_r^{p-p}H^\circ - \Delta_{с.э.}H^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 + 2,5n_H \end{aligned} \quad (5.17)$$

Сольвофобные эффекты проявляются одновременно с вкладом, обусловленным образованием водородной связи А-S. Эти слагаемые не влияют друг на друга.

$\Delta_r^{p-p}H^\circ$ выражается из уравнения (5.17) следующим образом:

$$(\Delta_r^{p-p}H^\circ - \Delta_{с.э.}H^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \frac{(\Delta_r^{p-p}G^\circ - \Delta_{с.э.}G^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 17,0 - 2,5n_H}{0,660} \quad (5.18)$$

Для длинноцепочечных производных будут справедливы уравнения (5.19, 5.20):

$$\begin{aligned} & (\Delta_r^{p-p}G^\circ - \Delta_{с.э.}G^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ & = 0,551 \cdot (\Delta_r^{p-p}H^\circ - \Delta_{с.э.}H^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 11,3 + 2,5n_H \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$(\Delta_r^{p-p}H^\circ - \Delta_{с.э.}H^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \frac{(\Delta_r^{p-p}G^\circ - \Delta_{с.э.}G^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 11,3 - 2,5n_H}{0,551} \quad (5.20)$$

В Таблице 5.9 сопоставлены литературные значения энтальпий сольватации спиртов, хлороформа, воды в метаноле и этаноле и $\Delta_r^{p-p}H^\circ$, вычисленные по уравнению (5.18) по литературным $\Delta_r^{p-p}G^\circ$. $\Delta_{с.э.}G^\circ$ рассчитывались по уравнению (1.63), а $\Delta_{с.э.}H^\circ$ в этих растворителях приблизительно равны нулю.

Отклонения между столбцами 5 и 6 не превышают $1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. s составило $1,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $AD - 0,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Стоит подчеркнуть, что вклады $\Delta_{с.э.}G^\circ$ и $2,5n_H$ в рассчитываемую энтальпию сольватации имеют один знак и складываются. В случае октанола-1 отклонение $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ от предсказываемой по уравнению (5.2) составляет $14,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из уравнения (5.17) можно независимо рассчитать практически ту же по величине поправку, учитывая $\Delta_{с.э.}G^\circ = 6,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и эффект водородного связывания 1:1: $(6,9 + 2,5) / 0,660 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 14,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Стоит отметить, что октанол-1 можно отнести к длинноцепочечным алифатическим соединениям. В этом случае уравнения (5.18) и (5.20) дают близкие результаты. $\Delta_r^{p-p}H^\circ$ (ур. 5.20) = $-69,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таблица 5.9 – Литературные значения энтальпий сольватации протонодоноров в метаноле и этаноле и величины, рассчитанные по уравнению (5.18) с использованием литературных энергий Гиббса сольватации при $T_0 = 298,15$ К. ^a

Соединение	Р-ль	$\Delta_r^{p-p} G^\circ$ (лит)	$\Delta_{с.э.} G^\circ$	$\Delta_r^{p-p} H^\circ$ (ур.	$\Delta_r^{p-p} H^\circ$ (лит)	
			(ур. 1.63) ^б	5.18)		
кДж·моль ⁻¹						
хлороформ	метанол	-1,8	3,4	37,4	36,1	
метанол		-4,5	1,8	39,1	37,8	
этанол		-6,3	2,6	43,0	42,3	
2,2,2-трифторэтанол		-8,0	2,8	45,9	47,1	
бутанол-1		-10,1	4,0	50,9	51,2	
гексанол-1		-14,3	5,5	59,5	59,5	
октанол-1		-17,7	6,9	66,8	67,4	
вода		-7,3	1,1	46,1	46,9	
хлороформ		этанол	-2,5	3,3	38,3	36,9
вода			-6,2	1,5	45,0	45,8

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

^б Значения ks , V_x^A , bs' , необходимые для расчёта, приведены в Таблицах П27, П28.

Предсказание энтальпий испарения спиртов по стандартным энергиям Гиббса испарения

При сольватации соединения, способного к ассоциации, в самом себе, не наблюдается конкуренции за НЭП или протоны. Поэтому такие системы представляют интерес как модели для расчёта стандартных энтальпий и энергий Гиббса испарения ассоциированных жидкостей.

Учитывая, что $\Delta_r^{p-p\Delta} f(A) = -\Delta_{ж}^r f(A)$, а для первичных спиртов $\Delta_{с.э.} H^\circ \approx 0$, рассчитать энтальпию испарения спирта по его стандартной энергии Гиббса испарения при 298,15 К можно согласно уравнениям (5.21) или (5.22):

$$\Delta_{ж}^r H^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \frac{(\Delta_{ж}^r G^\circ - \Delta_{с.э.} G^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 17,0 - 2,5n_H}{0,660} \quad (5.21)$$

$$\Delta_{ж}^r H^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \frac{(\Delta_{ж}^r G^\circ + \Delta_{с.э.} G^\circ) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 11,3 + 2,5n_H}{0,660} \quad (5.22)$$

Для расчёта $\Delta_{с.э.}G^\circ$, как и выше, может использоваться уравнение (1.63), для использования которого необходимы лишь данные о плотности и объёме МакГована спирта (Таблицы П27, П28).

Расчитанные по уравнениям (5.21) и (5.22) энтальпии испарения первичных спиртов сопоставлены с литературными значениями в Таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Литературные значения энтальпий испарения первичных спиртов и величины, рассчитанные по уравнениям (5.21) и (5.22) с использованием литературных энергий Гиббса испарения при $T_0 = 298,15 \text{ К}$.^a

Соединение	$\Delta_{ж}^r G^\circ$ (лит)	$\Delta_{с.э.}G^\circ$ (ур. 1.63) ^b	$\Delta_{ж}^r H^\circ$ (ур. 5.21, 5.22)	$\Delta_{ж}^r H^\circ$ (лит)
	кДж·моль ⁻¹			
<i>короткоцепочечные спирты (ур. 5.21)</i>				
метанол	4,5 [922]	1,8	39,1	37,8 [193]
этанол	6,1 [922]	2,6	42,7	42,5 [193]
пропанол-1	8,7 [922]	2,7	46,8	47,5 [193]
бутанол-1	11,9 [922]	2,7	51,7	52,4 [193]
пентанол-1	14,5 [922]	2,4	55,2	57,0 [193]
2-метилпропанол-1	10,6 [135]	2,3	49,1	50,9 [193]
3-метилбутанол-1	13,8 [135]	2,3	54,0	55,6 [193]
<i>длинноцепочечные спирты (ур. 5.22)</i>				
гексанол-1	17,1 [923]	2,4	61,2	61,1 [923]
гептанол-1	19,7 [922]	2,4	65,9	66,8 [193]
октанол-1	22,6 [923]	2,9	72,1	71,0 [923]
нонанол-1	24,3 [922]	2,4	74,2	76,9 [193]
деканол-1	27,9 [923]	2,4	80,8	80,9 [923]
ундеканол-1	30,5 [923]	2,4	85,5	84,7 [923]
додеканол-1	33,2 [923]	2,4	90,4	90,0 [923]
тридеканол-1	35,6 [923]	2,4	94,7	95,8 [923]
тетрадеканол-1	38,5 [923]	2,4	100,0	98,7 [923]
пентадеканол-1	41,2 [923]	2,4	104,9	102,5 [923]
гексадеканол-1	43,9 [923]	2,4	109,8	108,8 [923]

^a Результаты настоящей диссертационной работы [918].

^b Значения k_s , V_x^A , b_s , необходимые для расчёта, приведены в Таблицах П27, П28.

Для 18 соединений в Таблице 5.10 $s = 1,4$ кДж·моль⁻¹, $AD = -0,2$ кДж·моль⁻¹. Можно заметить, что $\Delta_{с.э.}G^\circ$ в Таблице 5.10 примерно равны по величине и составляют около 2,5 кДж·моль⁻¹. Это обусловлено обратной пропорциональностью концентрации водородных связей и объёма МакГована, произведение которых и определяет величину $\Delta_{с.э.}G^\circ$. Вклады $\Delta_{с.э.}G^\circ$ и 2,5лн одинаковы по знаку и складываются. Из-за примерного постоянства этой суммы наблюдается примерно постоянное отклонение $\Delta_{ж}^\Gamma G^\circ$ спиртов от линии компенсационного соотношения (5.2) на Рис. 5.1Г.

Расширение этой методологии на другие ассоциированные органические неэлектролиты возможно при условии отсутствия вклада сольвофобного эффекта в энтальпию испарения/сольватации в ассоциированной жидкости. По всей видимости, $\Delta_{с.э.}H^\circ$ проявляется в жидкостях, образующих сетки водородных связей за счёт наличия одновременно двух НЭП и двух протонов [586, 917]. В большинстве ассоциированных жидкостей он присутствовать не будет. С другой стороны, уравнения (5.17-5.22) можно использовать в качестве инструмента для исследования энтальпийного сольвофобного эффекта.

Полученные в этом параграфе результаты закладывают основу для разработки подходов не только к расчёту стандартных энергий Гиббса по энтальпиям сольватации и испарения, или, напротив, энтальпий сольватации и испарения по стандартным энергиям Гиббса, но и к предсказанию температурных зависимостей давлений насыщенных паров. Методология этих предсказательных подходов описана в следующем параграфе.

5.2 Способы предсказания энергий Гиббса парообразования и сольватации, температурной зависимости давлений насыщенных паров

Учитывая ранее разработанные способы предсказания энтальпий испарения и сольватации при $T_0 = 298,15$ К, уравнения (5.2, 5.3, 5.14, 5.16, 5.17, 5.19) позволяют рассчитывать $\Delta_{\Gamma}^{P-P}G^\circ(T_0)$ и $\Delta_{ж}^\Gamma G^\circ(T_0)$ по структуре молекулы или с помощью относительно простого эксперимента по калориметрии растворения. В предыдущем параграфе были сопоставлены в общей сложности значения $\Delta_{\Gamma}^{P-P}H^\circ(T_0) - \Delta_{\Gamma}^{P-P}G^\circ(T_0)$ в 600 системах растворитель-растворённое вещество и $\Delta_{ж}^\Gamma H^\circ(T_0) - \Delta_{ж}^\Gamma G^\circ(T_0)$ 266 индивидуальных соединений.

Графическое сопоставление между литературными значениями энергиями Гиббса испарения/сольватации в этих системах, рассчитанными по $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$, приведено на Рис. 5.3 ($s = 0,9$ кДж·моль⁻¹, или 2,2%). Учитывая, что $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)$ труднолетучих соединений определяются с сопоставимой, если не худшей, точностью, а используемые для расчётов значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$ сами характеризуются ошибкой около 1 кДж·моль⁻¹, такое качество предсказания можно считать отличным.

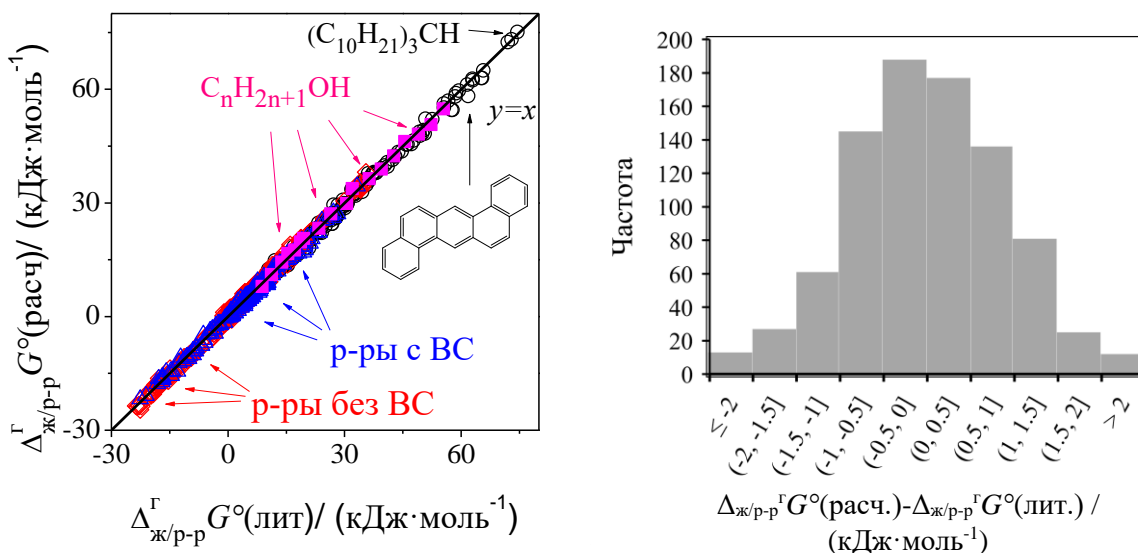


Рис. 5.3. Сопоставлений энергий Гиббса сольватации и испарения, рассчитанных по соответствующим изменениям энтальпий, с литературными величинами (слева) и гистограмма отклонений (справа). Чёрные круги – $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)$ в системах без водородного связывания; красные ромбы – $\Delta_{\text{р-р}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)$ в системах без водородного связывания; синие треугольники – $\Delta_{\text{р-р}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)$ в системах с водородным связыванием, розовые квадраты – $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)$ алифатических спиртов.

Запишем уравнение Гиббса-Гельмгольца в интегральной форме для температурной зависимости энергии Гиббса испарения:

$$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T)}{T} = \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0)}{T_0} + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\int_{T_0}^T \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}} dT}{T} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}}{T} dT \quad (5.23)$$

Подставляя соотношения вида (5.1) и корреляцию $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}} = c\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) + d$ в уравнение (5.23), можно прийти к соотношению, связывающему непосредственно $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T)$ как функцию температуры с $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)$:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}(T)}{T} = & \frac{a\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) + b}{T_0} + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \\ & + (c\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) + d) \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) \end{aligned} \quad (5.24)$$

Используя уравнение (1.12), можно получить выражение для расчёта температурной зависимости давления насыщенного пара над жидкостью по $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$:

$$\begin{aligned} \ln(p_{\text{нас}}(T) / p^0) = & -\frac{a\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) + b}{RT_0} - \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \\ & - \frac{c\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) + d}{R} \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) \end{aligned} \quad (5.25)$$

Используя подходы к расчёту $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ (параграф 3.1), можно рассчитать температурную зависимость давления насыщенных паров органических неэлектролитов по молекулярной структуре или с использованием величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}$. Более того, поскольку $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ можно найти из $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}(T_0)$, уравнение (29) можно использовать для расчёта температурной зависимости $p_{\text{нас}}(T)$ по единственному измерению давления насыщенного пара при 298,15 К или при какой-либо другой температуре. Ожидаемая суммарная ошибка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}$ при $T < 600$ К складывается из среднеквадратичного отклонения корреляций вида (5.1) и ошибки предсказания $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ и составляет $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует $0,35 \cdot \lg(p_{\text{нас}})$. Ошибка $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}$ около $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (или менее $0,2 \cdot \lg(p_{\text{нас}})$) будет ожидаться при использовании данных о $p_{\text{нас}}(T)$ при единственной температуре, полученных в рабочем диапазоне современных техник измерения с ошибкой до 20 %.

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} G^{\circ}(T)$ (и, соответственно, $p_{\text{нас}}(T)$ над кристаллами) органических неэлектролитов могут быть найдены суммированием энергий Гиббса плавления и испарения:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} G^{\circ}(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} G^{\circ}(T) \quad (5.26)$$

В общем случае для определения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T)$ необходимы данные о $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}})$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}}$:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) \left(\frac{T}{T_{\text{пл}}} - 1\right) + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}} dT - T \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}}}{T} dT \quad (5.27)$$

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}}$ в интервале $T_0 - T_{\text{пл}}$ можно оценить по уравнению (5.28):

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}} (\text{ср.}) = \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)}{T_{\text{пл}} - T_0} \quad (5.28)$$

Способы оценки $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$ с использованием калориметрии растворения при $T_0 = 298,15$ К подробно описаны в параграфах 3.2 и 4.2. Влияние $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$ на $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T)$ менее выражено, чем на энтальпию плавления, из-за частичного взаимоуничтожения слагаемых $\int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}} dT$ и $T \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}}{T} dT$. Это можно продемонстрировать сопоставлением между $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T_0)$, вычисленными по уравнениям (5.27) и (5.29), считая $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}} \approx 0$:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) \left(\frac{T}{T_{\text{пл}}} - 1 \right) \quad (5.29)$$

Примеры приведены в Таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Сопоставление значений энергий Гиббса плавления при $T_0 = 298,15$ К, вычисленных по уравнению (5.27) с использованием $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$, найденных по уравнению (5.28), и по упрощённому соотношению (5.29).

Соединение	$T_{\text{пл}}/ \text{К}$	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0),$ ур. (3.15) / кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T_0),$ ур. 5.27, 5.28 / кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^{\circ}(T_0),$ ур. 5.29 / кДж·моль ⁻¹
нафталин	353,5	19,0	16,7	2,8	3,0
аценафтен	366,6	21,5	19,8	3,8	4,0
фенантрен	372,9	16,5	16,7	3,3	3,3
азулен	373,0	17,5	17,1	3,5	3,5
флуорантен	383,3	18,7	17,1	4,0	4,2
флуорен	387,9	19,6	18,1	4,3	4,5
пирен	423,8	17,4	15,3	4,8	5,2
1,2-бензантрацен	434,3	21,4	18,1	6,1	6,7
антрацен	489,7	29,4	23,7	10,2	11,5
1,2,5,6-добензатрацен	539,7	31,2	27,1	12,9	14,0
перилен	551,0	31,9	24,3	12,5	14,6
<i>o</i> -терфенил	329,4	17,2	14,2	1,5	1,6
бифенил	342,1	18,6	17,2	2,3	2,4
<i>m</i> -терфенил	361,0	24,7	21,3	4,0	4,3
9-фенилантрацен	427,6	25,5	20,6	6,9	7,7
1,3,5-трифенилбензол	447,3	32,4	18,9	8,3	10,8
1,2,3,4-тетрафенилнафталин	470,8	23,6	2,9	4,3	8,7
<i>n</i> -терфенил	478,0	35,4	26,5	11,4	13,3
9,9'-бифлуоренил	519,2	36,8	20,9	11,7	15,7
рубрен	603,1	46,6	9,6	12,0	23,6

ПАУ плоского строения приведены в качестве примеров соединений с малыми значениями $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$, а гибкие ПАУ – в качестве примеров соединений с большими $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$.

Для всех соединений в Таблице 5.11 с $T_{\text{пл}} - T_0 < 100$ К разность $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T_0)$, вычисленных по уравнениям (5.27) и (5.29), не превышала $0,2$ кДж·моль⁻¹. Для соединений с $T_{\text{пл}} - T_0 < 200$ К игнорирование температурной зависимости энтальпии плавления уже вело к ошибкам до $1,3$ кДж·моль⁻¹ в случае ПАУ плоской структуры и $4,4$ кДж·моль⁻¹ в случае гибких ПАУ. Наибольшие различия в Таблице 5.11 относятся к рубрену с $T_{\text{пл}} = 603,1$ К ($11,6$ кДж·моль⁻¹). Таким образом, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T)$ при $T_{\text{пл}} - T < 100$ К можно рассчитать по упрощённой формуле (5.29), используя лишь данные об энтальпии плавления при $T_{\text{пл}}$ с ошибкой менее $0,2$ кДж·моль⁻¹.

Стандартная энергия Гиббса сублимации может быть найдена по уравнению (5.30):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} G^\circ(T)}{T} = & \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T) + \frac{a\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0) + b}{T_0} + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \\ & + (c\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0) + d) \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) \end{aligned} \quad (5.30)$$

где $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T)$ при $T_{\text{пл}} - T < 100$ К можно рассчитать по уравнению (5.29). При более высоких температурах вклад $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$ в $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T)$ закономерно растёт. Для расчётов с приемлемой точностью можно применить уравнения (5.27) и (5.28), используя $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0)$, найденную с помощью калориметрии растворения в подобном растворителе.

Температурная зависимость давления насыщенного пара над кристаллом в диапазоне $T_{\text{пл}} - T < 100$ К или с невыраженной температурной зависимостью энтальпии плавления задаётся уравнением (5.31):

$$\begin{aligned} \ln(p_{\text{нас}}(T)/p^0) = & \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}})}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T}\right) - \frac{a\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0) + b}{RT_0} - \\ & - \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{c\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0) + d}{R} \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) \end{aligned} \quad (5.31)$$

Его ожидаемая ошибка аналогична ранее проведённым оценкам для уравнения (5.25).

Соотношение, учитывающее эффект температуры на энтальпию плавления, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln(p_{\text{нас}}(T)/p^0) = & \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}})}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_0)}{T_{\text{пл}} - T_0} \cdot \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_{\text{пл}}}\right)\right) \\ & - \frac{a\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0) + b}{RT_0} - \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{c\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^\circ(T_0) + d}{R} \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) \end{aligned} \quad (5.32)$$

Уравнение (5.32), несмотря на кажущуюся громоздкость, позволяет найти температурную зависимость $p_{\text{нас}}$ над кристаллом в широком диапазоне по данным о (1) энтальпии плавления при $T_{\text{пл}}$, (2) энтальпии растворения при T_0 и (3) одному из двух параметров: давлению насыщенного пара при единственной температуре или энтальпии испарения. Последняя для многих соединений может быть найдена по структуре молекулы согласно подходам, описанным в параграфах 3.1, 4.1.

Сопоставление расчётных $p_{\text{нас}}$ с прецизионными литературными данными в широких температурных диапазонах приведены на Рис. 5.4.

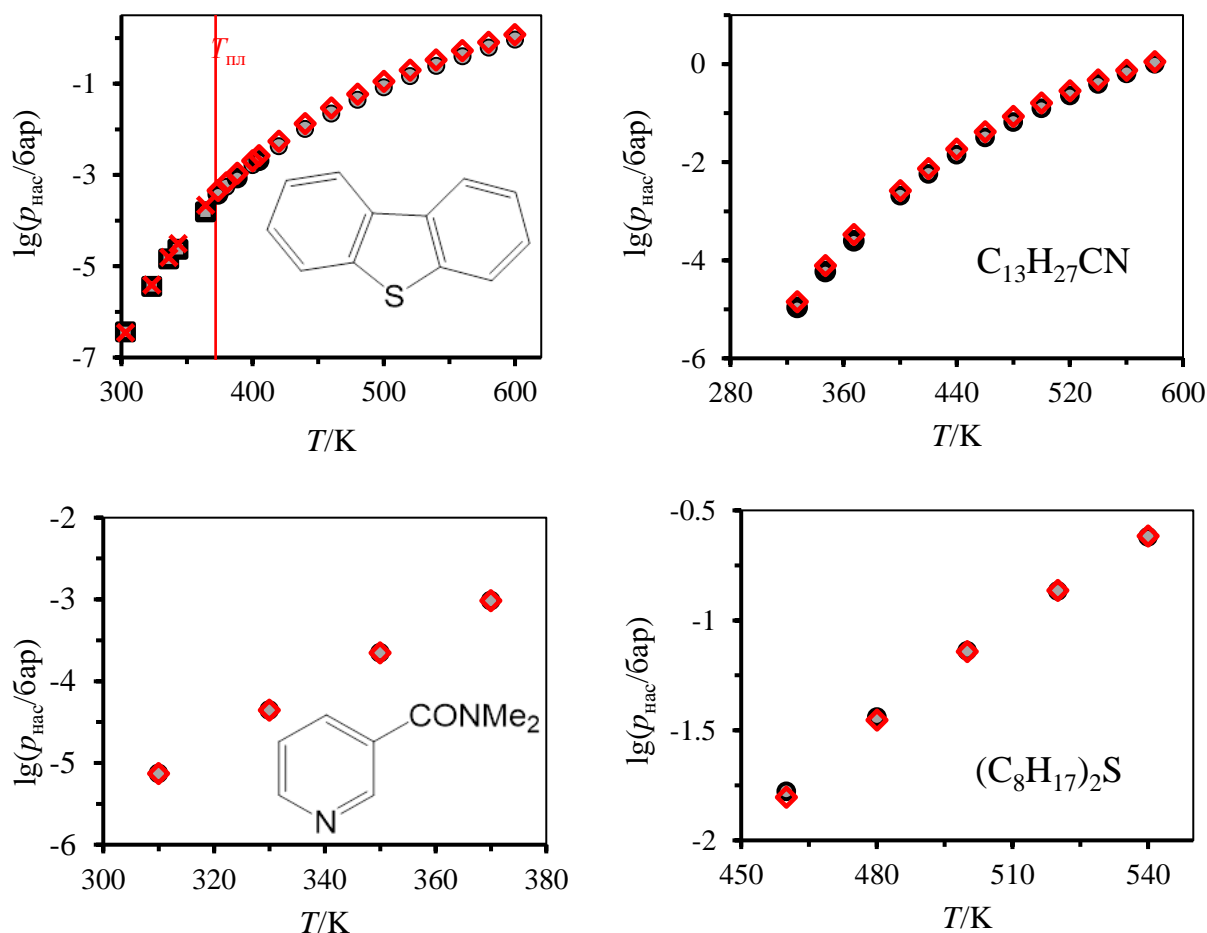


Рис. 5.4. Литературные температурные зависимости $\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар})$ дибензотиофена [213, 924, 925], *n*-тетрадеканонитрила [926], *N,N*-диметилникотинамида [927] и ди-*n*-октилсульфида [928] (круги) и величины, вычисленные по уравнениям (5.25) (ромбы) и (5.31) (кресты). Результаты настоящей диссертационной работы [914].

Отклонения между литературными и предсказанными значениями $p_{\text{нас}}$ показаны на Рис. 5.5.

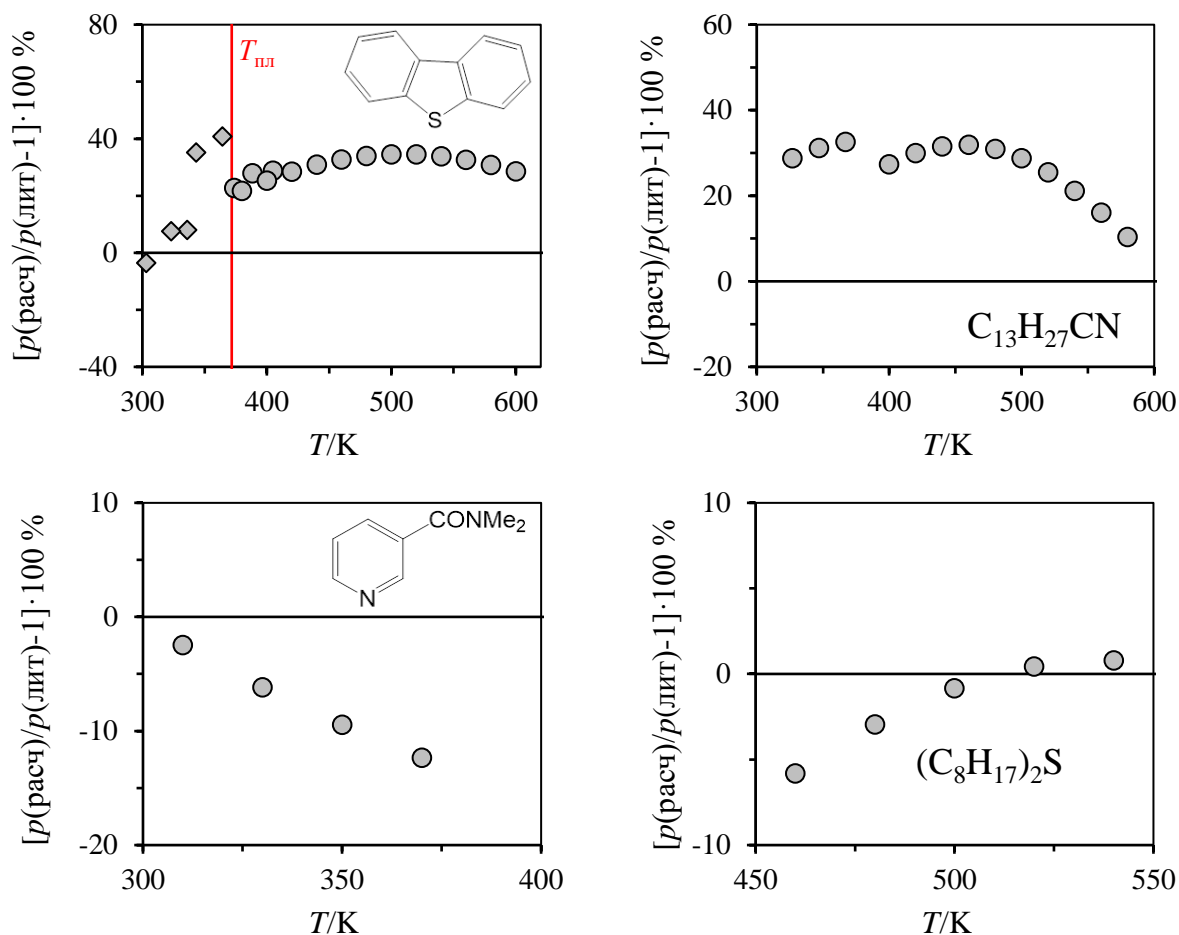


Рис. 5.5. Отклонения между литературными и предсказанными по уравнениям (5.25, 5.31) температурными зависимостями давлений насыщенного пара дибензотиофена, *n*-тетрадеканонитрила, *N,N*-диметилникотинамида и ди-*n*-октилсульфида.

Для рассмотренных соединений во всём диапазоне температур отклонения между рассчитанными и экспериментальными значениями не превышают 50 %. Эти отклонения находятся в пределах вышеуказанной оценки ошибки $\lg p_{\text{нас}}$ в $\pm 0,35$. Хотя воспроизводимость прецизионных измерений $p_{\text{нас}}$ может составлять менее 1 %, результаты измерений стандартных объектов с помощью обычно применяемых методов транспирации, эффузии Кнудсена, термогравиметрии в разных лабораториях характеризоваться разбросом ± 50 %. Оценки влияния химикатов на окружающую среду проводятся с использованием данных о $p_{\text{нас}}$ труднолетучих соединений вблизи 298,15 К. Их определение экстраполяцией экспериментальных данных, полученных в области высоких температур, связано с ещё большими разбросами. В этом отношении применение уравнений (5.25, 5.31) может быть полезной альтернативой.

В качестве примера $p_{\text{нас}}(T)$ дибензотиофена и *n*-тетрадеканонитрила вычислялись по их $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$, $p_{\text{нас}}(T)$ *N,N*-диметилникотинамида рассчитаны по $p_{\text{нас}}(T_0 = 298,15 \text{ К})$, и $p_{\text{нас}}(T)$ ди-*n*-октилсульфида определены по $p_{\text{нас}}(T = 512 \text{ К})$.

Ниже приведена последовательность вычислений для расчёта $p_{\text{нас}}(T)$ дибензотиофена и ди-*n*-октилсульфида. Численные значения $\lg p_{\text{нас}}$ сопоставлены с литературой в Таблицах 5.12 и 5.13. Поправки на неидеальность газовой фазы не вводились.

Расчёт $p_{\text{нас}}(T)$ дибензотиофена

1. По уравнению (3.3) и расчётной $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}}H^{\circ}(T_0)$ в бензоле, равной $-76,6$ кДж·моль $^{-1}$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0) = 77,6$ кДж·моль $^{-1}$.
2. По уравнению (5.2), $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}(T_0) = 0,660 \cdot 77,6 - 17,0$ кДж·моль $^{-1} = 34,2$ кДж·моль $^{-1}$.
3. По уравнению (4.4), $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}} = 0,49 \cdot 77,6 + 37,0$ Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1} = 75,0$ Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$.
4. Значения из пунктов (1-3) подставляются в уравнение (5.23). Из него по уравнению (1.12) определяются $\lg p_{\text{нас}}$ над жидким дибензотиофеном. Аналогичный результат даст использование уравнения (5.24).
5. Для расчёта $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}}) = 21,8 \pm 0,1$ кДж·моль $^{-1}$ (371,8 К) [545]. Диапазон от T_0 до $T_{\text{пл}}$ уже 100 К, поэтому для расчёта энергии Гиббса плавления можно использовать уравнение (5.29), а $\lg p_{\text{нас}}$ над кристаллической фазой – уравнение (5.31). Действительно, по данным калориметрии растворения, $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0) = 20,2 \pm 1,0$ кДж·моль $^{-1}$, что подтверждает слабовыраженную температурную зависимость энтальпии плавления между T_0 и $T_{\text{пл}}$.

Таблица 5.12 – Сопоставление литературных и расчётных (уравнения 5.24, 5.31) давлений насыщенного пара над кристаллическим и жидким дибензотиофеном.

T/K	$\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар}), \text{лит.}$	$\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар}), \text{расч.}$	T/K	$\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар}), \text{лит.}$	$\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар}), \text{расч.}$
	кристалл [925]			Жидкость [924]	
336	-4,84	-4,81	380	-3,26	-3,17
364	-3,81	-3,66	400	-2,78	-2,68
303	-6,44	-6,46	420	-2,36	-2,25
323	-5,44	-5,41	440	-1,99	-1,87
343	-4,63	-4,50	460	-1,65	-1,53
	жидкость [925]		480	-1,35	-1,22
374	-3,42	-3,34	500	-1,08	-0,95
388	-3,07	-2,96	520	-0,83	-0,70
405	-2,68	-2,57	540	-0,60	-0,48
			560	-0,40	-0,27
			580	-0,21	-0,09
			600	-0,03	0,08

Расчёт $p_{\text{нас}}(T)$ ди-*n*-октилсульфида

1. $p_{\text{нас}}(T = 512 \text{ K}) = 0,107 \text{ бар}$ [928].
2. Решением уравнения (5.24) относительно $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ при $a = 0,551$, $b = -11,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $c = 1,52 \cdot 0,85 = 1,29 \text{ кК}^{-1}$, $d = 0,9 \cdot 0,85 = 0,77 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ (коэффициент 0,85 учитывает снижение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ при $T > 400 \text{ K}$ (ур. 4.14)) и $p_{\text{нас}}(T = 512 \text{ K}) = 0,107 \text{ бар}$ является значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) = 95,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
3. По уравнению (5.2), $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} G^{\circ}(T_0) = 0,551 \cdot 95,3 - 11,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = 41,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
4. По уравнению (4.4), учитывая влияние T на $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$ (ур. 4.14), $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}} = (1,52 \cdot 95,3 + 0,9) \cdot 0,85 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 187,6 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.
5. Значения из пунктов (2-4) подставляются в уравнение (5.23). Из него по уравнению (1.12) определяются $\lg p_{\text{нас}}$ над жидким ди-*n*-октилсульфидом. Аналогичный результат даст использование уравнения (5.24).

Таблица 5.13 – Сопоставление литературных [928] и расчётных (уравнение 5.24) давлений насыщенного пара над жидким ди-*n*-октилсульфидом.

T/K	$\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар}), \text{лит.}$	$\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар}), \text{расч.}$
460	-1,78	-1,80
480	-1,44	-1,45
500	-1,14	-1,14
520	-0,87	-0,87
540	-0,62	-0,62

Таким образом, уравнение (5.25) позволяет предсказывать температурную зависимость $p_{\text{нас}}(T)$ над жидкостью в широком диапазоне по молекулярной структуре, или по энтальпии испарения, или по единственному измерению давления насыщенного пара при произвольной температуре. Уравнения (5.31, 5.32) позволяет также находить $p_{\text{нас}}(T)$ над кристаллом. Найденные соотношения могут использоваться как инструмент для критического анализа. С помощью уравнений (5.25, 5.31, 5.32) можно проверить согласованность наклона и абсолютных значений давлений пара, кривых кипения жидких органических неэлектролитов, температур кипения при различных давлениях.

5.3 Заключение к главе 5

Анализ компенсационного соотношения между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения позволил разработать подходы к предсказанию $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} G^{\circ}(T)$

и температурных зависимостей давлений насыщенного пара. Для проведения расчёта необходимы данные либо о структуре молекулы, либо об энтальпии испарения при некоторой температуре, либо о давлении насыщенного пара, измеренного при единственной температуре.

Разработанные подходы основаны на корреляции между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения при $T_0 = 298,15$ К. Было установлено 4 типа соотношений между этими величинами, в зависимости от способности растворителя и растворяемого вещества (в случае процесса испарения это одно и то же соединение) к водородному связыванию:

А. Системы без водородного связывания.

Б. Системы, в которых растворитель (S) самоассоциирован, а растворяемое вещество (A) водородных связей не образует (октан в воде).

В. Системы, в которых A может образовывать водородную связь с растворителем, но S не ассоциирован (метанол в этилацетате).

Г. Системы, в которых A образует водородную связь с ассоциированным S (спирт в спирте).

С точки зрения водородного связывания, эта классификация покрывает все возможные системы. В случае А выделены две корреляции между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}G^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ – (1) для ароматических, короткоцепочечных алифатических соединений и неорганических молекулярных веществ и (2) для длинноцепочечных алифатических соединений. Различие между этими корреляциями оказалось обусловлено разными зависимостями между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_{\text{p,m}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}$ алифатических и ароматических соединений (уравнения 4.4 и 4.5). Коэффициенты корреляций были независимо выведены из уравнений (4.4 и 4.5), используя фундаментальные термодинамические соотношения.

В случае Б отклонения от компенсационного соотношения А, характерного для неассоциированных систем, обусловлены сольвофобными эффектами. Эти отклонения могут быть независимо рассчитаны с помощью данных о коэффициентах активности и энтальпиях растворения, либо получены из корреляций с молекулярным объёмом растворяемого вещества.

В случае В отклонения от компенсационного соотношения А обусловлены образованием специфических взаимодействий растворитель-растворённое вещество. Они не зависят от силы водородной связи, а лишь от количества водородных связей в расчёте на молекулу растворяемого вещества и являются, по всей видимости, уникальным термодинамическим индикатором специфических взаимодействий.

В случае Г эффекты Б и В проявляются одновременно и складываются.

Установленные соотношения позволяют предсказывать значения энтальпий сольватации и испарения по стандартным энергиям Гиббса этих процессов при $T_0 = 298,15$ К (со средней ошибкой $1,5$ кДж·моль⁻¹), и наоборот (со средней ошибкой 1 кДж·моль⁻¹).

Соотношения в системах А и Г описывают процессы испарения неассоциированных и ассоциированных соединений. Используя фундаментальные термодинамические законы и разработанные в главах 3-4 подходы к предсказанию энтальпий испарения и их температурных зависимостей, с помощью этих соотношений можно предсказывать температурные зависимости давлений насыщенного пара. При расчёте по структуре молекулы ожидаемая ошибка в диапазонах шириной до 300 К, достаточной для практических нужд, составляет $0,35 \lg p_{\text{нас}}$. При расчёте по экспериментальным данным о $p_{\text{нас}}$ ошибка составит менее $0,2 \lg p_{\text{нас}}$. Эти ошибки хуже, по сравнению с точностью прецизионных методов измерения в рабочем диапазоне $p_{\text{нас}}$. Однако среднеквадратичные отклонения экстраполированных литературных значений $p_{\text{нас}}$ труднолетучих органических неэлектролитов при $T_0 = 298,15$ К имеют сопоставимые значения.

Предсказание температурных зависимостей давлений насыщенного пара органических неэлектролитов – важная задача прикладного характера в связи с вопросами мониторинга окружающей среды (обычно при T вблизи $298,15$ К), оптимизации парофазных процессов очистки и нанесения плёнок. В литературе можно встретить различные предсказательные подходы (параграф 1.3.2), в т.ч. с точностью, сопоставимой с вышеуказанными параметрами. Однако, при заявляемых среднеквадратичных ошибках предсказания ($0,3 - 0,5$) $\lg p_{\text{нас}}$, в известных работах либо не проверяется ошибка предсказания энтальпий испарения, определяющих температурную зависимость $\lg p_{\text{нас}}$, либо эта ошибка составляет около 10 кДж·моль⁻¹ (параграф 1.3.2.3). В этом случае при вариации температуры действительные отклонения между экспериментальными и расчётными $\lg p_{\text{нас}}$ окажутся гораздо больше.

Благодаря выявленной жёсткой взаимосвязи между энтальпиями и энергиями Гиббса в различных системах, предлагаемые подходы позволяют с удовлетворительной точностью предсказывать одновременно энтальпию и энергию Гиббса парообразования. Следовательно, ожидаемая ошибка предсказанных давлений насыщенного пара остаётся в вышеобозначенных пределах $0,2 - 0,35 \lg p_{\text{нас}}$ во всём диапазоне предсказания.

6 Заключение

1. На основе сочетания представлений и методов термодинамики фазовых переходов и термодинамики растворов создана система расчётно-экспериментальных подходов, позволяющая установить температурные зависимости энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации и плавления ассоциированных и неассоциированных ароматических и гетероароматических, алифатических и арилалифатических соединений с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

2. Разработаны новые подходы к расчёту энтальпий испарения ароматических, гетероароматических, алкилароматических производных при 298,15 К по структуре молекулы, основанные на представлении о групповой аддитивности энтальпий сольватации органических соединений.

3. Разработан комплекс подходов к оценке энтальпий плавления органических неэлектролитов между 298,15 К и температурой плавления с помощью техник калориметрии растворения и сканирующей калориметрии. Продемонстрирована согласованность между значениями, рассчитываемыми по закону Кирхгофа с использованием линейно экстраполированных зависимостей теплоёмкостей расплавов от температуры, величинами, оцениваемыми с применением калориметрии растворения, и прямыми измерениями с помощью сверхбыстрой калориметрии.

4. Разработаны способы расчёта температурных зависимостей энтальпий испарения ароматических и гетероароматических, алифатических соединений и алкилароматических производных, в основе которых лежат найденные в работе линейные корреляции между разностями теплоёмкостей в жидком и газообразном состояниях и энтальпиями испарения при 298,15 К.

5. Разработан способ оценки энтальпий сублимации ароматических соединений как функций температуры по значениям их энтальпий плавления при температуре плавления, энтальпий растворения при 298,15 К и структуре молекулы.

6. Установлено 4 типа возможных соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации органических неэлектролитов при 298,15 К, в зависимости от наличия водородных связей растворитель-растворитель и растворитель-растворённое вещество, и на основании этих соотношений разработан подход к расчёту температурных зависимостей давлений насыщенных паров органических неэлектролитов, энергий Гиббса испарения и сублимации по значениям энтальпий испарения, или давлений насыщенных паров при единственной температуре, или структуре молекулы.

7. Используя фундаментальные термодинамические соотношения и установленные в работе линейные корреляции между разностями теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения при 298,15 К, получены коэффициенты функциональной зависимости между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями испарения, соответствующие экспериментально наблюдаемым компенсационным соотношениям в неассоциированных системах.

7 Список литературы

1. Moldover, M. R. Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator / M. R. Moldover, J. M. Trusler, T. Edwards, J. B. Mehl, R. S. Davis // *Phys. Rev. Lett.* - 1988. - V. 60, № 4. - P. 249.
2. Gibson, G. E. The third law of thermodynamics. Evidence from the specific heats of glycerol that the entropy of a glass exceeds that of a crystal at the absolute zero / G. E. Gibson, W. Giaque // *J. Am. Chem. Soc.* - 1923. - V. 45, № 1. - P. 93-104.
3. Стишов, С. М. Плавление при высоких давлениях / С. М. Стишов // *Усп. Физ. Наук.* - 1968. - Т. 96. - С. 467-479.
4. Atake, T. Application of calorimetry and thermodynamics to critical problems in materials science / T. Atake // *J. Chem. Thermodyn.* - 2009. - V. 41, № 1. - P. 1-10.
5. Giaque, W. The Entropy of Hydrogen Chloride. Heat Capacity from 16 K. to Boiling Point. Heat of Vaporization. Vapor Pressures of Solid and Liquid / W. Giaque, R. Wiebe // *J. Am. Chem. Soc.* - 1928. - V. 50, № 1. - P. 101-122.
6. Giaque, W. The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics. The Heat Capacity of Ice from 15 to 273° K / W. Giaque, J. Stout // *J. Am. Chem. Soc.* - 1936. - V. 58, № 7. - P. 1144-1150.
7. Clusius, K. Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10 abs. und ihrem Tripelpunkt / K. Clusius // *Z. Phys. Chem.* - 1929. - V. 3, № 1. - P. 41-79.
8. Анисимов, М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М. А. Анисимов. - Москва, Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. - 272 с.
9. De Gennes, P.-G. Scaling concepts in polymer physics. / P.-G. De Gennes. - Cornell University Press, 1979. - 324 p.
10. Stull, D. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds / D. Stull, E. Westrum, G. Sinke. - John Wiley & Sons, New York, 1969. - 844 p.
11. S. W. Benson. Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters / S. W. Benson. - John Wiley & Sons, New York, 1976. - 320 p.
12. Pauling, L. The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures / L. Pauling, J. Sherman // *J. Chem. Phys.* - 1933. - V. 1, № 8. - P. 606-617.
13. Kistiakowsky, G.J. Heats of organic reactions. IV. Hydrogenation of some dienes and of benzene / G. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. Vaughan // *J. Am. Chem. Soc.* - 1936. - V. 58, № 1. - P. 146-153.

14. Taft, R. W. The nature and analysis of substituent electronic effects / R. W. Taft, R. Topsom. – Progress in Physical Organic Chemistry. - John Wiley & Sons, New York, 1987. – 83 p.
15. Leffler, J. E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry / J. E. Leffler // J. Org. Chem. - 1955. - V. 20, № 9. - P. 1202-1231.
16. Anslyn, E. V. Modern physical organic chemistry. / E. V. Anslyn, D. A. Dougherty: University Science Books, 2006. – 1041 p.
17. Marks, T. J. Bonding energetics in organometallic compounds. / T. J. Marks. - ACS Publications, 1990. – 305 p.
18. Serpe, M. J. Physical organic chemistry of supramolecular polymers / M. J. Serpe, S. L. Craig // Langmuir. - 2007. - V. 23, № 4. - P. 1626-1634.
19. Zhou, J. Understanding the structure–polymerization thermodynamics relationships of fused-ring cyclooctenes for developing chemically recyclable polymers / J. Zhou, D. Sathe, J. Wang // J. Am. Chem. Soc. - 2022. - V. 144, № 2. - P. 928-934.
20. De Proft, F. Conceptual and computational DFT in the study of aromaticity / F. De Proft, P. Geerlings // Chem. Rev. - 2001. - V. 101, № 5. - P. 1451-1464.
21. Jensen, F. Introduction to computational chemistry. / F. Jensen – John Wiley & Sons, 2017. – 599 p.
22. Vrabc, J. A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids / J. Vrabc, J. Stoll, H. Hasse // J. Phys. Chem. B. - 2001. - V. 105, № 48. - P. 12126-12133.
23. Lousada, C. M. Experimental and molecular dynamics simulation study of the sublimation and vaporization energetics of iron metallocenes. Crystal Structures of Fe (η^5 -C₅H₄CH₃)₂ and Fe [(η^5 -C₅H₅)(η^5 -C₅H₄CHO)] / C. M. Lousada, S. S. Pinto, J. N. Canongia Lopes, M. F. Minas da Piedade, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade // J. Phys. Chem. A. - 2008. - V. 112, № 13. - P. 2977-2987.
24. Errington, J. R. Direct calculation of liquid–vapor phase equilibria from transition matrix Monte Carlo simulation / J. R. Errington // J. Chem. Phys. - 2003. - V. 118, № 22. - P. 9915-9925.
25. Caleman, C. Force field benchmark of organic liquids: density, enthalpy of vaporization, heat capacities, surface tension, isothermal compressibility, volumetric expansion coefficient, and dielectric constant / C. Caleman, P. J. Van Maaren, M. Hong, J. S. Hub, L. T. Costa, D. Van Der Spoel // J. chemical theory and computation. - 2012. - V. 8, № 1. - P. 61-74.
26. Bourasseau, E. Measurement and prediction of vapour pressures of 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane (pristane): Experimental and Monte Carlo simulation results / E. Bourasseau, T. Sawaya, I. Mokbel, J. Jose, P. Ungerer // Fluid Phase Equilibr. - 2004. - V. 225. - P. 49-57.
27. Paulechka, E.A. Efficient DLPNO–CCSD (T)-based estimation of formation enthalpies for C-, H-, O-, and N-containing closed-shell compounds validated against critically evaluated experimental data / E. Paulechka, A. Kazakov // J. Phys. Chem. A. - 2017. - V. 121, № 22. - P. 4379-4387.

28. Dorofeeva, O. V. Enthalpy of formation and O–H bond dissociation enthalpy of phenol: inconsistency between theory and experiment / O. V. Dorofeeva, O. N. Ryzhova // *J. Phys. Chem. A.* - 2016. - V. 120, № 15. - P. 2471-2479.
29. Dorofeeva, O. V. Enthalpy formation of fluorene: a challenging problem for theory or experiment? / O. V. Dorofeeva, A. I. Druzhinina // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2021. - V. 23, № 34. - P. 18777-18783.
30. Vuori, H. T. High-Level Ab Initio Predictions of Thermochemical Properties of Organosilicon Species: Critical Evaluation of Experimental Data and a Reliable Benchmark Database for Extending Group Additivity Approaches / H. T. Vuori, J. M. Rautiainen, E. T. Kolehmainen, H. M. Tuononen // *J. Phys. Chem. A.* - 2022. - V. 126, № 10. - P. 1729-1742.
31. Monte, M. J. S. Volatility and chemical stability of chromium, molybdenum, and tungsten hexacarbonyls / M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, R. Notario // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2018. - V. 132, № 2. - P. 1201-1211.
32. Gavezzotti, A. Calculation of intermolecular interaction energies by direct numerical integration over electron densities. 2. An improved polarization model and the evaluation of dispersion and repulsion energies / A. Gavezzotti // *J. Phys. Chem. B.* - 2003. - V. 107, № 10. - P. 2344-2353.
33. Martinez, C. R. Rethinking the term “pi-stacking” / C. R. Martinez, B. L. Iverson // *Chem. Sci.* - 2012. - V. 3, № 7. - P. 2191-2201.
34. Wendler, K. Estimating the hydrogen bond energy / K. Wendler, J. Thar, S. Zahn, B. Kirchner // *J. Phys. Chem. A.* - 2010. - V. 114, № 35. - P. 9529-9536.
35. Červinka, C. Towards reliable ab initio sublimation pressures for organic molecular crystals—are we there yet? / C. Červinka, G. J. Beran // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2019. - V. 21, № 27. - P. 14799-14810.
36. Hirata, S. Ab initio molecular crystal structures, spectra, and phase diagrams / S. Hirata, K. Gilliard, X. He, J. Li, O. Sode // *Acc. Chem. Res.* - 2014. - V. 47, № 9. - P. 2721-2730.
37. Yang, J. Ab initio determination of the crystalline benzene lattice energy to sub-kilojoule/mole accuracy / J. Yang, W. Hu, D. Usvyat, D. Matthews, M. Schütz, G. K.-L. Chan // *Science.* - 2014. - V. 345, № 6197. - P. 640-643.
38. Červinka, C. CCSD (T)/CBS fragment-based calculations of lattice energy of molecular crystals / C. Červinka, M. Fulem, K. Růžička // *J. Chem. Phys.* - 2016. - V. 144, № 6.
39. Červinka, C. Cohesive properties of ionic liquids calculated from first principles / C. Červinka, M. Klajmon, V. c. Štejfa // *J. Chemical Theory and Computation.* - 2019. - V. 15, № 10. - P. 5563-5578.
40. Gavezzotti, A. *Molecular aggregation: structure analysis and molecular simulation of crystals and liquids* / A. Gavezzotti. - OUP Oxford, 2006. – 424 p.

41. Kons, A. Hexamorphism of Dantrolene: Insight into the Crystal Structures, Stability, and Phase Transformations / A. Kons, A. Mishnev, T. A. Mukhametzyanov, A. V. Buzyurov, S. E. Lapuk, A. Berzins // *Cryst. Growth Des.* - 2021. - V. 21, № 2. - P. 1190-1201.
42. 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.
43. Gavezzotti, A. Are crystal structures predictable? / A. Gavezzotti // *Acc. Chem. Res.* - 1994. - V. 27, № 10. - P. 309-314.
44. Gavezzotti, A. Polymorphic forms of organic crystals at room conditions: thermodynamic and structural implications / A. Gavezzotti, G. Filippini // *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. - V. 117, № 49. - P. 12299-12305.
45. Acree Jr, W. Phase transition enthalpy measurements of organic and organometallic compounds. Sublimation, vaporization and fusion enthalpies from 1880 to 2015. Part 1. C1– C10 / W. Acree Jr, J. S. Chickos // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2016. - V. 45, № 3. - P. 033101.
46. Chickos, J. S. Sublimation Enthalpies of Organic Compounds: A Very Large Database with a Match to Crystal Structure Determinations and a Comparison with Lattice Energies / J. S. Chickos, A. Gavezzotti // *Cryst. Growth Des.* - 2019. - V. 19, № 11. - P. 6566-6576.
47. McMillan, P. F. Polyamorphism and liquid–liquid phase transitions / P. F. McMillan, M. C. Wilding // *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture.* - 2021. - V. 1. - P. 359-370.
48. Ha, A. Supercooled liquids and polyamorphism / A. Ha, I. Cohen, X. Zhao, M. Lee, D. Kivelson // *J. Phys. Chem.* - 1996. - V. 100, № 1. - P. 1-4.
49. Zhu, M. Possible existence of two amorphous phases of d-mannitol related by a first-order transition / M. Zhu, J.-Q. Wang, J. H. Perepezko, L. Yu // *J. Chem. Phys.* - 2015. - V. 142, № 24.
50. Gutzow, I. The vitreous state. / I. Gutzow, J. Schmelzer. - Springer, 2015. - 576 p.
51. Chang, S. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of o-Terphenyl Crystal, Glass, and Liquid / S. Chang, A. Bestul // *J. Chem. Phys.* - 1972. - V. 56, № 1. - P. 503-516.
52. Angell, C. The old problems of glass and the glass transition, and the many new twists / C. Angell // *Proc. Nat. Acad. Sci.* - 1995. - V. 92, № 15. - P. 6675-6682.
53. Gibbs, J. H. Nature of the glass transition and the glassy state / J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio // *J. Chem. Phys.* - 1958. - V. 28, № 3. - P. 373-383.
54. Grest, G. S. Liquids, Glasses, and the Glass Transition: A Free-Volume Approach / G. S. Grest, M. H. Cohen // *Advances in Chemical Physics* / Eds.: I. Prigogine, S. Rice. – New York, John Wiley & Sons. - 1981. - P. 455-525.

55. Tournier, R. F. First-order transitions in glasses and melts induced by solid superclusters nucleated and melted by homogeneous nucleation instead of surface melting / R. F. Tournier // *Chemical Physics*. - 2019. - V. 524. - P. 40-54.
56. Adam, G. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids / G. Adam, J. H. Gibbs // *J. Chem. Phys.* - 1965. - V. 43, № 1. - P. 139-146.
57. Swallen, S. F. Organic glasses with exceptional thermodynamic and kinetic stability / S. F. Swallen, K. L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, S. Satija // *Science*. - 2007. - V. 315, № 5810. - P. 353-356.
58. Boucher, V. M. Reaching the ideal glass transition by aging polymer films / V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2017. - V. 19, № 2. - P. 961-965.
59. Monnier, X. Reaching the Ideal Glass in Polymer Spheres: Thermodynamics and Vibrational Density of States / X. Monnier, J. Colmenero, M. Wolf, D. Cangialosi // *Phys. Rev. Letters*. - 2021. - V. 126, № 11. - P. 118004.
60. Schmelzer, J. W. Kauzmann paradox and the crystallization of glass-forming melts / J. W. Schmelzer, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, C. Schick // *J. Non-Cryst. Solids*. - 2018. - V. 501. - P. 21-35.
61. Anton, A. M. Fingerprints of homogeneous nucleation and crystal growth in polyamide 66 as studied by combined infrared spectroscopy and fast scanning chip calorimetry / A. M. Anton, E. Zhuravlev, W. Kossack, R. Andrianov, C. Schick, F. Kremer // *Colloid Polym. Sci.* - 2020. - V. 298. - P. 697-706.
62. Zhuravlev, E. Kinetics of nucleation and crystallization in poly (ϵ -caprolactone)(PCL) / E. Zhuravlev, J. W. Schmelzer, B. Wunderlich, C. Schick // *Polymer*. - 2011. - V. 52, № 9. - P. 1983-1997.
63. Andronis, V. Crystal nucleation and growth of indomethacin polymorphs from the amorphous state / V. Andronis, G. Zografu // *J. Non-Crystalline Solids*. - 2000. - V. 271, № 3. - P. 236-248.
64. S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli. Nonisothermal Crystallization Kinetics by DSC: Practical Overview / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli // *Processes*. - 2023. - V. 11, № 5. - P. 1438.
65. Kong, Y. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC / Y. Kong, J. Hay // *Polymer*. - 2002. - V. 43, № 14. - P. 3873-3878.
66. Kong, Y. The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC / Y. Kong, J. Hay // *Eur. Polym. J.* - 2003. - V. 39, № 8. - P. 1721-1727.
67. B. Shah, V. K. Kakumanu, A. K. Bansal. Analytical techniques for quantification of amorphous/crystalline phases in pharmaceutical solids / B. Shah, V. K. Kakumanu, A. K. Bansal // *J. Pharm. Sci.* - 2006. - V. 95, № 8. - P. 1641-1665.
68. Huang, C. Crystal nucleation rates in glass-forming molecular liquids: D-sorbitol, d-arabitol, d-xylitol, and glycerol / C. Huang, Z. Chen, Y. Gui, C. Shi, G. G. Zhang, L. Yu // *J. Chem. Phys.* - 2018. - V. 149, № 5. - P. 054503.

69. Marghussian, V. Nano-Glass Ceramics / Marghussian V. – Oxford, William Andrew Publishing, - 2015. – 282 p.
70. Andrianov, R. A. Growth and dissolution of crystal nuclei in poly (*L*-lactic acid) (PLLA) in Tammann's development method / R. A. Andrianov, R. Androsch, R. Zhang, T. A. Mukhametzyanov, A. S. Abyzov, J. W. Schmelzer, C. Schick // Polymer. - 2020. - V. 196. - P. 122453.
71. Turnbull, D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets / D. Turnbull // J. Chem. Phys. - 1952. - V. 20, № 3. - P. 411-424.
72. Hoffman, J. D. Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes / J. D. Hoffman // J. Chem. Phys. - 1958. - V. 29, № 5. - P. 1192-1193.
73. Singh, H. Stability limit of supercooled liquids / H. Singh, A. Holz // Solid state communications. - 1983. - V. 45, № 11. - P. 985-988.
74. Thompson, C. V. On the approximation of the free energy change on crystallization / C. V. Thompson, F. Spaepen // Acta Metallurg. - 1979. - V. 27, № 12. - P. 1855-1859.
75. Cao, C. Liquid–liquid transition kinetics in D-mannitol / C. Cao, W. Tang, J. H. Perepezko // J. Chem. Phys. - 2022. - V. 157, № 7.
76. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений. / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – Мир, 1971 – 901 с.
77. Введенский, А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов / А. Введенский / Л.: Гостоптехиздат. - 1960. – 765 с.
78. Chirico, R. D. Thermochemical and thermophysical properties of organic compounds derived from fossil substances. Chemical thermodynamic properties of organic oxygen compounds found in fossil materials / R. D. Chirico, A. Nguyen, W. V. Steele, M. M. Strube, I. A. Hossenlopp, B. E. Gammon // NIPER Report. - 1986. - V. 135. - P. 42.
79. Matuszek, K. Phase change materials for renewable energy storage at intermediate temperatures / K. Matuszek, M. Kar, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane // Chem. Rev. - 2022. - V. 123, № 1. - P. 491-514.
80. Mulero, A. Vaporization enthalpy of pure refrigerants: comparative study of eighteen correlations / A. Mulero, M. Parra, K. Park, F. Roman // Ind. Eng. Chem. Res. - 2010. - V. 49, № 10. - P. 5018-5026.
81. Surov, A. O. Polymorphic forms of antiandrogenic drug nilutamide: structural and thermodynamic aspects / A. O. Surov, A. P. Voronin, K. V. Drozd, M. S. Gruzdev, G. L. Perlovich, J. Prashanth, S. Balasubramanian // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2021. - V. 23, № 16. - P. 9695-9708.
82. Vostrikov, S. V. Thermodynamics of hydrogen storage: Equilibrium study of the LOHC system indole/octahydroindole / S. V. Vostrikov, M. E. Konnova, V. V. Turovtzev, K. Müller, S. P. Verevkin // Fuel. - 2023. - V. 335.

83. Costa, J. C. S. The impact of phenyl–phenyl linkage on the thermodynamic, optical and morphological behavior of carbazol derivatives / J. C. S. Costa, M. A. L. Lima, A. Mendes, L. M. N. B. F. Santos // *RSC Adv.* - 2020. - V. 10, № 20. - P. 11766-11776.
84. Costa, J. C. S. Hole Transport Materials Based Thin Films: Topographic Structures and Phase Transition Thermodynamics of Triphenylamine Derivatives / J. C. S. Costa, L. M. N. B. F. Santos // *J. Phys. Chem. C.* - 2013. - V. 117, № 21. - P. 10919-10928.
85. Muravyev, N. V. Learning to fly: thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations / N. V. Muravyev, K. A. Monogarov, I. N. Melnikov, A. N. Pivkina, V. G. Kiselev // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2021. - V. 23, № 29. - P. 15522-15542.
86. Halvorsen, I. Theory of distillation / I. Halvorsen, S. Skogestad // *Acc. Chem. Res.* - 2000. - V. 9, № 75. - P. 80.
87. Prausnitz, J. M. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. - J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo / Pearson Education. - 1998. – 886 p.
88. Verevkin, S. P. 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* / Eds.: S.P. Verevkin, N. Koga, C. Schick. - Elsevier. - 2018. – P. 1-46.
89. Forrest, S. R. Introduction: organic electronics and optoelectronics / S. R. Forrest, M. E. Thompson // *Chem. Rev.* - 2007. - V. 107, № 4. - P. 923-925.
90. Lee, T. W. Characteristics of solution-processed small-molecule organic films and light-emitting diodes compared with their vacuum-deposited counterparts / T. W. Lee, T. Noh, H. W. Shin, O. Kwon, J. J. Park, B. K. Choi, M. S. Kim, D. W. Shin, Y. R. Kim // *Adv. Function. Mater.* - 2009. - V. 19, № 10. - P. 1625-1630.
91. Xing, X. Essential differences of organic films at the molecular level via vacuum deposition and solution processes for organic light-emitting diodes / X. Xing, L. Zhong, L. Zhang, Z. Chen, B. Qu, E. Chen, L. Xiao, Q. Gong // *J. Phys. Chem. C.* - 2013. - V. 117, № 48. - P. 25405-25408.
92. Samaeifar, F. The Root Causes of the Limited Electroluminescence Stability of Solution-Coated Versus Vacuum-Deposited Small-Molecule OLEDs: A Mini-Review / F. Samaeifar, H. Aziz // *Frontiers Chem.* - 2022. - V. 10.
93. Shtein, M. Material transport regimes and mechanisms for growth of molecular organic thin films using low-pressure organic vapor phase deposition / M. Shtein, H. F. Gossenberger, J. B. Benziger, S. R. Forrest // *J. Appl. Phys.* - 2001. - V. 89, № 2. - P. 1470-1476.

94. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid> (дата обращения: 20.09.2023).
95. McLinden, M. O. A thermodynamic analysis of refrigerants: Possibilities and tradeoffs for Low-GWP refrigerants / M. O. McLinden, A. F. Kazakov, J. S. Brown, P. A. Domanski // *Int. J. Refrigeration*. - 2014. - V. 38. - P. 80-92.
96. Dang, W. Droplet Evaporation-Based Approach for Microliter Fuel Property Measurements / W. Dang, M. Gurunadhan, W. Ard, I. Schoegl, S. Menon // *Int. J. Thermophys.* - 2022. - V. 43, № 4. - P. 1-27.
97. Bilde, M. Saturation vapor pressures and transition enthalpies of low-volatility organic molecules of atmospheric relevance: from dicarboxylic acids to complex mixtures / M. Bilde, K. Barsanti, M. Booth, C. D. Cappa, N. M. Donahue, E. U. Emanuelsson, G. McFiggans, U. K. Krieger, C. Marcolli, D. Topping // *Chem. Rev.* - 2015. - V. 115, № 10. - P. 4115-4156.
98. Mamy, L.D Prediction of the fate of organic compounds in the environment from their molecular properties: a review / L. Mamy, D. Patureau, E. Barriuso, C. Bedos, F. Bessac, X. Louchart, F. Martin-Laurent, C. Miege, P. Benoit // *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* - 2015. - V. 45, № 12. - P. 1277-1377.
99. Sharma, A. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications / A. Sharma, V. V. Tyagi, C. Chen, D. Buddhi // *Renew. Sust. Energ. Rev.* - 2009. - V. 13, № 2. - P. 318-345.
100. T. Ozawa, M. Kamimoto. Energy storage / T. Ozawa, M. Kamimoto. // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* / Eds.: M. Brown, P. Gallagher. – Elsevier. - 2003. – P. 307-348.
101. Raud, R. A critical review of eutectic salt property prediction for latent heat energy storage systems / R. Raud, R. Jacob, F. Bruno, G. Will, T. A. Steinberg // *Renew. Sust. Energy Rev.* - 2017. - V. 70. - P. 936-944.
102. O'Connor, W. E. Thermal property prediction and measurement of organic phase change materials in the liquid phase near the melting point / W. E. O'Connor, R. Warzoha, R. Weigand, A. S. Fleischer, A. P. Wemhoff // *Appl. Energy*. - 2014. - V. 132. - P. 496-506.
103. Noël, J. A. Heat capacities of potential organic phase change materials / J. A. Noël, M. A. White // *J. Chem. Thermodyn.* - 2019. - V. 128. - P. 127-133.
104. Badenhorst, H. Enthalpy of fusion prediction for the economic optimisation of salt based latent heat thermal energy stores / H. Badenhorst, T. Böhmer // *J. Energy Storage*. - 2018. - V. 20. - P. 459-472.
105. L. Yu. Amorphous pharmaceutical solids: preparation, characterization and stabilization / L. Yu // *Adv. Drug Deliv. Rev.* - 2001. - V. 48, № 1. - P. 27-42.

106. Marina, S.N. The Importance of Quantifying the Composition of the Amorphous Intermixed Phase in Organic Solar Cells / S. Marina, N. P. Kaufmann, A. Karki, E. Gutiérrez-Meza, E. Gutiérrez-Fernández, J. Vollbrecht, E. Solano, B. Walker, J. H. Bannock, J. de Mello, C. Silva, T.-Q. Nguyen, D. Cangialosi, N. Stingelin, J. Martín // *Adv. Mater.* - P. 2005241.
107. Davies, R. MTDATA-thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory / R. Davies, A. Dinsdale, J. Gisby, J. Robinson, A. M. Martin // *Calphad.* - 2002. - V. 26, № 2. - P. 229-271.
108. Chen, S.-L. The PANDAT software package and its applications / S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W. Oates // *Calphad.* - 2002. - V. 26, № 2. - P. 175-188.
109. Kollau, L. J. Quantification of the liquid window of deep eutectic solvents / L. J. Kollau, M. Vis, A. van den Bruinhorst, A. C. C. Esteves, R. Tuinier // *Chem. Commun.* - 2018. - V. 54, № 95. - P. 13351-13354.
110. Reid, R. C. The properties of gases and liquids / R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. - McGraw-Hill Education. - 1987. - 707 p.
111. Klamt, A. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient / A. Klamt, G. Schüürmann // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* - 1993. № 5. - P. 799-805.
112. Gross, J. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules / J. Gross, G. Sadowski // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2001. - V. 40, № 4. - P. 1244-1260.
113. Sharma, B. Quantitative essence of molecular interactions in binary organic eutectic melt systems / B. Sharma, S. Tandon, R. Kant, R. Sharma // *Thermochim. Acta.* - 2004. - V. 421, № 1. - P. 161-169.
114. Lisicki, Z. (Solid+ liquid) equilibria in (polynuclear aromatic+ tertiary amide) systems / Z. Lisicki, M. E. Jamróz // *J. Chem. Thermodyn.* - 2000. - V. 32, № 10. - P. 1335-1353.
115. Jamróz, M. E. (Solid+ liquid) equilibria, ir, and semi-empirical studies of carbazole with selected tertiary amides / M. E. Jamróz, J. C. Dobrowolski, J. Polaczek, A. M. Szafranski, J. K. Kazimirski, Z. Lisicki // *J. Chem. Thermodyn.* - 2001. - V. 33, № 5. - P. 565-579.
116. Gracin, S. Prediction of solubility of solid organic compounds in solvents by UNIFAC / S. Gracin, T. Brinck, Å. C. Rasmuson // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2002. - V. 41, № 20. - P. 5114-5124.
117. Liu, X. J. Solubility of benzanilide crystals in organic solvents / X. J. Liu, Y. Zhang, X. Z. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* - 2020. - V. 65, № 8. - P. 3808-3819.
118. Acree Jr., W. E. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 98. Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pure and Organic Solvent Mixtures—Revised and Updated. Part 3. Neat Organic Solvents / W. E. Acree Jr // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2013. - V. 42, № 1. - P. 013105.

119. Held, C. Measuring and modeling activity coefficients in aqueous amino-acid solutions / C. Held, L. F. Cameretti, G. Sadowski // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2010. - V. 50, № 1. - P. 131-141.
120. Schröder, I. Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur / I. Schröder // *Z. Phys. Chem.* - 1893. - V. 11, № 1. - P. 449-465.
121. Le Chatelier, A. Sur la loi generale de solubilité des corps normaux / A. Le Chatelier // *Compt. Rend.* - 1894. - V. 118. - P. 638-641.
122. Neau, S. H. Differential molar heat capacities to test ideal solubility estimations / S. H. Neau, S. V. Bhandarkar, E. W. Hellmuth // *Pharm. Res.* - 1997. - V. 14, № 5. - P. 601-605.
123. Pappa, G. D. Estimation of the differential molar heat capacities of organic compounds at their melting point / G. D. Pappa, E. C. Voutsas, K. Magoulas, D. P. Tassios // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2005. - V. 44, № 10. - P. 3799-3806.
124. Wu, M. Estimation of the molar heat capacity change on melting of organic compounds / M. Wu, S. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2008. - V. 48, № 2. - P. 1063-1066.
125. Hojjati, H. Measurement and prediction of solubility of paracetamol in water– isopropanol solution. Part 2. Prediction / H. Hojjati, S. Rohani // *Org. Proc. Res. Dev.* - 2006. - V. 10, № 6. - P. 1110-1118.
126. Chua, Y. Z. New experimental melting properties as access for predicting amino-acid solubility / Y. Z. Chua, H. T. Do, C. Schick, D. Zaitsau, C. Held // *RSC Adv.* - 2018. - V. 8, № 12. - P. 6365-6372.
127. Do, H. T. Melting properties of amino acids and their solubility in water / H. T. Do, Y. Z. Chua, A. Kumar, D. Pabsch, M. Hallermann, D. Zaitsau, C. Schick, C. Held // *RSC Adv.* - 2020. - V. 10, № 72. - P. 44205-44215.
128. Silveira, M. Solubility and thermodynamic parameters of nicotinic acid in different solvents / M. Silveira, D. A. Mayer, E. A. Rebelatto, P. H. H. Araújo, J. Vladimir Oliveira // *J. Chem. Thermodyn.* - 2023. - V. 184. - P. 107084.
129. Shakeel, F. Experimental and computational approaches for solubility measurement of pyridazinone derivative in binary (DMSO+ water) systems / F. Shakeel, S. Alshehri, M. Imran, N. Haq, A. Alanazi, M. K. Anwer // *Molecules.* - 2019. - V. 25, № 1. - P. 171.
130. Nothnagel, K. H. Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures. Application of Chemical Theory of Vapor Imperfections / K. H. Nothnagel, D. S. Abrams, J. M. Prausnitz // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* - 1973. - V. 12, № 1. - P. 25-35.
131. Růžička, K. Simple and controlled extrapolation of vapor pressures toward the triple point / K. Růžička, V. Majer // *AIChE J.* - 1996. - V. 42, № 6. - P. 1723-1740.
132. Růžička, K. Simultaneous Treatment of Vapor Pressures and Related Thermal Data Between the Triple and Normal Boiling Temperatures for n-Alkanes C5–C20 / K. Růžička, V. Majer // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1994. - V. 23, № 1. - P. 1-39.

133. Tsonopoulos, C. An empirical correlation of second virial coefficients / C. Tsonopoulos // *AIChE J.* - 1974. - V. 20, № 2. - P. 263-272.
134. Acree Jr, W. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds and Ionic Liquids. Sublimation, Vaporization, and Fusion Enthalpies from 1880 to 2015. Part 2. C11–C192 / W. Acree Jr, J. S. Chickos // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2017. - V. 46, № 1. - P. 013104.
135. Stephenson, R. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds / R. Stephenson, S. Malanowski. – Elsevier. – 1987. – 551 p.
136. Dykyj, J. Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons, and Sulfur, Selenium, Tellurium, and Halogen Containing Organic Compounds / J. Dykyj, J. Svoboda, R. Wilhoit, M. Frenkel, K. Hall // *Landolt-Börnstein - Science and Technology - New Series.* – Springer. - 1999. – 274 p.
137. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. URL: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: 21.09.2023).
138. Ahrenberg, M. Determination of volatility of ionic liquids at the nanoscale by means of ultra-fast scanning calorimetry / M. Ahrenberg, M. Brinckmann, J. W. Schmelzer, M. Beck, C. Schmidt, O. Keßler, U. Kragl, S. P. Verevkin, C. Schick // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - V. 16, № 7. - P. 2971-2980.
139. Mathot, V. The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): first findings on polymers / V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, G. V. Poel, E. Van de Kerkhof, S. Van Herwaarden, F. Van Herwaarden, A. Leenaers // *Thermochim. Acta.* - 2011. - V. 522, № 1-2. - P. 36-45.
140. Verevkin, S. 2 Phase changes in purecomponent systems: Liquids and gases / S. Verevkin // *Experimental thermodynamics* / Eds.: R.D. Weir, Th.W. Loos. - 2005. - V. 7. - P. 5-30.
141. Würflinger, A. 3 Phase changes in purecomponent systems: Liquids and solids / A. Würflinger // *Experimental Thermodynamics* / Eds.: R.D. Weir, Th.W. Loos. - 2005. - V. 7. - P. 31-48.
142. Суворов, А. Термодинамическая химия парообразного состояния. - А. Суворов. - Л.: Химия. - 1970. – 208 с.
143. Delle Site, A. The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature / A. Delle Site // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1997. - V. 26, № 1. - P. 157-193.
144. 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.

145. Cebe, P. Heat of fusion of polymer crystals by fast scanning calorimetry / P. Cebe, D. Thomas, J. Merfeld, B. P. Partlow, D. L. Kaplan, R. G. Alamo, A. Wurm, E. Zhuravlev, C. Schick // *Polymer*. - 2017. - V. 126. - P. 240-247.
146. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of three-ring aza-aromatics. 1. Experimental results for phenazine and acridine, and mutual validation of experiments and computational methods / R. D. Chirico, A. F. Kazakov, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 5. - P. 571-580.
147. Kazakov, A. Reconciliation of Experimental and Computed Thermodynamic Properties for Methyl-Substituted 3-Ring Aromatics. Part 1: 9-Methylanthracene / A. Kazakov, E. Paulechka, R. D. Chirico // *J. Chem. Eng. Data*. - 2022. - V. 67, № 8. - P. 1834-1850.
148. Zherikova, K. V. Thermal properties of volatile ruthenium(III) complexes / K. V. Zherikova, L. N. Zelenina, N. B. Morozova, T. P. Chusova // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2012. - V. 108, № 3. - P. 1325-1329.
149. Ermakova, E. N. Synthesis and characterization of organosilicon compounds as novel precursors for CVD processes / E. N. Ermakova, S. V. Sysoev, L. D. Nikulina, I. P. Tsyrendorzhieva, V. I. Rakhlin, M. L. Kosinova // *Thermochim. Acta*. - 2015. - V. 622. - P. 2-8.
150. Zelenina, L. N. Comprehensive thermochemical study of sublimation, melting and vaporization of scandium (III) beta-diketonates / L. N. Zelenina, K. V. Zherikova, T. P. Chusova, S. V. Trubin, R. A. Bredikhin, N. V. Gelfond, N. B. Morozova // *Thermochim. Acta*. - 2020. - V. 689. - P. 178639.
151. Davydova, E. I. Study of Inorganic and Coordination Compounds by the Static Tensimetric Method from Mendeleev to the Present Day / E. I. Davydova, D. A. Doinikov, I. V. Kazakov, I. S. Krasnova, T. N. Sevast'yanova, A. V. Suvorov, A. Y. Timoshkin // *Russ. J. Gen. Chem.* - 2019. - V. 89, № 6. - P. 1069-1084.
152. Monte, M. J. S. New Static Apparatus and Vapor Pressure of Reference Materials: Naphthalene, Benzoic Acid, Benzophenone, and Ferrocene / M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, J. M. S. Fonseca, C. A. D. Sousa // *J. Chem. Eng. Data*. - 2006. - V. 51, № 2. - P. 757-766.
153. Zalčík, A. Vapor pressures and thermophysical properties of selected monoterpenoids II / A. Zalčík, V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička // *Fluid Phase Equilib.* - 2023. - V. 567. - P. 113704.
154. Benziane, M. Isothermal vapor-liquid equilibria of n-tetradecane+ ethyl hexanoate, ethyl decanoate, and ethyl tetradecanoate / M. Benziane, K. Khimeche, I. Mokbel, A. Dahmani, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data*. - 2013. - V. 58, № 2. - P. 492-498.
155. Boussaha, M. Isothermal vapor-liquid equilibria for binary liquid mixtures of ethylmercaptan and propylmercaptan with some common solvents / M. Boussaha, F. Amireche, R. Sahki, B. F. Belaribi, I. Mokbel, J. Jose // *Fluid Phase Equilib.* - 2023. - V. 569. - P. 113763.

156. Oja, V. Development of a nonisothermal Knudsen effusion method and application to PAH and cellulose tar vapor pressure measurement / V. Oja, E. M. Suuberg // *Anal. Chem.* - 1997. - V. 69, № 22. - P. 4619-4626.
157. Offringa, J. Measurement of the evaporation coefficient and saturated vapour pressure of trans-diphenylethene using a temperature-controlled vacuum quartz-crystal microbalance / J. Offringa, C. De Kruif, P. Van Ekeren, M. Jacobs // *J. Chem. Thermodyn.* - 1983. - V. 15, № 7. - P. 681-690.
158. Zaitsau, D. H. 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, № 22. - P. 7303-7306.
159. Dunaev, A. Thermodynamic properties of the ionic vapor species over EMImNTf₂ ionic liquid studied by Knudsen effusion mass spectrometry / A. Dunaev, V. Motalov, L. Kudin, M. Butman // *J. Mol. Liq.* - 2016. - V. 223. - P. 407-411.
160. Da Silva, M. A. R. The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus / M. A. R. da Silva, M. J. Monte, L. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2006. - V. 38, № 6. - P. 778-787.
161. Zhang, M. Vapor pressure of nine perfluoroalkyl substances (PFASs) determined using the Knudsen Effusion Method / M. Zhang, K. Yamada, S. Bourguet, J. Guelfo, E. M. Suuberg // *J. Chem. Eng. Data.* - 2020. - V. 65, № 5. - P. 2332-2342.
162. Torres, L. A. The thermochemistry of coronene revisited / L. A. Torres, M. Campos, M. Martínez, A. Rojas // *J. Chem. Thermodyn.* - 2009. - V. 41, № 8. - P. 957-965.
163. Brunetti, B. Thermodynamic study on six tricyclic nitrogen heterocyclic compounds by thermal analysis and effusion techniques / B. Brunetti, A. Lapi, S. Vecchio Cipriotti // *Thermochim. Acta.* - 2016. - V. 636. - P. 71-84.
164. Kabo, G. J. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications / G. J. Kabo, A. V. Blokhin, E. Paulechka, G. N. Roganov, M. Frenkel, I. A. Yursha, V. Diky, D. Zaitsau, A. Bazyleva, V. V. Simirsky // *J. Chem. Thermodyn.* - 2019. - V. 131. - P. 225-246.
165. А. В. Бузюров. Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Казанский (Приволжский) федеральный университет. - 2021. – 197 с.
166. Price, D. M. Vapor pressure determination by thermogravimetry / D. M. Price // *Thermochim. Acta.* - 2001. - V. 367. - P. 253-262.
167. Price, D. M. A fit of the vapours / D. M. Price // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 622. - P. 44-50.

168. Barontini, F. Assessment of systematic errors in measurement of vapor pressures by thermogravimetric analysis / F. Barontini, V. Cozzani // *Thermochim. Acta.* - 2007. - V. 460, № 1-2. - P. 15-21.
169. 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 Phase Equilibr.* - 2009. - V. 279, № 1. - P. 64-72.
170. 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.
171. Salomón-Santiago, C. Experimental and theoretical thermochemical studies of imidazole, imidazole-2-carboxaldehyde and 2-aminobenzimidazole / C. Salomón-Santiago, G. Perdomo, H. Flores-Segura, R. Notario, E. Orozco-Guareño // *Thermochim. Acta.* - 2020. - V. 693. - P. 178756.
172. Blokhina, S. Sublimation and Vaporization Enthalpies of Niclosamide: Application of Transpiration Method and Thermogravimetric Analysis / S. Blokhina, A. Sharapova, M. Ol'khovich // *J. Chem. Eng. Data.* - V. 68. - 2023. - P. 2547-2553.
173. Liu, R. Vaporization characteristics of low-melting nitrocompounds by isothermal thermogravimetry / R. Liu, T. Zhang, Y. Liu, L. Yang, Z. Zhou // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2013. - V. 112, № 3. - P. 1523-1532.
174. Oliveira, C. E. Determination of the vapor pressure of *Lippia gracilis* Schum essential oil by thermogravimetric analysis / C. E. Oliveira, M. A. Cremasco // *Thermochim. Acta.* - 2014. - V. 577. - P. 1-4.
175. Félix-Rivera, H. Triacetone triperoxide thermogravimetric study of vapor pressure and enthalpy of sublimation in 303–338K temperature range / H. Félix-Rivera, M. L. Ramírez-Cedeño, R. A. Sánchez-Cuprill, S. P. Hernández-Rivera // *Thermochim. Acta.* - 2011. - V. 514, № 1. - P. 37-43.
176. Lähde, A. Sublimation and vapour pressure estimation of l-leucine using thermogravimetric analysis / A. Lähde, J. Raula, J. Malm, E. I. Kauppinen, M. Karppinen // *Thermochim. Acta.* - 2009. - V. 482, № 1. - P. 17-20.
177. Bikelytė, G. Experimental Vapor Pressures of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and Hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine (TNX) / G. Bikelytė, M. A. C. Härtel, T. M. Klapötke // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* - 2020. - V. 45, № 10. - P. 1573-1579.
178. 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, № 1. - P. 8-15.

179. Portnova, S. V. Vapor Pressure, Vaporization Enthalpies, Critical Parameters, and Heat Capacities of Alkyl Glycolates / S. V. Portnova, Y. F. Yamshchikova, E. L. Krasnykh, E. D. Nikitin, A. P. Popov, M. Z. Faizullin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2020. - V. 65, № 5. - P. 2566-2577.
180. Vikulova, E. S. "Vitruvian" precursor for gas phase deposition: structural insights into iridium β -diketonate volatilities / E. S. Vikulova, K. I. Karakovskaya, I. Y. Ilyin, E. A. Kovaleva, D. A. Piryazev, L. N. Zelenina, S. V. Sysoev, N. B. Morozova, K. V. Zherikova // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2021. - V. 23, № 16. - P. 9889-9899.
181. Nagrimanov, R. N. Energetics of substituent effects on the benzene ring: CH₃O with F, Cl, Br, and I / R. N. Nagrimanov, A. R. Ibragimova, A. R. Italmasov, D. A. Kornilov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2023. - V. 148, № 3. - P. 1087-1108.
182. Aim, K. A modified ebulliometric method for high-boiling substances: vapour pressures of 2-chlorobenzonitrile and 4-chlorobenzonitrile at temperatures from 380 K to 490 K / K. Aim // *J. Chem. Thermodyn.* - 1994. - V. 26, № 9. - P. 977-986.
183. Malanowski, S. Experimental methods for vapour-liquid equilibria. Part I. Circulation methods / S. Malanowski // *Fluid Phase Equilib.* - 1982. - V. 8, № 2. - P. 197-219.
184. 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.
185. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of indan: Experimental and computational results / R. D. Chirico, W. V. Steele, A. F. Kazakov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2016. - V. 96. - P. 41-51.
186. Čenský, M. Vapor pressure of selected aliphatic alcohols by ebulliometry. Part 1 / M. Čenský, V. Roháč, K. Růžička, M. Fulem, K. Aim // *Fluid Phase Equilib.* - 2010. - V. 298, № 2. - P. 192-198.
187. Nazmutdinov, A. G. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the alkylbiphenyls / A. G. Nazmutdinov, I. A. Nesterov, T. A. Nazmutdinov, T. N. Nesterova, S. V. Tarazanov, S. V. Vostrikov, L. L. Pashchenko, E. A. Miroshnichenko, S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilib.* - 2012. - V. 335. - P. 88-98.
188. Antón, V. Thermophysical properties of oxygenated thiophene derivatives: Experimental data and modelling / V. Antón, J. Muñoz-Embid, H. Artigas, M. Artal, C. Lafuente // *J. Chem. Thermodyn.* - 2017. - V. 113. - P. 330-339.
189. Guo, Y. Determination of Vapor Pressure, Enthalpy of Vaporization, and Heat Capacity of Methyl 4-tert-Butylbenzoate / Y. Guo, L. Tang, Z. Zeng, W. Xue // *J. Chem. Eng. Data.* - 2021. - V. 66, № 9. - P. 3505-3511.
190. Jiang, P. Measurement and correlation of the saturated vapor pressures of Ethenyltris(2,2,2-trifluoroethoxy)silane, Dimethoxymethyl(3,3,3-trifluoropropyl)silane and Trimethoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane / P. Jiang, H. Dong, W. Luan, D. Chen, Y. Zheng, L. Huang, Z. Qu, C. Wu // *Fluid Phase Equilib.* - 2020. - V. 509. - P. 112457.

191. Sevruck, V. Calorimetric cell for enthalpies of vaporization and sublimation measurements in MID-200 calorimeter / V. Sevruck, V. Simirsky, G. Kabo, A. Kozyro, A. Krasulin // *Zh. Fiz. Khim.* - 1990. - V. 64. - P. 3402.
192. Kiyobayashi, T. The standard molar enthalpy of sublimation of η^5 -bis-pentamethylcyclopentadienyl iron measured with an electrically calibrated vacuum-drop sublimation microcalorimetric apparatus / T. Kiyobayashi, M. E. M. da Piedade // *J. Chem. Thermodyn.* - 2001. - V. 33, № 1. - P. 11-21.
193. Majer, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1985.
194. Silva, A. L. R. Effects of the functional groups amino and nitro on the reactivity of benzoxazoles and comparison with homologous benzothiazoles / A. L. R. Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *J. Phys. Org. Chem.* - 2021. - V. 34, № 1. - P. e4118.
195. Santos, L. M. Measurement of enthalpies of sublimation by drop method in a Calvet type calorimeter: design and test of a new system / L. M. Santos, B. Schröder, O. O. Fernandes, M. A. R. da Silva // *Thermochim. Acta.* - 2004. - V. 415, № 1-2. - P. 15-20.
196. Koutek, B. Comparison of methods employing gas chromatography retention data to determine vapour pressures at 298 K / B. Koutek, J. Cvačka, L. Streinz, P. Vrkočová, J. Doubský, H. Šimonová, L. Feltl, V. Svoboda // *J. Chromatogr. A.* - 2001. - V. 923, № 1-2. - P. 137-152.
197. Chickos, J. S. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times / J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse // *Thermochim. Acta.* - 1995. - V. 249. - P. 41-62.
198. 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, № 8. - P. 1903-1913.
199. 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, № 1. - P. 91-100.
200. Lei, Y. D. Supercooled liquid vapor pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons / Y. D. Lei, R. Chankalal, A. Chan, F. Wania // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 4. - P. 801-806.
201. Kozlovskiy, M. Vapor pressures and vaporization enthalpies of a series of esters used in flavors by correlation gas chromatography / M. Kozlovskiy, C. Gobble, J. Chickos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2015. - V. 86. - P. 65-74.
202. Nelson, C. The vaporization enthalpy and vapor pressures of liquid adamantane, diamantane and α - and β -cedrene by correlation gas chromatography / C. Nelson, J. Chickos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - V. 121. - P. 175-186.

203. Russo, A. Y. Vaporization thermodynamics of compounds modeling lignin structural units / A. Y. Russo, M. E. Konnova, I. V. Andreeva, S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilibr.* - 2019. - V. 491. - P. 45-55.
204. Fonseca, L. A. A. P. Group contribution methods to predict enthalpy of vaporization of aromatic and terpene ketones at 298.15 K / L. A. A. P. Fonseca, M. A. Cremasco // *Fluid Phase Equilibr.* - 2021. - V. 538. - P. 113009.
205. 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, № 5. - P. 1632-1634.
206. Bradley, R. S. 349. The vapour pressure and lattice energy of some aromatic ring compounds / R. S. Bradley, T. G. Cleasby // *J. Chem. Soc.* - 1953. № 0. - P. 1690-1692.
207. Kelley, J. D. The Vapor Pressures of Some Polynuclear Aromatic Hydrocarbons¹ / J. D. Kelley, F. O. Rice // *J. Phys. Chem.* - 1964. - V. 68, № 12. - P. 3794-3796.
208. 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, № 2. - P. 155.
209. 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, № 1. - P. 387-394.
210. Taylor, J. W. Vapour pressure and enthalpy of sublimation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclo-octane (HMX) / J. W. Taylor, R. J. Crookes // *J. Chem. Soc, Faraday Trans.* - 1976. - V. 72, № 0. - P. 723-729.
211. Macknick, A. B. Vapor pressures of high-molecular-weight hydrocarbons / A. B. Macknick, J. M. Prausnitz // *J. Chem. Eng. Data.* - 1979. - V. 24, № 3. - P. 175-178.
212. De Kruif, C. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons / C. De Kruif // *J. Chem. Thermodyn.* - 1980. - V. 12, № 3. - P. 243-248.
213. 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, № 1. - P. 1-3.
214. 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, № 3. - P. 486-492.
215. 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, № 2. - P. 386-391.
216. 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, № 3. - P. 670-676.

217. Siddiqi, M. A. Thermal Stability, Sublimation Pressures, and Diffusion Coefficients of Anthracene, Pyrene, and Some Metal β -Diketonates / M. A. Siddiqi, R. A. Siddiqi, B. Atakan // *J. Chem. Eng. Data.* - 2009. - V. 54, № 10. - P. 2795-2802.
218. 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, № 6. - P. 834-843.
219. Solomonov, B. N. An approach for the calculation of vaporization enthalpies of aromatic and heteroaromatic compounds at 298.15 K applicable to supercooled liquids / B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov // *J. Mol. Liq.* - 2020. - V. 319. - P. 114330.
220. Makarenko, A. M. Breaking through the Thermodynamics “Wilds” of Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Precursors: Metal tris-Acetylacetonates / A. M. Makarenko, S. V. Trubin, K. V. Zherikova // *Coatings.* - 2023. - V. 13, № 8. - P. 1458.
221. Frankhauser, W. A. Vapor Pressure Studies on Metal Chelates. Master’s Thesis, The Air Force Institute of Technology, Dayton, OH, USA., 1965.
222. Naghibi-Bidokhti, H. Thermochemical Studies of Sublimation and Solvation of Some Metal β -Diketonate Complexes. Ph.D. Thesis, University of Surrey, Guildford, UK, 1977.
223. Siddiqi, R. A. Experimental Investigations of Thermodynamic Properties of Organometallic Compounds. Ph.D. Thesis, The University of Duisburg-Essen, Duisburg/Essen, Germany. - 2009. – 160 p.
224. Fontaine, R. Vapor-pressure and thermal-stability of chromium and aluminum chelates / R. Fontaine, C. Pommier, G. Guiochon // *Bulletin de la societe chimique de France.* - 1972. № 8. - P. 3011-3015.
225. Volkov, S. V. Influence of the nature of substituents in β -diketonates on their thermodynamic characteristics. // *Structure, Properties and Applications of Metal β -Diketonates* / Spitsyn V. Nauka: Moscow, Russia, 1978. -- С. 119–122.
226. Волков, С. В. Определение термодинамических характеристик ряда бета-дикетонатных металлокомплексов в газовой фазе с помощью газовой хроматографии / С. В. Волков, Е. А. Мазуренко, З. Н. Бублик // *Укр. Хим. Ж.* - 1978. - V. 44. - P. 570-573.
227. Mazurenko, E. Metal coordination compounds in gaseous phase, / E. Mazurenko, A. Gerasimchuk // *Ukr. Khim. Zhurn.* - 1993. - V. 59, № 5. - P. 526-536.
228. Sachinidis, J. A re-evaluation of the enthalpy of sublimation of some metal acetylacetonate complexes / J. Sachinidis, J. Hill // *Thermochim. Acta.* - 1980. - V. 35, № 1. - P. 59-66.

229. Igumenov, I. Influence of the nature of substituents in β -diketonates on their thermodynamic characteristics // *Structure, Properties, and Applications of Metal beta-Diketonates* / Spitsyn V. Nauka, Moscow, 1982. -- С. 100-120.
230. Гринберг, Ю. К. Термодинамические свойства ацетилацетоната алюминия / Ю. К. Гринберг, В. Б. Лазарев, А. Ю. Заверняев, В. А. Шрейдер, С. Д. Чепик // *ЖФХ*. - 1986. - V. 60, № 6. - P. 1386-1389.
231. Semyannikov, P. Thermodynamics of sublimation of aluminium triacetylacetonate / P. Semyannikov, I. Igumenov, S. Trubin, T. Chusova, Z. Semenova // *Thermochim. Acta*. - 2006. - V. 451, № 1-2. - P. 80-83.
232. Teghil, R. A thermodynamic study of the sublimation processes of aluminium and copper acetylacetonates / R. Teghil, D. Ferro, L. Bencivenni, M. Pelino // *Thermochim. Acta*. - 1981. - V. 44, № 2. - P. 213-222.
233. Alikhanyan, A. Thermodynamics of the sublimation of acetylacetonates of Al, Cr, Y, Zr / A. Alikhanyan, I. Malkerova, Y. K. Grinberg, V. Lazarev, V. Bogdanov, V. Gorgoraki, V. Shreider // *Dokl. Phys. Chem.(Engl. Transl.);(United States)*. - 1987. - V. 292, № 1/3.
234. 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, № 3-5. - P. 223-232.
235. Gairola, A. Determination of the enthalpies of sublimation and evaporation from thermogravimetric data: Application to metalorganic complexes of Al and Cr / A. Gairola, G. Kunte, A. Umarji, S. Shivashankar // *Thermochim. Acta*. - 2009. - V. 488, № 1-2. - P. 17-20.
236. Chickos, J. S. Enthalpies of Sublimation after a Century of Measurement / J. S. Chickos // *Netsu Sokutei*. - 2003. - V. 30, № 3. - P. 116-124.
237. Weir, R.D. Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases. - R. D. Weir, T. W. de Loos / Gulf Professional Publishing. - 2005. – 420 p.
238. Goursot, P. Thermodynamics of polynuclear aromatic molecules. III. Heat capacities and enthalpies of fusion of anthracene / P. Goursot, H. L. Girdhar, E. F. Westrum Jr // *J. Phys. Chem*. - 1970. - V. 74, № 12. - P. 2538-2541.
239. Zaripov, Z. I. Isobaric heat capacity of hexadecane at high temperatures and high pressures / Z. I. Zaripov, R. R. Nakipov, F. M. Gumerov, I. M. Abdulagatov // *J. Mol. Liq*. - 2022. - V. 354. - P. 118891.
240. 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, № 2. - P. 275-280.
241. Wiedemann, H. G. Applications of thermogravimetry for vapor pressure determination / H. G. Wiedemann // *Thermochim. Acta*. - 1972. - V. 3, № 5. - P. 355-366.

242. Goldfarb, J. L. Vapor pressures and sublimation enthalpies of seven heteroatomic aromatic hydrocarbons measured using the Knudsen effusion technique / J. L. Goldfarb, E. M. Suuberg // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 6. - P. 781-786.
243. Rice, J. W. Thermodynamic study of (anthracene+phenanthrene) solid state mixtures / J. W. Rice, J. Fu, E. Sandström, J. C. Ditto, E. M. Suuberg // *J. Chem. Thermodyn.* - 2015. - V. 90. - P. 79-86.
244. Grayson, B. T. Determination of the vapour pressure of pesticides / B. T. Grayson, L. A. Fosbraey // *Pesticide Science.* - 1982. - V. 13, № 3. - P. 269-278.
245. Hoyer, V. H. Dampfdruckmessungen an organischen Substanzen und ihre Sublimationswärmen / V. H. Hoyer, W. Peperle // *Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* - 1958. - V. 62, № 1. - P. 61-66.
246. 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, № 12. - P. 1942-1949.
247. Rordorf, B. F. Thermal properties of dioxins, furans and related compounds / B. F. Rordorf // *Chemosphere.* - 1986. - V. 15, № 9. - P. 1325-1332.
248. De Kruif, C. G. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons / C. G. De Kruif // *J. Chem. Thermodyn.* - 1980. - V. 12, № 3. - P. 243-248.
249. Wolf, K. Über Sublimationswärmen / K. Wolf, H. Weghofer // *Z. Physikalische Chemie.* - 1938. - V. 39, № 1. - P. 194-208.
250. Li, X.-W. Vapour Pressure Determination for Dibenzo-p-dioxin, Dibenzofuran, Octachlorodibenzo-p-dioxin and Octachlorodibenzofuran Using a Knudsen Effusion Method / X.-W. Li, E. Shibata, E. Kasai, T. Nakamura // *Mater. Trans.* - 2002. - V. 43, № 11. - P. 2903-2907.
251. Inokuchi, H. Heats of Sublimation of Condensed Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / H. Inokuchi, S. Shiba, T. Handa, H. Akamatu // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 1952. - V. 25, № 5. - P. 299-302.
252. Bender, R. The vapour pressures of solids: anthracene, hydroquinone, and resorcinol / R. Bender, V. Bieling, G. Maurer // *J. Chem. Thermodyn.* - 1983. - V. 15, № 6. - P. 585-594.
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, № 16. - P. 1735-1736.
254. Stevens, B. 591. Vapour pressure and the heats of sublimation of anthracene and of 9,10-diphenylanthracene / B. Stevens // *J. Chem. Soc.* - 1953. № 0. - P. 2973-2974.
255. Brady, M. X. Pressure-temperature-composition relations in the system anthracene-phenanthrene / M. X. Brady, N. O. Smith // *Can. J. Chem.* - 1967. - V. 45, № 10. - P. 1125-1134.
256. Emmenegger, F. Vapour Pressure Measurements with A Thermobalance / F. Emmenegger, M. Piccand // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 1999. - V. 57, № 1. - P. 235-240.

257. Morawetz, E. Enthalpies of vaporization of n-alkanes from C12 to C20 / E. Morawetz // *J. Chem. Thermodyn.* - 1972. - V. 4, № 1. - P. 139-144.
258. Morawetz, E. Design, Construction, and Testing of a Heat of Vaporization Calorimeter useful in the Vapor Pressure Range 1 to 0.01 mm Hg at 25 degrees C. / E. Morawetz, S. Sunner // *Acta Chem. Scand.* - 1963. - V. 17. - P. 473-488.
259. Bradley, R. S. The theory of molecular distillation and its experimental verification / R. S. Bradley, A. D. Shellard // *Trans. Faraday Soc.* - 1949. - V. 45, № 0. - P. 501-507.
260. Parks, G. S. Vapor Pressure and Other Thermodynamic Data for n-Hexadecane and n-Dodecylcyclohexane near Room Temperature / G. S. Parks, G. E. Moore // *J. Chem. Phys.* - 2004. - V. 17, № 11. - P. 1151-1153.
261. Nováková, N. Measurement of heats of vaporization by means of a gas chromatograph / N. Nováková, J. Novák // *J. Chromatogr. A.* - 1977. - V. 135, № 1. - P. 13-24.
262. Romeo, R. Equations of State for n-Hexadecane and n-Docosane / R. Romeo, E. W. Lemmon // *Int. J. Thermophys.* - 2022. - V. 43, № 10. - P. 146.
263. Morgan, D. L. Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the 10-C28 range / D. L. Morgan, R. Kobayashi // *Fluid Phase Equilib.* - 1994. - V. 97. - P. 211-242.
264. Ubbelohde, A. Structure and thermodynamic properties of long-chain compounds / A. Ubbelohde // *Trans. Faraday Soc.* - 1938. - V. 34. - P. 282-299.
265. Camin, D. L. Physical properties of n-hexadecane, n-decylcyclopentane, n-decylcyclohexane, 1-hexadecene and n-decylbenzene / D. L. Camin, A. F. Forziati, F. D. Rossini // *J. Phys. Chem.* - 1954. - V. 58, № 5. - P. 440-442.
266. Spencer, P. Estimation of thermodynamic data for metallurgical applications / P. Spencer // *Thermochim. Acta.* - 1998. - V. 314, № 1-2. - P. 1-21.
267. Lee, C. H. Vapor-liquid equilibria in the systems of n-decane/tetralin, n-hexadecane/tetralin, n-decane/1-methylnaphthalene, and 1-methylnaphthalene/tetralin / C. H. Lee, D. M. Dempsey, R. S. Mohamed, G. D. Holder // *J. Chem. Eng. Data.* - 1992. - V. 37, № 2. - P. 183-186.
268. Churchill, B. Development of Abraham model expressions for predicting the standard molar enthalpies of vaporization of organic compounds at 298.15 K / B. Churchill, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Thermochim. Acta.* - 2019. - V. 681. - P. 178372.
269. Van der Waals, J. Continuity of the gaseous and liquid state of matter. PhD Thesis. University of Leiden. - 1873.
270. Ising, E. Contribution to the theory of ferromagnetism / E. Ising // *Z. Phys.* - 1925. - V. 31, № 1. - P. 253-258.
271. Ландау, Л. Д. К теории фазовых переходов II / Л. Д. Ландау // *ЖЭТФ.* - 1937. - Т. 19, № 7. - С. 627.

272. Onsager, L. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition / L. Onsager // *Phys. Rev.* - 1944. - V. 65, № 3-4. - P. 117.
273. Семенченко, В. Фазовые переходы и критические явления / В. Семенченко // *ЖФХ.* - 1947. - Т. 21, № 12. - С. 1461.
274. Kadanoff, L. P. Static phenomena near critical points: theory and experiment / L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, J. Kane // *Rev. Modern Phys.* - 1967. - V. 39, № 2. - P. 395.
275. С. Стишов. Фазовые переходы для начинающих / Стишов С. – Изд. Институт физики высоких давлений РАН. – 2019. – 170 с.
276. Deiters, U. K. Fully a priori prediction of the vapor-liquid equilibria of Ar, Kr, and Xe from ab initio two-body plus three-body interatomic potentials / U. K. Deiters, R. J. Sadus // *J. Chem. Phys.* - 2019. - V. 151, № 3. – P. 034509.
277. Jorgensen, W. L. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids / W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives // *J. Am. Chem. Soc.* - 1996. - V. 118, № 45. - P. 11225-11236.
278. Huang, Y. L. Vapor-liquid equilibria of hydrogen chloride, phosgene, benzene, chlorobenzene, ortho-dichlorobenzene, and toluene by molecular simulation / Y. L. Huang, M. Heilig, H. Hasse, J. Vrabec // *AIChE J.* - 2011. - V. 57, № 4. - P. 1043-1060.
279. Yakubovich, A. V. Accurate Vapor Pressure Prediction for Large Organic Molecules: Application to Materials Utilized in Organic Light-Emitting Diodes / A. V. Yakubovich, W.-J. Son, O. Kwon, H. Choi, B. Choi, S. Kim // *J. Chemical Theory and Computation.* - 2020. - V. 16, № 9. - P. 5845-5851.
280. Trouton, F. T. IV. On molecular latent heat / F. T. Trouton // *Philos. Mag.* - 1884. - V. 5. - P. 54–58.
281. Hildebrand, J. H. The entropy of vaporization as a means of distinguishing normal liquids / J. H. Hildebrand // *J. Am. Chem. Soc.* . - 1915. - V. 37, № 5. - P. 970-978.
282. Zhao, L. A Modification of Trouton's Rule by Simple Molecular Parameters for Hydrocarbon Compounds / L. Zhao, N. Ni, S. H. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1999. - V. 38, № 1. - P. 324-327.
283. Green, J. A. Molecular interpretation of Trouton's and Hildebrand's rules for the entropy of vaporization of a liquid / J. A. Green, S. J. Irudayam, R. H. Henchman // *J. Chem. Thermodyn.* - 2011. - V. 43, № 6. - P. 868-872.
284. Krimizis-Tsatsoulis, C. Trouton's rule mysteries: An attempt to a better understanding / C. Krimizis-Tsatsoulis // *J. Chem. Thermodyn.* - 2021. - V. 152. - P. 106256.

285. 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, № 22. - P. 8436-8454.
286. Hoshino, D. Prediction of the entropy of vaporization at the normal boiling point by the group contribution method / D. Hoshino, K. Nagahama, M. Hirata // *Ind. Eng. Chem fundamentals.* - 1983. - V. 22, № 4. - P. 430-433.
287. Myrdal, P. B. Modified Trouton's rule for predicting the entropy of boiling / P. B. Myrdal, J. F. Krzyzaniak, S. H. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1996. - V. 35, № 5. - P. 1788-1792.
288. Zhao, L. Predicting the entropy of boiling for organic compounds / L. Zhao, P. Li, S. H. Yalkowsky // *J. chemical information and computer sciences.* - 1999. - V. 39, № 6. - P. 1112-1116.
289. Yu, D. A theoretical analysis on enthalpy of vaporization: Temperature-dependence and singularity at the critical state / D. Yu, Z. Chen // *Fluid Phase Equilibr.* - 2020. - V. 516. - P. 112611.
290. Peng, D.-Y. A New Two-Constant Equation of State / D.-Y. Peng, D. B. Robinson // *Ind. Eng. Chem Fundamentals.* - 1976. - V. 15, № 1. - P. 59-64.
291. Jaubert, J.-N. VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method / J.-N. Jaubert, F. Mutelet // *Fluid Phase Equilibr.* - 2004. - V. 224, № 2. - P. 285-304.
292. Hernández-Garduza, O. Vapor pressures of pure compounds using the Peng–Robinson equation of state with three different attractive terms / O. Hernández-Garduza, F. García-Sánchez, D. Ápam-Martínez, R. Vázquez-Román // *Fluid Phase Equilibr.* - 2002. - V. 198, № 2. - P. 195-228.
293. Li, H. Modified α Function for the Peng–Robinson Equation of State To Improve the Vapor Pressure Prediction of Non-hydrocarbon and Hydrocarbon Compounds / H. Li, D. Yang // *Energy & Fuels.* - 2011. - V. 25, № 1. - P. 215-223.
294. Weiss, V. C. Guggenheim's Rule and the Enthalpy of Vaporization of Simple and Polar Fluids, Molten Salts, and Room Temperature Ionic Liquids / V. C. Weiss // *J. Phys. Chem. B.* - 2010. - V. 114, № 28. - P. 9183-9194.
295. Riede, L. Kritischer koefizient, dichte des gesättigten dampfes und verdampfungswärme. untersuchungen über eine erweiterung des theorems der übereinstimmenden zustände. Teil III / L. Riedel // *Chem. Ing. Technik.* - 1954. - V. 26, № 12. - P. 679-683.
296. Watson, K. M. Prediction of critical temperatures and heats of vaporization / K. M. Watson // *Ind. Eng. Chem.* - 1931. - V. 23, № 4. - P. 360-364.
297. Chen, N. Generalized Correlation for Latent Heat of Vaporization / N. Chen // *J. Chem. Eng. Data.* - 1965. - V. 10, № 2. - P. 207-210.
298. Vetere, A. New correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds / A. Vetere // *Chem. Eng. J.* - 1979. - V. 17, № 2. - P. 157-162.

299. Vetere, A. Methods to predict the vaporization enthalpies at the normal boiling temperature of pure compounds revisited / A. Vetere // *Fluid Phase Equilib.* - 1995. - V. 106, № 1-2. - P. 1-10.
300. Pitzer, K. S. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization1 / K. S. Pitzer, D. Z. Lippmann, R. Curl Jr, C. M. Huggins, D. E. Petersen // *J. Am. Chem. Soc.* - 1955. - V. 77, № 13. - P. 3433-3440.
301. Curl, R. Volumetric and thermodynamic properties of fluids—enthalpy, free energy, and entropy / R. Curl, K. Pitzer // *Ind. Eng. Chem.* - 1958. - V. 50, № 2. - P. 265-274.
302. Benson, S. W. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties / S. W. Benson, F. Cruickshank, D. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh // *Chem. Rev.* - 1969. - V. 69, № 3. - P. 279-324.
303. Joback, K. G. Estimation of pure-component properties from group-contributions / K. G. Joback, R. C. Reid // *Chemical Engineering Communications.* - 1987. - V. 57, № 1-6. - P. 233-243.
304. Marrero, J. Group-contribution based estimation of pure component properties / J. Marrero, R. Gani // *Fluid Phase Equilib.* - 2001. - V. 183-184. - P. 183-208.
305. O'Meara, S. An assessment of vapour pressure estimation methods / S. O'Meara, A. M. Booth, M. H. Barley, D. Topping, G. McFiggans // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - V. 16, № 36. - P. 19453-19469.
306. Naef, R. Calculation of the vapour pressure of organic molecules by means of a group-additivity method and their resultant Gibbs free energy and entropy of vaporization at 298.15 K / R. Naef, W. E. Acree Jr // *Molecules.* - 2021. - V. 26, № 4. - P. 1045.
307. Sepassi, K. Estimating Pure-Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules: Part II / K. Sepassi, P. B. Myrdal, S. H. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2006. - V. 45, № 25. - P. 8744-8747.
308. Jensen, T. Pure-component vapor pressures using UNIFAC group contribution / T. Jensen, A. Fredenslund, P. Rasmussen // *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.* - 1981. - V. 20, № 3. - P. 239-246.
309. Nannoolal, Y. Estimation of pure component properties: Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions / Y. Nannoolal, J. Rarey, D. Ramjugernath // *Fluid Phase Equilib.* - 2008. - V. 269, № 1. - P. 117-133.
310. Moller, B. Estimation of the vapour pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions / B. Moller, J. Rarey, D. Ramjugernath // *J. Mol. Liq.* - 2008. - V. 143, № 1. - P. 52-63.
311. Asher, W. E. Estimating the vapor pressures of multi-functional oxygen-containing organic compounds using group contribution methods / W. E. Asher, J. F. Pankow, G. B. Erdakos, J. H. Seinfeld // *Atmospheric Environment.* - 2002. - V. 36, № 9. - P. 1483-1498.

312. Asher, W. E. Vapor pressure prediction for alkenoic and aromatic organic compounds by a UNIFAC-based group contribution method / W. E. Asher, J. F. Pankow // *Atmospheric Environment*. - 2006. - V. 40, № 19. - P. 3588-3600.
313. Pankow, J. F. SIMPOL. 1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds / J. F. Pankow, W. E. Asher // *Atmospheric Chemistry and Physics*. - 2008.
314. Болматенков, Д. Н. Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Казанский (Приволжский) федеральный университет. – Казань, 2023. - 209 с.
315. Benson, S. W. New methods for estimating the heats of formation, heat capacities, and entropies of liquids and gases / S. W. Benson // *J. Phys. Chem. A*. - 1999. - V. 103, № 51. - P. 11481-11485.
316. Chickos, J. S. Estimations of the heats of vaporization of simple hydrocarbon derivatives at 298 K / J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, S. Y. Panshin // *J. Org. Chem.* - 1988. - V. 53, № 15. - P. 3424-3429.
317. Laidler, K. J. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids / K. J. Laidler // *Can. J. Chem.* - 1956. - V. 34, № 5. - P. 626-648.
318. Tu, C.-H. Group-contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds / C.-H. Tu, C.-P. Liu // *Fluid Phase Equilib.* - 1996. - V. 121, № 1-2. - P. 45-65.
319. Dalmazzone, D. A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds / D. Dalmazzone, A. Salmon, S. Guella // *Fluid Phase Equilib.* - 2006. - V. 242, № 1. - P. 29-42.
320. Basařová, P. Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method / P. Basařová, V. Svoboda // *Fluid Phase Equilib.* - 1995. - V. 105, № 1. - P. 27-47.
321. Саматов, А. А. Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Казанский (Приволжский) Федеральный университет. - Казань, 2022. – 218 с.
322. Соломонов, Б. Н. Термохимия сольватации органических неэлектролитов / Б. Н. Соломонов, А. И. Коновалов // *Усп. Хим.* - 1991. - V. 60, № 1. - P. 45-68.
323. Samarov, A. A. Interactions between substituents in the benzene ring. Experimental and theoretical study of methoxy substituted acetophenones / A. A. Samarov, A. V. Riabchunova, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2022. - V. 173. - P. 106847.
324. Steele, W. Vapor pressure of acetophenone,(±)-1, 2-butanediol,(±)-1, 3-butanediol, diethylene glycol monopropyl ether, 1, 3-dimethyladamantane, 2-ethoxyethyl acetate, ethyl octyl sulfide, and pentyl acetate / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data*. - 1996. - V. 41, № 6. - P. 1255-1268.

325. Osborn, A. G. Vapor pressure relations of 13 nitrogen compounds related to petroleum / A. G. Osborn, D. R. Douslin // *J. Chem. Eng. Data.* - 1968. - V. 13, № 4. - P. 534-537.
326. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of pyrrole, 1-methylpyrrole, 2,4-dimethylpyrrole, and 2,5-dimethylpyrrole: Experimental and computational results / R. D. Chirico, A. F. Kazakov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - V. 116. - P. 213-229.
327. Mills, E. J. XXIII. On melting-point and boiling-point as related to chemical composition / E. J. Mills // *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* - 1884. - V. 17, № 105. - P. 173-187.
328. Katritzky, A. R. The present utility and future potential for medicinal chemistry of QSAR/QSPR with whole molecule descriptors / A. R. Katritzky, D. C. Fara, R. O. Petrukhin, D. B. Tatham, U. Maran, A. Lomaka, M. Karelson // *Curr. Topics Med. Chem.* - 2002. - V. 2, № 12. - P. 1333-1356.
329. Dearden, J. C. Quantitative structure-property relationships for predicting henry's law constant from molecular structure / J. C. Dearden, G. Schüürmann // *Environ. Toxicol. Chem. Int. J.* - 2003. - V. 22, № 8. - P. 1755-1770.
330. Naef, R. Calculation of five thermodynamic molecular descriptors by means of a general computer algorithm based on the group-additivity method: standard enthalpies of vaporization, sublimation and solvation, and entropy of fusion of ordinary organic molecules and total phase-change entropy of liquid crystals / R. Naef, W. E. Acree // *Molecules.* - 2017. - V. 22, № 7. - P. 1059.
331. Abraham, M. H. Estimation of vapor pressures of liquid and solid organic and organometallic compounds at 298.15 K / M. H. Abraham, W. E. Acree // *Fluid Phase Equilib.* - 2020. - V. 519. - P. 112595.
332. Hilal, S. Prediction of the vapor pressure boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds / S. Hilal, S. Karickhoff, L. Carreira // *QSAR Comb. Sci.* - 2003. - V. 22, № 6. - P. 565-574.
333. Goss, K.-U. Empirical Prediction of Heats of Vaporization and Heats of Adsorption of Organic Compounds / K.-U. Goss, R. P. Schwarzenbach // *Environ. Sci. Technol.* - 1999. - V. 33, № 19. - P. 3390-3393.
334. MacLeod, M. Estimating Enthalpy of Vaporization from Vapor Pressure Using Trouton's Rule / M. MacLeod, M. Scheringer, K. Hungerbühler // *Environ. Sci. Technol.* - 2007. - V. 41, № 8. - P. 2827-2832.
335. Evans, M. Further considerations on the thermodynamics of chemical equilibria and reaction rates / M. Evans, M. Polanyi // *Trans. Faraday Soc.* - 1936. - V. 32. - P. 1333-1360.
336. Barclay, I. The entropy of solution / I. Barclay, J. Butler // *Trans. Faraday Soc.* - 1938. - V. 34. - P. 1445-1454.
337. Myrdal, P. B. Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules / P. B. Myrdal, S. H. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1997. - V. 36, № 6. - P. 2494-2499.

338. Coutsikos, P. Prediction of vapor pressures of solid organic compounds with a group-contribution method / P. Coutsikos, E. Voutsas, K. Magoulas, D. P. Tassios // *Fluid Phase Equilib.* - 2003. - V. 207, № 1. - P. 263-281.
339. Wohlert, J. Vapor Pressures and Heats of Sublimation of Crystalline β -Cellobiose from Classical Molecular Dynamics Simulations with Quantum Mechanical Corrections / J. Wohlert // *J. Phys. Chem. B.* - 2014. - V. 118, № 20. - P. 5365-5373.
340. Picciochi, R. Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study of the Sublimation Energetics of Cyclopentadienyltricarbonylmanganese (Cymantrene) / R. Picciochi, J. N. Canongia Lopes, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade // *J. Phys. Chem. A.* - 2008. - V. 112, № 41. - P. 10429-10434.
341. Gharagheizi, F. A group contribution model for determining the sublimation enthalpy of organic compounds at the standard reference temperature of 298K / F. Gharagheizi, P. Ilani-Kashkouli, W. E. Acree, A. H. Mohammadi, D. Ramjugernath // *Fluid Phase Equilib.* - 2013. - V. 354. - P. 265-285.
342. Keshavarz, M. H. Prediction of heats of sublimation of energetic compounds using their molecular structures / M. H. Keshavarz, B. Bashavard, A. Goshadro, Z. Dehghan, M. Jafari // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2015. - V. 120. - P. 1941-1951.
343. Goodman, B. T. Use of the DIPPR Database for the Development of QSPR Correlations: Solid Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Organic Compounds / B. T. Goodman, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, R. L. Rowley // *Int. J. Thermophys.* - 2004. - V. 25, № 2. - P. 337-350.
344. Bagheri, M. Simple yet accurate prediction method for sublimation enthalpies of organic contaminants using their molecular structure / M. Bagheri, M. Bagheri, A. H. Gandomi, A. Golbraikh // *Thermochim. Acta.* - 2012. - V. 543. - P. 96-106.
345. McDonagh, J. L. Are the Sublimation Thermodynamics of Organic Molecules Predictable? / J. L. McDonagh, D. S. Palmer, T. Mourik, J. B. O. Mitchell // *J. Chemical Information and Modeling.* - 2016. - V. 56, № 11. - P. 2162-2179.
346. Meftahi, N. Predicting the Enthalpy and Gibbs Energy of Sublimation by QSPR Modeling / N. Meftahi, M. L. Walker, M. Enciso, B. J. Smith // *Sci. Rep.* - 2018. - V. 8, № 1. - P. 9779.
347. Salahinejad, M. Capturing the crystal: prediction of enthalpy of sublimation, crystal lattice energy, and melting points of organic compounds / M. Salahinejad, T. C. Le, D. A. Winkler // *J. chemical information and modeling.* - 2013. - V. 53, № 1. - P. 223-229.
348. Perlovich, G. L. Sublimation of Molecular Crystals: Prediction of Sublimation Functions on the Basis of HYBOT Physicochemical Descriptors and Structural Clusterization / G. L. Perlovich, O. A. Raevsky // *Cryst. Growth Des.* - 2010. - V. 10, № 6. - P. 2707-2712.

349. Stølen, S. Critical assessment of the enthalpy of fusion of metals used as enthalpy standards at moderate to high temperatures / S. Stølen, F. Grønvold // *Thermochim. Acta.* - 1999. - V. 327, № 1. - P. 1-32.
350. Randzio, S. L. Recent developments in calorimetry / S. L. Randzio // *Ann. Rep. C Phys. Chem.* - 1998. - V. 94. - P. 433-504.
351. McCullough, J. P. *Experimental Thermodynamics: Calorimetry of non-reacting systems.* - J. P. McCullough, D. W. Scott / Plenum Press. - 1968. - 577 p.
352. Sidgwick, N. V. CIX.—The solubility and volatility of the chloro- and nitro-anilines and of their acetyl derivatives / N. V. Sidgwick, H. E. Rubie // *J. Chem. Soc, Transactions.* - 1921. - V. 119. - P. 1013-1024.
353. Almeida, A. R. Thermodynamic study of the three fluorobenzamides: vapor pressures, phase diagrams, and hydrogen bonds / A. R. Almeida, M. J. Monte // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - V. 55, № 11. - P. 5230-5236.
354. Zábranský, M. Heat capacity of liquids: critical review and recommended values. Supplement I / M. Zábranský, V. Růžička Jr, E. S. Domalski // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2001. - V. 30, № 5. - P. 1199-1689.
355. Marsh, K. N. 7 – Calorimetry / K. N. Marsh, J. B. Ott, C. J. Wormald, H. Yao, I. Hatta, P. M. Claudy, S. Van Herwaarden // *Experimental Thermodynamics* / Eds.: Goodwin A. R. H. [et al.] – Elsevier. - 2003. - P. 325-385.
356. Westrum Jr, E. F. Adiabatic low-temperature calorimetry / E. F. Westrum Jr, G. T. Furukawa, J. P. McCullough // *Experimental Thermodynamics* / Eds.: J. P. McCullough, D. W. Scott. - Elsevier. - 1968. - P. 133-214.
357. Höhne, G. *Differential scanning calorimetry.* - G. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim / Springer Science & Business Media. - 2013. - 298 p.
358. Navrotsky, A. Progress and new directions in calorimetry: A 2014 perspective / A. Navrotsky // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2014. - V. 97, № 11. - P. 3349-3359.
359. Suzuki, H. Accurate heat capacity data at phase transitions from relaxation calorimetry / H. Suzuki, A. Inaba, C. Meingast // *Cryogenics.* - 2010. - V. 50, № 10. - P. 693-699.
360. Suga, H. Perspectives of low temperature calorimetry / H. Suga // *Thermochim. Acta.* - 2000. - V. 355, № 1. - P. 69-82.
361. Andrews, J. T. An adiabatic calorimeter for use at superambient temperatures. The heat capacity of synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 300 to 550 K / J. T. Andrews, P. A. Norton, E. F. Westrum Jr // *J. Chem. Thermodyn.* - 1978. - V. 10, № 10. - P. 949-958.
362. Kabo, G. J. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications / G. J. Kabo, A. V. Blokhin, E. Paulechka, G. N. Roganov, M. Frenkel, I. A.

- Yursha, V. Diky, D. Zaitsau, A. Bazyleva, V. V. Simirsky, L. S. Karpushenkava, V. M. Sevrak // *J. Chem. Thermodyn.* - 2019. - V. 131. - P. 225-246.
363. Lelet, M. I. Thermodynamic Properties from Adiabatic and Combustion Calorimetry of Two Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Benz[a]anthracene and Chrysene / M. I. Lelet, V. N. Larina, E. O. Silyakova, E. V. Suleimanov // *J. Chem. Eng. Data.* - 2021. - V. 66, № 10. - P. 3667-3677.
364. Kalinyuk, D. A. Thermodynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-3-methylimidazolium chlorides / D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, O. V. Dorofeeva, Y. V. Golubev, D. Y. Iliyn, K. D. Semavin, N. S. Chilingarov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2023. - V. 179.
365. Enomoto, S.M. Polymorphism and thermodynamic properties of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-pentylbenzoate (5CFPB) liquid crystal / S. Enomoto, M. Umeda, T. Yamamoto, E. Juszyńska-Gałązka, Y. Miyazaki, H. Suzuki // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2023.
366. Yan, H. Thermodynamic insights into n-alkanes phase change materials for thermal energy storage / H. Yan, H. Yang, J. Luo, N. Yin, Z. Tan, Q. Shi // *Chin. Chem. Lett.* - 2021. - V. 32, № 12. - P. 3825-3832.
367. Gavrichev, K. S. Komissarova. Heat capacity and thermodynamic functions of LuPO₄ in the range 0-320 K / K. S. Gavrichev, N. N. Smirnova, V. M. Gurevich, V. P. Danilov, A. V. Tyurin, M. A. Ryumin, L. N. Komissarova // *Thermochim. Acta.* - 2006. - V. 448, № 1. - P. 63-65.
368. Sauer, B.W. Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms / B. Sauer, W. Kampert, E. N. Blanchard, S. Threefoot, B. Hsiao // *Polymer.* - 2000. - V. 41, № 3. - P. 1099-1108.
369. Cebe, P. Beating the heat-fast scanning melts silk beta sheet crystals / P. Cebe, X. Hu, D. L. Kaplan, E. Zhuravlev, A. Wurm, D. Arbeiter, C. Schick // *Sci. Rep.* - 2013. - V. 3. - P. 1130.
370. 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.
371. Magoń, A. Heat capacity and transition behavior of sucrose by standard, fast scanning and temperature-modulated calorimetry / A. Magoń, A. Wurm, C. Schick, P. Pangloli, S. Zivanovic, M. Skotnicki, M. Pyda // *Thermochim. Acta.* - 2014. - V. 589. - P. 183-196.
372. Bolmatenkov, D. N. The fusion thermochemistry of rubrene and 9,10-diphenylanthracene between 298 and 650 K: fast scanning and solution calorimetry / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, T. A. Mukhametzyanov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2020. - V. 693. - P. 178778.
373. Bernardes, C. E. A new calorimetric system to measure heat capacities of solids by the drop method / C. E. Bernardes, L. M. Santos, M. E. M. da Piedade // *Meas. Sci. Technol.* - 2006. - V. 17, № 6. - P. 1405.

374. Santos, L. M. Reassembling and testing of a high-precision heat capacity drop calorimeter. Heat capacity of some polyphenyls at $T=298.15\text{ K}$ / L. M. Santos, M. A. Rocha, A. S. Rodrigues, V. Štejfa, M. Fulem, M. Bastos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2011. - V. 43, № 12. - P. 1818-1823.
375. Fenby, D. V. Heat: its measurement from Galileo to Lavoisier / D. V. Fenby // *Pure Appl. Chem.* - 1987. - V. 59, № 1. - P. 91-100.
376. Andrews, D. H. The heat capacities and heat of crystallization of some isomeric aromatic compounds / D. H. Andrews, G. Lynn, J. Johnston // *J. Am. Chem. Soc.* - 1926. - V. 48, № 5. - P. 1274-1287.
377. Chirico, R. D. Heat capacities, enthalpy increments, and derived thermodynamic functions for benzophenone between the temperatures 5 K and 440 K / R. D. Chirico, S. Knipmeyer, W. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 2002. - V. 34, № 11. - P. 1885-1895.
378. Hanaya, M. Low-temperature adiabatic calorimetry of salol and benzophenone and microscopic observation of their crystallization: finding of homogeneous-nucleation-based crystallization / M. Hanaya, T. Hikima, M. Hatase, M. Oguni // *J. Chem. Thermodyn.* - 2002. - V. 34, № 8. - P. 1173-1193.
379. De Kruif, C. Molar heat capacities and vapour pressures of solid and liquid benzophenone / C. De Kruif, J. Van Miltenburg, J. Blok // *J. Chem. Thermodyn.* - 1983. - V. 15, № 2. - P. 129-136.
380. Acree, W. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic Compounds. An Update of Sublimation, Vaporization, and Fusion Enthalpies from 2016 to 2021 / W. Acree, J. S. Chickos // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2022. - V. 51, № 4.
381. Ding, S.Q. Formation of Solid Solution and Ternary Phase Diagrams of Anthracene and Phenanthrene in Different Organic Solvents / S. Ding, Q. Yin, W. Du, X. Sun, B. Hou, M. Zhang, Z. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* - 2015. - V. 60, № 5. - P. 1401-1407.
382. Storoniak, P. Melting, volatilisation and crystal lattice enthalpies of acridin-9(10H)-ones / P. Storoniak, K. Krzymiński, A. Boużyk, E. P. Koval'chuk, J. Błażejowski // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2003. - V. 74, № 2. - P. 443-450.
383. Hasl, T. The Prediction of Heat Storage Properties by the Study of Structural Effect on Organic Phase Change Materials / T. Hasl, I. Jiricek // *Energy Procedia.* - 2014. - V. 46. - P. 301-309.
384. Ghita, O. R. A study into first and second order thermal transitions of materials using Spectral-DSC / O. R. Ghita, M. A. Beard, J. McCabe, R. Bottom, J. Richmond, K. E. Evans // *J. Materials Science.* - 2008. - V. 43, № 14. - P. 4988-4995.
385. Wang, T.-C. Solid-Liquid Equilibria for Hexanedioic Acid + Benzoic Acid, Benzoic Acid + Pentanedioic Acid, and Hexanedioic Acid + Pentanedioic Acid / T.-C. Wang, T.-Y. Lai, Y.-P. Chen // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - V. 55, № 12. - P. 5797-5800.
386. Wunderlich, B. Thermal analysis of polymeric materials. - B. Wunderlich / Springer Science & Business Media. - 2005. - 884 p.

387. Mastny, E. A. Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential / E. A. Mastny, J. J. de Pablo // *J. Chem. Phys.* - 2007. - V. 127, № 10. – P. 104504.
388. Sugino, O. Ab initio molecular dynamics study of first-order phase transitions: melting of silicon / O. Sugino, R. Car // *Phys. Rev. letters.* - 1995. - V. 74, № 10. - P. 1823.
389. Zhang, Y.E. A comparison of methods for melting point calculation using molecular dynamics simulations / Y. Zhang, E. J. Maginn // *J. Chem. Phys.* - 2012. - V. 136, № 14.
390. Watt, S. W. A molecular dynamics simulation of the melting points and glass transition temperatures of myo- and neo-inositol / S. W. Watt, J. A. Chisholm, W. Jones, S. Motherwell // *J. Chem. Phys.* - 2004. - V. 121, № 19. - P. 9565-9573.
391. P. Walden, P. Über die Schmelzwärme, spezifische Kohäsion und Molekulargrösse bei der Schmelztemperatur / P. Walden // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* - 1908. - V. 14, № 43. - P. 713-724.
392. Abdelaziz, A. Melting of nucleobases. Getting the cutting edge of “Walden's Rule” / A. Abdelaziz, D. Zaitsau, N. Kuratieva, S. Verevkin, C. Schick // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2019.
393. Bondi, A. A Correlation of the Entropy of Fusion of Molecular Crystals with Molecular Structure / A. Bondi // *Chem. Rev.* - 1967. - V. 67, № 5. - P. 565-580.
394. Gilbert, A. S. Entropy–enthalpy compensation in the fusion of organic molecules: implications for Walden’s rule and molecular freedom in the liquid state / A. S. Gilbert // *Thermochim. Acta.* - 1999. - V. 339, № 1-2. - P. 131-142.
395. Lennard-Jones, J. Critical and co-operative phenomena. III. A theory of melting and the structure of liquids / J. Lennard-Jones, A. Devonshire // *Proc. Royal Soc. London A.* - 1939. - P. 317-338.
396. Lennard-Jones, J. Critical and co-operative phenomena. IV. A theory of disorder in solids and liquids and the process of melting / J. Lennard-Jones, A. Devonshire // *Proc. Royal Soc. London A.* - 1939. - P. 464-484.
397. Born, M. Thermodynamics of crystals and melting / M. Born // *J. Chem. Phys.* - 1939. - V. 7, № 8. - P. 591-603.
398. Hirschfelder, J. A theory of liquid structure / J. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring // *J. Chem. Phys.* - 1937. - V. 5, № 11. - P. 896-912.
399. Pople, J. Theory of fusion of molecular crystals I. The effects of hindered rotation / J. Pople, F. Karasz // *J. Physics and Chemistry of Solids.* - 1961. - V. 18, № 1. - P. 28-39.
400. Tonelli, A. E. Calculation of the intramolecular contribution to the entropy of fusion in crystalline polymers / A. E. Tonelli // *J. Chem. Phys.* - 1970. - V. 52, № 9. - P. 4749-4751.
401. Kirshenbaum, I. Entropy and heat of fusion of polymers / I. Kirshenbaum // *J. Polym. Sci. A.* - 1965. - V. 3, № 5. - P. 1869-1875.

402. Stishov, S. On the entropy of melting / S. Stishov, I. Makarenko, V. Ivanov, A. Nikolaenko // *Phys. Lett. A.* - 1973. - V. 45, № 1. - P. 18.
403. Lasocka, M. On the entropy of melting / M. Lasocka // *Phys. Lett. A.* - 1975. - V. 51, № 3. - P. 137-138.
404. Rubčić, A. On the fusion of liquids with spherical-and linear-like molecules / A. Rubčić, J. Baturić-Rubčić // *Phys. Lett. A.* - 1979. - V. 72, № 1. - P. 27-30.
405. Khetarpal, S. Thermodynamic Studies on Melting Some α -and β -Derivatives of Naphthalene / S. Khetarpal, K. Lal, H. Bhatnagar // *Austral. J. Chem.* - 1979. - V. 32, № 1. - P. 49-57.
406. Ebel, H. Enthalpy and volume changes in lipid membranes. I. The proportionality of heat and volume changes in the lipid melting transition and its implication for the elastic constants / H. Ebel, P. Grabitz, T. Heimbürg // *J. Phys. Chem. B.* - 2001. - V. 105, № 30. - P. 7353-7360.
407. Sundararajan, P. R. Theoretical evaluation of the conformational entropy of fusion and the melting temperature of polymers / P. R. Sundararajan // *J. Applied Polymer Science.* - 1978. - V. 22, № 5. - P. 1391-1403.
408. Abe, A. A Critical Study of the Entropy–Volume Relation of Chain Molecules in the Fluid State: Computer Simulation of n-Undecane and Comparison with Experimental PVT Data / A. Abe, T. Takeda, T. Hiejima, H. Furuya // *Macromolecules.* - 2001. - V. 34, № 18. - P. 6450-6455.
409. Chickos, J. S. Estimating entropies and enthalpies of fusion of organic compounds / J. S. Chickos, C. M. Braton, D. G. Hesse, J. F. Liebman // *J. Org. Chem.* - 1991. - V. 56, № 3. - P. 927-938.
410. Gharagheizi, F. Prediction of enthalpy of fusion of pure compounds using an artificial neural network-group contribution method / F. Gharagheizi, G. R. Salehi // *Thermochim. Acta.* - 2011. - V. 521, № 1-2. - P. 37-40.
411. Hukkerikar, A. S. Group-contribution+(GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis / A. S. Hukkerikar, B. Sarup, A. Ten Kate, J. Abildskov, G. Sin, R. Gani // *Fluid Phase Equilibr.* - 2012. - V. 321. - P. 25-43.
412. Alantary, D. Estimating the physicochemical properties of polysubstituted aromatic compounds using UPPER / D. Alantary, S. H. Yalkowsky // *J. Pharm. Sci.* - 2018. - V. 107, № 1. - P. 297-306.
413. Keshavarz, M. H. A reliable method for prediction of enthalpy of fusion in energetic materials using their molecular structures / M. H. Keshavarz, A. R. Akbarzadeh, R. Rahimi, M. Jafari, M. Pasandideh, R. Sadeghi // *Fluid Phase Equilibr.* - 2016. - V. 427. - P. 46-55.
414. Keshavarz, M. H. A simple assessment of enthalpy of fusion of non-aromatic organic compounds as smokeless fuels for correcting thermochemical data to a standard state / M. H. Keshavarz, B. Nazari, N. Farashbandian // *Fuel.* - 2023. - V. 340. - P. 127480.

415. Yaws, C. L. Chapter 11 - Enthalpy of fusion at freezing point—Organic compounds. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Yaws C. L. / Norwich, NY: William Andrew Publishing. - 2009. - P. 552-591.
416. Dannenfelser, R.-M. Estimation of Entropy of Melting from Molecular Structure: A Non-Group Contribution Method / R.-M. Dannenfelser, S. H. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1996. - V. 35, № 4. - P. 1483-1486.
417. Ran, Y. Prediction of drug solubility by the general solubility equation (GSE) / Y. Ran, S. H. Yalkowsky // *J. chemical information and computer sciences.* - 2001. - V. 41, № 2. - P. 354-357.
418. Lüttringhaus, A. Molekulare Oberfläche und Schmelzwärme bei Kohlenstoffverbindungen, II. Mitteilung / A. Lüttringhaus, G. Vierk // *Chemische Berichte.* - 1949. - V. 82, № 4-5. - P. 376-387.
419. 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, № 4. - P. 1855-1996.
420. Zábranský, M. Types of curves for the temperature dependence of the heat capacity of pure liquids / M. Zábranský, M. Bureš, V. Růžička Jr // *Thermochim. Acta.* - 1993. - V. 215. - P. 25-45.
421. Zherikova, K. V. Ferrocene: Temperature adjustments of sublimation and vaporization enthalpies / K. V. Zherikova, S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilibr.* - 2018. - V. 472. - P. 196-203.
422. Domalski, E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase Volume II / E. S. Domalski, E. D. Hearing // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1990. - V. 19, № 4. - P. 881-1047.
423. Domalski, E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III / E. S. Domalski, E. D. Hearing // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1996. - V. 25, № 1. - P. 1-525.
424. Zábranský, M. Heat capacity of liquids: critical review and recommended values. Supplement II / M. Zábranský, Z. Kolská, V. Růžička Jr, E. S. Domalski // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2010. - V. 39, № 1. - P. 013103.
425. Domalski, E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase / E. S. Domalski, W. H. Evans, E. D. Hearing // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1984. - V. 13.
426. Mahnel, T. Measurement of low-temperature heat capacity by relaxation technique: Calorimeter performance testing and heat capacity of benzo [b] fluoranthene, benzo [k] fluoranthene, and indeno [1, 2, 3-cd] pyrene / T. Mahnel, V. Pokorný, M. Fulem, D. Sedmidubský, K. Růžička // *J. Chem. Thermodyn.* - 2020. - V. 142. - P. 105964.
427. Quantum Design Inc. URL: <https://www.qdusa.com/products/ppms.html> (дата обращения: 15.10.2023).
428. Fuchs, R. Heat capacities of some liquid aliphatic, alicyclic, and aromatic esters at 298.15 K / R. Fuchs // *J. Chem. Thermodyn.* - 1979. - V. 11, № 10. - P. 959-961.

429. Höhne, G. W. H. Differential Scanning Calorimetry. - G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim / Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. - 2003. - P. 155-159.
430. Boller, A. Heat capacity measurement by modulated DSC at constant temperature / A. Boller, Y. Jin, B. Wunderlich // J. Therm. Anal. Calorim. - 1994. - V. 42, № 2-3. - P. 307-330.
431. Cerdeiriña, C. Highly precise determination of the heat capacity of liquids by DSC: calibration and measurement / C. Cerdeiriña, J. Míguez, E. Carballo, C. Tovar, E. De La Puente, L. Romani // Thermochim. Acta. - 2000. - V. 347, № 1-2. - P. 37-44.
432. Rudtsch, S. Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters / S. Rudtsch // Thermochim. Acta. - 2002. - V. 382, № 1-2. - P. 17-25.
433. Suurkuusk, J. Design and testing of an improved precise drop calorimeter for the measurement of the heat capacity of small samples / J. Suurkuusk, I. Wadsö // J. Chem. Thermodyn. - 1974. - V. 6, № 7. - P. 667-679.
434. Hei, T. Heat capacity measurement by flow calorimetry: an exact analysis / T. Hei, J. Raal // AIChE J. - 2009. - V. 55, № 1. - P. 206-216.
435. Picker, P. Heat capacity of solutions by flow microcalorimetry / P. Picker, P.-A. Leduc, P. R. Philip, J. E. Desnoyers // J. Chem. Thermodyn. - 1971. - V. 3, № 5. - P. 631-642.
436. Sandarusi, J. An automated flow calorimeter for the determination of liquid and vapor isobaric heat capacities: Test results for water and n-pentane / J. A. Sandarusi, K. Mulia, V. F. Yesavage // Rev. Sci. Instr. - 1992. - V. 63, № 2. - P. 1810-1821.
437. Corbino, O. Thermal oscillations in lamps of thin fibers with alternating current flowing through them and the resulting effect on the rectifier as a result of the presence of even-numbered harmonics / O. Corbino // Phys. Z. - 1910. - V. 11. - P. 413-417.
438. Kraftmakher, Y. A. Modulation method of heat capacity measurement / Y. A. Kraftmakher // Zurnal prikladnoj mehaniki i tehniyeeskoj fiziki. - 1962. - V. 5. - P. 176-180.
439. Kearns, K. L. Observation of low heat capacities for vapor-deposited glasses of indomethacin as determined by AC nanocalorimetry / K. L. Kearns, K. R. Whitaker, M. Ediger, H. Huth, C. Schick // J. Chem. Phys. - 2010. - V. 133, № 1. - P. 014702.
440. Ahrenberg, M. Differential alternating current chip calorimeter for in situ investigation of vapor-deposited thin films / M. Ahrenberg, E. Shoifet, K. R. Whitaker, H. Huth, M. D. Ediger, C. Schick // Rev. Sci. Instr. - 2012. - V. 83, № 3. - P. 033902.
441. Richardson, E. Absorption and velocity of sound in vapors / E. Richardson // Rev. Modern Phys. - 1955. - V. 27, № 1. - P. 15.
442. Wormald, C. A new gas phase flow mixing calorimeter: test measurements on (nitrogen+cyclohexane) / C. Wormald // J. Chem. Thermodyn. - 1997. - V. 29, № 6. - P. 701-714.

443. McCollum, E. D. The specific heat of gaseous nitrogen tetroxide / E. D. McCollum // *J. Am. Chem. Soc.* - 1927. - V. 49, № 1. - P. 28-38.
444. Hoxton, L. New Method of Flow Calorimetry / L. Hoxton, R. Weiss // *Rev. Sci. Instr.* - 1955. - V. 26, № 11. - P. 1058-1060.
445. Wu, Y. A new flow calorimeter for the determination of the isobaric heat capacity of vapors / Y. Wu, Q. Yu, H. Zhong, R. Lin // *Thermochim. Acta.* - 1995. - V. 254. - P. 93-101.
446. Waddington, G. An Improved Flow Calorimeter. Experimental Vapor Heat Capacities and Heats of Vaporization of n-Heptane and 2, 2, 3-Trimethylbutane1 / G. Waddington, S. S. Todd, H. M. Huffman // *J. Am. Chem. Soc.* - 1947. - V. 69, № 1. - P. 22-30.
447. Vanderkooi, W. N. The Heat Capacity of Gases at Low Pressure Using a Wire-Ribbon Method / W. N. Vanderkooi, T. D. Vries // *J. Phys. Chem.* - 1956. - V. 60, № 5. - P. 636-639.
448. Kliche, K. Sensor for gas analysis based on thermal conductivity, specific heat capacity and thermal diffusivity // 2011 IEEE 24th Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. - P. 1189-1192.
449. Gardner, E. L. Micromachined Thermal Gas Sensors—A Review / E. L. Gardner, J. W. Gardner, F. Udrea // *Sensors.* - 2023. - V. 23, № 2. - P. 681.
450. Kano, Y. Ideal gas heat capacity derived from speed of sound measurements in the gaseous phase for trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene / Y. Kano, Y. Kayukawa, K. Fujii, H. Sato // *J. Chem. Eng. Data.* - 2013. - V. 58, № 11. - P. 2966-2969.
451. Magoń, A. Melting, glass transition, and apparent heat capacity of α -d-glucose by thermal analysis / A. Magoń, M. Pyda // *Carbohydrate Res.* - 2011. - V. 346, № 16. - P. 2558-2566.
452. Hikima, T. Calorimetric study of triphenylethene: observation of homogeneous-nucleation-based crystallization / T. Hikima, N. Okamoto, M. Hanaya, M. Oguni // *J. Chem. Thermodyn.* - 1998. - V. 30, № 4. - P. 509-523.
453. Tsukushi, I. A calorimetric study on the configurational enthalpy and low-energy excitation of ground amorphous solid and liquid-quenched glass of 1, 3, 5-tri--naphthylbenzene / I. Tsukushi, O. Yamamuro, T. Ohta, T. Matsuo, H. Nakano, Y. Shirota // *J. Physics: Condensed Matter.* - 1996. - V. 8, № 3. - P. 245.
454. 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.
455. Yagofarov, M. I. Estimation of sublimation enthalpies of aromatic compounds as a function of temperature / M. I. Yagofarov, I. S. Balakhontsev, E. A. Miroshnichenko, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2022. - V. 174. - P. 106861.
456. Lisicki, Z. (Solid+ liquid) equilibria in (polynuclear aromatic+ tertiary amide) systems / Z. Lisicki, M. E. Jamróz // *J. Chem. Thermodyn.* - 2000. - V. 32, № 10. - P. 1335-1353.

457. Chang, S. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of o-Terphenyl Crystal, Glass, and Liquid / S. Chang, A. Bestul // *J. Chem. Phys.* - 1972. - V. 56, № 1. - P. 503-516.
458. Magoń, A. Reprint of "Heat capacity and transition behavior of sucrose by standard, fast scanning and temperature-modulated calorimetry" / A. Magoń, A. Wurm, C. Schick, P. Pangloli, S. Zivanovic, M. Skotnicki, M. Pyda // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 603. - P. 149-161.
459. Yamamuro, O. Calorimetric study of glassy and liquid toluene and ethylbenzene: Thermodynamic approach to spatial heterogeneity in glass-forming molecular liquids / O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, T. Matsuo // *J. Phys. Chem. B.* - 1998. - V. 102, № 9. - P. 1605-1609.
460. Steele, W. The thermodynamic properties of thianthrene and phenoxathiin / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Thermodyn.* - 1993. - V. 25, № 8. - P. 965-992.
461. Cervinka, C. Evaluation of uncertainty of ideal-gas entropy and heat capacity calculations by density functional theory (DFT) for molecules containing symmetrical internal rotors / C. Cervinka, M. Fulem, K. Růžicka // *J. Chem. Eng. Data.* - 2013. - V. 58, № 5. - P. 1382-1390.
462. Cervinka, C. Analysis of uncertainty in the calculation of ideal-gas thermodynamic properties using the one-dimensional hindered rotor (1-DHR) model / C. Cervinka, M. Fulem, V. Stejfa, K. Ruzicka // *J. Chem. Eng. Data.* - 2017. - V. 62, № 1. - P. 445-455.
463. Marriott, R. A. Comparison of ab initio and group additive ideal gas heat capacities / R. A. Marriott, M. A. White // *AIChE J.* - 2005. - V. 51, № 1. - P. 292-297.
464. Ландау, Л. Теоретическая физика. В 10 томах. Т. 5: Статистическая физика. Часть 1. - Л. Ландау, Е. Лифшиц / М.: Наука. - 1995. - 570 с.
465. Cervinka, C. Evaluation of accuracy of ideal-gas heat capacity and entropy calculations by density functional theory (DFT) for rigid molecules / C. Cervinka, M. Fulem, K. Ruzicka // *J. Chem. Eng. Data.* - 2012. - V. 57, № 1. - P. 227-232.
466. Pitzer, K. S. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation I. Rigid frame with attached tops / K. S. Pitzer, W. D. Gwinn // *J. Chem. Phys.* - 1942. - V. 10, № 7. - P. 428-440.
467. Kilpatrick, J. E. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation. III. Compound rotation / J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer // *J. Chem. Phys.* - 1949. - V. 17, № 11. - P. 1064-1075.
468. Pitzer, K. S. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation: II. Unsymmetrical tops attached to a rigid frame / K. S. Pitzer // *J. Chem. Phys.* - 1946. - V. 14, № 4. - P. 239-243.

469. Sabbe, M. K. First principles based group additive values for the gas phase standard entropy and heat capacity of hydrocarbons and hydrocarbon radicals / M. K. Sabbe, F. De Vleeschouwer, M.-F. Reyniers, M. Waroquier, G. B. Marin // *J. Phys. Chem. A*. - 2008. - V. 112, № 47. - P. 12235-12251.
470. Benson, S. W. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties / S. W. Benson, J. H. Buss // *J. Chem. Phys.* - 1958. - V. 29, № 3. - P. 546-572.
471. Benson, S. W. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties / S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh // *Chem. Rev.* - 1969. - V. 69, № 3. - P. 279-324.
472. Bureš, M. Modification of Benson method for estimation of ideal-gas heat capacities / M. Bureš, V. Majer, M. Záborský // *Chem. Eng. Sci.* - 1981. - V. 36, № 3. - P. 529-537.
473. Yin, J. Predicting heat capacity of gas for diverse organic compounds at different temperatures / J. Yin, Q. Jia, F. Yan, Q. Wang // *Fluid Phase Equilib.* - 2017. - V. 446. - P. 1-8.
474. Lastovka, V. Predictive correlations for ideal gas heat capacities of pure hydrocarbons and petroleum fractions / V. Lastovka, J. M. Shaw // *Fluid Phase Equilib.* - 2013. - V. 356. - P. 338-370.
475. Khajeh, A. Quantitative Structure–Property Relationship Prediction of Gas Heat Capacity for Organic Compounds / A. Khajeh, H. Modarress // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2012. - V. 51, № 41. - P. 13490-13495.
476. Khursan, S. L. Heat capacity estimation using a complete set of homodesmotic reactions for organic compounds / S. L. Khursan // *Molecules*. - 2022. - V. 27, № 22. - P. 7814.
477. Abraham, M. H. Estimation of heat capacities of gases, liquids and solids, and heat capacities of vaporization and of sublimation of organic chemicals at 298.15 K / M. H. Abraham, W. E. Acree Jr // *J. Mol. Liq.* - 2020. - V. 317. - P. 113969.
478. Goodman, B. T. Use of the DIPPR database for development of quantitative structure–property relationship correlations: heat capacity of solid organic compounds / B. T. Goodman, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, R. L. Rowley // *J. Chem. Eng. Data*. - 2004. - V. 49, № 1. - P. 24-31.
479. Laštovka, V. Predictive correlation for C_p of organic solids based on elemental composition / V. Laštovka, J. Shaw // *J. Chem. Eng. Data*. - 2007. - V. 52, № 4. - P. 1160-1164.
480. Nernst, W. Spezifische Wärme und Quantentheorie / W. Nernst, F. Lindemann // *Z. Electrochem.* - 1911. - V. 17, № 18. - P. 817-827.
481. Pan, R. On the C_p to C_v conversion of solid linear macromolecules II / R. Pan, M. Nair, B. Wunderlich // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 1989. - V. 35, № 3. - P. 955-966.
482. Bondi, A. Thermal properties of molecular crystals. I. Heat capacity and thermal expansion / A. Bondi // *J. Appl. Phys.* - 1966. - V. 37, № 13. - P. 4643-4647.
483. Born, M. Vibrations in space gratings (molecular frequencies) / M. Born, T. Von Kármán // *Z. Phys.* - 1912. - V. 13. - P. 297-309.

484. Blackman, M. The theory of the specific heat of solids / M. Blackman // Rep. Prog. Phys. - 1941. - V. 8, № 1. - P. 11.
485. Тарасов, В. В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур / В. В. Тарасов // ЖФХ. - 1950. - Т. 24. - С. 111.
486. Lazarev, V. Fractal model of heat capacity for substances with diamond-like structures / V. Lazarev, A. Izotov, K. Gavrichev, O. Shebershneva // Thermochim. Acta. - 1995. - V. 269. - P. 109-116.
487. Markin, A. V. Heat capacity and standard thermodynamic functions of triphenylantimony dimethacrylate over the temperature range from (0 to 400) K / A. V. Markin, I. A. Letyanina, V. A. Ruchenin, N. N. Smirnova, A. V. Gushchin, D. V. Shashkin // J. Chem. Eng. Data. - 2011. - V. 56, № 9. - P. 3657-3662.
488. Смирнова, Н. Н. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров третьей и шестой генераций с концевыми этиленоксидными группами / Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, И. А. Летянина, С. С. Сологубов, Н. А. Новожилова, Е. А. Татарина, А. М. Музафаров // ЖФХ. - 2014. - Т. 88, № 5. - С. 747-753.
489. Wunderlich, B. The ATHAS database on heat capacities of polymers / B. Wunderlich // Pure Appl. Chem. - 1995. - V. 67, № 6. - P. 1019-1026.
490. Cervinka, C. Thermodynamic properties of molecular crystals calculated within the quasi-harmonic approximation / C. Cervinka, M. Fulem, R. P. Stoffel, R. Dronskowski // J. Phys. Chem. A. - 2016. - V. 120, № 12. - P. 2022-2034.
491. Hurst Jr, J. E. Estimation of liquid and solid heat capacities using a modified Kopp's rule / J. E. Hurst Jr, B. Keith Harrison // Chemical Engineering Communications. - 1992. - V. 112, № 1. - P. 21-30.
492. Laštovka, V. A similarity variable for estimating the heat capacity of solid organic compounds: Part II. Application: Heat capacity calculation for ill-defined organic solids / V. Laštovka, M. Fulem, M. Becerra, J. M. Shaw // Fluid Phase Equilib. - 2008. - V. 268, № 1-2. - P. 134-141.
493. Briard, A.-J. Models for estimation of pure n-alkanes' thermodynamic properties as a function of carbon chain length / A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, M. Dirand // J. Chem. Eng. Data. - 2003. - V. 48, № 6. - P. 1508-1516.
494. Chickos, J. S. A group additivity approach for the estimation of heat capacities of organic liquids and solids at 298 K / J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman // Struct. Chem. - 1993. - V. 4, № 4. - P. 261-269.
495. Naef, R. Calculation of the isobaric heat capacities of the liquid and solid phase of organic compounds at and around 298.15 K based on their "True" molecular volume / R. Naef // Molecules. - 2019. - V. 24, № 8. - P. 1626.

496. Kolská, Z. Estimation of the heat capacity of organic liquids as a function of temperature by a three-level group contribution method / Z. Kolská, J. Kukul, M. Zábanský, V. Růžička // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2008. - V. 47, № 6. - P. 2075-2085.
497. Мелвин-Хьюз, Э. А. Физическая химия. - Э. А. Мелвин-Хьюз / М.: Изд-во иностранной литературы. - 1962. - 1148 с.
498. Bondi, A. Estimation of heat capacity of liquids / A. Bondi // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* - 1966. - V. 5, № 4. - P. 442-449.
499. Sakiadis, B. C. Prediction of specific heat of organic liquids / B. C. Sakiadis, J. Coates // *AIChE J.* - 1956. - V. 2, № 1. - P. 88-93.
500. Bolmatov, D. The phonon theory of liquid thermodynamics / D. Bolmatov, V. Brazhkin, K. Trachenko // *Sci. Rep.* - 2012. - V. 2, № 1. - P. 1-6.
501. Pascal, T. A. Thermodynamics of liquids: standard molar entropies and heat capacities of common solvents from 2PT molecular dynamics / T. A. Pascal, S.-T. Lin, W. A. Goddard III // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2011. - V. 13, № 1. - P. 169-181.
502. Chueh, C. F. Estimation of liquid heat capacity / C. F. Chueh, A. C. Swanson // *Can. J. Chem. Eng.* - 1973. - V. 51, № 5. - P. 596-600.
503. Zábanský, M. Estimation of the heat capacities of organic liquids as a function of temperature using group additivity: an amendment / M. Zábanský, V. Růžička Jr // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2004. - V. 33, № 4. - P. 1071-1081.
504. Růžička Jr, V. Estimation of the heat capacities of organic liquids as a function of temperature using group additivity. I. Hydrocarbon compounds / V. Růžička Jr, E. S. Domalski // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1993. - V. 22, № 3. - P. 597-618.
505. Růžička Jr, V. Estimation of the heat capacities of organic liquids as a function of temperature using group additivity. II. Compounds of carbon, hydrogen, halogens, nitrogen, oxygen, and sulfur / V. Růžička Jr, E. S. Domalski // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1993. - V. 22, № 3. - P. 619-657.
506. Shaw, R. Heat capacities of liquids. Estimation of heat capacity at constant pressure and 25. deg., using additivity rules / R. Shaw // *J. Chem. Eng. Data.* - 1969. - V. 14, № 4. - P. 461-465.
507. Bolmatenkov, D. N. Phase-Transition Thermodynamics of Tolbutamide / D. N. Bolmatenkov, I. I. Nizamov, A. A. Sokolov, M. I. Yagofarov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Eng. Data.* - 2024. - DOI: 10.1021/acs.jced.3c00643.
508. Sidgwick, N. V. *The Covalent Link in Chemistry.* - N. V. Sidgwick / New York: Cornell University Press. - 1933. - 249 p.
509. Chickos, J. S. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids / J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman // *Struct. Chem.* - 1993. - V. 4, № 4. - P. 271-278.

510. Kabo, G. Chapter 18 Heat Capacities and Phase Transitions for the Dynamic Chemical Systems: Conformers, Tautomers, Plastic Crystals, and Ionic Liquids / Kabo, E. Paulechka, M. Frenkel // Heat Capacities: Liquids, Solutions and Vapours / Ed.: E. Wilhelm. - The Royal Society of Chemistry, 2010. - P. 390-420.
511. Paulechka, Y. On the difference between isobaric and isochoric heat capacities of liquid cyclohexyl esters / Y. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. Kabo // J. Mol. Liq. - 2004. - V. 115, № 2-3. - P. 105-111.
512. Yagofarov, M. I. Comparison of isochoric and isobaric heat capacities of liquid organic non-electrolytes and their vaporization enthalpies / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // J. Mol. Liq. - 2021. - P. 116886.
513. Wunderlich, B. Study of the change in specific heat of monomeric and polymeric glasses during the glass transition / B. Wunderlich // J. Phys. Chem. - 1960. - V. 64, № 8. - P. 1052-1056.
514. Ke, H. B. The inquiry of liquids and glass transition by heat capacity / H. B. Ke, P. Wen, W. H. Wang // AIP Advances. - 2012. - V. 2, № 4. - P. 041404.
515. Hirai, N. Bulk viscosity of liquids / N. Hirai, H. Eyring // J. Appl. Phys. - 1958. - V. 29, № 5. - P. 810-816.
516. Pyda, M. Computation of heat capacities of liquid polymers / M. Pyda, B. Wunderlich // Macromolecules. - 1999. - V. 32, № 6. - P. 2044-2050.
517. Angell, C. Configurational Excitations in Condensed Matter, and the "Bond Lattice" Model for the Liquid-Glass Transition / C. Angell, K. Rao // J. Chem. Phys. - 1972. - V. 57, № 1. - P. 470-481.
518. Matyushov, D. V. Two-Gaussian excitations model for the glass transition / D. V. Matyushov, C. Angell // J. Chem. Phys. - 2005. - V. 123, № 3. - P. 034506.
519. Luck, W. A. A model of hydrogen-bonded liquids / W. A. Luck // Angew. Chem. Int. Ed. - 1980. - V. 19, № 1. - P. 28-41.
520. Dougherty, R. C. Equilibrium structural model of liquid water: evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties / R. C. Dougherty, L. N. Howard // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 109, № 17. - P. 7379-7393.
521. De Villiers, A. Evaluation of the PC-SAFT, SAFT and CPA equations of state in predicting derivative properties of selected non-polar and hydrogen-bonding compounds / A. De Villiers, C. Schwarz, A. Burger, G. Kontogeorgis // Fluid Phase Equilib. - 2013. - V. 338. - P. 1-15.
522. Cerdeiriña, C. A. Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association / C. A. Cerdeiriña, D. González-Salgado, L. Romaní, M. a. del Carmen Delgado, L. A. Torres, M. Costas // J. Chem. Phys. - 2004. - V. 120, № 14. - P. 6648-6659.
523. Medeiros, M. Temperature dependence of the heat capacity and vapor pressure of pure self-associated liquids. A new correlation based on a two-state association model / M. Medeiros, C. O.

- Armas-Alemán, M. Costas, C. A. Cerdeirina // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2006. - V. 45, № 6. - P. 2150-2155.
524. Llovell, F. Prediction of thermodynamic derivative properties of pure fluids through the soft-SAFT equation of state / F. Llovell, L. F. Vega // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. - V. 110, № 23. - P. 11427-11437.
525. Kontogeorgis, G. M. Use of monomer fraction data in the parametrization of association theories / G. M. Kontogeorgis, I. Tsivintzelis, N. von Solms, A. Grenner, D. Bøgh, M. Frost, A. Knage-Rasmussen, I. G. Economou // *Fluid Phase Equilib.* - 2010. - V. 296, № 2. - P. 219-229.
526. Sedov, I. A. Hydrogen bonding in neat aliphatic alcohols: The Gibbs free energy of self-association and molar fraction of monomer / I. A. Sedov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2012. - V. 167. - P. 47-51.
527. Solomonov, B. N. Calorimetric determination of hydrogen-bonding enthalpy for neat aliphatic alcohols / B. N. Solomonov, V. B. Novikov, M. A. Varfolomeev, A. E. Klimovitskii // *J. Phys. Org. Chem.* - 2005. - V. 18, № 11. - P. 1132-1137.
528. Diedrichs, A. Prediction of liquid heat capacities by the group contribution equation of state VTPR / A. Diedrichs, J. Rarey, J. Gmehling // *Fluid Phase Equilib.* - 2006. - V. 248, № 1. - P. 56-69.
529. Lyman, T. J. Correlation of liquid heat capacities with a four-parameter corresponding states method / T. J. Lyman, R. P. Danner // *AIChE J.* - 1976. - V. 22, № 4. - P. 759-765.
530. Yuan, T.-F. Heat capacity of saturated nonpolar and polar liquids / T.-F. Yuan, L. I. Stiel // *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.* - 1970. - V. 9, № 3. - P. 393-400.
531. Tarakad, R. R. An improved corresponding states method for liquid heat capacities / R. R. Tarakad, R. P. Danner // *AIChE J.* - 1977. - V. 23, № 6. - P. 944-946.
532. Poling, B.E. The properties of gases and liquids / B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell. - McGraw-Hill Education. - 2000. - 803 p.
533. Mulero, A. General correlation model for some physical properties of saturated pure fluids / A. Mulero, M. I. Parra, F. L. Román, S. Velasco // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 7. - P. 938-946.
534. Chien, C. Chain-of-rotators equation of state / C. Chien, R. Greenkorn, K. Chao // *AIChE J.* - 1983. - V. 29, № 4. - P. 560-571.
535. Donohue, M. Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology / M. Donohue, J. Prausnitz // *AIChE J.* - 1978. - V. 24, № 5. - P. 849-860.
536. Solimando, R. Heat capacity estimations using equations of state / R. Solimando, M. Rogalski, L. Coniglio // *Thermochim. Acta.* - 1992. - V. 211. - P. 1-11.

537. Sabbah, R. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis / R. Sabbah, A. Xu-Wu, J. Chickos, M. P. Leitão, M. Roux, L. Torres // *Thermochim. Acta.* - 1999. - V. 331, № 2. - P. 93-204.
538. Verevkin, S. P. Non-Covalent Interactions in Triglycerides: Vaporisation Thermodynamics for Quantification of Dispersion Forces / S. P. Verevkin, R. N. Nagrimanov // *Thermo.* - 2022. - V. 2, № 3. - P. 250-266.
539. 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, № 63. - P. 38158-38173.
540. Sanghvi, R. Estimation of heat capacity of boiling of organic compounds / R. Sanghvi, S. H. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2006. - V. 45, № 1. - P. 451-453.
541. Gao, N. A corresponding state equation for the prediction of isobaric heat capacity of liquid HFC and HFO refrigerants / N. Gao, G. Chen, L. Tang // *Fluid Phase Equilibr.* - 2018. - V. 456. - P. 1-6.
542. Passut, C. A. Correlation of ideal gas enthalpy, heat capacity and entropy / C. A. Passut, R. P. Danner // *Ind. Eng. Chem Process Design and Development.* - 1972. - V. 11, № 4. - P. 543-546.
543. Lee, B. I. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states / B. I. Lee, M. G. Kesler // *AIChE J.* - 1975. - V. 21, № 3. - P. 510-527.
544. Yagofarov, M. I. New aspects in the thermochemistry of solid-liquid phase transitions of organic non-electrolytes / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2018. - V. 256. - P. 58-66.
545. Yagofarov, M. I. New aspects of relationship between the enthalpies of fusion of aromatic compounds at the melting temperature and the enthalpies of solution in benzene at 298.15 K. Part II / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - V. 120. - P. 21-26.
546. Yagofarov, M. I. New aspects of relationship between the enthalpies of fusion of aromatic compounds at the melting temperatures and the enthalpies of solution in benzene at 298.15 K. Part I / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - V. 116. - P. 152-158.
547. Соломонов, Б. Сольватация органических соединений в неполярных средах / Б. Соломонов, И. Антипин, А. Коновалов, В. Горбачук // *ДАН СССР.* - 1979. - Т. 247. - С. 405-408.
548. Соломонов, Б. Н. Исследование сольватационных эффектов с применением данных по энтальпиям растворения. Учет эффекта образования полости / Б. Н. Соломонов, И. С. Антипин, В. В. Горбачук, А. И. Коновалов // *ЖОХ.* - 1982. - V. 52, № 3. - P. 696-704.

549. Б. Н. Соломонов. Термохимия сольватации органических соединений. Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук. Казанский государственный университет. - 1986. - 435 с.
550. Solomonov, B. N. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15 K / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* - 2014. - V. 589. - P. 164-173.
551. Fuchs, R. Enthalpies of interaction of polar and nonpolar molecules with aromatic solvents / R. Fuchs, L. A. Peacock, W. K. Stephenson // *Can. J. Chem.* - 1982. - V. 60, № 15. - P. 1953-1958.
552. Spencer, J. Solvation effects on the thermodynamics of hydrogen bonding systems / J. Spencer, R. Harner, C. Penturelli // *J. Phys. Chem.* - 1975. - V. 79, № 23. - P. 2488-2493.
553. Kamlet, M. J. The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities / M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. Taft // *J. Am. Chem. Soc.* - 1977. - V. 99, № 18. - P. 6027-6038.
554. Tomasi, J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chem. Rev.* - 2005. - V. 105, № 8. - P. 2999-3094.
555. Solomonov, B. N. Additive scheme for calculation of solvation enthalpies of heterocyclic aromatic compounds. Sublimation/vaporization enthalpy at 298.15 K / B. N. Solomonov, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov // *Thermochim. Acta.* - 2016. - V. 633. - P. 37-47.
556. Solomonov, B. N. Enthalpies of solution, enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of polyaromatic hydrocarbons: instruments for determination of sublimation enthalpy at 298.15 K / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov, V. B. Novikov // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 622. - P. 107-112.
557. Solomonov, B. N. New method for determination of vaporization and sublimation enthalpy of aromatic compounds at 298.15 K using solution calorimetry technique and group-additivity scheme / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, A. V. Buzyurov, Y. V. Fedorova, T. A. Mukhametzyanov // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 622. - P. 88-96.
558. Nagrimanov, R. N. Additive scheme of solvation enthalpy for linear, cyclic and branched-chain aliphatic compounds at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2019. - V. 292. - P. 111365.
559. Nagrimanov, R. N. Improving the method of solution calorimetry for evaluation of the enthalpies of phase transitions and condensed state enthalpies of formation / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, D. H. Zaitsau, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2019. - V. 128. - P. 141-147.
560. 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. - P. 106103.

561. Nagrimanov, R. N. Thermochemical properties of mono- and di-cyano-aromatic compounds at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, A. V. Buzyurov, A. G. Kurshev, M. A. Ziganshin, D. H. Zaitsau, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2018. - V. 668. - P. 152-158.
562. 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, № 1. - P. 247-261.
563. 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.
564. Смирнов, С. А. Свободная энергия сольватизации органических неэлектролитов. Влияние структуры растворимых соединений. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Казанский государственный университет. – 2019. – 145 с.
565. Solomonov, B. N. Free energies of solvation of organic compounds in saturated hydrocarbons / B. N. Solomonov, V. V. Gorbachuk, A. I. Konovalov // *Zh. Obsch. Khim.* - 1980. - V. 52, № 12. - P. 2688-2693.
566. Bell, R. Relations between the energy and entropy of solution and their significance / R. Bell // *Trans. Faraday Soc.* - 1937. - V. 33. - P. 496-501.
567. Ranatunga, R. Mechanistic implications of the equality of compensation temperatures in chromatography / R. Ranatunga, M. F. Vitha, P. W. Carr // *J. Chromatogr. A.* - 2002. - V. 946, № 1. - P. 47-49.
568. Chodera, J. D. Entropy-enthalpy compensation: role and ramifications in biomolecular ligand recognition and design / J. D. Chodera, D. L. Mobley // *Annual review of biophysics.* - 2013. - V. 42. - P. 121-142.
569. Chen, L.-J. Effect of Hydrophobic Chain Length of Surfactants on Enthalpy–Entropy Compensation of Micellization / L.-J. Chen, S.-Y. Lin, C.-C. Huang // *J. Phys. Chem. B.* - 1998. - V. 102, № 22. - P. 4350-4356.
570. Teschner, D. In situ surface coverage analysis of RuO₂-catalysed HCl oxidation reveals the entropic origin of compensation in heterogeneous catalysis / D. Teschner, G. Novell-Leruth, R. Farra, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, L. Szentmiklósi, M. G. Hevia, H. Soerijanto, R. Schomäcker, J. Pérez-Ramírez, N. López // *Nature Chem.* - 2012. - V. 4, № 9. - P. 739-745.
571. Grunwald, E. Rates and Equilibria of Organic Reactions: As Treated by Statistical, Thermodynamic, and Extrathermodynamic Methods. - E. Grunwald, J. E. Leffler / John Wiley & Sons. - 1963. – 458 p.
572. Exner, O. Concerning the isokinetic relationship / O. Exner // *Nature.* - 1964. - V. 201, № 4918. - P. 488-490.

573. Liu, L. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy– entropy compensation / L. Liu, Q.-X. Guo // *Chem. Rev.* - 2001. - V. 101, № 3. - P. 673-696.
574. Grunwald, E. Solvent Reorganization and Thermodynamic Enthalpy-Entropy Compensation / E. Grunwald, C. Steel // *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. - V. 117, № 21. - P. 5687-5692.
575. Yu, H. A. A thermodynamic analysis of solvation / H. A. Yu, M. Karplus // *J. Chem. Phys.* - 1988. - V. 89, № 4. - P. 2366-2379.
576. Krug, R. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data / R. Krug, W. Hunter, R. Grieger // *J. Phys. Chem.* - 1976. - V. 80, № 21. - P. 2335-2341.
577. Leffler, J. E. The interpretation of enthalpy and entropy data / J. E. Leffler // *J. Org. Chem.* - 1966. - V. 31, № 2. - P. 533-537.
578. Vailaya, A. Retention in hydrophobic interaction chromatography and dissolution of nonpolar gases in water / A. Vailaya, C. Horváth // *Biophysical chemistry.* - 1996. - V. 62, № 1-3. - P. 81-93.
579. Рудаков, Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. - Е. С. Рудаков / *Наука.* - 1968. - 255 с.
580. Frank, H. S. Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes / H. S. Frank, M. W. Evans // *J. Chem. Phys.* - 1945. - V. 13, № 11. - P. 507-532.
581. Lee, B. Solvent reorganization contribution to the transfer thermodynamics of small nonpolar molecules / B. Lee // *Biopolymers.* - 1991. - V. 31, № 8. - P. 993-1008.
582. Sedov, I. A. Solvophobic effects and relationships between the Gibbs energy and enthalpy for the solvation process / I. A. Sedov, M. A. Stolov, B. N. Solomonov // *J. Phys. Org. Chem.* - 2011. - V. 24, № 11. - P. 1088-1094.
583. Седов, И. А. Сольвофобные эффекты в индивидуальных, смешанных и ионных растворителях. Диссертация на соискание степени доктора химических наук. Казанский (Приволжский) федеральный университет. - 2019. - 365 с.
584. Borisover, M. Method of evaluation of thermodynamic parameters of the hydrophobic effect / M. Borisover, F. Baitalov, B. Solomonov // *Zh. Obsch. Khim.* - 1992. - V. 62, № 5. - P. 1020-1026.
585. Borisover, M. D. Evaluation of the contribution to hydration of nonelectrolytes from the hydrophobic effect / M. D. Borisover, F. D. Baitalov, B. N. Solomonov // *J. Sol. Chem.* - 1995. - V. 24, № 6. - P. 579-586.
586. Solomonov, B. N. Quantitative description of the hydrophobic effect: The enthalpic contribution / B. N. Solomonov, I. A. Sedov // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. - V. 110, № 18. - P. 9298-9303.
587. Solomonov, B. N. The hydrophobic effect Gibbs energy / B. N. Solomonov, I. A. Sedov // *J. Mol. Liq.* - 2008. - V. 139, № 1-3. - P. 89-97.

588. Solomonov, B. N. A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation / B. N. Solomonov, V. B. Novikov, M. A. Varfolomeev, N. M. Milesenko // *J. Phys. Org. Chem.* - 2005. - V. 18, № 1. - P. 49-61.
589. Abraham, M. H. The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography / M. H. Abraham, J. McGowan // *Chromatographia.* - 1987. - V. 23, № 4. - P. 243-246.
590. Armarego, W. L. Purification of laboratory chemicals. - W. L. Armarego / Butterworth-Heinemann. - 2017. - 544 p.
591. Abreu, M. F. Tuning methyl 4, 6-O-benzylidene α -D-glucopyranosides' gelation ability by minor group modifications / M. F. Abreu, V. T. Salvador, L. Vitorazi, C. E. Gatts, D. R. dos Santos, R. Giacomini, S. L. Cardoso, P. C. Miranda // *Carbohydrate research.* - 2012. - V. 353. - P. 69-78.
592. Ooi, Y.-H. Synthesis, mesomorphic properties and structural studies on 1, 3, 5-trisubstituted benzene-based star-shaped derivatives containing Schiff base ester as the peripheral arm / Y.-H. Ooi, G.-Y. Yeap, D. Takeuchi // *J. Molecular Structure.* - 2013. - V. 1051. - P. 361-375.
593. Breusch, B. / B. Breusch // *Istanbul Univ. Fen Fakult. Mecm. C* - 1961. - V. 26, № 1. - P. 6,7-11.
594. Della Gatta, G. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report) / G. Della Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge, S. Stølen // *Pure Appl. Chem.* - 2006. - V. 78, № 7. - P. 1455-1476.
595. Yagofarov, M. I. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities / M. I. Yagofarov, D. N. Bolmatenkov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2021. - V. 158. - P. 106443.
596. Yagofarov, M. I. Thermodynamic Properties of Thioxanthone between 80 and 540 K / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, A. V. Gerasimov, B. N. Solomonov, E. N. Stepurko, Y. N. Yurkshtovich // *J. Chem. Eng. Data.* - 2022. - V. 67. - P. 3583-3588.
597. Van Herwaarden, S. Design, performance and analysis of thermal lag of the UFS1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the Mettler-Toledo Flash DSC 1 / S. Van Herwaarden, E. Iervolino, F. Van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenaers, V. Mathot // *Thermochim. Acta.* - 2011. - V. 522, № 1-2. - P. 46-52.
598. Schick, C. Fast scanning calorimetry. - C. Schick, V. Mathot / Springer. - 2016. - 815 p.
599. Yagofarov, M. I. Application of fast scanning calorimetry to the fusion thermochemistry of low-molecular-weight organic compounds: Fast-crystallizing m-terphenyl heat capacities in a deeply supercooled liquid state / M. I. Yagofarov, S. E. Lapuk, T. A. Mukhametzyanov, M. A. Ziganshin, C. Schick, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2018. - V. 668. - P. 96-102.
600. 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. - P. 178805.
601. Elliott, J. R. The properties of gases and liquids. - J. R. Elliott, V. Diky, T. A. Knotts IV, W. V. Wilding / McGraw-Hill, Inc., New York. - 2023. – 813 p.
602. 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, № 5. - P. 18-27.
603. Bolmatenkov, D. N. Vaporization thermodynamics of normal alkyl phenones / D. N. Bolmatenkov, A. A. Notfullin, M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, A. R. Italmasov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2023. - V. 370. - P. 121000.
604. Hallén, D. Enthalpies and heat capacities for n-alkan-1-ols in H₂O and D₂O / D. Hallén, S.-O. Nilsson, W. Rothschild, I. Wadsö // *J. Chem. Thermodyn.* - 1986. - V. 18, № 5. - P. 429-442.
605. Burgess. D. NIST Chemistry WebBook / D. Burgess // NIST Standard Reference Database. - 2016. № 69. - P. 20899.
606. Marston, C. C. The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions / C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti // *J. Chem. Phys.* - 1989. - V. 91, № 6. - P. 3571-3576.
607. Тейлор, Д. Введение в теорию ошибок: Пер. с англ. - Д. Тейлор / Мир. - 1985. – 272 с.
608. Tang, M. 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. Tang, M. Shiraiwa, U. Pöschl, R. Cox, M. Kalberer // *Atmospheric Chemistry and Physics.* - 2015. - V. 15, № 10. - P. 5585-5598.
609. 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, B. N. Solomonov, A. Abdelaziz, C. Schick // *Thermochim. Acta.* - 2021. - V. 706. - P. 179067.
610. Nagrimanov, R. N. Thermochemical properties of mono-and di-cyano-aromatic compounds at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, A. V. Buzyurov, A. G. Kurshev, M. A. Ziganshin, D. H. Zaitsau, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2018. - V. 668. - P. 152-158.
611. Bolmatenkov, D. N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2023. - V. 721. - P. 179455.
612. Нагриманов, Р. Н. Новые аспекты в соотношениях между энтальпиями сольватации, парообразования, растворения и плавления органических неэлектролитов. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Казанский (Приволжский) федеральный университет. - 2016. – 191 с.

613. Yagofarov, M. I. Estimation of sublimation enthalpies of aromatic amides at 298.15 K from the values of fusion enthalpies / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2016. - V. 646. - P. 26-31.
614. Solomonov, B. N. Fusion enthalpies of benzoic acid derivatives, aromatic and heteroaromatic carboxylic acids as a tool for estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K / B. N. Solomonov, R. N. Nagrimanov, M. I. Yagofarov // *Fluid Phase Equilibr.* - 2016. - V. 430. - P. 93-100.
615. Yagofarov, M. I. Relationships between fusion, solution, vaporization and sublimation enthalpies of substituted phenols / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2017. - V. 105. - P. 50-57.
616. Yagofarov, M. I. Thermochemistry of phase transitions of aromatic amines: estimation of the sublimation enthalpy at 298.15 K through the fusion enthalpy / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2017. - V. 113. - P. 301-307.
617. 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 Phase Equilib.* - 2018. - V. 455. - P. 43-53.
618. Wilhoit, R. C. Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds / R. C. Wilhoit, B. J. Zwolinski. – Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas, 1971. – 329 p.
619. 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, № 3. - P. 232-237.
620. 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. Záborský // *Fluid Phase Equilibr.* - 1998. - V. 148, № 1-2. - P. 107-137.
621. Dorofeeva, O. Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gaseous Phase / O. Dorofeeva // Institute for High Temperature, USSR Academy of Sciences: Moscow. - 1988. - P. 1-238.
622. Finke, H. Comprehensive thermodynamic studies of seven aromatic hydrocarbons / H. Finke, J. Messerly, S. Lee, A. Osborn, D. Douslin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1977. - V. 9, № 10. - P. 937-956.
623. Abou-Naccoul, R. Aqueous solubility (in the range between 298.15 and 338.15K), vapor pressures (in the range between 10–5 and 80Pa) and Henry's law constant of 1,2,3,4-dibenzanthracene and 1,2,5,6-dibenzanthracene / R. Abou-Naccoul, I. Mokbel, G. Bassil, J. Saab, K. Stephan, J. Jose // *Chemosphere.* - 2014. - V. 95. - P. 41-49.
624. 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, № 11. - P. 1140-1142.

625. 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, № 1. - P. 58-62.
626. Durupt, N. Heat capacities of liquid polycyclic aromatic hydrocarbons / N. Durupt, A. Aoulmi, M. Bouroukba, M. Rogalski // *Thermochim. Acta.* - 1995. - V. 260. - P. 87-94.
627. Kudchadker, S. A. Chemical thermodynamic properties of anthracene and phenanthrene / S. A. Kudchadker, A. P. Kudchadker, B. J. Zwolinski // *J. Chem. Thermodyn.* - 1979. - V. 11, № 11. - P. 1051-1059.
628. Verevkin, S. P. Thermochemistry of substituted benzenes. Experimental standard molar enthalpies of formation of o-, m-, and p-terphenyls and 1, 3, 5-triphenylbenzene / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1997. - V. 29, № 12. - P. 1495-1501.
629. Chang, S. S. Heat capacity and thermodynamic properties of p-terphenyl: Study of order-disorder transition by automated high-resolution adiabatic calorimetry / S. S. Chang // *J. Chem. Phys.* - 1983. - V. 79, № 12. - P. 6229-6236.
630. Ribeiro da Silva, M. A. V. Standard molar enthalpies of formation and of sublimation of the terphenyl isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, L. M. S. S. Lima // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 3. - P. 375-385.
631. Sasse, K. A static apparatus for measurement of low vapor pressures. Experimental results on high molecular-weight hydrocarbons / K. Sasse, J. Jose, J.-C. Merlin // *Fluid Phase Equilibr.* - 1988. - V. 42. - P. 287-304.
632. 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 Jr // *J. Chem. Thermodyn.* - 1971. - V. 3, № 1. - P. 105-124.
633. Smith, N. K. Pyrene: vapor pressure, enthalpy of combustion, and chemical thermodynamic properties / N. K. Smith, R. C. Stewart, A. G. Osborn, D. W. Scott // *J. Chem. Thermodyn.* - 1980. - V. 12, № 10. - P. 919-926.
634. Monte, M. J. S. Thermodynamic properties of fluoranthene: An experimental and computational study / M. J. S. Monte, R. Notario, S. P. Pinto, A. I. M. C. Lobo Ferreira, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - V. 49. - P. 159-164.
635. Mahnel, T. Recommended vapor pressures for acenaphthylene, fluoranthene, and fluorene / T. Mahnel, V. Štejfá, M. Fulem, K. Růžička // *Fluid Phase Equilibr.* - 2017. - V. 434. - P. 74-86.
636. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of 1-phenylnaphthalene and 2-phenylnaphthalene / R. D. Chirico, W. V. Steele, A. F. Kazakov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 73. - P. 241-254.

637. Rocha, M. A. A. Phase transition thermodynamics of phenyl and biphenyl naphthalenes / M. A. A. Rocha, C. F. R. A. C. Lima, L. M. N. B. F. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 9. - P. 1458-1463.
638. Lei, Y. D. Vapor Pressures of the Polychlorinated Naphthalenes / Y. D. Lei, F. Wania, W. Y. Shiu // *J. Chem. Eng. Data.* - 1999. - V. 44, № 3. - P. 577-582.
639. Falconer, R. L. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution / R. L. Falconer, T. F. Bidleman // *Atmospheric Environment.* - 1994. - V. 28, № 3. - P. 547-554.
640. Puri, S. Determination of Vaporization Enthalpies of Polychlorinated Biphenyls by Correlation Gas Chromatography / S. Puri, J. S. Chickos, W. J. Welsh // *Anal. Chem.* - 2001. - V. 73, № 7. - P. 1480-1484.
641. Ribeiro da Silva, M. A. V. Experimental thermochemical study of the three methyl substituted 2-acetylthiophene isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 8. - P. 1309-1313.
642. Ribeiro da Silva, M. A. V. Energetics of thiophenecarboxaldehydes and some of its alkyl derivatives / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 6. - P. 917-923.
643. Kazuhito, K. Enthalpy of Vaporization of Some Organic Substances at 25.0°C and Test of Calorimeter / K. Kazuhito, W. Ingemar // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 1971. - V. 44, № 6. - P. 1705-1707.
644. Monte, M. J. Estimations of the thermodynamic properties of halogenated benzenes as they relate to their environment mobility / M. J. Monte, A. R. Almeida // *Chemosphere.* - 2017. - V. 189. - P. 590-598.
645. Sabbah, R. Energétique des liaisons inter-et intramoléculaires dans les trois isomères de l'aminopyridine / R. Sabbah, M. E. da Silva Eusébio // *Can. J. Chem.* - 1998. - V. 76, № 1. - P. 18-24.
646. Aue, D. H. Relationships between the thermodynamics of protonation in the gas and aqueous phase for 2-, 3-, and 4- substituted pyridines / D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, P. Toure, H. P. Hopkins, S. P. Moulik, D. V. Jahagirdar // *J. Am. Chem. Soc.* - 1991. - V. 113, № 5. - P. 1770-1780.
647. Bickerton, J. Enthalpies of combustion of the three aminopyridines and the three cyanopyridines / J. Bickerton, G. Pilcher, G. Al-Takhin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1984. - V. 16, № 4. - P. 373-378.
648. Melkhanova, S. V. Thermochemical studies of 4-tert-butylbiphenyl and 4,4'-di-tert-butylbiphenyl / S. V. Melkhanova, S. M. Pimenova, N. V. Chelovskaya, E. A. Miroshnichenko, L. L. Pashchenko, I. A. Nesterov, P. V. Naumkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2009. - V. 41, № 5. - P. 651-653.
649. Solomonov, B. N. Additivity of vaporization enthalpy: group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives / B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov // *J. Mol. Liq.* - 2021. - V. 342. - P. 117472.

650. Růžička, V. Vapor pressures for a group of high-boiling alkylbenzenes under environmental conditions / V. Růžička, M. Zábanský, K. Růžička, V. Majer // *Thermochim. Acta.* - 1994. - V. 245. - P. 121-144.
651. Steele, W. Vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line: measurements for benzenamine, butylbenzene, sec-butylbenzene, tert-butylbenzene, 2, 2-dimethylbutanoic acid, tridecafluoroheptanoic acid, 2-butyl-2-ethyl-1, 3-propanediol, 2, 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanediol, and 1-chloro-2-propanol / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 4. - P. 648-666.
652. Kasehgari, H. Vapor pressure of 11 alkylbenzenes in the range 10–3 – 280 torr, correlation by equation of state / H. Kasehgari, I. Mokbel, C. Viton, J. Jose // *Fluid Phase Equilibr.* - 1993. - V. 87, № 1. - P. 133-152.
653. Verevkin, S. P. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkylbenzenes / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2006. - V. 38, № 9. - P. 1111-1123.
654. Verevkin, S. New group-contribution approach to thermochemical properties of organic compounds: hydrocarbons and oxygen-containing compounds / S. Verevkin, V. Emel'yanenko, V. Diky, C. Muzny, R. Chirico, M. Frenkel // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2013. - V. 42, № 3. - P. 033102.
655. Mokbel, I. Low vapor pressures of 12 aromatic hydrocarbons. Experimental and calculated data using a group contribution method / I. Mokbel, E. Rauzy, J. P. Meille, J. Jose // *Fluid Phase Equilibr.* - 1998. - V. 147, № 1. - P. 271-284.
656. Mokbel, I. Vapor pressures and thermal data for three high-boiling compounds of petroleum interest: 1-phenyldecane, (5 α)-cholestane, adamantane / I. Mokbel, K. Růžička, V. r. Majer, V. Růžička, M. Ribeiro, J. Jose, M. Zábanský // *Fluid Phase Equilibr.* - 2000. - V. 169, № 2. - P. 191-207.
657. Das, T. R. PVT [pressure-volume-temperature] surface and thermodynamic properties of butane / T. R. Das, C. O. Reed Jr, P. T. Eubank // *J. Chem. Eng. Data.* - 1973. - V. 18, № 3. - P. 244-253.
658. Verevkin, S. P. Thermochemistry of Ionic Liquid Catalyzed Reactions. Experimental and Theoretical Study of Chemical Equilibria of Izomerization and Transalkylation of tert-Amylbenzenes / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, P. Goodrich, C. Hardacre // *J. Phys. Chem. B.* - 2009. - V. 113, № 38. - P. 12704-12710.
659. Wadso, I. Heats of Vaporization of Organic Compounds / I. Wadso // *Acta Chem. Scand.* - 1968. - V. 22, № 8. - P. 2438-2444.
660. Henderson, C. Some thermodynamic properties of hydrogen chloride and deuterium chloride / C. Henderson, D. Lewis, P. Prichard, L. Staveley, I. Fonseca, L. Lobo // *J. Chem. Thermodyn.* - 1986. - V. 18, № 11. - P. 1077-1088.
661. Da Ponte, M. N. The equation of state and thermodynamic properties of liquid hydrogen chloride / M. N. Da Ponte, L. Staveley // *J. Chem. Thermodyn.* - 1981. - V. 13, № 2. - P. 179-186.

662. Masi, J. F. Some thermodynamic properties of bromobenzene from 0 to 1500 K / J. F. Masi, R. B. Scott // *J. Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry.* - 1975. - V. 79, № 5. - P. 619.
663. Giauque, W. The Heat Capacity Of Hydrogen Bromide From 15 K. To Its Boiling Point And Its Heat Of Vaporization. The Entropy From Spectroscopic Data / W. Giauque, R. Wiebe // *J. Am. Chem. Soc.* - 1928. - V. 50, № 8. - P. 2193-2202.
664. Spence, R. 114. The vapour-pressure curve of formaldehyde, and some related data / R. Spence, W. Wild // *J. Chem. Soc.* - 1935. - P. 506-509.
665. Colomina, M. Enthalpies of combustion and formation of six methyl esters of benzene carboxylic acids / M. Colomina, J. Laynez, R. Perez-Ossorio, C. Turrion // *J. Chem. Thermodyn.* - 1972. - V. 4, № 3. - P. 499-506.
666. Cihlář, J. Heats of vaporization of alkyl esters of formic acid / J. Cihlář, V. Hynek, V. Svoboda, R. Holub // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications.* - 1976. - V. 41, № 1. - P. 1-6.
667. Samarov, A. A. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of aliphatic esters / A. A. Samarov, A. G. Nazmutdinov, S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilib.* - 2012. - V. 334. - P. 70-75.
668. Verevkin, S. P. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear aliphatic aldehydes / S. P. Verevkin, E. L. Krasnykh, T. V. Vasil'tsova, B. Koutek, J. Doubsky, A. Heintz // *Fluid Phase Equilib.* - 2003. - V. 206, № 1. - P. 331-339.
669. Overstreet, R. Ammonia. The heat capacity and vapor pressure of solid and liquid. Heat of vaporization. The entropy values from thermal and spectroscopic data / R. Overstreet, W. Giauque // *J. Am. Chem. Soc.* - 1937. - V. 59, № 2. - P. 254-259.
670. Stull, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds / D. R. Stull // *Ind. Eng. Chem.* - 1947. - V. 39, № 4. - P. 517-540.
671. Emel'yanenko, V. N. Benchmark Thermochemistry of N-Methylaniline / V. N. Emel'yanenko, A. A. Pimerzin, V. V. Turovtsev, S. P. Verevkin // *J. Phys. Chem. A.* - 2015. - V. 119, № 10. - P. 2142-2152.
672. Verevkin, S. P. Thermochemistry of amines: experimental standard molar enthalpies of formation of some aliphatic and aromatic amines / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1997. - V. 29, № 8. - P. 891-899.
673. Zelenina, L. N. The thermodynamic properties of talyl- and phenylsilanes / L. N. Zelenina, T. P. Chusova, Y. G. Stenin, V. V. Bakovets // *Russian J. Physical Chemistry.* - 2006. - V. 80, № 2. - P. 139-142.
674. Krishnamoorthy, A. P. Vashishta. Hydrogen Bonding in Liquid Ammonia / A. Krishnamoorthy, K.-I. Nomura, N. Baradwaj, K. Shimamura, R. Ma, S. Fukushima, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta // *J. Phys. Chem. Letters.* - 2022. - V. 13, № 30. - P. 7051-7057.

675. Morawetz, E. Enthalpies of vaporization for a number of aromatic compounds / E. Morawetz // *J. Chem. Thermodyn.* - 1972. - V. 4, № 3. - P. 455-460.
676. Verevkin, S. P. Thermochemical Properties of Diphenylalkanes / S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 1999. - V. 44, № 2. - P. 175-179.
677. van Roon, A. Gas chromatographic determination of vapour pressure and related thermodynamic properties of monoterpenes and biogenically related compounds / A. van Roon, J. R. Parsons, H. A. J. Govers // *J. Chromatogr. A.* - 2002. - V. 955, № 1. - P. 105-115.
678. Chirico, R. D. Thermodynamic Properties of Diphenylmethane / R. D. Chirico, W. V. Steele // *J. Chem. Eng. Data.* - 2005. - V. 50, № 3. - P. 1052-1059.
679. Chickos, J. 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, № 2. - P. 101-110.
680. Messerly, J. F. Condensed-phase heat capacities and derived thermodynamic properties for 1,4-dimethylbenzene, 1,2-diphenylethane, and 2,3-dimethylnaphthalene / J. F. Messerly, H. L. Finke, W. D. Good, B. E. Gammon // *J. Chem. Thermodyn.* - 1988. - V. 20, № 4. - P. 485-501.
681. Verevkin, S. P. Thermochemical Properties of Triphenylalkanes and Tetraphenylmethane. Strain in Phenyl Substituted Alkanes / S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 1999. - V. 44, № 3. - P. 557-562.
682. Montgomery, R. L. Enthalpies of combustion, vaporization, and formation of phenylbenzene, cyclohexylbenzene, and cyclohexylcyclohexane; enthalpy of hydrogenation of certain aromatic systems / R. L. Montgomery, F. D. Rossini, M. Mansson // *J. Chem. Eng. Data.* - 1978. - V. 23, № 2. - P. 125-129.
683. Krasnykh, E. L. Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Benzyl Halides and Benzyl Ethers / E. L. Krasnykh, T. V. Vasil'tsova, S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 6. - P. 1372-1378.
684. Manion, J. A. Evaluated Enthalpies of Formation of the Stable Closed Shell C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons / J. A. Manion // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2002. - V. 31, № 1. - P. 123-172.
685. Dykyj, J. Equilibrium of the liquid-vapor system of isopropyl chloride and allyl chloride / J. Dykyj, J. Paulech, M. Šepráková // *Chem. Papers.* - 1960. - V. 14, № 5. - P. 327-333.
686. Schaffer, F. Geminal Substituent Effects, 15. Enthalpies of Formation of a Series of Fluorinated Hydrocarbons and Strain-Free Group Increments to Assess Polar and Anomeric Stabilization and Strain / F. Schaffer, S. P. Verevkin, H.-J. Rieger, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt // *Lieb. Annal.* - 1997. - V. 1997, № 7. - P. 1333-1344.

687. Verevkin, S. P. Chemical Equilibrium Study in the Reacting System of the (1-Alkoxyethyl)benzene Synthesis from Alkanols and Styrene / S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* - 2001. - V. 46, № 4. - P. 984-990.
688. Majer, V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies for a group of aliphatic ethers / V. Majer, Z. Wagner, V. Svoboda, V. Čadek // *J. Chem. Thermodyn.* - 1980. - V. 12, № 4. - P. 387-391.
689. Ambrose, D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XLIII. Vapour pressures of some ethers / D. Ambrose, J. H. Ellender, C. H. S. Sprake, R. Townsend // *J. Chem. Thermodyn.* - 1976. - V. 8, № 2. - P. 165-178.
690. Hani, R. Isothermal (vapor+liquid) equilibria and excess enthalpy data of {1-hexene+methyl butyl ether (MBE)} and {1-hexene+methyl tert-butyl ether (MTBE)} binary systems at several temperatures / R. Hani, R. Solimando, L. Negadi, J. Jose, A. Ait Kaci // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - V. 54. - P. 83-89.
691. Clará, R. A. Density, Viscosity, Vapor–Liquid Equilibrium, and Excess Molar Enthalpy of [Chloroform + Methyl tert-Butyl Ether] / R. A. Clará, A. C. Gómez Marigliano, D. Morales, H. N. Sólamo // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - V. 55, № 12. - P. 5862-5867.
692. Fenwick, J. O. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds 41. Enthalpies of formation of eight ethers / J. O. Fenwick, D. Harrop, A. J. Head // *J. Chem. Thermodyn.* - 1975. - V. 7, № 10. - P. 943-954.
693. Verevkin, S. P. Thermochemistry of Benzyl Alcohol: Reaction Equilibria Involving Benzyl Alcohol and tert-Alkyl Ethers / S. P. Verevkin, T. V. Vasil'tsova // *J. Chem. Eng. Data.* - 2004. - V. 49, № 6. - P. 1717-1723.
694. Verevkin, S. P. Chemical Equilibria Study of the Reacting System of the Alkyl Cumyl Ether Synthesis from n-Alkanols and α -Methylstyrene / S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* - 2001. - V. 46, № 1. - P. 41-46.
695. Månsson, M. Non-bonded oxygen-oxygen interactions in straight-chain compounds / M. Månsson // *J. Chem. Thermodyn.* - 1969. - V. 1, № 2. - P. 141-151.
696. Verevkin, S. P. Improved Benson Increments for the Estimation of Standard Enthalpies of Formation and Enthalpies of Vaporization of Alkyl Ethers, Acetals, Ketals, and Ortho Esters / S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 5. - P. 1071-1097.
697. Verevkin, S. P. Strain Effects in Phenyl-Substituted Methanes. Geminal Interaction between Phenyl and the Electron-Releasing Substituent in Benzylamines and Benzyl Alcohols / S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 1999. - V. 44, № 6. - P. 1245-1251.
698. Vasil'tsova, T. V. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. Activity Coefficients of Ethers and Alcohols in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(Trifluoromethyl-sulfonyl)

- Imide Using the Transpiration Method / T. V. Vasil'tsova, S. P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, R. Bogel-Lukasik, U. Domanska // *J. Chem. Eng. Data.* - 2005. - V. 50, № 1. - P. 142-148.
699. Emel'yanenko, V. N. Vapor Pressures, Enthalpies of Vaporization, and Limiting Activity Coefficients in Water at 100 °C of 2-Furaldehyde, Benzaldehyde, Phenylethanal, and 2-Phenylethanol / V. N. Emel'yanenko, A. Dabrowska, M. O. Hertel, H. Scheuren, K. Sommer // *J. Chem. Eng. Data.* - 2007. - V. 52, № 2. - P. 468-471.
700. Shchedrina, M. M. / M. M. Shchedrina, T. A. Rudol'fi, L. O. Mindlin, K. K. Prilepskaya // *Maslozhir. Prom.* - 1981. - V. 10. - P. 33-40.
701. Dreisbach, R. R. Vapor Pressure–Temperature Data on Some Organic Compounds / R. R. Dreisbach, S. A. Shrader // *Ind. Eng. Chem.* - 1949. - V. 41, № 12. - P. 2879-2880.
702. Łuszczuk, M. Vapor–Liquid Equilibrium in α -Methylbenzenemethanol + Water / M. Łuszczuk, S. K. Malanowski // *J. Chem. Eng. Data.* - 2006. - V. 51, № 5. - P. 1735-1739.
703. Chyliński, K. Vapor–Liquid Equilibrium for Phenol + α -Methyl Benzyl Alcohol and 2-Ethoxyethanol + n-Butyl Formate / K. Chyliński, Z. Fraś, S. K. Malanowski // *J. Chem. Eng. Data.* - 2004. - V. 49, № 1. - P. 2-6.
704. Matos, M. A. R. Energetics of naphthalene derivatives, IV: a calorimetric and calculational thermochemical study of the isomeric naphthalenemethanols / M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, C. C. S. Sousa, M. V. Roux, R. Notario, J. F. Liebman // *Mol. Phys.* - 2007. - V. 105, № 13-14. - P. 1789-1796.
705. Mogalian, E. Accounting for the Effects of Moderately Increased Pressure on the Energetics of Melting and Solubility in Metered Dose Inhalers / E. Mogalian, K. Sepassi, P. B. Myrdal // *Drug Development and Industrial Pharmacy.* - 2008. - V. 34, № 9. - P. 930-935.
706. Konicek, J. Enthalpies of vaporization of organic compounds. 7. some carboxylic acids / J. Konicek, I. Wadso // *Acta Chem. Scand.* - 1970. - V. 24, № 7. - P. 2612-&.
707. Verevkin, S. P. Benzoic acid derivatives: Evaluation of thermochemical properties with complementary experimental and computational methods / S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, E. N. Stepurko, K. V. Zherikova // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 622. - P. 18-30.
708. Colomina, M. Thermochemical properties of naphthalene compounds I. Enthalpies of combustion and formation of the 1- and 2-naphthoic acids / M. Colomina, M. V. Roux, C. Turrión // *J. Chem. Thermodyn.* - 1974. - V. 6, № 2. - P. 149-155.
709. Roux, M. V. The energetics of naphthalene derivatives, III: phenylacetic acid and the isomeric 1- and 2-naphthylacetic acids / M. V. Roux, M. Temprado, R. Notario, S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, D. E. Demasters, J. F. Liebman // *Mol. Phys.* - 2004. - V. 102, № 18. - P. 1909-1917.

710. Lima, C. F. R. A. C. The role of aromatic interactions in the structure and energetics of benzyl ketones / C. F. R. A. C. Lima, C. A. D. Sousa, J. E. Rodriguez-Borges, A. Melo, L. R. Gomes, J. N. Low, L. M. N. B. F. Santos // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2010. - V. 12, № 37. - P. 11228-11237.
711. Nagrimanov, R. N. Determination of sublimation enthalpies of substituted benzophenones, fluorenes and diphenyl ethers by solution calorimetry approach / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, A. V. Buzyorov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2017. - V. 655. - P. 358-362.
712. Vasil'tsova, T. V. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 7. Activity Coefficients of Aliphatic and Aromatic Esters and Benzylamine in 1-Methyl-3-ethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide Using the Transpiration Method / T. V. Vasil'tsova, S. P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, R. Bogel-Lukasik, U. Domańska // *J. Chem. Eng. Data.* - 2006. - V. 51, № 1. - P. 213-218.
713. Katayama, H. Vapor pressures of methyl, ethyl, n-propyl, isobutyl, and n-butyl benzoates at reduced pressures / H. Katayama // *J. Chem. Eng. Data.* - 1988. - V. 33, № 2. - P. 75-77.
714. Hoskovec, M. Determining the vapour pressures of plant volatiles from gas chromatographic retention data / M. Hoskovec, D. Grygarová, J. Cvačka, L. Streinz, J. Zima, S. P. Verevkin, B. Koutek // *J. Chromatogr. A.* - 2005. - V. 1083, № 1. - P. 161-172.
715. Verevkin, S. P. Strain effects in phenyl substituted methanes. Geminal interactions between phenyl and alkoxy carbonyl substituent / S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* - 1999. - V. 332, № 1. - P. 27-32.
716. Steele, W. Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line, Measurements for Dimethyl Isophthalate, Dimethyl Carbonate, 1, 3, 5-Triethylbenzene, Pentafluorophenol, 4-tert-Butylcatechol, α -Methylstyrene, and N, N'-Bis (2-hydroxyethyl) ethylenediamine / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 1997. - V. 42, № 6. - P. 1008-1020.
717. Kozlova, S. A. Vapour pressure and enthalpy of vaporization of aliphatic dialkyl carbonates / S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, M. Georgieva, S. P. Verevkin, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 7. - P. 1136-1140.
718. Verevkin, S. P. Thermochemical study of aliphatic and phenyl-substituted geminal diacetates / S. P. Verevkin, W.-H. Peng, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt // *Struct. Chem.* - 1996. - V. 7, № 5. - P. 397-404.
719. Silva, A. L. R. Effects of methoxy and formyl substituents on the energetics and reactivity of α -naphthalenes: A calorimetric and computational study / A. L. R. Silva, V. L. S. Freitas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *Chemosphere.* - 2014. - V. 107. - P. 203-210.
720. Lipkind, D. Study of the Anomalous Thermochemical Behavior of 1, 2-Diazines by Correlation-Gas Chromatography / D. Lipkind, J. S. Chickos, J. F. Liebman // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - V. 55, № 4. - P. 1628-1635.

721. Thornton, M. The Vaporization Enthalpy and Vapor Pressure of (d)-Amphetamine and of Several Primary Amines Used as Standards at $T/K = 298$ As Evaluated by Correlation Gas Chromatography and Transpiration / M. Thornton, J. Chickos, I. V. Garist, M. A. Varfolomeev, A. A. Svetlov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2013. - V. 58, № 7. - P. 2018-2027.
722. Surov, A. O. Thermochemistry of Drugs. Experimental and first-principles study of fenamates / A. O. Surov, G. L. Perlovich, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2011. - V. 56, № 12. - P. 4325-4332.
723. Verevkin, S. P. Vapor Pressures and Phase Transitions of a Series of the Aminonaphthalenes / S. P. Verevkin, M. Georgieva, S. V. Melkhanova // *J. Chem. Eng. Data.* - 2007. - V. 52, № 1. - P. 286-290.
724. Verevkin, S. P. Strain effects in phenyl substituted methanes. Geminal interactions between phenyl and electron-withdrawing cyano substituent in benzylcyanides / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2000. - V. 32, № 2. - P. 207-215.
725. Verevkin, S. P. Thermochemistry of nitro compounds. Experimental standard enthalpies of formation and improved group-additivity values / S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* - 1997. - V. 307, № 1. - P. 17-25.
726. Mackle, H. Studies in the thermochemistry of organic sulphides. Part 1.—The gas-phase heats of formation of phenyl methyl, phenyl ethyl, benzyl methyl and benzyl ethyl sulphides / H. Mackle, R. G. Mayrick // *Trans. Faraday Soc.* - 1962. - V. 58, № 0. - P. 33-39.
727. Miroshnichenko, E. A. Bond energies and the enthalpies of formation of mono- and polyradicals in nitroalkanes 3. Nitroalkanes C4–C7 / E. A. Miroshnichenko, T. S. Kon'kova, Y. O. Inozemtsev, Y. N. Matyushin // *Rus. Chem. Bull.* - 2011. - V. 60, № 1. - P. 36-41.
728. Lipkind, D. Hypothetical Thermodynamic Properties. Subcooled Vaporization Enthalpies and Vapor Pressures of Polyaromatic Heterocycles and Related Compounds / D. Lipkind, W. Hanshaw, J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* - 2009. - V. 54, № 10. - P. 2930-2943.
729. Verevkin, S. P. Thermochemistry of Amines: Experimental Standard Molar Enthalpies of Formation of N-Alkylated Piperidines / S. P. Verevkin // *Struct. Chem.* - 1998. - V. 9, № 2. - P. 113-119.
730. 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.
731. Young, H. Vapor pressures of fumigants IV—vapor pressure of nicotine / H. Young, O. Nelson // *Ind. Eng. Chem.* - 1929. - V. 21, № 4. - P. 321-322.
732. Bedford, A. 377. Heats of formation and bond energies. Part X. 1, 2, 5, 6-Tetrahydropyridine, piperidine, and piperazine / A. Bedford, A. Beezer, C. Mortimer // *J. Chem. Soc.* - 1963. - P. 2039-2043.

733. Almeida, A. R. R. P. Vapour pressures of 1-methyl derivatives of benzimidazole, pyrazole and indole. The energy of the intermolecular hydrogen bond $\text{NH}\cdots\text{N}$ / A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 77. - P. 46-53.
734. M6, O. Enthalpies of Formation of N-Substituted Pyrazoles and Imidazoles / O. M6, M. Y6ñez, M. V. Roux, P. Jim6nez, J. Z. D6valos, M. A. V. Ribeiro da Silva, M. d. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, L. M. P. F. Amaral, A. S6nchez-Migall6n, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, J. F. Liebman // *J. Phys. Chem. A.* - 1999. - V. 103, N6 46. - P. 9336-9344.
735. Almeida, A. R. R. P. Thermodynamic study of phase transitions of imidazoles and 1-methylimidazoles / A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - V. 44, N6 1. - P. 163-168.
736. Verevkin, S. P. Thermodynamics of Ionic Liquids Precursors: 1-Methylimidazole / S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, A. B. Bazyleva, G. J. Kabo // *J. Phys. Chem. B.* - 2011. - V. 115, N6 15. - P. 4404-4411.
737. Lipkind, D. A Study of the Vaporization Enthalpies of Some 1-Substituted Imidazoles and Pyrazoles by Correlation-Gas Chromatography / D. Lipkind, C. Plienrasri, J. S. Chickos // *J. Phys. Chem. B.* - 2010. - V. 114, N6 50. - P. 16959-16967.
738. Catalan, J. Calorimetric study of the effect of N-methylation in azoles: Loss of an active centre of solvation / J. Catalan, P. Cabildo, J. Elguero, J. G6mez, J. Laynez // *J. Phys. Org. Chem.* - 1989. - V. 2, N6 8. - P. 646-652.
739. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemistry of Some Derivatives of 2- and 4-Piperidone / M. A. V. Ribeiro da Silva, J. I. T. A. Cabral // *J. Chem. Eng. Data.* - 2006. - V. 51, N6 5. - P. 1556-1561.
740. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemical study of 2- and 3-alkyl substituted thiophenes / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2007. - V. 88, N6 1. - P. 7-17.
741. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemistry of substituted thiophenecarbonitrile derivatives / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, N6 2. - P. 225-231.
742. Roux, M. V. Experimental and Computational Thermochemical Study of 2- and 3-Thiopheneacetic Acid Methyl Esters / M. V. Roux, M. Temprado, R. Notario, J. S. Chickos, A. F. L. O. M. Santos, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Phys. Chem. A.* - 2007. - V. 111, N6 24. - P. 5280-5286.
743. Ribeiro da Silva, M. A. V. Calorimetric study of methyl and ethyl 2-thiophenecarboxylates and ethyl 2- and 3-thiopheneacetates / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2009. - V. 41, N6 8. - P. 926-931.
744. Le Fevre, R. J. W. Molecular refractivity and polarizability / *Advances in Physical Organic Chemistry*, Elsevier, 1965. - P. 1-90.

745. Mariella, R. P. Ultraviolet Absorption Spectra of Alicyclic Compounds. III. Phenyl Cycloalkyl and Styryl Cycloalkyl Ketones / R. P. Mariella, R. R. Raube // *J. Am. Chem. Soc.* - 1952. - V. 74, № 2. - P. 521-524.
746. Rakhmankulov, D. Application of ion-exchange resins in catalysis. 1. Preparation of cyclic acetals of unsaturated aldehydes on Cu⁺² cation exchanger / D. Rakhmankulov, S. Zlotskii, S. Agisheva, N. Maksimova, V. Isagulyants // *J. Appl. Chem. USSR.* - 1974. - V. 47, № 6. - P. 1472-1474.
747. Markovnik, V. S. / V. S. Markovnik, A. I. Sachek, A. D. Peshchenko, O. V. Shvaro, D. N. Andreevskii, N. M. Olizarevich // *Termodin. Org. Soedin.* - 1979. - P. 107-110.
748. Hazra, A. Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry / A. Hazra, D. Dollimore, K. Alexander // *Thermochim. Acta.* - 2002. - V. 392-393. - P. 221-229.
749. Pitzer, K. S. The heat capacity, heats of fusion and vaporization, vapor pressure, entropy, vibration frequencies and barrier to internal rotation of styrene / K. S. Pitzer, L. Guttman, E. F. Westrum Jr // *J. Am. Chem. Soc.* - 1946. - V. 68, № 11. - P. 2209-2212.
750. Cammenga, H. K. Re-investigation and Data Assessment of the Isomerization and 2,2'-Cyclization of Stilbenes and Azobenzenes / H. K. Cammenga, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2009. - V. 48, № 22. - P. 10120-10128.
751. Steele, W. Measurements of vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line for ϵ -caprolactam, pyrazine, 1, 2-propanediol, triethylene glycol, phenyl acetylene, and diphenyl acetylene / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 4. - P. 689-699.
752. Kiselev, V. D. Heats of Solution of Liquid Solutes in Various Solvents / V. D. Kiselev, I. I. Shakirova, L. N. Potapova, H. A. Kashaeva, D. A. Kornilov // *Dataset Papers in Science.* - 2013. - V. 2013.
753. Ortega, J. Thermodynamic study of the mixtures (butylbenzene+ an alkane or+ an alkyl ethanoate): experimental and values / J. Ortega, G. Bolat, E. Marrero // *Phys. Chem. Liq.* - 2007. - V. 45, № 3. - P. 251-259.
754. Morrow, B. H. Impact of molecular structure on properties of n-hexadecane and alkylbenzene binary mixtures / B. H. Morrow, S. Maskey, M. Z. Gustafson, D. J. Luning Prak, J. A. Harrison // *J. Phys. Chem. B.* - 2018. - V. 122, № 25. - P. 6595-6603.
755. Ягофаров, М. И. Соотношение между энтальпиями плавления и растворения ароматических соединений и температурная зависимость энтальпии плавления. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2020. - 250 с.

756. Jenckel, E. Über die Lösungswärme von Gläsern, insbesondere der hochmolekularen Stoffe / E. Jenckel, K. Gorke // *Z. Naturforsch. A.* - 1952. - V. 7, № 9. - P. 630-632.
757. Parks, G. S. The Heats of Solution of Hexamethylbenzene, Cetyl Alcohol, and Dicyl in Related Liquids; Heats of Fusion by an Extrapolation Process / G. S. Parks, R. D. Rowe // *J. Chem. Phys.* - 1946. - V. 14, № 9. - P. 507-510.
758. Royall, P. Application of solution calorimetry in pharmaceutical and biopharmaceutical research / P. Royall, S. Gaisford // *Curr. Pharm. Biotechnol.* - 2005. - V. 6, № 3. - P. 215-222.
759. Kleppa, O. J. Heats of Fusion of the Monovalent Nitrates by High-Temperature Reaction Calorimetry / O. J. Kleppa, F. G. McCarty // *J. Chem. Eng. Data.* - 1963. - V. 8, № 3. - P. 331-332.
760. Navrotsky, A. High-temperature oxide melt calorimetry of oxides and nitrides / A. Navrotsky // *J. Chem. Thermodyn.* - 2001. - V. 33, № 8. - P. 859-871.
761. Bouhifd, M. A. Thermochemistry and melting properties of basalt / M. A. Bouhifd, P. Besson, P. Courtial, C. Gerardin, A. Navrotsky, P. Richet // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* - 2007. - V. 153, № 6. - P. 689-698.
762. Solomonov, B. N. Enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of aromatic hydrocarbons derivatives: estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K / B. N. Solomonov, R. N. Nagrimanov, M. A. Varfolomeev, A. V. Buzyurov, T. A. Mukhametzyanov // *Thermochim. Acta.* - 2016. - V. 627. - P. 77-82.
763. Goldfarb, J. L. Melting points and enthalpies of fusion of anthracene and its heteroatomic counterparts / J. L. Goldfarb, I. Külaots // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2010. - V. 102, № 3. - P. 1063-1070.
764. Farrell, P. G. DSC studies of aromatic hydrocarbon picrates / P. G. Farrell, F. Shahidi, F. Casellato, C. Vecchi, A. Girelli // *Thermochim. Acta.* - 1979. - V. 33. - P. 275-280.
765. Yagofarov, M. I. Thermochemical properties of 1, 2, 3, 4-tetraphenylnaphthalene and 1, 3, 5-triphenylbenzene in crystalline and liquid states studied by solution and fast scanning calorimetry / M. I. Yagofarov, S. E. Lapuk, T. A. Mukhametzyanov, M. A. Ziganshin, C. Schick, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2019. - V. 278. - P. 394-400.
766. Varushchenko, R. M. The heat capacities and thermodynamic functions of 4-methylbiphenyl and 4-tert-butylbiphenyl / R. M. Varushchenko, A. A. Efimova, A. I. Druzhinina, E. S. Tkachenko, I. A. Nesterov, T. N. Nesterova, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 10. - P. 1265-1272.
767. Efimova, A. Heat capacity and thermodynamic functions of 4, 4'-dimethylbiphenyl and 4, 4'-di-tert-butylbiphenyl / A. Efimova, R. Varushchenko, A. Druzhinina, N. Chelovskaya, E. Tkachenko, I. Nesterov, T. Nesterova // *Russian J. Physical Chemistry A.* - 2010. - V. 84, № 3. - P. 343-349.

768. Chanh, N. B. Transitions de phase destructive et non destructive dans le cristal moleculaire bromo-2 naphtalene / N. B. Chanh, Y. Haget, A. Meresse, D. Louer, R. Shirley // *J. Physics and Chemistry of Solids*. - 1981. - V. 42, № 3. - P. 217-225.
769. Rai, R. N. Thermal, solid-liquid equilibrium, crystallization, and microstructural studies of organic monotectic alloy: 4,4'-Dibromobiphenyl-succinonitrile / R. N. Rai, R. S. B. Reddi // *Thermochim. Acta*. - 2009. - V. 496, № 1. - P. 13-17.
770. Dozen, Y. Structures and fusion parameters of methoxycarbonyl-benzenes and -naphthalenes / Y. Dozen, S. Fujishima, H. Shingu // *Thermochim. Acta*. - 1978. - V. 25, № 2. - P. 209-216.
771. Sabbah, R. Energetics of intermolecular bonds in the 3 diazines-phthalazine, quinazoline and quinoxaline / R. Sabbah, O. Pemenzi // *Compt. Rend. Acad. Sci. II*. - 1993. - V. 317, № 5. - P. 575-581.
772. Chirico, R. D. Heat capacities, enthalpy increments, and derived thermodynamic functions for pyrazine between the temperatures 5K and 380K / R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn*. - 2003. - V. 35, № 7. - P. 1059-1072.
773. Messerly, J. F. Condensed-phase heat-capacity studies and derived thermodynamic properties for six cyclic nitrogen compounds / J. F. Messerly, S. S. Todd, H. L. Finke, W. D. Good, B. E. Gammon // *J. Chem. Thermodyn*. - 1988. - V. 20, № 2. - P. 209-224.
774. Schulze, F.-W. Thermodynamic Properties of the Structural Analogues Benzo [c] cinnoline, Trans-azobenzene, and Cis-azobenzene / F.-W. Schulze, H.-J. Petrick, H. Cammenga, H. Klinge // *Z. Physikalische Chemie*. - 1977. - V. 107, № 1. - P. 1-19.
775. Donnelly, J. R. Purity and heat of fusion data for environmental standards as determined by differential scanning calorimetry / J. R. Donnelly, L. A. Drewes, R. L. Johnson, W. D. Munslow, K. K. Knapp, G. W. Sovocool // *Thermochim. Acta*. - 1990. - V. 167, № 2. - P. 155-187.
776. Das, D. Vapour pressure of phthalic anhydride / D. Das, S. R. Dharwadkar, M. S. Chandrasekharaiah // *Thermochim. Acta*. - 1979. - V. 30, № 1. - P. 371-376.
777. Monte, M. J. S. Thermodynamic Study on the Sublimation of Anthracene-Like Compounds / M. J. S. Monte, C. A. D. Sousa, J. M. S. Fonseca, L. M. N. B. F. Santos // *J. Chem. Eng. Data*. - 2010. - V. 55, № 11. - P. 5264-5270.
778. Rocha, I. M. Thermodynamic Study of Chlorobenzonitrile Isomers: A Survey on the Polymorphism, Pseudosymmetry, and the Chloro...Cyano Interaction / I. M. Rocha, T. L. P. Galvão, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Phys. Chem. A*. - 2014. - V. 118, № 8. - P. 1502-1510.
779. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Thermodynamic Properties of Three Pyridine Carboxylic Acid Methyl Ester Isomers / M. D. M. C. Ribeiro da Silva, V. L. S. Freitas, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, M. J. Sottomayor, M. J. S. Monte, W. E. Acree // *J. Chem. Eng. Data*. - 2007. - V. 52, № 2. - P. 580-585.

780. Almeida, A. R. The influence of the halogen size in the volatility and melting of methyl p-halobenzoic esters and of their parent acids / A. R. Almeida, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 57. - P. 160-168.
781. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of 9-fluorenone: Mutual validation of experimental and computational results / R. D. Chirico, A. F. Kazakov, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - V. 54. - P. 278-287.
782. Tu, W. Glass transition and mixing thermodynamics of a binary eutectic system / W. Tu, Z. Chen, Y. Gao, Z. Li, Y. Zhang, R. Liu, Y. Tian, L.-M. Wang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - V. 16, № 8. - P. 3586-3592.
783. Charsley, E. L. The use of organic calibration standards in the enthalpy calibration of differential scanning calorimeters / E. L. Charsley, P. G. Laye, H. M. Markham // *Thermochim. Acta.* - 2012. - V. 539. - P. 115-117.
784. Sharma, B. Thermoanalysis of binary condensed eutectic phases evincing molecular interactions / B. Sharma, P. Lal, M. Sharma, A. K. Sharma // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2012. - V. 109, № 1. - P. 447-456.
785. Fattahi, A. The Enthalpies of Formation of o-, m-, and p-Benzoquinone: Gas-Phase Ion Energetics, Combustion Calorimetry, and Quantum Chemical Computations Combined / A. Fattahi, S. R. Kass, J. F. Liebman, M. A. R. Matos, M. S. Miranda, V. M. F. Morais // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - V. 127, № 16. - P. 6116-6122.
786. Sharma, B. L. Deviations of binary organic eutectic melt systems / B. L. Sharma, R. Kant, R. Sharma, S. Tandon // *Materials Chemistry and Physics.* - 2003. - V. 82, № 1. - P. 216-224.
787. Rai, R. N. Thermal and dielectric studies on binary organic system: benzil-m-nitroaniline / R. N. Rai, K. B. R. Varma // *Materials Letters.* - 2001. - V. 48, № 6. - P. 356-361.
788. Andon, R. J. L. Calibrants for thermal analysis. Measurement of their enthalpies of fusion by adiabatic calorimetry / R. J. L. Andon, J. E. Connett // *Thermochim. Acta.* - 1980. - V. 42, № 2. - P. 241-247.
789. Booss, H. Die Schmelzenthalpie des Benzils und 4-Nitrophenols / H. Booss, K. Hauschildt // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1972. - V. 261, № 1. - P. 32-32.
790. Miltenburg, J. C. V. Thermodynamic properties of trans-azobenzene and trans-stilbene / J. C. V. Miltenburg, J. A. Bouwstra // *J. Chem. Thermodyn.* - 1984. - V. 16, № 1. - P. 61-65.
791. Саматов, А. А. Калориметрия растворения как метод определения энтальпий фазовых переходов для труднолетучих n-алканов // *Материалы Международного молодежного форума «Ломоносов-2015»* / Отв.ред. А.И. Андреев А. В. А., Е.А. Антипов. -- МГУ, Москва: М.:МАКС Пресс, 2015.

792. Kabo, G. Thermodynamic properties of adamantane and the energy states of molecules in plastic crystals for some cage hydrocarbons / G. Kabo, A. Blokhin, M. Charapennikau, A. Kabo, V. Sevruc // *Thermochim. Acta.* - 2000. - V. 345, № 2. - P. 125-133.
793. Nagrimanov, R. N. Six-membered ring aliphatic compounds: A search for regularities in phase transitions / R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* - 2016. - V. 638. - P. 80-88.
794. Boudouh, I. Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain n-alkanes / I. Boudouh, S. L. Hafsaoui, R. Mahmoud, D. Barkat // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2016. - V. 125. - P. 793-801.
795. Nagrimanov, R. N. Re-evaluation of solution enthalpies of aliphatic hydrocarbons functional derivatives and terpenes in n-heptane and their validation by thermochemical consistency / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin // *J. Mol. Liq.* - 2024. - V. 394. - P. 123697.
796. Yagofarov, M. I. Application of Solution Calorimetry to Determining the Fusion Enthalpy of an Arylaliphatic Compound at 298.15 K: n-Octadecanophenone / M. I. Yagofarov, I. S. Balakhontsev, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *Liquids.* - 2022. - V. 3, № 1. - P. 1-6.
797. Yagofarov, M. I. Thermochemistry of phase transitions of aromatic amines: Estimation of the sublimation enthalpy at 298.15 K through the fusion enthalpy / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2017. - V. 113. - P. 301-307.
798. Yagofarov, M. I. The fusion thermochemistry of self-associated aromatic compounds at 298.15 K studied by solution calorimetry / M. I. Yagofarov, S. E. Lapuk, T. A. Mukhametzyanov, M. A. Ziganshin, T. F. Valiakhmetov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2019. - V. 137. - P. 43-47.
799. Bolmatenkov, D. N. The heat capacities and fusion thermochemistry of sugar alcohols between 298.15 K and T_m : The study of D-sorbitol, D-mannitol and myo-inositol / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2021. - P. 115545.
800. Yagofarov, M. I. Thermochemistry of fusion of benzocaine and S-naproxen between 298.15 K and T_m studied by solution and fast scanning calorimetry / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, M. A. Ziganshin, T. A. Mukhametzyanov, B. N. Solomonov // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2023. - V. 148, № 6. - P. 2457-2466.
801. Mintz, C. Enthalpy of solvation correlations for organic solutes and gases dissolved in N, N-dimethylformamide and tert-butanol / C. Mintz, K. Burton, T. Ladlie, M. Clark, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *J. Mol. Liq.* - 2009. - V. 144, № 1-2. - P. 23-31.
802. Yagofarov, M. I. Thermochemistry of fusion, solution and hydrogen bonding in benzamide, N-methylbenzamide, and acetanilide / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, I. S. Balakhontsev, I. I. Nizamov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2023. - V. 728. - P. 179579.

803. Sokolov, A. A. Thermodynamic Properties of 3-and 4-Ethoxyacetanilides between 80 and 480 K / A. A. Sokolov, M. I. Yagofarov, I. S. Balakhontsev, I. I. Nizamov, T. A. Mukhametzyanov, B. N. Solomonov, Y. N. Yurkshtovich, E. N. Stepurko // *Molecules*. - 2023. - V. 28, № 20. - P. 7027.
804. Solomonov, B. N. Solution calorimetry of organic nonelectrolytes as a tool for investigation of intermolecular interactions / B. N. Solomonov, V. B. Novikov // *J. Phys. Org. Chem.* - 2008. - V. 21, № 1. - P. 2-13.
805. Yaws, C.L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds. - C. L. Yaws, C. Gabbula / Knovel. - 2003. - 812 p.
806. Cibulka, I. P- ρ -T data of liquids: Summarization and evaluation. 8. Miscellaneous compounds / I. Cibulka, T. Takagi // *J. Chem. Eng. Data*. - 2002. - V. 47, № 5. - P. 1037-1070.
807. Yagofarov, M. I. Relationship between the heat capacity change on vaporization of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpy and its prediction as a function of temperature / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2021. - V. 163. - P. 106586.
808. Sokolov, A. A. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic compounds / A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, I. S. Balakhontsev, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilib.* - 2022. - V. 553. - P. 113304.
809. Bolmatenkov, D. N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Notfullin, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilib.* - 2022. - V. 554. - P. 113303.
810. Bolmatenkov, D. N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: a review of existing data and the features of heat capacity correction. Part II. Anilines / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta*. - 2023. - V. 728. - P. 179589.
811. Stout, J. The entropy of formic acid. The heat capacity from 15 to 300 K. Heats of fusion and vaporization / J. Stout, L. H. Fisher // *J. Chem. Phys.* - 1941. - V. 9, № 2. - P. 163-168.
812. Chao, J. Thermodynamic properties of key organic oxygen compounds in the carbon range C1 to C4. Part 2. Ideal gas properties / J. Chao, K. R. Hall, K. N. Marsh, R. C. Wilhoit // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. - 1986. - V. 15, № 4. - P. 1369-1436.
813. Martin, J. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds Part LII. Molar heat capacity of ethanoic, propanoic, and butanoic acids / J. Martin, R. Andon // *J. Chem. Thermodyn.* - 1982. - V. 14, № 7. - P. 679-688.
814. De Wit, H. Thermodynamic properties of molecular organic crystals containing nitrogen, oxygen, and sulfur II. Molar heat capacities of eight compounds by adiabatic calorimetry / H. De Wit, C. De Kruif, J. Van Miltenburg // *J. Chem. Thermodyn.* - 1983. - V. 15, № 9. - P. 891-902.

815. Sköld, R. Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds 7. Aqueous solutions of some amides, t-butanol and pentanol / R. Sköld, J. Suurkuusk, I. Wadsö // *J. Chem. Thermodyn.* - 1976. - V. 8, № 11. - P. 1075-1080.
816. Verevkin, S. P. Thermochemistry of chlorobenzenes and chlorophenols: Ambient temperature vapor pressures and enthalpies of phase transitions / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. Klamt // *J. Chem. Eng. Data.* - 2007. - V. 52, № 2. - P. 499-510.
817. Verevkin, S. P. Weaving a network of reliable thermochemistry around lignin building blocks: Methoxy-phenols and methoxy-benzaldehydes / S. P. Verevkin, M. E. Konnova, V. V. Turovtsev, A. V. Riabchunova, A. A. Pimerzin // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2020. - V. 59, № 52. - P. 22626-22639.
818. Emel'yanenko, V. N. Enthalpies of Formation and Substituent Effects of ortho-, meta-, and para-Aminotoluenes from Thermochemical Measurements and from Ab Initio Calculations / V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *J. Phys. Chem. A.* - 2005. - V. 109, № 17. - P. 3960-3966.
819. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. URL: <https://www.nist.gov/mml/csd/chemical-informatics-research-group/products-and-services/fourier-grid-hamiltonian-fgh-1d> (дата обращения: 21.09.2023).
820. Khudozhitkov, A. E. Structure, hydrogen bond dynamics and phase transition in a model ionic liquid electrolyte / A. E. Khudozhitkov, P. Stange, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, R. Ludwig // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2022. - V. 24, № 10. - P. 6064-6071.
821. Khudozhitkov, A. E. How Like-Charge Attraction Influences the Mobility of Cations in Hydroxyl-Functionalized Ionic Liquids / A. E. Khudozhitkov, D. Paschek, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, R. Ludwig // *J. Phys. Chem. Letters.* - 2023. - V. 14, № 17. - P. 4019-4025.
822. Solomonov, B. N. A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, V. B. Novikov // *J. Phys. Org. Chem.* - 2006. - V. 19, № 4. - P. 263-268.
823. Cerdeiriña, C. A. Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association / C. A. Cerdeiriña, D. González-Salgado, L. Romani, M. a. d. C. Delgado, L. A. Torres, M. Costas // *J. Chem. Phys.* - 2004. - V. 120, № 14. - P. 6648-6659.
824. Sokolov, A. A. Vaporization thermodynamics of Leuco Dyes: Measurement and prediction / A. A. Sokolov, A. A. Notfullin, D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2023. - P. 107093.
825. Fulem, M. Heat capacities of alkanols: Part I. Selected 1-alkanols C2 to C10 at elevated temperatures and pressures / M. Fulem, K. Růžička, V. Růžička // *Thermochim. Acta.* - 2002. - V. 382, № 1-2. - P. 119-128.

826. Scott, D. W. Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Substances: Properties of the Alkane Hydrocarbons, C1 through C10, in the Ideal Gas State From 0 to 1500 K. - D. W. Scott / US Department of the Interior, Bureau of Mines. - 1974. - 666 p.
827. Scott, D. Correlation of the chemical thermodynamic properties of alkane hydrocarbons / D. Scott // J. Chem. Phys. - 1974. - V. 60, № 8. - P. 3144-3165.
828. Chirico, R. D. The vapor pressure of n-alkanes revisited. New high-precision vapor pressure data on n-decane, n-eicosane, and n-octacosane / R. D. Chirico, N. An, W. V. Steele, M. M. Strube, C. Tsonopoulos // J. Chem. Eng. Data. - 1989. - V. 34, № 2. - P. 149-156.
829. Andon, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part I. Preparation and physical properties of pure phenol, cresols, and xylenols / R. Andon, D. Biddiscombe, J. Cox, R. Handley, D. Harrop, E. Herington, J. Martin // J. Chem. Soc. - 1960. - P. 5246-5254.
830. Glaser, F. Untersuchungen über Dampfdruckkurven und kritische Daten einiger technisch wichtiger organischer Substanzen / F. Glaser, H. Rüländ // Chemie Ingenieur Technik. - 1957. - V. 29, № 12. - P. 772-775.
831. Mokbel, I. Vapor pressures and sublimation pressures of 2, 4-dichlorophenol, 2, 6-dichlorophenol, and 2, 4, 6-trichlorophenol / I. Mokbel, V. Pauchon, J. Jose // ELDATA: Int. Electron. J. Phys-Chem. Data. - 1995. - V. 1. - P. 53-57.
832. Almeida, A. R. Volatility and thermodynamic stability of vanillin / A. R. Almeida, V. L. Freitas, J. I. Campos, M. D. R. da Silva, M. J. Monte // J. Chem. Thermodyn. - 2019. - V. 128. - P. 45-54.
833. Verevkin, S. P. Weaving a web of reliable thermochemistry around lignin building blocks: Vanillin and its isomers / S. P. Verevkin, M. E. Konnova, V. N. Emelyanenko, A. A. Pimerzin // J. Chem. Thermodyn. - 2021. - V. 157. - P. 106362.
834. Hoskovec, M. Determining the vapour pressures of plant volatiles from gas chromatographic retention data / M. Hoskovec, D. Grygarová, J. Cvačka, L. Streinz, J. Zima, S. P. Verevkin, B. Koutek // J. Chromatogr. A. - 2005. - V. 1083, № 1-2. - P. 161-172.
835. Yaws, C. L. Handbook of Vapor Pressure: Organic Compounds C8 to C28. - C. L. Yaws / Gulf Pub Co. - 1994. - 392 p.
836. Notfullin, A. A. Vaporization thermodynamics of normal alkyl benzoates / A. A. Notfullin, D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, I. S. Balakhontsev, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // J. Therm. Anal. Calorim. - 2022. - V. 147. - P. 14631-14647.
837. Bolmatenkov, D. N. Vaporization enthalpies of benzanthrene, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, T. F. Valiakhmetov, N. O. Rodionov, B. N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. - 2022. - V. 168. - P. 106744.
838. Bolmatenkov, D. N. Liquid-gas equilibria in organic liquid crystals: M-24 (4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl), BCH-52 (4-ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl) and HP-53 (4'-propyl phenyl-

- 4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)benzoate) / D. N. Bolmatenkov, A. A. Notfullin, M. I. Yagofarov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilib.* - 2023. - V. 565. - P. 113669.
839. Steele, W. The thermodynamic properties of quinoline and isoquinoline / W. Steele, D. Archer, R. Chirico, W. Collier, I. Hossenlopp, A. Nguyen, N. Smith, B. Gammon // *J. Chem. Thermodyn.* - 1988. - V. 20, № 11. - P. 1233-1264.
840. Chirico, R. The thermodynamic properties to the temperature 700 K of naphthalene and of 2, 7-dimethylnaphthalene / R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen, W. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 1993. - V. 25, № 12. - P. 1461-1494.
841. Suga, H. Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds / H. Suga, S. Seki // *J. Non-Crystalline Solids.* - 1974. - V. 16, № 2. - P. 171-194.
842. Suga, H. Thirty years of thermoanalytical study in Osaka University / H. Suga, S. Seki // *Thermochim. Acta.* - 1986. - V. 100, № 1. - P. 149-169.
843. Arnett, E. M. Hydrogen-bonded complex formation. III. Thermodynamics of complexing by infrared spectroscopy and calorimetry / E. M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T. Murty, T. Gorrie, P. V. R. Schleyer // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. - V. 92, № 8. - P. 2365-2377.
844. Bazyleva, A. B. Thermodynamic properties of adamantane revisited / A. B. Bazyleva, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, M. B. Charapennikau, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, V. Diky // *J. Phys. Chem. B.* - 2011. - V. 115, № 33. - P. 10064-10072.
845. Walker, J. Specific Heat of Biphenyl and Other Polyphenyls. Correlation of Specific Heat Data for Phenyl-Type Compounds / J. Walker, B. M. Brooks, C. Ewing, R. Miller // *Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser.* - 1958. - V. 3, № 2. - P. 280-282.
846. Yagofarov, M. I. The relationships between enthalpy and volume changes of aromatic compounds on melting at T_m and 298.15 K / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2024. - V. 188. - P. 107152.
847. Andrews, J. Melting and crystal structure: The melting parameters of some polyphenyls / J. Andrews, A. R. J. P. Ubbelohde // *Proc. Royal Soc. London A.* - 1955. - V. 228, № 1175. - P. 435-447.
848. A. Al-Mahdi, A. R. J. P. Ubbelohde. Melting and crystal structure. The onset of 'rotation' on melting / A. Al-Mahdi, A. R. J. P. Ubbelohde // *Proc. Royal Soc. London A.* - 1953. - V. 220, № 1141. - P. 143-156.
849. Ebina, T. Measurement of melting temperature of organic compounds by visual observation method at high pressures and calculation of volume change on melting by using melting temperature-pressure relationship / T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahashi // *J. Japan Petrol. Inst.* - 1993. - V. 36, № 4. - P. 315-321.
850. Opdycke, J. Statistical Thermodynamics of the Polyphenyls. I. Molar Volumes and Compressibilities of Biphenyl and m-, o-, and p-Terphenyl Solid and Liquid1 / J. Opdycke, J. P. Dawson,

- R. K. Clark, M. Dutton, J. J. Ewing, H. H. Schmidt // *J. Phys. Chem.* - 1964. - V. 68, № 9. - P. 2385-2392.
851. Groom, C. R. The Cambridge structural database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallogr. B.* - 2016. - V. 72, № 2. - P. 171-179.
852. Girolami, G. S. A simple "back of the envelope" method for estimating the densities and molecular volumes of liquids and solids / G. S. Girolami // *J. Chem. Educ.* - 1994. - V. 71, № 11. - P. 962.
853. Elbro, H. S. Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers / H. S. Elbro, A. Fredenslund, P. Rasmussen // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1991. - V. 30, № 12. - P. 2576-2582.
854. Tsibanogiannis, I. N. Extension of the GCVOL method and application to some complex compounds / I. N. Tsibanogiannis, N. S. Kalospiros, D. P. Tassios // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1994. - V. 33, № 6. - P. 1641-1643.
855. Ihmels, E. C. Extension and revision of the group contribution method GCVOL for the prediction of pure compound liquid densities / E. C. Ihmels, J. Gmehling // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2003. - V. 42, № 2. - P. 408-412.
856. Hukkerikar, A. S. Group-contribution+ (GC+) based estimation of properties of pure components: improved property estimation and uncertainty analysis / A. S. Hukkerikar, B. Sarup, A. Ten Kate, J. Abildskov, G. Sin, R. Gani // *Fluid Phase Equilibr.* - 2012. - V. 321. - P. 25-43.
857. Bagheri, M. Simple yet accurate prediction of liquid molar volume via their molecular structure / M. Bagheri, T. N. G. Borhani, G. Zahedi // *Fluid Phase Equilibr.* - 2013. - V. 337. - P. 183-190.
858. Karelson, M. QSPR prediction of densities of organic liquids / M. Karelson, A. Perkson // *Computers & chemistry.* - 1999. - V. 23, № 1. - P. 49-59.
859. Kim, C. K. Prediction of physicochemical properties of organic molecules using van der Waals surface electrostatic potentials / C. K. Kim, K. A. Lee, K. H. Hyun, H. J. Park, I. Y. Kwack, C. K. Kim, H. W. Lee, B. S. Lee // *J. Comput. Chem.* - 2004. - V. 25, № 16. - P. 2073-2079.
860. Zhang, H. Quantitative Structure-Properties Relationship Studies on Physicochemical Properties of Organic Molecules Using CODESSA / H. Zhang, J. Li, C. K. Kim // *Asian J. Chem.* - 2013. - V. 25, № 10. - P. 5670.
861. Shamsipur, M. Highly correlating distance/connectivity-based topological indices: 5. Accurate prediction of liquid density of organic molecules using PCR and PC-ANN / M. Shamsipur, R. Ghavami, H. Sharghi, B. Hemmateenejad // *J. Molecular Graphics and Modelling.* - 2008. - V. 27, № 4. - P. 506-511.

862. Stec, M. Predicting normal densities of amines using quantitative structure-property relationship (QSPR) / M. Stec, T. Spietz, L. Więclaw-Solny, A. Tatarczuk, A. Krótki // SAR and QSAR in Environmental Research. - 2015. - V. 26, № 11. - P. 893-904.
863. Mathieu, D. Reliable and versatile model for the density of liquids based on additive volume increments / D. Mathieu, R. M. Bouteloup // Ind. Eng. Chem. Res. - 2016. - V. 55, № 50. - P. 12970-12980.
864. Magendran, S. S. Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review / S. S. Magendran, F. S. A. Khan, N. Mubarak, M. Vaka, R. Walvekar, M. Khalid, E. Abdullah, S. Nizamuddin, R. R. Karri // Nano-structures & Nano-objects. - 2019. - V. 20. - P. 100399.
865. Wania, F. Measurement of the Vapor Pressure of Several Low-Volatility Organochlorine Chemicals at Low Temperatures with a Gas Saturation Method / F. Wania, W.-Y. Shiu, D. Mackay // J. Chem. Eng. Data. - 1994. - V. 39, № 3. - P. 572-577.
866. De Kruif, C. G. Torsion-weighing effusion vapour-pressure measurements on organic compounds / C. G. De Kruif, C. H. D. Van Ginkel // J. Chem. Thermodyn. - 1977. - V. 9, № 8. - P. 725-730.
867. Colomina, M. Vapour pressures and enthalpies of sublimation of naphthalene and benzoic acid / M. Colomina, P. Jimenez, C. Turrion // J. Chem. Thermodyn. - 1982. - V. 14, № 8. - P. 779-784.
868. Chickos, J. S. A simple equilibrium method for determining heats of sublimation / J. S. Chickos // J. Chem. Educ. - 1975. - V. 52, № 2. - P. 134.
869. Sherwood, T. Mass transfer through compressible turbulent boundary layers / T. Sherwood, H. Bryant Jr // Can. J. Chem. Eng. - 1957. - V. 35. - P. 51-57.
870. M. A. Siddiqi, B. Atakan. Combined experiments to measure low sublimation pressures and diffusion coefficients of organometallic compounds / M. A. Siddiqi, B. Atakan // Thermochim. Acta. - 2007. - V. 452, № 2. - P. 128-134.
871. Sato, N. Measurement of vapor pressures for coal-related aromatic compounds by gas saturation method / N. Sato, H. Inomata, K. Arai, S. Saito // J. Chem. Eng. Japan. - 1986. - V. 19, № 2. - P. 145-147.
872. 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.
873. 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, № 2. - P. 242-244.
874. 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, № 3. - P. 229-231.

875. Rice, J. W. Thermodynamics of Multicomponent PAH Mixtures and Development of Tarlike Behavior / J. W. Rice, J. Fu, E. M. Suuberg // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2011. - V. 50, № 6. - P. 3613-3620.
876. Boyd, R. H. The Heats of Combustion of Acenaphthene, Acenaphthylene, and Fluoranthene. Strain and Delocalization in Bridged Naphthalenes / R. H. Boyd, R. L. Christensen, R. Pua // *J. Am. Chem. Soc.* - 1965. - V. 87, № 16. - P. 3554-3559.
877. Monte, M. J. S. Fluorene: An extended experimental thermodynamic study / M. J. S. Monte, S. P. Pinto, A. I. M. C. Lobo Ferreira, L. M. P. F. Amaral, V. L. S. Freitas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - V. 45, № 1. - P. 53-58.
878. Rakus, K. Thermolabile Hydrocarbons, 33. Thermochemistry and Thermal Decomposition of 9,9'-Bifluorenyl and 9,9'-Dimethyl-9,9'-bifluorenyl – The Stabilization Energy of 9-Fluorenyl Radicals / K. Rakus, S. P. Verevkin, J. Schätzer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt // *Chem. Ber.* – 1994. – V. 127, № 6. – P. 1095-1103.
879. Santos, A. F. L. O. M. Experimental and computational thermodynamics of pyrene and 1-pyrenecarboxaldehyde and their photophysical properties / A. F. L. O. M. Santos, J. A. S. A. Oliveira, M. J. S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2015. - V. 90. - P. 282-293.
880. Malaspina, L. Simultaneous determination by knudsen-effusion microcalorimetric technique of the vapor pressure and enthalpy of vaporization of pyrene and 1,3,5-triphenylbenzene / L. Malaspina, G. Bardi, R. Gigli // *J. Chem. Thermodyn.* - 1974. - V. 6, № 11. - P. 1053-1064.
881. Cox, J. D. Thermochemistry of organic and organometallic compounds / J. D. Cox, G. Pilcher // - 1970.
882. Nobuko, W. Heats of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Molecular Packings / W. Nobuko, I. Hiroo // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 1967. - V. 40, № 10. - P. 2267-2271.
883. Rordorf, B. Thermodynamic properties of polychlorinated compounds: The vapor pressures and enthalpies of sublimation of ten dibenzo-para-dioxines / B. Rordorf // *Thermochim. Acta.* - 1985. - V. 85. - P. 439-442.
884. Oonk, H. A. J. Vapour pressures of crystalline and liquid 1,4-dibromo- and 1,4-dichlorobenzene; lattice energies of 1,4-dihalobenzenes / H. A. J. Oonk, A. C. G. van Genderen, J. G. Blok, P. R. van der Linde // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2000. - V. 2, № 24. - P. 5614-5618.
885. Walsh, P. N. Sublimation Pressure of α -p-Dichloro- β -p-Dichloro, and p-Dibromo-, and p-Bromochlorobenzene / P. N. Walsh, N. O. Smith // *J. Chem. Eng. Data.* - 1961. - V. 6, № 1. - P. 33-35.
886. Xuwu, A. Determination of standard enthalpies of vaporization and sublimation of three dichlorobenzenes / A. Xuwu, Z. Xiaolin // *Acta Phys.-Chim. Sin.* - 1989. - V. 5, № 04. - P. 487-491.
887. Verevkin, S. P. Thermochemistry of Dihalogen-Substituted Benzenes: Data Evaluation Using Experimental and Quantum Chemical Methods / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, M. A.

- Varfolomeev, B. N. Solomonov, K. V. Zherikova, S. V. Melkhanova // *J. Phys. Chem. B.* - 2014. - V. 118, № 49. - P. 14479-14492.
888. Roux, V. M. Enthalpies of formation of methyl benzenecarboxylates / M. Victoria Roux, P. Jimenez, J. Z. Dávalos, C. Turrión, H. Y. Afeefy, J. F. Liebman // *J. Chem. Soc, Faraday Transactions.* - 1998. - V. 94, № 7. - P. 887-890.
889. Maksimuk, Y. V. Standard Enthalpies of Formation of Some Methyl Esters of Benzene Carboxylic Acids / Y. V. Maksimuk, G. J. Kabo, V. V. Simirsky, A. A. Kozyro, V. M. Sevruk // *J. Chem. Eng. Data.* - 1998. - V. 43, № 3. - P. 293-298.
890. Goldfarb, J. L. The effect of halogen hetero-atoms on the vapor pressures and thermodynamics of polycyclic aromatic compounds measured via the Knudsen effusion technique / J. L. Goldfarb, E. M. Suuberg // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 3. - P. 460-466.
891. Verevkin, S. P. Determination of vapor pressures, enthalpies of sublimation, enthalpies of vaporization, and enthalpies of fusion of a series of chloro-aminobenzenes and chloro-nitrobenzenes / S. P. Verevkin, C. Schick // *Fluid Phase Equilib.* - 2003. - V. 211, № 2. - P. 161-177.
892. Stern, J. H. Vaporization Characteristics of p-Dibromobenzene / J. H. Stern, N. W. Gregory // *J. Phys. Chem.* - 1959. - V. 63, № 4. - P. 556-559.
893. Solomonov, B. N. Enthalpies of vaporization and sublimation of the halogen-substituted aromatic hydrocarbons at 298.15 K: application of solution calorimetry approach / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, M. A. Ziganshin, A. V. Gerasimov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2015. - V. 60, № 3. - P. 748-761.
894. Ferro, D. Determination of the vapour pressures of o-, m-, and p-dinitrobenzene by the torsion-effusion method / D. Ferro, V. Piacente, R. Gigli, G. D'Ascenzo // *J. Chem. Thermodyn.* - 1976. - V. 8, № 12. - P. 1137-1143.
895. Van Ekeren, P. J. Vapour-pressure measurements on trans-diphenylethene and naphthalene using a spinning-rotor friction gauge / P. J. Van Ekeren, M. H. G. Jacobs, J. C. A. Offringa, C. G. De Kruif // *J. Chem. Thermodyn.* - 1983. - V. 15, № 5. - P. 409-417.
896. Kratt, G. Thermolabile kohlenwasserstoffe. XVII. Verbrennungsenthalpie und bildungsenthalpie von zehn sym.-tetraalkyl-1,2-diarylethanen / G. Kratt, H. D. Beckhaus, W. Bernlöhr, C. Rüdhardt // *Thermochim. Acta.* - 1983. - V. 62, № 2. - P. 279-294.
897. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemistry of nitronaphthalenes and nitroanthracenes / M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral, A. F. L. O. M. Santos, J. R. B. Gomes // *J. Chem. Thermodyn.* - 2006. - V. 38, № 6. - P. 748-755.
898. Fu, J. Phase behavior and vapor pressures of the pyrene+9,10-dibromoanthracene system / J. Fu, J. W. Rice, E. M. Suuberg // *Fluid Phase Equilib.* - 2010. - V. 298, № 2. - P. 219-224.

899. Freitas, V. L. S. Dibenzofuran and methyldibenzofuran derivatives: assessment of thermochemical data / V. L. S. Freitas, J. R. B. Gomes, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *Struct. Chem.* - 2013. - V. 24, № 6. - P. 1923-1933.
900. Chirico, R. D. The thermodynamic properties of dibenzofuran / R. D. Chirico, B. E. Gammon, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, M. M. Strube, C. Tsonopoulos, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 1990. - V. 22, № 11. - P. 1075-1096.
901. Verevkin, S. P. Enthalpy of sublimation of dibenzofuran: a redetermination / S. P. Verevkin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2003. - V. 5, № 4. - P. 710-712.
902. Monte, M. J. S. Experimental and Computational Study of the Thermodynamic Properties of 9-Fluorenone and 9-Fluoreneol / M. J. S. Monte, R. Notario, M. M. G. Calvino, A. R. R. P. Almeida, L. M. P. F. Amaral, A. I. M. C. Lobo Ferreira, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Eng. Data.* - 2012. - V. 57, № 9. - P. 2486-2496.
903. Verevkin, S. P. Thermochemistry of aromatic ketones. Experimental enthalpies of formation and structural effects / S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* - 1998. - V. 310. - P. 229-235.
904. Steele, W. The thermodynamic properties of the five benzoquinolines / W. Steele, R. Chirico, I. Hossenlopp, A. Nguyen, N. Smith, B. Gammon // *J. Chem. Thermodyn.* - 1989. - V. 21, № 1. - P. 81-107.
905. de Kruif, C. G. Thermodynamic properties of 1,4-benzoquinone (BQ), 1,4-hydroquinone (HQ), 1,4-naphthoquinone (NQ), 1,4-naphthohydroquinone (NHQ), and the complexes BQ–HQ 1:1, NQ–HQ 1:1, NQ–NHQ 2:1, and NQ–NHQ 1:1 / C. G. de Kruif, E. J. Smit, H. A. J. Govers // *J. Chem. Phys.* - 1981. - V. 74, № 10. - P. 5838-5841.
906. Coolidge, A. S. The sublimation pressures of substituted quinones and hydroquinones / A. S. Coolidge, M. S. Coolidge // *J. Am. Chem. Soc.* - 1927. - V. 49, № 1. - P. 100-104.
907. Rojas-Aguilar, A. Thermochemistry of benzoquinones / A. Rojas-Aguilar, H. Flores-Lara, M. Martinez-Herrera, F. Ginez-Carbajal // *J. Chem. Thermodyn.* - 2004. - V. 36, № 6. - P. 453-463.
908. Nishida, K. Vapour Pressures and Heats of Sublimation of Some Disperse Dyes / K. Nishida, E. Ishihara, T. Osaka, M. Koukitu // *J. Soc. Dyers Colourists.* - 1977. - V. 93, № 2. - P. 52-54.
909. Bardi, G. Vapor pressure and sublimation enthalpy of anthraquinone and of 1,5- and 1,8-dihydroxyanthraquinones / G. Bardi, R. Gigli, L. Malaspina, V. Piacente // *J. Chem. Eng. Data.* - 1973. - V. 18, № 2. - P. 126-130.
910. Fujita, H. Glass transitions in the stable crystalline states of dibenzofuran and fluorene / H. Fujita, H. Fujimori, M. Oguni // *J. Chem. Thermodyn.* - 1995. - V. 27, № 8. - P. 927-938.
911. Sedov, I. tert-Butyl chloride as a probe of the solvophobic effects / I. Sedov, M. Stolov, B. Solomonov // *Fluid Phase Equilib.* - 2014. - V. 382. - P. 164-168.

912. 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.
913. Ma, Y.-G. Critical review and recommended values for the physical-chemical property data of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons at 25 C / Y.-G. Ma, Y. D. Lei, H. Xiao, F. Wania, W.-H. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - V. 55, № 2. - P. 819-825.
914. Solomonov, B. N. Compensation relationship in Thermodynamics of solvation and vaporization: features and applications. I. Non-hydrogen-bonded systems / B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov // *J. Mol. Liq.* - 2022. - V. 368. - P. 120762.
915. Everett, D. Some correlations between thermodynamic properties and the structure of liquids / D. Everett // *J. Chem. Soc.* - 1960. - V. 519. - P. 2566-2573.
916. Yagofarov, M. I. Compensation relationship in thermodynamics of vaporization of aromatic and aliphatic compounds and their heat capacities / M. I. Yagofarov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2023. - V. 390. - P. 123075.
917. Sedov, I. A. Thermodynamics of solvation and solvophobic effect in formamide / I. A. Sedov, M. A. Stolov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 64. - P. 120-125.
918. Solomonov, B. N. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems / B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov // *J. Mol. Liq.* - 2023. - V. 372. - P. 121205.
919. Mammen, M. Estimating the Entropic Cost of Self-Assembly of Multiparticle Hydrogen-Bonded Aggregates Based on the Cyanuric Acid·Melamine Lattice / M. Mammen, E. I. Shakhnovich, J. M. Deutch, G. M. Whitesides // *J. Org. Chem.* - 1998. - V. 63, № 12. - P. 3821-3830.
920. Doig, A. J. Binding energy of an amide-amide hydrogen bond in aqueous and nonpolar solvents / A. J. Doig, D. H. Williams // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - V. 114, № 1. - P. 338-343.
921. Zaitseva, K. V. Enthalpy of cooperative hydrogen bonding in complexes of tertiary amines with aliphatic alcohols: Calorimetric study / K. V. Zaitseva, M. A. Varfolomeev, V. B. Novikov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2011. - V. 43, № 7. - P. 1083-1090.
922. Costa, J. C. Chain length dependence of the thermodynamic properties of n-alkanes and their monosubstituted derivatives / J. C. Costa, A. Mendes, L. M. Santos // *J. Chem. Eng. Data.* - 2018. - V. 63, № 1. - P. 1-20.
923. Kulikov, D. Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols: Experimental results and values predicted by the ERAS-model / D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz // *Fluid Phase Equilib.* - 2001. - V. 192, № 1. - P. 187-207.
924. Steele, W. V. Possible precursors and products of deep hydrodesulfurization of distillate fuels: I. The thermodynamic properties of diphenylsulfide and densities and revised properties for

- dibenzothiophene / W. V. Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, A. Nguyen, S. E. Knipmeyer // *J. Chem. Thermodyn.* - 1995. - V. 27, № 12. - P. 1407-1428.
925. Edwards, D. R. Vapor pressures of some sulfur-containing, coal-related compounds / D. R. Edwards, J. M. Prausnitz // *J. Chem. Eng. Data.* - 1981. - V. 26, № 2. - P. 121-124.
926. Emel'yanenko, V. N. Vapour pressures and enthalpies of vapourization of a series of the linear aliphatic nitriles / V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky // *J. Chem. Thermodyn.* - 2005. - V. 37, № 1. - P. 73-81.
927. Almeida, A. R. Thermodynamic study of nicotinamide, N-methylnicotinamide and N, N-dimethylnicotinamide: Vapour pressures, phase diagrams, and hydrogen bonds / A. R. Almeida, J. A. Oliveira, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2015. - V. 82. - P. 108-115.
928. Steele, W. V. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Dicyclohexyl Sulfide, Diethylenetriamine, Di-n-octyl Sulfide, Dimethyl Carbonate, Piperazine, Hexachloroprop-1-ene, Tetrakis(dimethylamino)ethylene, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, and 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidine / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, N. K. Smith // *J. Chem. Eng. Data.* - 1997. - V. 42, № 6. - P. 1037-1052.

8 Приложение

8.1 Приложение к главе 2. Материалы и методы исследования

Таблица П1 – Энтальпии плавления при $T_{пл}$, измеренные в данной работе при $p^{\circ} = 0,1$ МПа.

	Соединение	$T_{пл}/K$	$\Delta_{кр}^{\text{ж}} H(T_{пл})/kJ \cdot \text{моль}^{-1}$
1	9,10-дифенилантрацен	459,4±0,1	3,7±0,1 ^a
		523,3±0,1	30,6±0,4
2	1-нитропирен	428,9±0,4	23,6±0,3 ^б
		425,5±0,2	14,7±0,2 ^в
3	бензантрон	444,1±0,5	27,2±0,6
4	ВСН-52	420,2±0,2	7,6±0,1 ^г
		437,6±0,2	0,5±0,1 ^д
5	НР-53	454,0±0,4	0,7±0,2 ^д
6	напроксен	428,1±0,2	33,7±0,4
7	бензокаин	362,4±0,1	23,5±0,3
8	бензамид	401,4±0,2	21,6±0,6
9	<i>N</i> -метилбензамид	354,3±0,2	15,5±0,2
10	ацетанилид	387,9±0,3	21,3±0,3
11	3-этоксиацетанилид	369,8±0,3	28,1±0,4
12	4-этоксиацетанилид	408,5±0,2	31,2±0,5
13	4-метилбензамид	433,5±0,2	26,5±0,3
14	4-метилацетанилид	423,4±0,2	28,9±0,2
15	<i>D</i> -сорбит	374,2±0,1	31,6±1,0 ^е
16	<i>D</i> -маннит	438,7±0,1	49,3±1,1 ^ж
17	рубрен	603,1±1,0	46,6±1,8
18	9,9'-бифлуоренил	519,7±0,1	36,8±1,5
19	<i>n</i> -октадеканофенон	337,6±0,1	71,3±2,1

^a Полиморфный переход;

^б Измерение при первом нагреве;

^в Измерение при втором и третьем нагреве;

^г Переход смектический кристалл – нематический кристалл;

^д Переход нематический кристалл – изотропная жидкость;

^е Плавление модификации γ (см. [1]);

^ж Плавление формы I (см. [1]).

Таблица П2 – Изобарные теплоёмкости органических соединений, измеренные методами ДСК и СБК в данной работе при $p^{\circ} = 0,1$ МПа.

T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$
1-нитропирен		бензантрон		4-метокси-1-нафтонитрил	
кристалл		кристалл		кристалл	
330	303,9±6,4	330	299,7±8,0	335,0	240,1±6,1
335	308,6±4,1	335	303,6±8,1	340,0	242,3±5,3
340	312,9±7,1	340	309,2±8,2	345,0	245,0±5,4
345	317,4±5,8	345	315,0±8,5	350,0	249,6±5,3
350	322,7±7,3	350	319,0±8,7	355,0	253,4±6,1
355	328,0±9,2	355	322,4±8,9	360,0	256,7±6,0
360	331,4±6,0	360	327,7±9,4	365,0	261,2±6,5
365	337,2±5,0	365	332,5±9,3		
370	340,9±9,2	370	335,8±9,5		
375	346,0±9,3	375	341,7±9,1		
380	351,2±8,4	380	344,9±9,1		
385	356,6±9,9	385	351,8±9,3		
390	362,3±9,2	390	357,8±9,8		
395	368,5±8,4	395	364,1±9,7		
400	373,6±6,5	400	370,2±9,2		
405	379,4±9,1	405	376,9±9,5		
		410	386,7±8,3		
пентадецил бензоат		гексадецил бензоат		гептадецил бензоат	
жидкость		жидкость		жидкость	
338	664,8±19,9	338	696,6±20,9	343	730,5±21,9
343	668,8±20,1	343	700,7±21,0	348	736,7±22,1
348	674,9±20,2	348	707,1±21,2	353	741,6±22,2
353	680,8±20,4	353	712,5±21,4	358	747,8±22,4
358	686,1±20,6	358	717,8±21,5	363	753,1±22,6
363	692,3±20,8	363	722,9±21,7	368	759,4±22,8
368	698,6±21,0	368	728,7±21,9	373	764,8±22,9
373	705,8±21,2	373	735,8±22,1	378	770,8±23,1
378	712,4±21,4	378	740,8±22,2	383	775,1±23,3
383	719,5±21,6	383	747,4±22,4	388	782,6±23,5
		388	752,2±22,6		
лейкокристаллический фиолетовый		лейкомалахитовый зелёный		4,4'-метиленбис (N,N-диметиланилин)	
переохлаждённая жидкость		переохлаждённая жидкость		переохлаждённая жидкость	
430	771,8±23,2	340	583,2±17,5	350	470,2±14,1
435	777,4±23,3	345	588,1±17,6	355	474,0±14,2
440	782,9±23,5	350	593,3±17,8	360	478,1±14,3
		355	599,0±18,0		
жидкость				жидкость	
445	788,5±23,7	360	604,4±18,1	365	482,2±14,5
450	793,6±23,8	365	609,7±18,3	370	486,3±14,6

Продолжение Таблицы ПЗ

T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$
455	799,4±24,0	жидкость		375	490,5±14,7
460	805,0±24,2	370	615,1±18,5	380	495,0±14,9
465	810,1±24,3	375	620,3±18,6	385	499,0±15,0
470	815,5±24,5	380	625,1±18,8	390	503,2±15,1
		385	630,1±18,9	395	507,3±15,2
		390	635,2±19,1	400	511,3±15,3
		395	641,2±19,2	405	515,2±15,5
		400	646,3±19,4	410	519,4±15,6
		405	651,7±19,6	415	523,4±15,7
		410	656,6±19,7	420	527,7±15,8
		415	661,5±19,8		
		420	667,2±20,0		
М-24		ВСН-52		НР-53	
изотропная жидкость		смектическая фаза		нематическая фаза	
393	652,1±13,0	337	583,9±11,7	405	821,1±16,4
398	654,8±13,1	342	590,6±11,8	410	827,0±16,5
403	657,8±13,2	347	597,8±12,0	415	834,1±16,7
408	660,7±13,2	352	604,7±12,1	420	841,7±16,8
413	663±13,3	357	611,9±12,2	425	850,8±17,0
418	666,1±13,3	362	619,1±12,4	430	860,8±17,2
423	669,3±13,4	367	625,8±12,5	435	872,2±17,4
428	672,7±13,5	372	633,1±12,7	440	886,7±17,7
433	675,6±13,5	377	640,2±12,8		
438	679,0±13,6	382	647,7±13,0		
443	682,0±13,6	387	654,2±13,1		
448	686,2±13,7	392	661,4±13,2		
453	688,8±13,8	397	669,3±13,4		
458	692,7±13,9	402	677,1±13,5		
463	694,7±13,9	407	685,3±13,7		
4-этилфенол		3-метоксифенол		4-метоксифенол	
кристалл		жидкость		кристалл	
270	182,5±5,5	265	227,2±6,8	270	152,6±4,6
275	185,4±5,6	270	229,3±6,9	275	154,9±4,6
280	188,9±5,7	275	231,3±6,9	280	157,3±4,7
285	193,1±5,8	280	233,4±7,0	285	159,8±4,8
290	198,2±5,9	285	235,5±7,0	290	162,5±4,9
295	205,5±6,2	290	237,6±7,1	295	165,1±5
300	216,5±6,5	295	239,6±7,2	300	168±5
жидкость		300	241,7±7,2	305	170,6±5,1
345	278,7±8,4	305	243,8±7,3	310	174,0±5,2
350	280,6±8,4	310	245,9±7,4	жидкость	
355	282,5±8,5	315	247,9±7,4	340	254,4±7,6
360	284,2±8,5	320	250,0±7,5	345	256,1±7,7
365	285,5±8,6	325	252,1±7,6	350	258,0±7,7
370	287,8±8,6	330	254,2±7,6	355	259,8±7,8
375	289,5±8,7	335	256,3±7,7	360	261,5±7,8
380	291,2±8,7	340	258,3±7,7	365	263,2±7,9
385	292,7±8,8	345	260,4±7,8	370	264,9±7,9

T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$
390	294,0±8,8	350	262,5±7,9	375	266,6±8,0
395	295,5±8,9	355	264,6±7,9	380	268,4±8,1
400	297,6±8,9	360	266,6±8,0	385	270,9±8,1
		365	267,8±8,1	390	271,9±8,2
		370	270,8±8,1	395	273,7±8,2
				400	275,5±8,3
N-метилбензамид		3-этоксиацетанилид		4-этоксиацетанилид	
кристалл		кристалл		кристалл	
240	150,0±4,5	330	264,6±7,9	330	265,9±8,0
245	152,9±4,6	335	269,1±8,1	335	270,6±8,1
250	155,5±4,7	340	273,4±8,2	340	275,1±8,3
255	158,1±4,7	350	282,6±8,5	345	279,5±8,4
260	160,8±4,8	355	287,6±8,6	350	284,2±8,5
265	163,2±4,9	переохл. жидкость		355	289,1±8,7
270	165,9±5,0	290	336,3±13,5	360	294,3±8,8
275	168,6±5,1	295	339,5±13,6	365	299,3±9,0
280	171,2±5,1	300	343,1±13,7	370	304,8±9,1
285	173,7±5,2	305	346,5±13,9	375	310,3±9,3
290	176,6±5,3	310	349,3±14,0	380	316,1±9,5
295	179,3±5,4	315	351,7±14,1	переохл. жидкость	
300	181,7±5,5	320	353,2±14,1	290	342,8±13,7
305	184,4±5,5	325	355,9±14,2	295	345,3±13,8
310	187,4±5,6	330	357,9±14,3	300	347,5±13,9
315	190,1±5,7	335	360,8±14,4	305	350,0±14,0
320	193,3±5,8	жидкость		жидкость	
325	195,4±5,9	385	386,1±11,6	430	410,5±12,3
переохл. жидкость		390	387,7±11,6	435	412,5±12,4
270	225,0±9,0	395	389,6±11,7	440	414,5±12,4
275	226,4±9,1	400	391,8±11,8	445	416,5±12,5
280	229,3±9,2	405	393,9±11,8	450	418,4±12,6
285	231,4±9,3	410	396,0±11,9	455	420,4±12,6
290	233,8±9,4	415	398,0±11,9	460	422,4±12,7
295	236,7±9,5	420	399,9±12,0	465	424,4±12,7
300	238,9±9,6	425	402,1±12,1	470	426,4±12,8
305	240,9±9,6	430	404,6±12,1	475	428,3±12,9
310	242,8±9,7				
315	245,3±9,8				
320	247,3±9,9				
325	249,4±10,0				
330	251,3±10,1				
335	254,0±10,2				
жидкость					
365	267,5±8,0				
370	270,0±8,1				
375	272,2±8,2				
380	274,6±8,2				
385	276,9±8,3				
390	279,2±8,4				
395	281,5±8,4				

T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$
400	283,8±8,5				
405	286,3±8,6				
410	288,6±8,7				
415	290,9±8,7				
420	293,2±8,8				
ацетанилид		9,10-дифенилантрацен		рубрен	
кристалл		кристалл		кристалл	
330	194,5±5,8	323	418,5±14,6	323	614,5±14,7
335	197,6±5,9	343	440,6±14,1	343	646,7±16,7
340	200,6±6,0	363	462,8±9,7	363	679,3±16,9
345	203,7±6,1	383	485,0±4,8	383	712,3±21,7
350	206,7±6,2	403	507,1±5,0	403	745,6±25,2
355	209,8±6,3	423	529,3±11,1	423	779,4±26,1
360	212,9±6,4	443	551,4±13,8	443	813,5±24,4
365	216,2±6,5	переохл. жидкость и расплав		463	847,9±20,0
370	219,4±6,6	363	546,3±18,0	483	882,8±15,1
375	222,5±6,7	383	564,8±18,4	503	918,0±13,4
жидкость		403	583,3±18,9	переохл. жидкость и расплав	
400	288,0±8,6	423	603,3±21,4	433	922,6±42,5
405	289,9±8,7	443	621,6±27,8	453	943,8±42,4
410	292,0±8,8	463	639,8±28,3	473	965,2±42,5
415	293,9±8,8	483	658,0±28,9	493	986,7±42,9
420	296,0±8,9	503	676,2±29,7	513	1008,4±43,7
425	298,1±8,9	523	694,4±30,7	533	1030,3±44,9
430	300,4±9,0	543	713,8±31,0	553	1052,3±46,5
435	302,3±9,1			573	1074,5±49,5
440	304,5±9,1			593	1095,7±44,7
				613	1117,3±46,5
9,9'-бифлуоренил		1,2-дибромбензол		октадеканофенон	
кристалл		жидкость		кристалл	
320	404,0±8,2	298	191,6±1,1	323	622,0±18,0
330	417,5±8,4	1-иоднафталин		жидкость	
340	430,3±8,6	жидкость		373	759,3±15,2
350	444,2±8,9	298	216,4±6,4	378	765,5±15,3
360	455,9±9,1	1,6-диметилнафталин		383	771,7±15,4
370	468,6±9,4	жидкость		388	777,8±15,6
380	482,0±9,6	298	250,5±7,5	393	784,0±15,7
переохл. жидкость и расплав				398	790,2±15,8
347	535,3±21,4			403	796,4±15,9
350	538,8±21,6			408	802,6±16,1
355	544,3±21,8			413	808,8±16,2
361	548,1±21,9			418	815,0±16,3
366	551,8±22,0				
371	553,8±22,2				
417	629,7±25,2				
428	636,7±25,5				
438	646,5±25,9				
448	656,0±26,3				
458	666,5±26,6				

T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$
468	677,1±27,1				
478	687,4±27,5				
488	698,8±27,9				
498	709,7±28,4				
508	720,5±28,8				
518	734,4±29,4				
528	747,7±29,9				
537	745,6±29,8				
тиоксантон		бензокаин		S-напроксен	
кристалл		перехл.	жидкость и расплав	перехл.	жидкость и расплав
360	266,0±7,7	270	290,5±11,6	320	412,4±16,5
370	272,0±7,8	280	295,5±11,8	330	421,6±16,9
380	279,0±7,9	290	300,4±12,0	340	430,9±17,2
390	285,0±8,0	300	305,4±12,2	350	440,2±17,6
400	290,0±8,1	310	310,4±12,4	360	449,5±18,0
410	296,0±8,2	320	315,3±12,6	370	458,8±18,4
420	302,0±8,3			380	468,1±18,7
430	309,0±8,4			390	477,3±19,1
440	317,0±8,5			400	486,6±19,5
450	325,0±8,5			410	495,9±19,8
460	333,0±8,6			420	505,2±20,2
жидкость				430	514,5±20,6
500	372,0±9,0			440	523,8±21,0
510	376,0±9,0			450	533,0±21,3
520	380,0±9,1			460	542,3±21,7
530	385,0±9,1			470	551,6±22,1
540	388,0±9,2			480	560,9±22,4
D-сорбит		D-маннит		мио-инозит	
кристалл. γ		перехл.	жидкость и расплав	перехл.	жидкость и расплав
326	272,0±8,2	340	499,2±25,0	448	474,3±23,7
331	276,2±8,3	351	501,9±25,1	458	479,0±23,9
336	279,7±8,4	361	503,1±25,2	468	484,3±24,2
341	283,7±8,5	372	504,6±25,2	478	490,0±24,5
346	287,8±8,6	382	507,1±25,4	488	494,9±24,7
351	294,6±8,8	392	509,6±25,5	498	499,6±25,0
356	305,9±9,2	403	512,1±25,6	508	504,3±25,2
жидкость		413	515,2±25,8		
335	471,4±14,1	423	517,2±25,9		
340	473,5±14,2	433	518,8±25,9		
345	475,0±14,3	443	520,8±26,0		
350	477,9±14,3	453	523,2±26,2		
355	479,1±14,4	464	525,7±26,3		
360	481,3±14,4	474	528,2±26,4		
365	483,4±14,5	484	530,3±26,5		
370	485,1±14,6	494	532,7±26,6		
375	486,9±14,6	503	535,2±26,8		
380	488,5±14,7	513	538,0±26,9		
385	489,9±14,7	523	540,4±27,0		
390	491,4±14,7	533	542,6±27,1		

Продолжение Таблицы ПЗ

T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$	T / K	$C_{p,m} / Дж моль^{-1} K^{-1}$
395	491,3±14,7	543	544,3±27,2		
400	494,3±14,8				
405	494,4±14,8				
410	492,7±14,8				
415	497,0±14,9				
420	501,0±15,0				
1,2-дибромбензол		1,6-диметилнафталин		1-иоднафталин	
жидкость		жидкость		жидкость	
298	180,6±5,0	298	250,5±7,5	298	216,4±6,4

Таблица ПЗ – Давления насыщенного пара над органическими соединениями, измеренные методами транспирации (гексанофенон, октанофенон) и термогравиметрии - сверхбыстрой сканирующей калориметрии в настоящей работе.

<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па
1-нитропирен		бензантрон		4-метокси-1-нафтонитрил	
432,1	3,2	442,1	13,0	376,1	12,0
437,1	4,4	447,2	18,2	381,2	19,2
442,2	6,0	452,3	24,0	386,2	25,1
447,3	8,2	457,4	30,1	391,3	34,0
452,4	11,4	462,4	36,9	396,4	44,6
457,5	14,1	467,5	49,1	401,5	59,9
462,6	18,6	472,6	58,9	406,6	82,3
467,7	25,1	477,7	79,8	411,7	108,6
472,8	27,3	482,8	96,5	416,8	138,2
477,9	38,2			421,9	184,5
				427,0	238,9
				432,1	305,5
пентадецил бензоат		гексадецил бензоат		гептадецил бензоат	
345,5	0,0130	350,6	0,0109	365,9	0,0273
350,6	0,0223	355,7	0,0216	371,0	0,0466
355,7	0,0409	360,8	0,0346	376,1	0,0743
360,8	0,0651	365,9	0,0594	381,2	0,119
365,9	0,107	371,0	0,0917	386,2	0,189
371,0	0,183	376,1	0,149	391,3	0,299
376,1	0,275	381,2	0,234	396,4	0,468
381,2	0,444	386,2	0,332	401,5	0,714
386,2	0,674	391,3	0,570	406,6	1,06
391,3	1,01	396,4	0,856	411,7	1,55
396,4	1,62	401,5	1,24	416,8	2,26
401,5	2,33	406,6	1,84	421,9	3,27
406,6	3,18	411,7	2,78	427,0	4,76
411,7	4,55	416,8	4,01	432,1	6,32
416,8	7,14	421,9	5,88	437,1	9,15
421,9	10,1	427,0	8,19	442,2	12,4
427,0	14,5	432,1	10,95	447,3	17,3
432,1	20,5	437,1	15,5	452,4	24,7
437,1	25,2	442,2	21,2	457,5	30,7
442,2	33,5	447,3	26,5	462,6	39,5
447,3	46,2	452,4	37,1	467,7	56,0
452,4	58,7	457,5	50,2	472,8	74,6
457,5	79,8	462,6	64,6	477,9	93,3
462,6	109,7	467,7	86,1	483,0	109,3
467,7	137,6	472,8	113,1	488,0	145,7
М-24		ВСН-52		НР-53	
Нематическая фаза		Смектическая фаза В		Смектическая фаза А	
345,5	$1,24 \cdot 10^{-3}$	371,0	$1,19 \cdot 10^{-2}$	376,1	$1,49 \cdot 10^{-3}$
350,6	$2,04 \cdot 10^{-3}$	376,1	$2,07 \cdot 10^{-2}$	381,2	$2,57 \cdot 10^{-3}$
Изотропная жидкость		381,2	$3,24 \cdot 10^{-2}$	386,2	$4,23 \cdot 10^{-3}$

Продолжение Таблицы П4

<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па	<i>T</i> / К	<i>P</i> / Па		
355,7	$3,61 \cdot 10^{-3}$	386,2	$5,91 \cdot 10^{-2}$	391,3	$7,78 \cdot 10^{-3}$		
360,8	$6,50 \cdot 10^{-3}$	391,3	$9,56 \cdot 10^{-2}$	Нематическая фаза			
365,9	$1,04 \cdot 10^{-2}$	396,4	0,149	396,4	$1,52 \cdot 10^{-2}$		
371,0	$1,84 \cdot 10^{-2}$	401,5	0,242	401,5	$2,18 \cdot 10^{-2}$		
376,1	$3,13 \cdot 10^{-2}$	406,6	0,387	406,6	$3,67 \cdot 10^{-2}$		
381,2	$4,95 \cdot 10^{-2}$	411,7	0,569	411,7	$5,92 \cdot 10^{-2}$		
386,2	$8,07 \cdot 10^{-2}$	416,8	0,880	416,8	$9,96 \cdot 10^{-2}$		
391,3	0,130	нематическая фаза		421,9	0,147		
396,4	0,201	421,9	1,33	427,0	0,230		
401,5	0,311	427,0	1,98	432,1	0,336		
406,6	0,461	432,1	2,91	437,1	0,492		
411,7	0,695	437,1	3,98	442,2	0,732		
416,8	1,02	изотропная жидкость		447,3	1,05		
421,9	1,46	442,2	5,58	452,4	1,57		
427,0	2,29	447,3	7,55	изотропная жидкость			
432,1	3,17	452,4	10,3	457,5	2,12		
437,1	4,26	457,5	13,5	462,6	2,89		
442,2	6,06	462,6	18,2	467,7	4,14		
447,3	8,16	467,7	24,8	472,8	5,81		
452,4	11,4	472,8	32,8	477,9	7,33		
457,5	14,9	477,9	44,1	483,0	10,4		
462,6	20,7	483,0	55,6	488,0	13,4		
467,7	25,7			493,1	18,2		
472,8	35,3			498,2	24,0		
477,9	45,3			503,3	30,0		
483,0	60,0			508,4	39,5		
488,0	80,4			513,5	54,1		
493,1	104,7						
498,2	136,8						
гексанофенон		октанофенон		октадеканофенон		октадеканофенон	
317,5	5,72	327,7	2,19	341,8	$1,59 \cdot 10^{-3}$	411,3	1,44
320,1	7,21	330,3	2,81	346,6	$3,02 \cdot 10^{-3}$	416,8	2,15
322,5	8,73	332,7	3,36	350,6	$5,15 \cdot 10^{-3}$	421,9	3,07
327,5	12,9	337,7	5,31	355,9	$8,98 \cdot 10^{-3}$	427,0	4,35
332,5	18,3	342,8	7,68	360,5	$1,44 \cdot 10^{-2}$	432,1	5,80
337,5	27,2	347,8	11,3	365,9	$2,46 \cdot 10^{-2}$	437,2	8,66
342,5	38,1	352,7	16,0	371,0	$3,83 \cdot 10^{-2}$	442,2	12,1
347,6	54,7	357,6	22,8	376,1	$6,39 \cdot 10^{-2}$	447,3	16,8
352,6	76,3	362,8	32,2	381,2	$1,04 \cdot 10^{-1}$	452,4	22,4
357,6	109,1	365,3	39,3	386,3	$1,68 \cdot 10^{-1}$	457,5	31,6
362,6	148,7	367,8	45,5	391,3	$2,72 \cdot 10^{-1}$	462,6	40,7
365,1	173,5			396,4	$4,21 \cdot 10^{-1}$	467,7	53,7
367,6	202,0			401,5	$5,94 \cdot 10^{-1}$	474,9	79,1
				406,6	1,01		

Лейкокристаллический фиолетовый		Лейкомалахитовый зелёный		4,4'-Метиленбис (N,N-диметиланилин)	
Переохлаждённая жидкость		Переохлаждённая жидкость		Переохлаждённая жидкость	
380,0	$7,50 \cdot 10^{-4}$	310,0	$2,07 \cdot 10^{-6}$	310,0	$4,16 \cdot 10^{-4}$
385,0	$1,31 \cdot 10^{-3}$	315,0	$4,60 \cdot 10^{-6}$	315,0	$9,16 \cdot 10^{-4}$
390,0	$2,18 \cdot 10^{-3}$	320,0	$9,86 \cdot 10^{-6}$	320,0	$1,92 \cdot 10^{-3}$
395,0	$3,59 \cdot 10^{-3}$	325,0	$2,04 \cdot 10^{-5}$	325,0	$3,76 \cdot 10^{-3}$
400,0	$5,86 \cdot 10^{-3}$	330,0	$4,10 \cdot 10^{-5}$	330,0	$6,74 \cdot 10^{-3}$
405,0	$9,46 \cdot 10^{-3}$	335,0	$8,00 \cdot 10^{-5}$	335,0	$1,14 \cdot 10^{-2}$
410,0	$1,51 \cdot 10^{-2}$	340,0	$1,52 \cdot 10^{-4}$	340,0	$2,11 \cdot 10^{-2}$
415,0	$2,37 \cdot 10^{-2}$	345,0	$2,82 \cdot 10^{-4}$	345,0	$3,38 \cdot 10^{-2}$
420,0	$3,67 \cdot 10^{-2}$	350,0	$5,11 \cdot 10^{-4}$	350,0	$5,62 \cdot 10^{-2}$
425,0	$5,63 \cdot 10^{-2}$	355,0	$9,09 \cdot 10^{-4}$	355,0	$9,14 \cdot 10^{-2}$
430,0	$8,54 \cdot 10^{-2}$	360,0	$1,59 \cdot 10^{-3}$	360,0	0,152
435,0	0,128	365,0	$2,73 \cdot 10^{-3}$	Жидкость	
440,0	0,191	Жидкость		365,0	0,227
Жидкость		370,0	$4,65 \cdot 10^{-3}$	370,0	0,354
445,0	0,281	375,0	$7,81 \cdot 10^{-3}$	375,0	0,548
450,0	0,411	380,0	$1,30 \cdot 10^{-2}$	380,0	0,850
455,0	0,594	385,0	$2,13 \cdot 10^{-2}$	385,0	1,22
460,0	0,852	390,0	$3,39 \cdot 10^{-2}$	390,0	1,79
465,0	1,21	395,0	$5,66 \cdot 10^{-2}$	395,0	2,58
470,0	1,71	400,0	$8,70 \cdot 10^{-2}$	400,0	3,66
		405,0	0,131	405,0	5,04
		410,0	0,206	410,0	7,27
		415,0	0,323	415,0	9,67
		420,0	0,477	420,0	12,7
		425,0	0,684	425,0	17,9
		430,0	0,996	430,0	24,1
		435,0	1,45	435,0	30,0
		440,0	2,09	440,0	38,4
		445,0	2,98	445,0	49,6
		450,0	4,22	450,0	61,9
		455,0	5,92		
		460,0	8,06		
		465,0	11,1		
		470,0	15,6		

Таблица П4 – Энтальпии растворения при 298,15 К, измеренные в данной работе при $p^\circ = 0,1$ МПа.

№	Растворяемое соединение	Растворитель	$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{P-P}} H(298,15 \text{ К}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
1	<i>S</i> -напроксен (кр)	метилбензоат	22,0±0,3
2	уксусная кислота (ж)	метилбензоат	3,23±0,13
3	бензамид (кр)	ДМФА	8,4±0,2
4	<i>N</i> -метилбензамид (кр)	ДМФА	12,9±0,2
5	ацетанилид (кр)	ДМФА	11,5±0,4
6	3-этоксиацетанилид (кр)	ДМФА	19,0±0,2
7	4-этоксиацетанилид (кр)	ДМФА	20,6±0,1
8	<i>N</i> -метилформамид (ж)	ДМФА	-0,17±0,01
9	4-метилбензамид (кр)	ДМФА	17,1±0,2
10	4-метилацетанилид (кр)	ДМФА	11,4±0,2
11	<i>D</i> -сорбит (кр, форма γ [1])	вода	18,4±0,2
12	<i>D</i> -сорбит (ж)	вода	2,3±0,2
13	<i>D</i> -маннит (кр, форма I [1])	вода	22,4±0,4

Таблица П5 – Изобарные теплоёмкости органических соединений в идеальной газовой фазе, рассчитанные в настоящей работе.

T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
1,4-дибромбензол			
280	111,4	380	139,7
300	117,3	400	144,8
320	123,2	420	149,8
340	128,9	440	154,5
360	134,4		
1,4-диiodбензол			
280	115,1	380	142,9
300	120,9	400	148,0
320	126,6	420	152,9
340	132,2	440	157,5
360	137,7		
9-флуоренон			
280	167,5	380	227,1
300	179,9	400	238,0
320	192,2	420	248,5
340	204,1	440	258,5
360	215,8		
1-нафтол			
200	105,9	400	206,2
220	116,7	420	214,7
240	127,4	440	222,8
260	138,0	460	230,5
280	148,6	480	237,9
298,15	157,9	500	245,0
300	158,9	520	251,7
320	169,0	540	258,1
340	178,8	560	264,3
360	188,3	580	270,1
380	197,4	600	275,7
2-нафтол			
200	104,5	400	204,5
220	114,7	420	213,1
240	125,1	440	221,4
260	135,6	460	229,3
280	146,1	480	236,8
298,15	155,5	500	244,0
300	156,5	520	250,9
320	166,6	540	257,4
340	176,6	560	263,7
360	186,2	580	269,6
380	195,5	600	275,3
4-этилфенол			
200	108,3	400	193,9
220	116,9	420	201,6
240	125,6	440	209,0
260	134,4	460	216,1

Продолжение таблицы П5

T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
280	143,2	480	223,0
298,15	151,2	500	229,5
300	152,0	520	235,9
320	160,8	540	241,9
340	169,4	560	247,7
360	177,8	580	253,3
380	186,0	600	258,7
3-метоксифенол			
200	111,1	400	187,4
220	119,1	420	193,9
240	127,1	440	200,3
260	135,1	460	206,3
280	143,1	480	212,1
298,15	150,2	500	217,7
300	150,9	520	223,0
320	158,6	540	228,1
340	166,1	560	233,0
360	173,5	580	237,7
380	180,5	600	242,1
4-метоксифенол			
200	108,1	400	185,2
220	116,6	420	191,7
240	124,9	440	198,0
260	133,0	460	204,1
280	141,1	480	209,9
298,15	148,2	500	215,4
300	148,9	520	220,8
320	156,6	540	225,9
340	164,1	560	230,8
360	171,4	580	235,5
380	178,4	600	240,0
2-хлорфенол			
200	84,3	400	153,8
220	91,7	420	159,6
240	99,1	440	165,1
260	106,5	460	170,3
280	113,8	480	175,3
298,15	120,4	500	180,0
300	121,0	520	184,4
320	128,0	540	188,6
340	134,8	560	192,6
360	141,4	580	196,3
380	147,8	600	199,9
3-хлорфенол			
200	85,5	400	151,5
220	92,7	420	156,9
240	99,8	440	162,1
260	106,9	460	167,0
280	113,9	480	171,7

T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	120,1	500	176,1
300	120,7	520	180,4
320	127,3	540	184,4
340	133,7	560	188,2
360	139,9	580	191,8
380	145,8	600	195,3
4-хлорфенол			
200	85,7	400	151,3
220	92,9	420	156,7
240	100,0	440	161,8
260	107,0	460	166,7
280	113,9	480	171,4
298,15	120,1	500	175,8
300	120,7	520	180,0
320	127,3	540	184,1
340	133,7	560	187,9
360	139,8	580	191,5
380	145,7	600	195,0
4-фторфенол			
200	81,9	400	148,3
220	89,1	420	153,8
240	96,4	440	159,0
260	103,5	460	163,9
280	110,5	480	168,7
298,15	116,7	500	173,2
300	117,4	520	177,5
320	124,0	540	181,5
340	130,5	560	185,4
360	136,7	580	189,1
380	142,6	600	192,6
пентафторфенол			
200	129,2	400	195,2
220	137,9	420	200,1
240	145,9	440	204,6
260	153,4	460	208,9
280	160,4	480	213,0
298,15	166,4	500	216,9
300	167,0	520	220,5
320	173,3	540	224,0
340	179,2	560	227,2
360	184,8	580	230,3
380	190,2	600	233,2
2-хлоранилин			
200	88,5	400	156,7
220	95,8	420	162,5
240	103,0	440	168,1
260	110,3	460	173,4
280	117,4	480	178,5
298,15	123,8	500	183,3

Продолжение таблицы П5

T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
300	124,4	520	188,0
320	131,3	540	192,4
340	137,9	560	196,7
360	144,4	580	200,7
380	150,7	600	204,6
3-хлоранилин			
200	88,9	400	157,0
220	96,1	420	162,8
240	103,3	440	168,4
260	110,5	460	173,7
280	117,7	480	178,7
298,15	124,0	500	183,6
300	124,7	520	188,2
320	131,6	540	192,6
340	138,2	560	196,9
360	144,7	580	200,9
380	151,0	600	204,7
4-хлоранилин			
200	88,7	400	157,7
220	96,1	420	163,5
240	103,5	440	169,1
260	110,8	460	174,4
280	118,0	480	179,5
298,15	124,4	500	184,4
300	125,1	520	189,1
320	132,0	540	193,5
340	138,8	560	197,7
360	145,3	580	201,8
380	151,6	600	205,7
2-нитроанилин			
200	106,1	400	184,4
220	114,4	420	191,2
240	122,7	440	197,6
260	130,9	460	203,8
280	139,1	480	209,7
298,15	146,4	500	215,4
300	147,2	520	220,8
320	155,1	540	226,0
340	162,8	560	230,9
360	170,2	580	235,6
380	177,5	600	240,1
3-нитроанилин			
200	103,0	400	183,0
220	111,4	420	189,9
240	119,9	440	196,4
260	128,3	460	202,7
280	136,7	480	208,7
298,15	144,2	500	214,5
300	144,9	520	220,0

Продолжение таблицы П5

T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	T / K	$C_{p,m}(T) / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
320	153,0	540	225,2
340	160,9	560	230,2
360	168,5	580	234,9
380	175,9	600	239,5
4-нитроанилин			
200	105,6	400	184,0
220	113,9	420	190,7
240	122,2	440	197,2
260	130,5	460	203,4
280	138,7	480	209,3
298,15	146,0	500	215,0
300	146,7	520	220,4
320	154,6	540	225,6
340	162,3	560	230,6
360	169,8	580	235,4
380	177,0	600	239,9
метил 4-аминобензоат			
200	129,3	400	218,7
220	138,3	420	226,8
240	147,3	440	234,7
260	156,5	460	242,3
280	165,7	480	249,6
298,15	174,0	500	256,6
300	174,9	520	263,4
320	183,9	540	269,9
340	192,9	560	276,2
360	201,7	580	282,2
380	210,3	600	288,0
2,6-диметиланилин			
200	117,4	400	202,5
220	126,3	420	210,3
240	135,1	440	217,8
260	143,8	460	225,1
280	152,5	480	232,1
298,15	160,3	500	239,0
300	161,1	520	245,6
320	169,7	540	251,9
340	178,1	560	258,0
360	186,4	580	264,0
380	194,5	600	269,7
лейкокристаллический фиолетовый			
200	342,3	360	536,4
220	364,7	380	561,1
240	387,7	400	585,4
260	411,6	420	609,1
280	436,0	440	632,3
298,15	458,6	460	654,7
300	460,9	480	676,4
320	486,1	500	697,4

T / K	$C_{p,m}(T) / Дж\ моль^{-1}\ K^{-1}$	T / K	$C_{p,m}(T) / Дж\ моль^{-1}\ K^{-1}$
340	511,3		
лейкомалахитовый зелёный			
200	286,8	320	418,2
220	307,2	340	441,1
240	328,3	360	463,7
260	350,2	380	486,0
280	372,6	400	507,7
298,15	393,2	420	529,0
300	395,3	440	549,6
4,4'-метиленбис(<i>N,N</i> -диметиланилин)			
200	228,8	360	364,7
220	244,4	380	382,0
240	260,6	400	398,9
260	277,3	420	415,5
280	294,4	440	431,6
298,15	310,3	460	447,3
300	311,9	480	462,5
320	329,5	500	477,1
340	347,2		
формаид			
200	48,4	400	64,9
220	50,0	420	66,5
240	51,6	440	68,1
260	53,3	460	69,6
280	54,9	480	71,1
298,15	56,4	500	72,6
300	56,6	520	74,0
320	58,2	540	75,4
340	59,9	560	76,8
360	61,6	580	78,1
380	63,2	600	79,3
N-метилформаид			
200	58,2	400	83,5
220	60,3	420	86,3
240	62,5	440	89,1
260	64,7	460	91,8
280	67,2	480	94,5
298,15	69,5	500	97,1
300	69,7	520	99,7
320	72,4	540	102,2
340	75,1	560	104,6
360	77,9	580	107,0
380	80,7	600	109,3
1-хлорнафталин		2-хлорнафталин	
298,15	147,8	298,15	148,2
1-бром-2-хлорбензол		1-бром-3-хлорбензол	
298,15	115,1	298,15	115,6
дибензотиофен			
298,15	171,8		

Таблица П6 – Диффузионные объёмы соединений, изученных в данной работе методом термогравиметрии – сверхбыстрой сканирующей калориметрии.

Соединение	Брутто-формула	Диффузионный объём ^a / см ³ моль ⁻¹
1-нитропирен	C ₁₆ H ₉ NO ₂	218,8
бензантрон	C ₁₇ H ₁₀ O	262,9
4-метокси-нафтонитрил	C ₁₇ H ₁₀ O	185,6
<i>n</i> -пентадецил бензоат	C ₁₂ H ₉ NO	426,9
<i>n</i> -гексадецил бензоат	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	447,4
<i>n</i> -гептадецил бензоат	C ₂₃ H ₃₈ O ₂	467,9
М-24	C ₂₄ H ₄₀ O ₂	371,8
ВСН-52	C ₂₁ H ₂₅ NO	439,4
НР-53	C ₂₅ H ₃₄	488,1
<i>n</i> -октадеканофенон	C ₂₄ H ₄₀ O	461,8
лейкокristаллический фиолетовый	C ₂₅ H ₃₁ N ₃	427,8
лейкомалахитовый зелёный	C ₂₃ H ₂₆ N ₂	379,9
4,4'-метиленис (<i>N,N</i> - диметиланилин)	C ₁₇ H ₂₂ N ₂	293,6

^a Неопределённость около 10 % [2].

8.2 Приложение к Главам 3-5

Таблица П7 – групповые вклады в энтальпию сольватации ароматических соединений в бензоле при $T_0 = 298,15$ К, использованные в настоящей работе. По материалам [3, 4, 5] и работы автора [6].

Заместитель X_i	$-\Delta_r^{p-p} H^\circ(X_i \rightarrow H)$ кДж·моль ⁻¹	Гетероатомы X_i	$-\Delta_r^{p-p} H^\circ(X_i \rightarrow CH)$ кДж·моль ⁻¹
CH ₃	3,5	>NCH ₃	11,0
F	0	>NH	13,2
Cl	6,1	>C=O	7,4
Br	8,7	–S–	5,5
I	13,3	–O–	–1,6
NO ₂	17,9	–N=	5,4
CH ₃ O	11,6		$q_{C_6H_6}$
COOCH ₃	20,4		1,08
CHO	15,5		$-\Delta_r^{p-p} H^\circ(C_6H_6)$
C ₂ H ₅	7,0		34,8
C ₃ H ₇	10,7		
C ₄ H ₉	15,1		
t-C ₄ H ₉	12,0		
COCH ₃	19,6		
i-C ₃ H ₇	9,7		
ОН	14,2		

Таблица П8 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения ароматических и гетероароматических соединений при $T_0 = 298,15$ К. ^a

Соединение	$\Delta_r^{\text{ж}} H^\circ(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
нафталин	$54,8 \pm 0,2$ [7]	55,7 ^д	0,9
бифенил	$64,9 \pm 0,1$ [8]	64,6	–0,3
фенантрен	$76,5 \pm 1,8$ ^б	75,6 ^д	–0,9
антрацен	$77,0 \pm 2,1$ ^б	78,4 ^д	1,4
пирен	$87,2 \pm 2,5$ ^б	88,5 ^д	1,3
флуорантен	$86,1 \pm 3,3$ ^б	85,7 ^д	–0,4
хризен	$97,0 \pm 1,4$ [9]	98,9	1,9
бенз[а]атрацен	$96,6 \pm 1,4$ [9]	98,1 ^д	1,5
трифенилен	99,6 [10, 11]	98,9	–0,7
<i>n</i> -терфенил	$96,9 \pm 3,8$ ^б	94,8 ^д	–2,1
<i>m</i> -терфенил	95,2 [12] ^б	94,2 ^д	–1,0
<i>o</i> -терфенил	$88,9 \pm 2,2$ ^б	91,5 ^д	2,6
бензо[е]пирен	$106,6 \pm 2,2$ ^б	108,4	1,8

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
бензо[<i>a</i>]пирен	$108,1 \pm 2,8^{\text{б}}$	108,4	0,3
бензо[<i>k</i>]флуорантен	$105,0 \pm 0,7^{\text{б}}$	108,4	3,4
бензо[<i>b</i>]флуорантен	$104,8 \pm 1,1^{\text{б}}$	108,4	3,6
1-фенилнафталин	$81,6 \pm 0,7^{\text{б}}$	83,0 ^д	1,4
9-фенилантрацен	$103,8 \pm 0,3^{\text{б}}$	104,9 ^д	1,1
<i>E</i> -стильбен	77,7 [12] ^в	78,9 ^д	1,2
дифенилацетилен	$75,9 \pm 3,1$ [13]	75,3	-0,6
аценафтилен	$67,0 \pm 3,0^{\text{б}}$	66,3	-0,7
9,10-дифенилантрацен	136,5 [14 , 15] ^г	135,2	-1,3
1,2,3,4-тетрафенилнафталин	157,3 [14 , 16] ^г	160,8	3,5
рубрен	204,0 [14 , 15] ^г	203,6	-0,4
хинолин	$59,3 \pm 0,2$ [17]	61,3	2,0
изохинолин	$60,3 \pm 0,1$ [17]	61,3	1,0
фенантридин	81,1 [18] ^в	81,0	0,9
бензофуран	$48,8 \pm 0,3$ [19]	49,3	0,5
бензо[<i>b</i>]тиофен	$55,6 \pm 0,1$ [20]	56,5	0,9
дибензотиофен	$76,1 \pm 1,3^{\text{б}}$	77,6	1,5
дибензофуран	$69,0 \pm 4,4^{\text{б}}$	70,4	1,4
оксазол	$33,8 \pm 1,8^{\text{б}}$	35,1	1,3
изоксазол	$36,8 \pm 0,6^{\text{б}}$	35,1	-1,7
тиазол	$41,3 \pm 0,3^{\text{б}}$	40,8	-0,5
бензоксазол	$52,7 \pm 0,1$ [21]	52,9	0,2
бензотиазол	$60,1 \pm 0,1$ [21]	60,8	0,7
флуоренон-9	$79,9 \pm 1,1^{\text{б}}$	79,8	-0,1
имидазо[1,2- <i>a</i>]пирозин	$69,3 \pm 2,0^{\text{б}}$	68,4	-0,9
2-фенипиридин	$68,7 \pm 4,6$ [22]	70,3	1,6
3-фенипиридин	$67,4 \pm 4,5$ [22]	70,3	2,9
4-фенипиридин	$68,4 \pm 3,5$ [22]	70,3	1,9
1-фенилпирозол	$69,4 \pm 1,1^{\text{б}}$	71,7	2,3
1-фенилимидазол	$74,3 \pm 2,6$ [23]	71,7	-2,6
<i>o</i> -ксилол	43,4 [24]	42,8	-0,6
<i>m</i> -ксилол	42,7 [24]	42,8	0,1
<i>n</i> -ксилол	42,4 [24]	42,8	0,4
1,3,5-триметилбензол	47,6 [25]	46,3	-1,3
1,2,4-триметилбензол	48,0 [25]	46,3	-1,7
1,2,3-триметилбензол	49,0 [25]	46,3	-2,7
2-этилтолуол	46,9 [25]	46,3	-0,6
3-этилтолуол	46,6 [25]	46,3	-0,3
4-этилтолуол	46,5 [25]	46,3	-0,2
2-изопропилтолуол	50,6 [24]	49,0	-1,6

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
3-изопропилтолуол	50,0 [24]	49,0	- 1,0
4-изопропилтолуол	48,9 [25]	49,0	0,1
1,2-диэтилбензол	52,8 [24]	49,8	- 3,0
1,3-диэтилбензол	52,5 [24]	49,8	- 2,7
1,4-диэтилбензол	52,5 [24]	49,8	- 2,7
2-пропилтолуол	52,7 [24]	50,0	- 2,7
3-пропилтолуол	52,1 [24]	50,0	- 2,1
4-пропилтолуол	51,9 [24]	50,0	- 1,9
3- <i>трет</i> -бутилтолуол	51,1 ± 0,3 [26]	51,3	0,2
4- <i>трет</i> -бутилтолуол	52,2 ± 0,1 [26]	51,3	- 0,9
1,3-диизопропилбензол	56,2 [27]	55,8	- 0,4
1,4-диизопропилбензол	56,7 ± 0,3 ^б	55,8	- 0,9
1-метилнафталин	59,8 ± 2,1 ^б	59,4	- 0,4
2-метилнафталин	59,7 ± 1,8 ^б	59,4	- 0,3
1- <i>трет</i> -бутил-3,5- диметилбензол	56,6 ± 0,6 [28]	54,8	- 1,8
3,5-ди- <i>трет</i> -бутилтолуол	63,3 ± 0,9 [28]	63,3	0,0
2,6-диметилнафталин	64,4 ± 0,8 ^б	62,9	- 1,5
2,7-диметилнафталин	64,3 ± 0,3 [7]	62,9	- 1,4
1-этилнафталин	61,8 ± 5,2 ^б	62,9	1,1
2-этилнафталин	63,5 ± 1,9 ^б	62,9	- 0,6
1,3-ди- <i>трет</i> -бутилбензол	59,6 ± 0,5 [28]	61,4	1,8
1,4-ди- <i>трет</i> -бутилбензол	62,5 ± 0,9 ^б	61,4	- 1,1
3-изопропилбифенил	76,5 ± 0,1 ^б	74,1	- 2,4
2-метилбифенил	66,6 ± 1,5 ^б	68,1	1,5
3-метилбифенил	69,9 ± 1,8 ^б	68,1	- 1,8
4-метилбифенил	69,4 ± 0,2 [29]	68,1	- 1,3
3,3'-диметилбифенил	71,3 ± 0,8 ^б	71,6	0,3
3- <i>трет</i> -бутилбифенил	77,1 ± 0,2 [30]	76,6	- 0,5
9-бутилантрацен	91,2 ± 3,0 ^б	93,5	2,3
1,3,5-триизопропилбензол	66,0 ± 2,0 ^б	67,9	1,9
4-метилфенантрен	79,9 [31] ^г	79,0	- 0,9
1,2,4,5-тетраизопропилбензол	75,7 ± 0,5 [32]	74,6	- 1,1
гексапропилбензол	101,3 [12] ^б	100,0	- 1,3
пентафторбромбензол	44,5 ± 2,0 ^б	44,5	0,0
пентафторхлорбензол	41,7 ± 0,7 ^б	41,9	0,2
гексафторбензол	35,8 ± 0,4 ^б	35,8	0,0
пентахлорбензол	69,0 ± 1,4 ^б	66,3	- 2,7
пентафторбензол	36,4 ± 0,1 ^б	35,8	- 0,6
1,2,3,4-тетрахлорбензол	60,4 ± 0,4 ^б	60,2	- 0,2

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
1,2,3,5-тетрахлорбензол	$57,6 \pm 4,4^{\text{б}}$	60,2	2,6
1,2,4,5-тетрахлорбензол	$61,1 \pm 0,6^{\text{б}}$	60,2	-0,9
1,2,3,4-тетрафторбензол	36,6 [33]	35,8	-0,8
1,2,3,5-тетрафторбензол	35,4 [33]	35,8	0,4
1,2,4,5-тетрафторбензол	37,1 [33]	35,8	-1,3
1,3,5-трифторбензол	33,7 [33]	35,8	2,1
1,3,5-трихлорбензол	53,9 [34]	54,1	0,2
1,2,4-трихлорбензол	55,3 [34]	54,1	-1,2
1,2,3-трихлорбензол	56,2 [34]	54,1	-2,1
1,2-дихлорбензол	48,8 [34]	48,0	-0,8
1,3-дихлорбензол	47,7 [34]	48,0	0,3
1,4-дихлорбензол	47,8 [34]	48,0	0,2
1,2-дифторбензол	$36,2 \pm 0,1^{\text{б}}$	35,8	-0,4
1,3-дифторбензол	34,6 [33]	35,8	1,2
1,4-дифторбензол	35,7 [33]	35,8	0,1
1,2-дибромбензол	$54,3 \pm 0,9$ [35]	53,2	-1,1
1,3-дибромбензол	$54,9 \pm 0,6$ [35]	53,2	-1,7
1,4-дибромбензол	$54,9 \pm 0,5$ [35]	53,2	-1,7
1,2-дииодбензол	$65,6 \pm 0,5$ [36]	65,2	-0,4
1,3-дииодбензол	$66,3 \pm 0,4$ [36]	65,2	-1,1
1,4-дииодбензол	$66,8 \pm 0,4$ [36]	65,2	-1,6
2-хлорбромбензол	$52,0 \pm 0,3$ [36]	50,6	-1,4
3-хлорбромбензол	$51,3 \pm 0,4$ [36]	50,6	-0,7
4-хлорбромбензол	$51,4 \pm 0,4$ [36]	50,6	-0,8
2-фторбромбензол	$47,0 \pm 0,3$ [37]	44,5	-2,5
3-фторбромбензол	$44,3 \pm 0,3$ [37]	44,5	0,2
4-фторбромбензол	$44,0 \pm 0,3$ [37]	44,5	0,5
2-бромидбензол	$59,6 \pm 0,3$ [36]	59,2	-0,4
3-бромидбензол	$60,8 \pm 0,3$ [36]	59,2	-1,6
4-бромидбензол	$59,8 \pm 0,7$ [36]	59,2	-0,6
2-фторхлорбензол	$44,0 \pm 0,3$ [37]	41,9	-2,1
3-фторхлорбензол	$43,0 \pm 0,2$ [37]	41,9	-1,1
4-фторхлорбензол	$42,8 \pm 0,3$ [37]	41,9	-0,9
2-хлоридбензол	$57,3 \pm 0,3$ [36]	56,6	-0,7
4-хлоридбензол	$55,8 \pm 0,4$ [36]	56,6	0,8
1-бромнафталин	$63,9 \pm 0,1^{\text{б}}$	64,6	0,7
2-бромнафталин	$66,1 \pm 0,4$ [38]	64,6	-1,5
1-хлорнафталин	$63,6 \pm 1,1^{\text{б}}$	62,0	-1,6
2-хлорнафталин	$64,2 \pm 2,1^{\text{б}}$	62,0	-2,2
1-иодонафталин	$69,7 \pm 0,4^{\text{б}}$	70,6	0,9

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\circ} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
2-иодонафталин	69,8 [38]	70,6	0,8
1,2,3,4,5,6,7-гептахлорнафталин	98,7 [39]	98,6	-0,1
1,2,4,5,6,8-гексахлорнафталин	92,9 [39]	92,5	-0,4
1,2,3,4,6,7-гексахлорнафталин	92,1 [39]	92,5	0,4
1,2,3,5,6,7-гексахлорнафталин	92,1 [39]	92,5	0,4
1,2,3,5,7,8-гексахлорнафталин	92,6 [39]	92,5	-0,1
1,2,3,5,8-пентахлорнафталин	87,7 [39]	86,4	-1,3
1,2,3,5,7-пентахлорнафталин	85,4 [39]	86,4	1,0
1,2,3,4,6-пентахлорнафталин	86,1 [39]	86,4	0,3
1,2,3,4-тетрахлорнафталин	80,9 [39] ^б	80,3	-0,6
1,2,3,5-тетрахлорнафталин	81,1 [39]	80,3	-0,8
1,2,4,7-тетрахлорнафталин	78,8 [39]	80,3	1,5
1,2,3-трихлорнафталин	74,2 [39]	74,2	0,0
1,2-дихлорнафталин	66,4 [39]	68,1	1,7
1,4-дихлорнафталин	64,4 [39]	68,1	3,7
2,2',3,4,4',5,5'-гептахлордифенил	104,9 [40]	107,3	2,4
2,2',3,3',4,4',6-гептахлордифенил	106,6 ± 3,5 ^в	107,3	0,7
2,2',3,3',4,4',5-гептахлордифенил	106,8 [40] ^б	107,3	0,5
2,2',3,3',4,4'-гексахлордифенил	101,4 [40] ^б	101,2	-0,2
2,2',3,4,4',5'-гексахлордифенил	99,8 [40] ^б	101,2	1,4
2,3,3',4,4',5-гексахлордифенил	102,9 [40, 41]	101,2	-1,7
2,2',4,4',5,5'-гексахлордифенил	101,4 ± 3,0	101,2	-0,2
2,3',4,4',5-пентахлордифенил	96,8 [40] ^б	95,1	-1,7
2,3,3',4,4'-пентахлордифенил	98,6 [40] ^б	95,1	-3,5
2,2',4,5,5'-пентахлордифенил	93,9 [40] ^б	95,1	1,2
2,2',3,6,6'-пентахлордифенил	97,1 [40] ^б	95,1	-2,0
2,2',3,4,5'-пентахлордифенил	94,8 [40] ^б	95,1	0,3
2,2',4,4',5-пентахлордифенил	94,3 [40] ^б	95,1	0,8
2,2',4,5'-тетрахлордифенил	87,4 [41]	89,0	1,6
2,2',5,5'-тетрахлордифенил	87,8 [40] ^б	89,0	1,2
2,2',5,6'-тетрахлордифенил	85,3 ± 0,5 ^в	89,0	3,7
2,3',4,4'-тетрахлордифенил	90,3 [40] ^б	89,0	-1,3
2,2',5-трихлордифенил	80,2 [41]	82,9	2,7
2,4,5-трихлордифенил	83,2 [40] ^б	82,9	-0,3
2,4,6-трихлордифенил	81,0 [40] ^б	82,9	1,9
2,4',5-трихлордифенил	84,3 [40] ^б	82,9	-1,4
2,4-дихлордифенил	77,6 ± 3,3 ^в	76,8	-0,8
2,5-дихлордифенил	78,6 ± 2,5 ^в	76,8	-1,8
2-хлордифенил	70,9 ± 3,8 ^в	73,3	2,4
3-хлордифенил	72,8 ± 2,7 ^в	73,3	0,5

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
4-хлордифенил	$72,8 \pm 1,4^{\text{B}}$	73,3	0,5
2-бромтолуол	$47,7 \pm 0,5$ [42]	48,0	0,3
3-бромтолуол	$48,4 \pm 0,5$ [42]	48,0	- 0,4
4-бромтолуол	$47,8 \pm 0,5$ [42]	48,0	0,2
2-хлортолуол	$46,1 \pm 0,3$ [43]	45,4	- 0,7
3-хлортолуол	$46,8 \pm 0,4$ [43]	45,4	- 1,4
4-хлортолуол	$46,5 \pm 0,3$ [43]	45,4	- 1,1
2-фтортолуол	$39,3 \pm 0,4$ [43]	39,3	0,0
3-фтортолуол	$39,0 \pm 0,3$ [43]	39,3	0,3
4-фтортолуол	$40,0 \pm 0,3$ [43]	39,3	- 0,7
2-иодтолуол	$52,3 \pm 0,3$ [42]	54,0	1,7
3-иодтолуол	$52,9 \pm 0,6$ [42]	54,0	1,1
4-иодтолуол	$52,5 \pm 0,7$ [42]	54,0	1,5
1-хлор-2-этилбензол	$49,3 \pm 2,2^{\text{B}}$	48,9	- 0,4
1-хлор-3-этилбензол	$49,8 \pm 2,5^{\text{B}}$	48,9	- 0,9
1-хлор-4-этилбензол	$49,7 \pm 2,4^{\text{B}}$	48,9	- 0,8
1-бром-2-этилбензол	$53,8$ [44] ^B	51,5	- 2,3
1-бром-4-этилбензол	$53,2 \pm 2,7^{\text{B}}$	51,5	- 1,7
1-бром-2,5-диметилбензол	$52,7$ [44] ^B	51,5	- 1,2
1-бром-2,6-диметилбензол	$52,7 \pm 0,6$ [42]	51,5	- 1,2
1-иод-2,6-диметилбензол	$57,6 \pm 0,4$ [42]	57,1	- 0,5
1-иод-2,4-диметилбензол	$57,7 \pm 0,6$ [42]	57,1	- 0,6
1-хлор-2-изопропилбензол	$53,0 \pm 0,9^{\text{B}}$	51,6	- 1,4
1-хлор-4-изопропилбензол	$54,0 \pm 1,1^{\text{B}}$	51,6	- 2,4
3-хлор-4-изопропилтолуол	$56,5$ [12] ^B	55,7	- 0,8
2-бром-4-изопропилтолуол	$59,7$ [12] ^B	58,3	- 1,4
3-бром-4-изопропилтолуол	$57,8$ [12] ^B	58,3	0,5
2-метилбензонитрил	$54,8 \pm 0,3$ [45]	55,1	0,3
3-метилбензонитрил	$57,5 \pm 0,4$ [45]	55,1	- 2,4
4-метилбензонитрил	$55,9 \pm 0,4$ [45]	55,1	- 0,8
2-хлорбензонитрил	$59,4$ [46] ^B	57,7	- 1,7
3-хлорбензонитрил	$58,0$ [47] ^Г	57,7	- 0,3
4-хлорбензонитрил	$58,5$ [46] ^B	57,7	- 0,8
2-фторбензонитрил	$53,4 \pm 2,5^{\text{B}}$	51,6	- 1,8
3-фторбензонитрил	$51,7 \pm 2,7^{\text{B}}$	51,6	- 0,1
4-фторбензонитрил	$51,8 \pm 0,1$ [48]	51,6	- 0,2
2-метиланизол	$50,2 \pm 0,4$ [49]	50,9	0,7
3-метиланизол	$52,8 \pm 0,5$ [49]	50,9	- 1,9
4-метиланизол	$53,3 \pm 0,4$ [49]	50,9	- 2,4
2-броманизол	$61,8 \pm 1,3$ [50]	56,1	- 5,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
3-броманизол	58,0 ± 1,2 [50]	56,1	- 1,9
4-броманизол	58,3 ± 1,2 [50]	56,1	- 2,2
2-хлоранизол	55,0 ± 0,8 [51]	53,5	- 1,5
3-хлоранизол	53,6 ± 0,8 [51]	53,5	- 0,1
4-хлоранизол	54,8 ± 0,8 [51]	53,5	- 1,3
2-фторанизол	52,1 ± 1,1 [52]	47,4	- 4,7
3-фторанизол	48,1 ± 1,1 [52]	47,4	- 0,7
4-фторанизол	48,7 ± 1,2 [52]	47,4	- 1,3
2-иодоанизол	65,3 ± 1,4 [53]	62,1	- 3,2
3-иодоанизол	62,5 ± 1,3 [53]	62,1	- 0,4
4-иодоанизол	62,6 ± 0,2 ^б	62,1	- 0,5
2-нитротолуол	59,2 ± 0,2 ^б	57,2	- 2,0
3-нитротолуол	57,5 ± 2,6 ^б	57,2	- 0,3
4-нитротолуол	60,2 ± 1,1 ^б	57,2	- 3,0
2-нитро-1-изопропилбензол	65,6 ± 0,7 [54]	63,4	- 2,2
2-нитро-1-трет-бутилбензол	65,0 ± 0,6 [54]	65,7	0,7
2-нитро-1-этилбензол	62,3 ± 1,0 ^б	60,7	- 1,6
3,4-дихлор-1-нитробензол	65,2 ± 0,1 ^б	65,9	0,7
2-фторнитробензол	59,5 ± 0,1 [55]	53,7	- 5,8
3-фторнитробензол	54,8 ± 0,1 [55]	53,7	- 1,1
4-фторнитробензол	56,0 ± 0,1 [55]	53,7	- 2,3
2-хлорнитробензол	60,8 ± 0,5 ^б	59,8	- 1,0
3-хлорнитробензол	60,2 ± 0,1 ^б	59,8	- 0,4
4-хлорнитробензол	58,0 [12] ^в	59,8	1,8
2-иоднитробензол	70,1 [12] ^в	68,4	- 1,7
2-метилбензальдегид	52,5 ± 0,2 [56]	54,8	2,3
3-метилбензальдегид	53,7 ± 0,3 [56]	54,8	1,1
4-метилбензальдегид	53,5 ± 0,4 [56]	54,8	1,3
2'-метилацетофенон	58,9 ± 0,9 [57]	58,9	0,0
4'-метилацетофенон	60,7 ± 1,0 [57]	58,9	- 1,8
метил 2-метилбензоат	57,0 ± 0,2 [58]	59,7	2,7
метил-3-метилбензоат	60,2 ± 0,2 [58]	59,7	- 0,5
метил 4-метилбензоат	59,8 ± 0,2 [59]	59,7	- 0,1
2'-хлорацетофенон	60,1 ± 1,3 [60]	61,5	1,4
3'-хлорацетофенон	64,0 ± 1,7 [60]	61,5	- 2,5
4'-хлорацетофенон	61,7 ± 1,9 ^б	61,5	- 0,2
2',5'-дихлорацетофенон	66,3 ± 1,5 [61]	67,6	1,3
2',4'-дихлорацетофенон	63,6 ± 1,4 [61]	67,6	4,0
2'-бромацетофенон	64,9 ± 1,3 [62]	64,1	- 0,8
3'-бромацетофенон	66,6 ± 1,0 [62]	64,1	- 2,5

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
4'-бромацетофенон	66,4 ± 0,1 [63]	64,1	- 2,3
4'-иодацетофенон	71,0 ± 0,6 [63]	70,1	- 0,9
метил 4-метоксибензоат	69,3 ± 0,1 ^б	67,8	- 1,5
метил 4-бромбензоат	66,1 ± 0,4 [64]	64,9	- 1,2
метил 4-хлорбензоат	62,4 ± 0,1 [64]	62,3	- 0,1
метил 4-фторбензоат	55,4 ± 0,1 [64]	56,2	0,8
метил 4-цианобензоат	70,5 ± 0,4 [65]	72,0	1,5
метил 4-формилбензоат	71,4 ± 0,2 [65]	71,7	0,3
метил 4-нитробензоат	74,6 ± 0,4 [65]	74,1	- 0,5
1,2-диметоксибензол	65,5 ± 3,1 ^б	59,0	- 6,5
1,3-диметоксибензол	60,6 ± 1,3 ^б	59,0	- 1,6
1,4-диметоксибензол	61,6 ± 0,2 [66]	59,0	- 2,6
1,3,5-триметоксибензол	68,2 ± 2,0 [67]	70,6	2,4
диметилфталат	78,2 ± 1,6 ^б	76,6	- 1,6
диметилизофталат	77,2 ± 0,8 [68]	76,6	- 0,6
диметилтерефталат	76,3 ± 3,3 ^б	76,6	0,3
2'-метоксиацетофенон	66,7 ± 1,2 [69]	67,0	0,3
3'-метоксиацетофенон	67,8 ± 1,2 [69]	67,0	- 0,8
4'-метоксиацетофенон	68,2 [12] ^в	67,0	- 1,2
4-метоксибензальдегид	61,8 ± 1,9 ^б	62,9	1,1
1-нафталъдегид	71,0 ± 1,7 [70]	71,4	0,4
1-метоксинафталин	68,0 ± 1,5 [70]	67,5	- 0,5
1-ацетилнафталин	74,2 [12] ^в	75,5	1,3
4-трет-бутилбензальдегид	61,2 [71] ^в	63,3	2,1
1,3,5-тринитробензол	87,5 [12] ^в	89,5	2,0
2-метилпиридин	42,5 ± 0,1 [72]	44,7	2,2
3-метилпиридин	44,5 ± 0,1 [72]	44,7	0,2
4-метилпиридин	44,7 ± 0,1 [72]	44,7	0,0
2,3-диметилпиридин	47,8 ± 0,2 [73]	48,2	0,4
2,4-диметилпиридин	47,5 ± 0,2 [73]	48,2	0,7
2,5-диметилпиридин	47,0 ± 0,2 [73]	48,2	1,2
2,6-диметилпиридин	45,3 ± 0,2 [73]	48,2	2,9
3,4-диметилпиридин	50,5 ± 0,2 [73]	48,2	- 2,3
3,5-диметилпиридин	49,3 ± 0,2 [73]	48,2	- 1,1
2-этилпиридин	45,4 ± 1,0 ^б	48,2	2,8
3-этилпиридин	47,7 [12] ^в	48,2	0,5
4-этилпиридин	47,3 ± 1,4 ^б	48,2	0,9
2-пропилпиридин	50,4 [12] ^в	51,9	1,5
3-пропилпиридин	54,5 [12] ^в	51,9	- 2,6
4-пропилпиридин	52,6 [12] ^в	51,9	- 0,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
2,3,6-триметилпиридин	50,6 [74]	51,7	1,1
2,4,6-триметилпиридин	50,3 [74]	51,7	1,4
4- <i>трет</i> -бутилпиридин	$52,7 \pm 2,4^{\text{б}}$	53,2	0,5
2-метилхинолин	62,6 [75]	64,8	2,2
3-метилхинолин	67,2 [12] ^б	64,8	-2,4
4-метилхинолин	$67,6 \pm 1,8$ [76]	64,8	-2,8
6-метилхинолин	$67,7 \pm 1,8$ [76]	64,8	-2,9
8-метилхинолин	62,1 [75]	64,8	2,7
2,6-диметилхинолин	67,1 [77]	68,3	1,2
2-метилтиофен	38,7 [24]	39,0	0,3
3-метилтиофен	39,5 [24]	39,0	-0,5
2,3-диметилтиофен	43,5 [12] ^б	42,5	-1,0
2,4-диметилтиофен	43,8 [12] ^б	42,5	-1,3
2,5-диметилтиофен	$41,8 \pm 2,2^{\text{б}}$	42,5	0,7
3,4-диметилтиофен	44,3 [12] ^б	42,5	-1,8
2-этилтиофен	$41,5 \pm 2,5^{\text{б}}$	42,5	1,0
3-этилтиофен	43,2 [78]	42,5	-0,7
2-пропилтиофен	$44,0 \pm 0,4^{\text{б}}$	46,2	2,2
3-пропилтиофен	$48,5 \pm 1,1$ [78]	46,2	-2,3
2-изопропилтиофен	46,2 [44] ^б	45,2	-1,0
3-бутилтиофен	$49,3 \pm 1,1$ [78]	50,6	1,3
2-ацетил-4-метилтиофен	$63,0 \pm 2,6$ [79]	58,6	-4,4
2-ацетил-3-метилтиофен	$57,1 \pm 2,4$ [79]	58,6	1,5
2-ацетил-5-метилтиофен	$62,0 \pm 2,6$ [79]	58,6	-3,4
3-ацетил-2,5-диметилтиофен	$61,3 \pm 1,3$ [80]	62,1	0,8
3-фуральдегид	$48,1 \pm 0,5$ [81]	50,8	2,7
5-метил-2-тиофенкарбальдегид	$57,7 \pm 1,3$ [82]	54,5	-3,2
3-метил-2-тиофенкарбальдегид	$56,2 \pm 1,2$ [82]	54,5	-1,7
2-метилтиазол	42,9 [12] ^б	44,4	1,5
4-метилтиазол	$43,9 \pm 0,1^{\text{б}}$	44,4	0,5
2-метилфуран	$32,3 \pm 0,6^{\text{б}}$	31,9	-0,4
2-метилбензотиазол	$63,6 \pm 2,6^{\text{б}}$	64,5	0,9
2-метилбензоксазол	$57,1 \pm 1,3$ [83]	57,3	0,2
2-бромпиридин	$52,7 \pm 2,4^{\text{б}}$	49,9	-2,8
3-бромпиридин	$47,3 \pm 4,2^{\text{б}}$	49,9	2,6
2-хлорпиридин	$47,3 \pm 3,3^{\text{б}}$	47,3	0,0
3-хлорпиридин	$45,7 \pm 3,2^{\text{б}}$	47,3	1,6
3-бромхинолин	$70,7 \pm 2,3$ [84]	70,0	-0,7
2-метокситиофен	$48,3 \pm 0,3$ [85]	47,1	-1,2
3-метокситиофен	$48,5 \pm 0,2$ [85]	47,1	-1,4

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
4-метоксипиридин	$55,1 \pm 3,3^{\text{б}}$	52,8	- 2,3
2-ацетилпиридин	60,5 [86]	60,8	0,3
2-ацетилфуран	$53,0 \pm 0,6$ [81]	48,0	- 5,0
метил-2-тиофенкарбоксилат	$57,6 \pm 1,2$ [87]	55,9	- 1,7
2-фуранкарбонитрил	$44,8 \pm 0,4$ [81]	44,2	- 0,6
2-тиофенкарбонитрил	$49,5 \pm 1,1$ [88]	51,3	1,8
3-тиофенкарбонитрил	$51,6 \pm 1,9$ [88]	51,3	- 0,3
3-метил-2-тиофенкарбонитрил	$54,4 \pm 1,2$ [88]	54,8	0,4
2-ацетилтиофен	$57,1 \pm 2,4^{\text{б}}$	55,1	- 2,0
3-ацетилтиофен	55,2 [89]	55,1	- 0,1
1-метилпиразол	$46,2 \pm 3,0^{\text{б}}$	46,4	0,2
1-метилиндол	$61,8 \pm 0,1$ [90]	61,1	- 0,7
9-метилкарбазол	$81,2 \pm 0,1$ [91]	83,1	1,9
5-фтор-2-метилбензоксазол	$57,2 \pm 1,0$ [92]	57,4	0,2
5-фтор-2-метилбензотиазол	$63,8 \pm 1,1$ [92]	64,5	0,7
метилпиколинат	$64,1 \pm 0,1$ [93]	61,6	- 2,5
метилизоникотинат	$59,4 \pm 0,1$ [93]	61,6	2,2
метилникотинат	$61,2 \pm 0,2$ [93]	61,6	0,4
метил-1-метил-2-пирролкарбоксилат	$59,2 \pm 1,2$ [94]	61,4	2,2
2,3,5-триметилпиразин	$53,9 \pm 1,6$ [95]	57,1	3,2
4- <i>N,N</i> -диметиламинопиридин	$61,3 \pm 2,5$ [96]	58,4	- 2,9
2,5-диметилбензоксазол	$60,1 \pm 1,3$ [83]	60,9	0,8
2,5-диметилбензотиазол	66,6 [97] ^г	68,0	1,4
2,4-дихлор-5-метилпиримидин	$64,0 \pm 3,8$ [98]	62,3	- 1,7
1-метил-2-пирролкарбальдегид	$55,8 \pm 1,2$ [99]	56,4	0,6
фенол	57,3	-	-
3-фторфенол	$60,4 \pm 0,9$	57,3	- 3,1
4-фторфенол	$56,7 \pm 4,7$	57,3	0,6
4-хлорфенол	$65,1 \pm 0,9$	63,4	- 1,7
3-хлорфенол	$63,5 \pm 0,3$ [100]	63,4	- 0,1
3,4-дихлорфенол	$70,8 \pm 0,2$ [100]	69,5	- 1,3
4-бромфенол	$68,7 \pm 0,1$ [101]	66,0	- 2,7
4-иодфенол	$73,0 \pm 0,4$ [101]	72,0	- 1,0
<i>o</i> -крезол	60,3	60,8	0,5
<i>m</i> -крезол	64,2	60,8	- 3,4
<i>n</i> -крезол	63,6	60,8	- 2,8
2-этилфенол	63,0	64,3	1,3
2,3-диметилфенол	$65,4 \pm 2,2$	64,3	1,1
2,4-диметилфенол	$65,7 \pm 1,4$	64,3	- 1,3

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Лит.	Расч.	
2,5-диметилфенол	64,7	64,3	- 0,4
2-изопропилфенол	66,8	68,0	1,2
3-изопропилфенол	68,9	68,0	- 0,9
4-изопропилфенол	69,8	68,0	- 1,8
2-изопропил-5-метилфенол	70,0 ± 1,2	70,5	0,5
2-метил-5-изопропилфенол	68,2	70,5	2,3
3-трет-бутилфенол	71,3 ± 0,8 [102]	69,3	- 2,0
4-трет-бутилфенол	69,5	69,3	- 0,2
2,3,5-триметилфенол	68,4	67,8	- 0,6
3-этил-5-метилфенол	69,7	67,8	- 1,9
2-метил-4-трет-бутилфенол	71,3 ± 0,6 [102]	72,1	0,8
нафтол-1	74,6 ± 0,8 [103]	77,4	2,8
нафтол-2	73,5 ± 3,8 ^в	77,4	3,9
3-феноксифенол	90,4 ± 2,3 [104]	89,0	- 1,4
1,3-дигидроксibenзол	80,8 ± 0,9	79,8	- 1,0
1,4-дигидроксibenзол	82,8 ± 0,3 [105]	79,8	- 3,0
Анилин	55,8 [106]	-	-
о-толуидин	59,4 ± 3,3 ^б	59,3	- 0,1
м-толуидин	59,9 ± 2,9 ^б	59,3	- 0,6
п-толуидин	58,4 ± 2,3 ^б	59,3	0,9
2,4-ксилидин	62,9 ± 0,7 ^б	62,8	0,1
2,5-ксилидин	63,2 ± 0,2 ^б	62,8	- 0,4
3-хлоранилин	60,7 ± 0,6 ^б	61,9	1,2
4-хлоранилин	61,8 ± 0,5 ^б	61,9	0,1
3-фторанилин	54,7 ± 0,6 [107]	55,8	1,1
4-фторанилин	54,8 ± 0,8 [107]	55,8	1,0
3-броманилин	63,4 [108]	64,5	1,1
метил 3-аминобензоат	78,2 ± 0,1 [109]	76,2	- 2,0
2-этиланилин	60,6 ± 0,9	62,8	2,2
4-этиланилин	60,8 [12] ^в	62,8	2,0
4-этоксанилин	72,1 [12] ^в	71,7	- 0,4
1-нафтиламин	74,3 ± 1,2 ^б	75,9	1,6
2-нафтиламин	75,8 ± 2,2 ^б	75,9	0,1
4-фтор-2-метиланилин	57,8 ± 0,6 [110]	59,3	1,5
3-фтор-2-метиланилин	59,8 ± 0,8 [110]	59,3	- 0,5
3-феноксанилин	87,6 ± 0,5 [111]	87,5	- 0,1
4-феноксанилин	87,6 ± 0,5 [111]	87,5	- 0,1
Пиррол	45,2 [112]	-	-
Индол	65,3 [19]	65,3	0,0
Скатол	70,1 [113]	68,8	- 1,3

^в Результаты настоящей работы [6].

^b Усреднённое литературное значение; неопределённость соответствует среднеквадратичной ошибке литературных величин.

^c Пересчитано к 298,15 К согласно схеме Чикоса [114].

^d Рассчитано по разности энтальпий сублимации и плавления.

^e Энтальпия сольватации в бензоле при T_0 найдена из молекулярной рефракции MR по уравнению $\Delta_{\Gamma}^{p-p^*C_6H_6} H^{\circ}(T_0) = 1,088 \cdot MR / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) + 6,86$ [14].

Таблица П9 – Разности изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпии испарения жёстких и умеренно гибких молекул при 250 и 350 К. Если $T > T_{\text{кип}}$ использовались данные при $p = p_{\text{нас}}$, для сверхкритических флюидов параметры жидкости рассчитывались при одинаковом $p = 30$ МПа. По материалам [115] и настоящей работы [116, 117, 118].

Соединение	$\Delta_{\Gamma}^{\text{ж}} H^{\circ}$ (250 К)/	$\Delta_{\Gamma}^{*} C_{V,m}$ (250 К)	$\Delta_{\Gamma}^{\text{ж}} H^{\circ}$ (350 К)/	$\Delta_{\Gamma}^{*} C_{V,m}$ (350 К)/
	кДж·моль ⁻¹	/ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
бензол	-	-	29,7	16,3
толуол	38,4	27,2	33,3	18,0
циклогексан	-	-	28,6	16,3
метан	4,6	3,5	2,6	1,9
неон	-0,2	0,6	-0,3	0,4
аргон	2,4	2,2	1,2	1,1
криптон	5,5	3,9	3,2	2,2
ксенон	10,0	6,2	7,5	3,9
этан	12,0	8,0	9,1	5,3
этен	10,4	8,1	7,5	4,9
пропан	17,0	11,5	13,8	7,4
пропен	16,6	11,3	13,4	7,7
бутан	21,9	14,3	18,3	9,1
изобутан	20,3	13,6	16,7	8,9
пентан	26,8	18,0	22,6	11,9
2-метилбутан	25,2	17,8	21,3	11,5
неопентан	-	-	18,6	10,1
гексан	31,5	20,1	26,8	14,9
2-метилпентан	29,9	20,5	25,3	13,6
трихлорфторметан	25,5	15,3	21,7	9,7
дихлордифторметан	18,7	11,7	15,2	8,0
хлортрифторметан	12,6	9,7	9,2	6,7
тетрафторметан	7,4	6,1	4,5	1,6
дихлорфторметан	25,0	18,3	20,9	11,4
хлордифторметан	18,7	15,0	14,8	10,2
1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан	-	-	24,1	12,5
хлорпентафторэтан	17,4	8,3	13,6	5,1
гексафторэтан	12,8	11,4	9,1	7,1
2,2-дихлор-1,1,1-трифторэтан	27,3	20,2	22,5	12,9

Продолжение Таблицы П9				
1-хлор-1,2,2,2-тетрафторэтан	22,0	16,8	17,5	11,4
пентафторэтан	17,6	15,0	13,1	9,9
1,1-дихлор-1-фторэтан	27,3	20,7	23,0	12,1
1-хлор-1,1-дифторэтан	22,0	16,2	17,9	11,2
1,1,1-трифторэтан	17,3	15,3	13,4	10,9
октафторпропан	18,4	9,0	13,7	6,8
октафторциклобутан	-	-	17,5	11,0
изопропилбензол	-	-	42,4	17,4
1-метилнафталин	62,6	43,1	-	-
этилбензол	45,6	33,5	39,8	17,7
1,3,5-триметилбензол	49,2	35,5	43,2	21,7
1,2,4-триметилбензол	49,2	36,6	43,2	18,6
<i>o</i> -ксилол	45,6	34,2	39,8	19,9
<i>m</i> -ксилол	45,6	34,2	39,8	19,1
<i>p</i> -ксилол	45,6	32,5	39,8	21,2

Таблица П10 – Вклады в теплоёмкость жидкости, обусловленные водородным связыванием, рассчитанные по ур. 5 при различных значениях энтальпии специфического взаимодействия $\Delta_{\text{сп}H}$ и константы равновесия $K_{\text{асс}}$. Жирным выделены значения, примерно соответствующие комбинациям $\Delta_{\text{сп}H}$ и $K_{\text{асс}}$, ожидаемых из компенсационного соотношения (параграф 5.2).

$\Delta_{\text{сп}H}/(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$K_{\text{асс}}$	0	1	2	5	10	15	20	25	30	40
1	1	0,0	0,3	1,4	8,5	33,8	76,1	135	211	304	541
2	2	0,0	0,3	1,2	7,5	30,1	67,6	120	188	271	481
5	5	0,0	0,2	0,8	4,7	18,8	42,3	75,2	117	169	301
10	10	0,0	0,1	0,4	2,8	11,2	25,2	44,7	69,9	101	179
20	20	0,0	0,1	0,2	1,5	6,1	13,8	24,5	38,4	55,2	98,2
50	50	0,0	0,0	0,1	0,7	2,6	5,9	10,4	16,3	23,4	41,6
100	100	0,0	0,0	0,1	0,3	1,3	3,0	5,3	8,3	11,9	21,2
200	200	0,0	0,0	0,0	0,2	0,7	1,5	2,7	4,2	6,0	10,7
500	500	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,6	1,1	1,7	2,4	4,3
1000	1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,5	0,8	1,2	2,2
2000	2000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	1,1

Таблица П11 – Значения отношений ИРТ к $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(T_0) \cdot (T - T_0)$ (k) для некоторых неассоциированных ароматических соединений и n -алканов.

Ароматические соединения								
T / K	бензол	толуол	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол	нафталин	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}^{\text{a}}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}^{\text{б}}$
300	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
320	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
340	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97
360	0,95	0,98	0,98	0,97	0,98	0,95	0,96	0,96
380	0,94	0,98	0,97	0,97	0,97	0,94	0,96	0,96
400	0,93	0,97	0,97	0,96	0,97	0,93	0,95	0,95
420		0,97	0,97	0,96	0,97	0,93	0,95	0,95
440		0,97	0,96	0,96	0,96	0,93	0,95	0,95
460						0,93	0,95	0,95
480						0,93	0,95	0,96
500						0,93	0,95	0,97
n -алканы								
T / K	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	-CH ₂ -	
300	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
320	0,99	0,99	0,99	0,99	0,96	0,97	0,98	
340	0,98	0,98	0,98	0,98	0,94	0,94	0,96	
360	0,97	0,97	0,97	0,96	0,91	0,92	0,95	
380	0,97	0,96	0,96	0,95	0,89	0,90	0,93	
400	0,96	0,96	0,95	0,92	0,88	0,88	0,91	
420		0,95	0,95	0,91	0,86	0,86	0,90	
440			0,95	0,91	0,85		0,88	
460				0,90			0,87	
480				0,90			0,85	
500							0,84	
520							0,83	
540							0,81	
560							0,80	
580							0,79	
600							0,78	

^a 2,6-диметилнафталин; ^б 1,8-диметилнафталин.

Таблица П12 – Зависимость отношения $\Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(T) / \Delta_{\text{ж},\text{p,m}}^{\text{r}}(T_0)$ от температуры для некоторых алифатических спиртов.

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

Таблица П13 – Сопоставление литературных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – предлагаемый подход, столбец 6 – схема Чикоса) высокотемпературных энтальпий испарения ароматических и гетероароматических соединений.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T),$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
нафталин	55,9	520	41,5	41,6	41,7
		400	48,7	49,3	49,4
антрацен	78,4	555	59,6	59,0	57,0
		519	58,6	61,7	60,0
		500	62,1	63,2	61,6
		558	59,2	58,8	56,8
фенантрен	75,6	372	71,1	70,1	69,5
		423	70,1	66,4	65,2
		388	69,6	68,9	68,1
		372	71,2	70,1	69,5
		548	57,2	57,1	54,8
		560	59,3	56,2	53,8
пирен	88,5	424	76,8	78,4	77,0
		428	76,0	78,0	76,7
		440	76,4	77,1	75,6
		528	73,0	70,0	67,6
бенз[а]пирен	108,4	450	97,1	94,7	91,6
хинолин	61,3	400	53,1	54,5	54,8
		520	46,0	46,4	47,2
изохинолин	61,3	400	54,1	54,5	54,8
		520	47,0	46,4	47,2
добензотиофен	77,6	500	61,8	62,5	61,4
		650	51,8	51,2	49,3
фенантридин	81,0	380	74,3	74,7	74,2
		460	68,9	68,6	67,6
бензоксазол	52,9	400	46,1	46,5	47,0
		480	40,7	41,5	42,3
бензотиазол	61,0	400	53,5	54,0	54,8
		520	45,7	46,0	47,5
9-флуоренон	79,8	400	71,3	72,0	71,2
		520	63,1	62,9	61,0
		384	72,5	73,3	72,5
9-метилкарбазол	83,1	400	73,4	75,2	74,3
		520	65	65,9	64,0
		640	55,9	56,5	53,6
1,4- диизопропилбензол	55,2	400	50,7	48,7	46,1
		480	43	43,6	39,0
		408	47,6	48,2	45,4
1-метилнафталин	59,4	500	50,0	46,1	45,0
		455	49,6	49	48,2
		525	45,9	44,4	43,2
		430	52,3	50,7	50,0

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ Чикос [114] / кДж моль ⁻¹
2-метилнафталин	59,4	465	48,4	48,4	47,5
		505	46,4	45,7	44,7
		438	51,0	50,2	49,4
2,6-диметилнафталин	62,9	383	57,4	57,1	56,2
		420	55,7	54,6	53,3
		399	57,3	56,1	55,0
2,7-диметилнафталин	62,9	400	57,3	56,0	54,9
		560	46,6	45,1	42,3
		380	58,6	57,3	56,5
1-этилнафталин	62,9	408	57,8	55,4	54,2
2-этилнафталин	62,9	408	56,7	55,4	54,2
4-метилфенантрен	79,1	380	74,4	72,9	73,3
		460	69,2	66,8	67,6
		580	61,6	57,7	59,0
диметилфталат	76,6	409	68,6	68,3	66,3
1,2-динитробензол	71,6	469	60,0	59,3	58,9
1,4-динитробензол	71,6	460	60,3	59,9	59,5
1,2-дихлорбензол	48,0	376	44,5	43,3	43,5
1,3-дихлорбензол	48,0	372	44,1	43,5	43,8
1,4-дихлорбензол	48,0	373	44,2	43,4	43,7
1,2,4-трихлорбензол	54,1	406	49,5	47,3	47,2
1,2,4,5- тетрахлорбензол	60,2	434	52,0	51,2	50,7
1,2,3,4- тетрахлорбензол	60,2	356	56,7	56,4	56,2
1,2-дибромбензол	53,2	406	50,1	46,4	47,0
1,3-дибромбензол	53,2	432	48,3	44,8	45,5
1,4-дибромбензол	53,2	388	49,9	47,5	48,1
1-хлор-2-нитробензол	59,8	435	52,1	50,7	50,8
1-хлор-3-нитробензол	59,8	429	51,5	51,1	51,2
2-хлорбензонитрил	57,7	393	53,5	51,5	51,8
4-хлорбензонитрил	57,7	404	51,9	50,8	51,1
2-хлорбензальдегид	57,4	397	49,8	51,4	51,1
1,2,3,4,5,6,7- гептахлорнафталин	98,6	373	90,6	92,8	90,5
1,2,4,5,6,8- гексахлорнафталин	92,5	373	85,3	86,9	84,9
1,2,3,4,6,7- гексахлорнафталин	92,5	373	84,5	86,9	84,9
1,2,3,5,7,8- гексахлорнафталин	92,5	373	85	86,9	84,9
1,2,3,5,8- пентахлорнафталин	86,4	373	80,5	81,0	79,3
1,2,3,5,7- пентахлорнафталин	86,4	373	78,2	81,0	79,3

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1,2,3,4,6- пентахлорнафталин	86,4	373	78,9	81,0	79,3
1,2,3,4- тетрахлорнафталин	80,3	373	73,2	75,1	73,6
1,2,3,5- тетрахлорнафталин	80,3	373	73,4	75,1	73,6
1,2,3- трихлорнафталин	74,2	373	68	69,1	68,0
этоксibenзол	50,7	443	40,7	41,7	40,9
		415	44,0	43,5	42,8
3-цианопиридин	57,0	466	45,0	46,1	47,7
1-бром-2-этилбензол	51,5	383	48,1	46,2	45,8
3-хлор-4- изопропилтолуол	55,7	415	47,1	48,2	46,3
2-бром-4- изопропилтолуол	58,3	415	50,2	50,6	48,8
3-бром-4- изопропилтолуол	58,3	415	48,3	50,6	48,8
2-иоднитробензол	68,4	448	59,9	57,8	58,2
2-метилхинолин	64,8	400	55,6	53,1	57,6
		520	47,7	50,4	49,1
8-метилхинолин	64,8	420	54,0	56,4	56,2
		540	46,2	48,2	47,6
2,6-диметилхинолин	68,3	420	58,4	59,7	58,8
		580	46,8	48,4	46,2
метил- <i>n</i> -нитробензоат	74,1	388	67,4	67,5	66,6
метил- <i>n</i> -цианобензоат	72,0	366	66,2	67,1	66,6
метил-4- метоксибензоат	67,8	397	61,1	60,9	59,6
4'-хлорацетофенон	61,7	419	54,0	53,6	53,1
		410	50,7	54,2	53,7
4-иоданизол	62,1	416	54,4	54,2	54,1
		440	53,1	52,5	52,5
2-нитротолуол	57,2	403	52,0	50,4	50,2
		417	51,0	49,5	49,2
		406	48,1	50,2	50,0
		402	52,2	50,4	50,2
3-нитротолуол	57,2	418	52,8	49,4	49,2
		368	49,8	52,7	52,5
		410	50,1	49,9	49,7
4-нитротолуол	57,2	422	52,8	49,1	48,9
		438	49,8	48,1	47,8
		402	54,2	50,4	50,2
		430	50,0	48,6	48,4
1-ацетилнафталин	75,5	403	65,4	67,7	66,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ Чикос [114] / кДж моль ⁻¹
3-нитробензальдегид	69,2	416	62,0	60,8	60,6
3-хлортолуол	45,4	388	41,9	40,1	40,2
1-бром-4-иодбензол	59,2	379	53,9	53,9	54,3
метил-4-иодбензоат	70,9	396	62,6	63,9	63,4
4'-иодоацетофенон	70,5	375	65,4	65,0	64,9
1,2-диметоксибензол	59	388	52,7	53,1	52,4
2,3,5- триметилпиридин	48,2	359	44	44,5	44,2
2,3,6- триметилпиридин	48,2	368	45,7	44,0	43,6
2,4,6- триметилпиридин	48,2	368	45,5	44,0	43,6
метил <i>m</i> -толуат	59,7	374	54,8	54,7	53,9
		388	53,5	53,7	52,9
1-бромнафталин	64,6	372	58,5	59,5	59,3
1-хлорнафталин	62,0	373	58,6	57,0	56,7
		368	59,6	57,3	57,1
2-хлорнафталин	62,0	417	57,9	54,0	53,7
		373	58,5	57,0	56,7
		415	57,8	54,1	53,8

^a Результаты настоящей работы [117].

Таблица П14 – Сопоставление литературных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – предлагаемый подход, столбец 6 – схема Чикоса, столбец 7 – Коэн и Бенсон) высокотемпературных энтальпий испарения нормальных и разветвлённых алканов.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
гептан	36,2	372	31,8	32,1	31,1	32,2
		371	32,0	32,1	31,1	32,2
октан	41,1	399	34,4	34,7	33,2	34,9
		433	35,7	33,9	30,5	32,6
		414	36,2	34,9	32	33,9
2,2-диметилгексан	37,6	382	32,1	32,7	31,3	33,1
2,3-диметилгексан	38,5	389	33,2	33,1	31,7	32,9
2,4-диметилгексан	38,5	383	32,5	33,5	32,1	33,3
2,5-диметилгексан	38,5	382	32,5	33,5	32,2	33,3
3,3-диметилгексан	37,6	385	32,3	32,5	31,0	32,9
3,4-диметилгексан	38,5	391	33,2	33,0	31,5	32,8
3-этилгексан	39,8	392	33,6	34,1	32,6	34
3-этил-2-метилпентан	38,5	389	32,9	33,1	31,7	32,9
3-этил-3-метилпентан	37,6	391	32,8	32,2	30,5	32,6
2-метилгептан	39,8	391	33,3	34,1	32,7	34,1
		427	34,6	33,1	29,9	31,7
3-метилгептан	39,8	392	33,7	34,0	32,6	34
		433	34,5	32,8	29,5	31,2
4-метилгептан	39,8	391	33,4	34,1	32,7	34,1
		427	34,5	33,1	29,9	31,6
2,2,3-триметилпентан	36,3	383	31,9	31,5	30,0	31,7
		424	32,7	30,3	27,0	29,8
2,2,4-триметилпентан	36,3	372	30,8	32,1	30,8	32,3
		371	31,0	32,2	30,9	32,3
		413	31,6	30,8	27,8	30,3
		394	32,1	30,9	29,2	31,2
2,3,3-триметилпентан	36,3	388	32,1	31,2	29,6	31,5
		430	33,0	30,0	26,5	29,6
2,3,4-триметилпентан	37,2	387	32,4	32,1	30,7	31,8
		432	33,2	30,6	27,3	28,5
2,2,3,3-тетраметилбутан	34,0	383	33,3	29,6	27,9	30,2
		389	32,7	29,3	27,5	30
		384	33,0	29,5	27,9	30,2
нонан	46,0	424	36,9	38,4	35,1	37,4
		382	41,4	40,1	38,8	40,3
		384	41,3	39,9	38,6	40,2
		385	41,2	39,9	38,5	40,1
2,3-диметилгептан	43,4	376	39,3	38,2	36,9	38,2
2,5-диметилгептан	43,4	371	38,9	38,5	37,3	38,5
2,6-диметилгептан	43,4	371	38,8	38,5	37,3	38,5
3,3-диметилгептан	42,5	372	38,4	37,7	36,3	38
3,4-диметилгептан	43,4	376	39,3	38,2	36,9	38,2

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
3,5-диметилгептан	43,4	371	38,8	38,5	37,3	38,5
4,4-диметилгептан	42,5	371	38,3	37,7	36,4	38
3-этил-2,3- диметилпентан	41,2	379	39,0	36,1	34,6	36,3
3-этил-2,4- диметилпентан	39,4	371	38,3	35,0	30,2	37,2
3-этилгептан	44,7	379	40,1	39,2	37,9	39,3
4-этилгептан	44,7	377	39,9	39,3	38,0	39,4
3-этил-2-метилгексан	43,4	373	39,0	38,4	37,1	38,3
3-этил-3-метилгексан	42,5	376	38,7	37,4	36,0	37,8
3-этил-4-метилгексан	43,4	376	39,2	38,2	36,9	38,2
2-метилоктан	44,7	379	40,1	39,2	37,9	39,3
3-метилоктан	44,7	380	40,2	39,1	37,8	39,2
4-метилоктан	44,7	378	40,1	39,2	38,0	39,3
3,3-диэтилпентан	42,5	419	34,6	35,7	32,3	35,5
		378	38,7	37,3	35,8	37,7
		378	38,7	37,2	35,8	37,7
		381	38,6	37,1	35,6	37,5
2,2,5-триметилгексан	41,2	397	33,7	34,9	33,0	35,3
2,3,3-триметилгексан	41,2	372	37,9	36,5	35,1	36,7
2,3,4-триметилгексан	42,1	374	38,5	37,2	35,9	37
2,3,5-триметилгексан	42,1	405	34,4	36,2	33,4	34,8
3,3,4-триметилгексан	41,2	383	38,9	35,8	34,3	36,1
2,2,4,4- тетраметилпентан	39,0	396	32,5	33,1	31,1	34,1
		390	34,8	33,4	31,5	34,3
2,2,3,3- тетраметилпентан	39,0	373	37,9	34,5	32,9	35
		374	37,8	34,4	32,8	34,9
		372	37,9	34,5	33	35
2,3,3,4- тетраметилпентан	39,9	374	38,1	35,2	33,8	35,3
		376	38,1	35,1	33,6	35,2
декан	50,9	447	38,8	41,0	36,8	39,4
		424	42,5	42,6	39,0	41,5
		478	41,2	39,0	33,9	36,2
		408	44,1	43,6	40,5	42,8
		408	44,1	43,6	40,5	42,8
		487	40,8	38,4	33,0	35,1
2-метилнонан	49,6	440	38,2	40,4	36,4	38,7
		401	43,2	43,0	40,1	42
		383	43,8	43,2	41,7	43,3
3-метилнонан	49,6	441	38,3	40,4	36,3	38,6
4-метилнонан	49,6	402	43,0	42,9	40	41,9
		399	42,7	41,9	40,2	42,1
5-метилнонан	49,6	438	38,1	40,5	36,5	38,9
		399	42,6	42,0	40,2	42,1
4-пропилгептан	49,6	381	44,1	43,3	41,9	43,5

Продолжение таблицы П14

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
		392	41,9	42,5	40,9	42,6
ундекан	55,9	424	47,1	46,7	42,8	45,6
		374	50,5	49,3	48,0	49,7
2-метилдекан	54,5	462	40,3	42,8	37,8	40,4
		421	45,8	45,8	42,0	44,5
3-метилдекан	54,5	402	46,2	47,1	44,0	46,1
4-метилдекан	54,5	460	40,7	43,0	38,1	40,7
		400	46,9	46,0	44,2	46,3
5-метилдекан	54,5	393	46,0	46,6	44,9	46,9
2,3-диметилнонан	53,2	398	45,4	45,0	43,2	45,1
2,4-диметилнонан	53,2	393	46,9	45,5	43,7	45,5
2,4,6-триметиллоктан	51,9	384	45,0	45,1	43,5	45
додекан	60,8	445	49,7	49,1	44,4	47,6
		446	49,6	49,0	44,2	47,5
2-метилундекан	59,4	420	49,2	50,0	46	48,7
3-метилундекан	59,4	421	49,0	49,9	45,9	48,6
4-метилундекан	59,4	420	51,8	50,0	46,0	48,7
5-метилундекан	59,4	419	50,3	50,1	46,2	48,9
2,3-диметилдекан	58,1	425	49,1	48,5	44,4	46,9
2,4-диметилдекан	58,1	410	47,8	49,6	46,0	48,3
2,4,6-триметилнонан	56,8	399	46,7	48,0	46,0	48
3,3,6,6-тетраметиллоктан	53,7	405	46,6	46,2	42,4	46,4
тридекан	65,7	461	52,4	51,7	46,2	49,7
		462	52,4	51,6	46,0	49,6
2-метилдодекан	64,4	438	52,3	52,7	47,9	51
3-метилдодекан	64,4	438	51,7	52,6	47,8	51
4-метилдодекан	64,4	437	52,4	52,7	48,0	51,2
5-метилдодекан	64,4	435	50,8	52,9	48,2	51,4
2,3-диметилундекан	63,0	442	51,6	51,2	46,3	49,2
2,4-диметилундекан	63,0	428	52,0	52,4	48,0	50,7
2,4,6-триметилдекан	61,7	415	48,7	52,3	48,3	50,6
тетрадекан	70,6	449	57,8	56,7	51,2	55,1
		478	54,9	54,1	47,6	51,2
		340	66,4	66,1	65,3	66,2
		479	54,8	54,0	47,4	51,0
2-метилтридекан	69,3	454	55,3	55,2	49,5	53,1
3-метилтридекан	69,3	455	55,2	55,1	49,4	53
4-метилтридекан	69,3	453	54,0	55,3	49,7	53,2
5-метилтридекан	69,3	452	54,1	55,4	49,9	53,4
7-метилтридекан	69,3	373	59,0	61,3	59,8	61,7
2,3-диметилдодекан	67,9	452	53,9	54,3	48,7	52,0
2,4-диметилдодекан	67,9	444	53,6	55,0	49,7	52,9
2,4,6-триметилундекан	66,6	430	53,2	55,2	50,4	53,2
пентадекан	75,5	447	61,9	60,9	55,2	59,3

Продолжение таблицы П14

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
		373	68,8	66,8	65,3	67,4
		493	57,3	56,3	48,8	52,3
		373	66,4	66,8	65,3	67,4
		388	66,7	65,2	63,3	65,9
		497	57,1	56	48,4	51,7
2-метилтетрадекан	74,2	470	58,1	57,6	51	54,8
3-метилтетрадекан	74,2	471	58,2	57,6	51	54,7
4-метилтетрадекан	74,2	467	56,0	57,9	51,4	55,2
5-метилтетрадекан	74,2	467	56,3	57,9	51,5	55,3
2,3-диметилтридекан	72,9	468	56,3	56,8	50,3	53,8
2,4-диметилтридекан	72,9	458	57,4	57,7	51,6	55,1
2,4,6-триметилдодекан	71,5	445	55,8	57,8	52,2	55,4
гексадекан	80,4	455	65,7	64	57,7	62,2
		408	68,5	68,9	64,5	68
		383	(64,2)	70	68,1	70,7
		373	(64,9)	71,2	69,6	71,8
		512	59,4	58,1	49,5	52
		373	70,7	71,2	69,6	71,8
		510	59,5	58,2	49,7	52,4
2-метилпентадекан	79,1	486	61,0	59,8	52,3	56,1
3-метилпентадекан	79,1	486	60,5	59,7	52,2	56
4-метилпентадекан	79,1	482	58,2	60,2	52,8	56,8
5-метилпентадекан	79,1	480	57,4	60,4	53,1	57,1
7-пропилтридекан	79,1	383	66,3	68,9	67	69,5
2,3-диметилтетрадекан	77,8	483	58,6	59,1	51,7	55,3
2,4-диметилтетрадекан	77,8	472	60,0	60,2	53,2	57
		472	58,7	60,2	53,2	57
2,4,6-триметилтридекан	76,4	458	59,1	60,5	54,1	57,6
2,2,4,4,6,8,8-гептаметилнонан	68,5	438	52,4	56	49,7	58,4
		484	49,9	51,9	43,6	59,6
гептадекан	85,3	457	71,6	67,7	61	65,8
		506	62,2	62,2	53,4	56,7
		373	(80,4)	75,5	73,8	76,2
		524	61,3	60,2	50,7	52,3
2-метилгексадекан	84,0	498	62,8	62,2	53,7	57,4
3-метилгексадекан	84,0	498	63,3	62,2	53,8	57,5
4-метилгексадекан	84,0	494	58,5	62,6	54,4	58,2
5-метилгексадекан	84,0	494	59,9	62,6	54,3	58,1
2,3-диметилпентадекан	82,7	497	60,7	61,3	53	56,5
2,4-диметилпентадекан	82,7	483	65,1	62,8	55,1	59
2,4,6-триметилтетрадекан	81,4	473	64,5	62,9	55,5	59,3
октадекан	90,2	460	(78,1)	71,2	64,1	69,3
		428	74,4	75	69,3	73,9

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
		383	(69,8)	78,5	76,5	79,4
		519	64,4	64,3	54,6	57
		406	80,7	77,6	72,9	76,8
		525	64,1	63,7	53,7	55,5
2-метилгептадекан	88,9	486	67,1	67,1	58,8	63,3
		512	66,9	64,2	54,8	57,9
3-метилгептадекан	88,9	512	65,8	64,2	54,7	57,8
4-метилгептадекан	88,9	505	(59,4)	65,0	55,9	59,5
5-метилгептадекан	88,9	507	61,2	64,8	55,6	59,1
2,3-диметилгексадекан	87,6	525	63,2	61,8	51,8	53,9
		510	62,8	63,4	54,1	57,2
2,4-диметилгексадекан	87,6	498	(69,1)	64,8	56	59,8
2,4,6- триметилпентадекан	86,3	485	64,3	65,3	57,0	61
4,9- диизопропилдодекан	84,9	396	70,0	72,2	69,8	72,6
		404	70,8	73,3	68,6	71,6
нонадекан	95,1	438	76,2	77,8	71,4	76,6
		430	77,5	78,9	72,8	77,8
		531	66,7	66,3	55,6	56,8
2-метилоктадекан	93,8	523	67,5	66,4	56,0	58,3
3-метилоктадекан	93,8	526	69,2	66,0	55,5	57,5
4-метилоктадекан	93,8	521	63,5	66,7	56,4	59
5-метилоктадекан	93,8	520	63,9	66,8	56,5	59,1
2,3-диметилгептадекан	92,5	523	64,5	65,5	55,2	57,6
		546	64,7	62,7	51,3	51,2
2,4-диметилгептадекан	92,5	509	70,8	67,1	57,4	60,9
7-гексилтридекан	93,8	443	75,2	76,2	69,6	74,5
2,4,6- триметилгексадекан	91,2	502	67,3	67,1	57,7	61,4
эйкозан	100,0	540	68,3	68,6	57,0	56,9
		448	78,0	80,6	73,4	79,1
		440	80,8	81,6	74,8	80,3
		396	(77,7)	85,1	82,7	86,5
		564	(69,2)	65,5	52,8	47,6
5-бутилгексадекан	98,7	440	77,4	80,5	73,7	78,9
2,3-диметилоктадекан	97,4	535	66,1	67,4	56,0	57,4
2,4-диметилоктадекан	97,4	520	(75,9)	69,4	58,7	61,7
2-метилнонадекан	98,7	536	72,3	68,2	56,8	57,7
3-метилнонадекан	98,7	537	70,0	68,1	56,7	57,5
4-метилнонадекан	98,7	535	68,1	68,4	57,0	58,2
5-метилнонадекан	98,7	536	69,0	68,3	56,9	57,9
4-пропилгептадекан	98,7	442	79,2	80,3	73,4	78,6
2,4,6- триметилгептадекан	96,1	514	72,1	69,1	58,7	62,2
генейкозан	105,0	407	88,9	90,1	84,7	89,3

Продолжение таблицы П14

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
		403	(81,5)	90,7	85,4	89,8
		512	76,4	75,9	65,2	69,2
		525	73,9	74,1	62,7	65,2
		526	74,8	73,9	62,5	64,8
2-метилэйкозан	103,6	547	71,5	70,1	57,7	57
		508	76,3	75,4	65,0	69,2
3-метилэйкозан	103,6	549	(75,0)	69,9	57,4	56,4
4-метилэйкозан	103,6	546	70,4	70,3	57,9	57,3
5-метилэйкозан	103,6	570	(72,1)	67,0	53,4	47,6
		547	71,8	70,1	57,7	57
2,3-диметилнонадекан	102,3	559	67,7	67,6	54,6	52,4
	102,3	547	67,3	69,3	56,9	56,8
2,4-диметилнонадекан	102,3	530	(77,5)	71,6	60,0	62,2
2,4,6- триметилнонадекан	101,0	518	74,7	72,2	61,2	64,7
8-гексилпентадекан	103,6	436	(78,6)	85,1	78,3	83,7
докозан	109,9	468	84,3	85,6	76,8	83,2
		415	(80,8)	93,2	87,1	92,3
		522	78,6	77,9	66,3	69,4
		537	77,0	75,8	63,5	64,3
2-метилгенийкозан	108,5	563	71,4	71,3	57,5	53,6
		518	78,5	77,5	66,1	69,7
3-метилгенийкозан	108,5	558	74,8	72	58,5	55,7
4-метилгенийкозан	108,5	555	71,0	72,3	59	56,7
5-метилгенийкозан	108,5	558	74,1	72	58,5	55,7
2,4-диметилэйкозан	107,2	537	78,0	73,9	61,5	63
2,4,6- триметилнонадекан	105,9	529	77,5	74,2	62,2	65
трикозан	114,8	432	93,3	94,8	87,6	93,7
		419	(88,8)	96,8	90,2	95,8
		532	80,7	79,9	67,3	69,1
		541	79,9	78,5	65,4	65,5
		547	79,1	77,8	64,4	63,4
9-гексилгептадекан	113,5	468	(82,6)	88,4	79,3	85,7
2-метилдокозан	113,5	574	73,1	72,9	58	51
		529	80,6	79,5	67,1	69,7
4-метилдокозан	113,5	568	76,3	73,7	59,2	53,7
		568	76,3	73,7	59,2	53,7
5-метилдокозан	113,5	568	75,6	73,7	59,2	53,7
		568	75,6	73,7	59,2	53,9
тетракозан	119,7	468	92,6	93,3	83,8	90,9
		388	(111,2)	103,3	100,7	104,8
		433	(92,6)	79,3	64,7	97,6
		542	82,8	81,8	68,2	68,5
		558	81,6	79,3	64,8	60,8

Продолжение таблицы П14

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
		536	83,7	82,7	69,4	70,9
2-метилтрикозан	118,4	557	77,1	78,6	64,1	61,5
		538	82,8	81,5	68,1	69,4
5-метилтрикозан	118,4	579	79,4	75,3	59,6	50,7
12-метилтрикозан	118,4	445	(84,5)	95,9	87,7	94,2
пентакозан	124,6	422	102,6	104,6	97,4	103,7
		444	(93,9)	101,1	92,7	99,8
		551	84,7	83,7	69,1	67,2
		565	(87,0)	81,4	65,9	59,9
		566	83,1	81,3	65,8	59,5
9-октилгептадекан	123,3	488	93,4	92,9	81,9	88,6
12-этилтрикозан	123,3	445	(84,6)	99,8	91,4	98,2
2-метилтетракозан	123,3	548	84,8	83,4	69	68,5
гексакозан	129,5	575	(90,2)	83,0	66,4	56,9
		451	(94,8)	103,8	94,7	102,3
		560	86,7	85,6	70,0	65,7
		576	85,0	82,9	66,3	56,5
		504	94,5	94,9	82,6	88,8
5-бутилдокозан	128,2	493	93,5	95,8	84,1	90,9
		500	94,0	94,6	82,5	88,9
7-бутилдокозан	128,2	491	97,8	96,2	84,7	91,6
		497	97,2	95,1	83,2	89,7
9-бутилдокозан	128,2	498	91,9	95	83,1	89,6
11-бутилдокозан	128,2	491	93,1	96,1	84,6	91,4
		498	93,4	94,9	83,0	89,5
6,11- дипентилгексадекан	126,9	487	(88,9)	95,8	84,6	91,4
3-этил-5-(2- этилбутил)октадекан	125,5	485	(88,4)	95,1	83,9	90,5
11-(1- этилпропил)генийкозан	126,9	492	93,6	95,0	83,5	90,1
2-метилпентакозан	128,2	557	86,8	85,2	69,8	67,3
12-пропилтрикозан	128,2	445	(91,0)	103,8	95,1	102,2
3-этилтетракозан	128,2	510	90,0	93,0	80,4	85,9
11- неопентилгенийкозан	124,6	494	93,0	93,0	81,1	92,7
11-пентилгенийкозан	128,2	489	97,0	96,5	85,1	92,1
		495	96,3	95,4	83,7	90,3
гептакозан	134,4	432	(107,8)	111,1	102,8	110
		393	114,7	114,9	112	116,9
		389	(111,1)	115,9	113,1	117,7
		569	88,5	87,3	70,6	63,3
		584	86,9	84,6	66,9	53,3
2-метилгексакозан	133,1	566	88,6	86,9	70,4	65,3
октакозан	139,3	498	100,5	103,2	90,5	97,8

Продолжение таблицы П14

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, Чикос [114] / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. [119] / кДж моль ⁻¹
		510	99,3	101	87,5	93,7
		376	(117,4)	122,8	120,3	124,2
		463	(99,8)	109,6	99,2	107,5
		577	90,3	89	71,3	60,7
		593	88,6	86	67,3	48,9
2-метилгептакозан	138,0	574	90,4	88,6	71,1	63
7-гексилдокозан	138,0	519	100,7	98,5	84,5	89,6
		514	100,7	99,4	85,7	91,4
нонакозан	144,2	437	(112,5)	118,2	109,1	117,1
		399	(114,9)	122,1	118,9	124,5
		585	92,1	90,7	71,9	57,4
		601	90,5	87,6	67,7	44,3
2-метилоктакозан	142,9	582	92,2	90,3	71,7	60,2
триаконтан	149,1	442	(112,6)	121,2	111,5	120
		592	93,8	92,3	72,5	53,7
		609	92,2	89	68	38,8
2-метилнонакозан	147,8	590	94,0	92	72,3	57,1
9-октилдокозан	147,8	528	103,3	103,7	88,2	92,4
		553	(109,3)	99	81,7	80,3

Результаты настоящей работы [120].

Таблица П15 – Сопоставление литературных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – предлагаемый подход, столбец 6 – схема Чикоса) энтальпий испарения несомоассоциированных алифатических соединений.^a

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
Ненасыщенные углеводороды: алкены, алкины, алкадиены					
2,3-диметил-2-пентен	36,3	359	33,4	32,9	32,3
цис-3,4-диметил-2-пентен	34,9	352	32,9	32,0	31,4
транс-3,4-диметил-2-пентен	34,9	354	33,1	31,9	31,3
3-этил-2-пентен	36,2	358	33,3	32,9	32,2
2-метил-1-гексен	35	354	33,1	32,0	31,3
5-метил-1-гексен	33,6	353	32,5	30,8	30,1
2-метил-2-гексен	36,2	358	33,3	32,9	32,2
цис-3-метил-2-гексен	36,2	359	33,4	32,8	32,1
транс-3-метил-2-гексен	36,2	358	33,3	32,9	32,2
цис-5-метил-2-гексен	34,8	363	32,6	31,3	30,5
транс-5-метил-2-гексен	34,8	351	32,9	32,0	31,4
1-октен	39,9	358	36,6	36,2	35,4
		368	35,8	35,6	34,6
		394	34,1	33,9	32,6
		357	37,6	36,3	35,5
		359	37,5	36,1	35,3
цис-2-октен	41,1	378	37,5	36,0	35,0
		355	38,6	37,5	36,7
транс-2-октен	41,1	378	37,6	36,0	35,0
		355	38,6	37,5	36,7
цис-3-октен	41,1	359	36,9	37,2	36,5
транс-3-октен	41,1	375	37,3	36,2	35,2
		353	38,3	37,6	36,9
цис-4-октен	41,1	374	36,9	36,3	35,3
		353	37,8	37,6	36,9
транс-4-октен	41,1	375	37,1	36,2	35,2
		353	38,0	37,6	36,9
2,4,4-триметил-1-пентен	36,4	362	33,3	32,8	31,9
1-нонен	44,8	380	40,7	39,1	37,9
		381	40,6	39,0	37,9
цис-2-нонен	46	402	40,3	39,8	37,2
		385	41,1	39,8	38,6
транс-2-нонен	46	401	40,5	39,8	37,3

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		385	41,3	39,8	38,6
цис-3-нонен	46	399	39,9	38,8	37,4
		385	40,5	39,8	38,6
транс-3-нонен	46	399	40,3	38,8	37,4
		335	43,8	43,4	42,9
цис-4-нонен	46	399	39,7	38,9	37,5
		385	40,3	39,8	38,6
транс-4-нонен	46	398	40,1	38,9	37,5
		385	40,7	39,8	38,6
2-метил-1-октен	46	412	36,9	39,1	36,3
1-децен	49,7	402	43,6	42,9	40,1
		414	43,0	42,1	39,1
цис-2-децен	50,9	424	43,2	42,5	39,2
		408	44,0	43,6	40,7
транс-2-децен	50,9	424	43,3	42,5	39,2
		408	44,2	43,6	40,7
цис-3-децен	50,9	421	42,8	42,7	39,5
		403	43,6	43,9	41,2
транс-3-децен	50,9	422	43	42,7	39,4
		403	43,9	43,9	41,2
цис-4-децен	50,9	421	42,5	42,7	39,5
		403	43,4	43,9	41,2
транс-4-децен	50,9	421	42,8	42,7	39,5
		403	43,7	43,9	41,2
цис-5-децен	50,9	420	42,5	42,8	39,6
		403	43,3	43,9	41,2
транс-5-децен	50,9	421	42,9	42,7	39,5
		403	45,4	43,9	41,2
4-пропил-3-гептен	51	352	43,3	46,7	46,0
		355	43,1	46,5	45,7
1-ундецен	54,6	423	46,4	45,7	42,1
		433	45,9	45,0	41,1
		426	46,3	45,5	41,9
		493	43,3	40,7	35,1
цис-2-ундецен	55,8	436	46,3	45,7	41,8
		363	51,7	50,2	49,2
		412	48,2	47,5	44,3
транс-2-ундецен	55,8	436	46,4	45,7	41,8
		363	51,4	50,2	49,2
		402	48,4	48,3	45,3

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
цис-3-ундецен	55,8	435	45,9	45,8	41,9
		363	50,8	50,2	49,2
		402	47,8	48,3	45,3
транс-3-ундецен	55,8	435	46	45,8	41,9
		363	50,7	50,2	49,2
		402	47,9	48,3	45,3
цис-4-ундецен	55,8	434	45,6	45,9	42,0
		363	50,3	50,2	49,2
		402	47,6	48,3	45,3
транс-4-ундецен	55,8	434	45,8	45,9	42,0
		363	50,6	50,2	49,2
		402	47,8	48,3	45,3
цис-5-ундецен	55,8	433	45,5	46,0	42,1
		363	50,2	50,2	49,2
		402	47,5	48,3	45,3
транс-5-ундецен	55,8	433	46	46,0	42,1
		363	50,5	50,2	49,2
		402	48	48,3	45,3
1-додецен	59,5	442	49,1	48,3	43,9
		445	49,3	48,1	43,6
		452	48,6	47,5	42,8
		445	49	48,1	43,6
цис-2-додецен	60,7	455	49	48,3	43,5
		465	48,5	47,5	42,4
транс-2-додецен	60,7	455	49,1	48,3	43,5
		464	48,7	47,6	42,5
цис-3-додецен	60,7	453	48,6	48,4	43,7
		462	48,1	47,8	42,8
цис-4-додецен	60,7	452	48,3	48,5	43,8
		463	47,7	47,6	42,6
транс-4-додецен	60,7	452	48,5	48,5	43,8
		462	48	47,7	42,8
транс-5-додецен	60,7	452	48,5	48,5	43,8
		456	48,3	48,2	43,4
цис-6-додецен	60,7	451	48,1	48,6	44,0
		461	47,7	47,8	42,9
транс-6-додецен	60,7	452	48,5	48,5	43,8
		464	47,9	47,6	42,6
1-тридецен	64,4	461	51,7	50,7	45,4
5-тридецен	65,6	459	51,5	51,9	46,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
6-тридецен	65,6	458	51,5	51,9	46,8
1-тетрадецен	69,3	479	54,1	53,0	46,8
транс-6-тетрадецен	70,5	487	53,3	53,2	46,8
транс-7-тетрадецен	70,5	487	52,3	53,2	46,8
1-пентадецен	74,2	391	65,2	63,7	61,9
		493	56,7	55,4	48,3
1-гексадецен	79,1	510	58,9	57,4	49,2
		497	59,8	58,6	51,0
1-гептадецен	84	404	72,3	72,5	68,2
1-октадецен	89	494	66,9	66,3	58,0
		522	64,2	63,1	53,6
1-нонадецен	93,9	582	62,8	59,2	46,7
		548	65,9	63,4	52,4
1-эйкозен	98,8	594	64,6	60,8	47,1
		558	68,2	65,4	53,4
1-генийкозен	103,7	510	75,9	75,1	64,9
1-докозен	108,6	521	78,1	77,2	66,1
1-трикозен	113,5	532	80,1	79,1	67,0
1-тетракозен	118,4	543	82	80,8	67,6
1-пентакозен	123,3	551	84,2	82,9	68,8
9-октил-8-гептадецен	124,6	471	93,7	96,7	87,3
		471	94,2	96,7	87,2
1-гексакозен	128,2	559	86,2	84,8	69,7
1-гептакозен	133,1	568	88	86,5	70,4
1-октакозен	138,1	576	89,9	88,4	71,2
1-нонакозен	143	584	91,6	89,9	71,7
1-триаконтен	147,9	592	93,2	91,5	72,2
1,5-диметил-1,5- гексадиен	38,8	360	36,4	35,1	34,4
1,7-октадиен	38,6	363	36,7	34,7	34,0
1-октин	42,3	363,0	38,9	38,1	37,4
2-октин	44,5	374,0	40,3	39,3	39,0
3-октин	43,9	369	40,1	39,1	38,7
4-октин	42,8	375,3	39,6	37,7	37,2
Нитрилы					
ацетонитрил	33,8	355	29,8	30,8	32,0
пропионитрил	36,8	371	31,8	32,7	33,9
бутиронитрил	40,2	391	33,7	34,5	35,7
		367	37	36,0	36,9
		353	37,5	36,8	37,6

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
пентаннитрил	43,9	414	36,1	37,2	37,3
		378	39,8	38,5	39,4
		402	33,4	38,0	38,0
		366	40,4	39,4	40,1
		365	40,2	39,4	40,1
3-метилбутаннитрил	42,6	401	35,1	36,9	36,9
гексаннитрил	47,9	359	44,6	43,4	44,0
		401	42,4	41,5	41,2
		407	42,4	41,1	40,9
		401	42,6	41,5	41,2
4-метилпентаннитрил	46,6	381	35,7	40,7	41,3
		395	42,6	39,7	40,4
гептаннитрил	52,2	393	44,6	44,6	45,2
		376	45,1	45,9	46,4
октаннитрил	56,6	389	49,8	48,7	49,2
		435	48	46,5	45,4
		397	49,7	48,0	48,5
		427	48,2	47,1	46,1
		427	48,1	47,1	46,1
нонаннитрил	61,2	416	51,9	51,9	50,7
		414	52,0	52,0	50,8
деканнитрил	66	396	57,8	56,1	56,4
		446	54,4	53,3	51,4
		450	54,0	52,9	51,0
		386	58,5	57,1	57,4
		476	52,4	50,7	48,5
ундеканнитрил	70,8	445	57,9	57,3	55,2
		401	60,8	61,4	59,9
		491	55,2	53,1	50,3
додеканнитрил	75,8	408	65,2	64,9	63,1
		498	57,6	56,0	52,8
тридеканнитрил	80,7	473	62,9	62,3	59,1
тетрадеканнитрил	85,6	486	65,6	64,8	61,0
		487	65,5	64,7	60,9
пентадеканнитрил	90,5	500	67,8	66,8	62,4
гексадеканнитрил	95,3	506	68,5	69,6	64,5
		556	67,3	63,4	57,2
		512	70,6	68,9	63,7
гептадеканнитрил	100	523	73,1	70,9	64,9
		523	73,0	70,9	64,9

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
октадеканнитрил	104,6	555	73,7	69,8	62,4
	33,8	533	75,3	72,7	66,0
Карбонильные соединения					
гексаналь	43,5	375	38,6	38,3	38,3
		365	39,5	39,0	39,0
гептаналь	46,9	357	43,9	42,7	42,5
		357	45,9	42,7	42,5
		388	42,3	40,4	40,1
октаналь	51,2	366	43,5	45,9	45,5
нонаналь	55,8	382	49,9	48,6	48,0
деканаль	59,9	403	54,7	51,7	49,3
		403	54,6	51,7	49,3
2-метилпропаналь	32,1	355	45,6	29,3	29,3
бутанон	34,3	352	31,3	31,4	31,5
2-пентанон	38,3	360	34,4	34,6	34,7
		375	33,4	33,7	33,8
		365	35,7	34,4	34,4
		357	35,9	34,8	34,8
3-пентанон	38,6	354	34,9	35,3	35,3
		375	33,5	34,0	34,1
		342	34,4	36,0	36,0
		357	36,0	35,1	35,2
2-гексанон	43,2	358	39,5	39,2	39,2
		374	39,0	38,2	38,1
		401	36,4	37,4	36,3
		401	43,1	37,4	36,3
		352	39,2	39,6	39,6
		351	40,0	39,7	39,7
		369	39,2	38,5	38,5
3-гексанон	42,5	373	39	38,2	38,2
		354	38,4	38,8	38,8
		364	38,8	38,2	38,1
		374	37,0	37,5	37,4
		397	35,4	36,0	35,9
		381	38,1	37,1	37,0
		361	39,0	38,4	38,3
2-гептанон	47	422	39,5	39,4	37,7
		358	52,5	42,7	42,5
		364	43,8	42,3	42,1
		392	41,8	40,2	39,9

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		386	42,1	40,6	40,4
4-гептанон	46,9	397	40,9	39,8	39,5
2-октанон	52,6	371	48,3	46,7	46,5
		382	48,1	45,9	45,6
		422	43,9	44,1	42,2
		407	47,1	45,1	43,5
2-нонанон	56,2	387	47,8	48,6	48,1
		402	49,1	48,6	46,7
		427	48,3	46,8	44,4
5-нонанон	54,8	413	47,0	46,6	44,3
		406	47,4	47,1	44,9
2-деканон	60,4	487	44,6	45,5	41,5
		401	50,0	52,3	50,1
		459	49,0	47,8	44,3
		443	51,7	49,0	45,9
2-ундеканон	66,3	506	46,4	48,3	43,8
		419	59,7	55,8	53,2
		384	58,0	57,6	57,0
		453	52,8	52,9	49,5
		500	50,2	48,9	44,5
		361	61,3	59,9	59,5
		466	52,0	51,8	48,1
6-ундеканон	62,6	500	45,8	46,1	40,7
		460	51,3	49,4	45,0
		487	49,8	47,2	42,1
		432	53,1	51,7	48,1
Сложные эфиры					
этилацетат	35,6	350	31,9	32,7	32,8
метилпропаноат	36,1	353	32,2	33,0	33,2
		350	34,1	33,2	33,3
пропилформиат	37,6	351	33,8	34,5	34,8
		354	33,6	34,4	34,7
		353	32,5	34,4	34,7
бутилформиат	41,2	355	38,1	37,6	37,7
		363	37,3	37,1	37,2
		379	36,6	36,0	36,3
		360	38,0	37,3	37,4
		378	37,1	36,1	36,3
		378	37,5	36,1	36,3
этилпропаноат	39,1	351	35,5	35,9	35,8

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		363	34,5	35,2	35,1
		372	33,9	34,6	34,5
		363	36,1	35,2	35,1
метилбутират	40,3	350	36,9	37,1	37,1
		364	36,4	36,2	36,2
		376	33,8	35,5	35,5
		370	35,9	35,8	35,9
метилизобутират	37,4	366	32,6	33,5	33,3
пропилацетат	39,7	351	35,8	36,5	36,4
		363	34,8	35,7	35,7
		375	33,9	35,0	35,0
бутил ацетат	44,7	358	39,4	40,6	40,5
		398	37,5	37,8	37,7
		399	36,3	37,7	37,6
		360	40,2	40,4	40,4
		375	38,5	39,4	39,3
		380	38,3	39,1	39,0
		366	39,8	40,1	40,0
		370	39,7	39,8	39,7
этилбутират	43,6	395	35,5	37,1	36,8
		395	37,9	37,1	36,8
		351	38,3	40,0	39,9
этилизообутират	39,9	383	33,7	34,7	34,1
метилпентаноат	43,3	350	41,3	39,8	39,7
		379	39,2	37,9	37,6
		354	40,9	39,6	39,4
пропилпропаноат	43,3	351	39,9	39,8	39,6
		358	38,8	39,3	39,1
		392	37,6	37,0	36,7
		396	35,5	36,8	36,5
		387	38,3	37,4	37,1
		360	39,4	39,2	39,0
метилгексаноат	48,4	350	45,2	44,5	44,3
		369	44,3	43,2	42,9
бутилпропаноат	48,8	375	40,9	43,0	42,8
		400	40,3	41,2	40,8
		418	39,1	41,2	39,4
		361	44,4	44,1	43,9
		361	44,3	44,1	43,9
этил пивалат	41,2	360	36,9	37,3	36,5

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		400	33,8	34,7	33,5
этилизопентаноат	44	360	41,5	39,8	39,3
изопентилацетат	46,4	366	42,9	41,6	41,2
пентилацетат	48,4	376	43,2	42,6	42,3
		368	43,2	43,2	42,9
пропилбутират	48,1	370	42	42,8	42,5
		405	39,6	41,4	39,7
этил 2-метилбутират	44,7	380	40,1	39,1	38,4
этилгексаноат	51,7	359	47,4	46,9	46,4
		358	49,5	46,9	46,5
		423	43,1	43,3	40,9
гексилацетат	54,5	387	46,2	47,1	46,8
		382	46,4	47,5	47,2
бутилбутират	53,6	420	41,8	45,1	43,0
		425	42,2	44,7	42,6
метилгептаноат	53,3	350	49,1	49,1	48,8
		433	46,3	43,9	41,6
		367	47,9	47,7	47,3
		365	48,1	47,9	47,6
<i>втор</i> -бутилбутират	47	390	42,4	40,4	39,2
изопентилизобутират	51,7	365	45,0	46,4	45,6
		377	44,5	45,5	44,5
метилоктаноат	57,2	350	53,3	52,6	52,3
		363	52,6	51,5	51,0
		409	49,3	49,0	46,7
		397	50,0	48,6	47,9
пропилгексаноат	57,4	355	51,8	52,4	52,0
гептилацетат	57,4	402	49,2	49,6	47,5
		412	49,3	48,9	46,6
		421	47,9	48,2	45,7
октилацетат	62,1	409	46,0	53,2	50,7
		376	54,9	54,7	54,0
этилоктаноат	62,1	397	52,5	52,7	51,9
		373	55,0	55,0	54,4
		405	53,2	53,4	51,1
		372	53,3	55,1	54,5
метилнонаноат	61,9	350	57,4	56,9	56,5
		364	56,7	55,6	55,1
		402	53,5	53,5	51,2
		396	53,9	52,6	51,8

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
гептилбутират	66,8	441	58,7	54,4	50,9
		442	59,0	54,3	50,8
метилдеcanoат	66,9	350	62,0	61,6	61,1
		498	49,9	49,5	44,6
		421	55,6	56,2	53,2
		383	62,2	58,2	57,4
		440	54,7	54,6	51,1
		422	55,5	56,1	53,1
пропилоканоат	66,8	358	58,2	60,7	60,1
		422	56,1	56,1	53,0
		385	57,7	58,0	57,2
бутилгептаноат	66,8	405	54,2	57,5	54,9
этилдеcanoат	71,5	422	58,4	60,0	56,7
		437	59,6	58,6	54,9
		403	59,9	61,7	58,9
децилацетат	71,5	460	56,3	56,4	52,1
		439	61,9	58,4	54,6
		421	59,2	60,1	56,8
		493	54,0	53,4	48,2
метилундеcanoат	70,9	350	66,1	65,3	64,7
		433	58,7	58,4	54,7
		413	60,4	60,3	57,2
бутилоканоат	71,5	425	57,8	59,7	56,3
пропилдеcanoат	76,3	414	62,0	64,8	61,5
		415	61,9	64,7	61,3
метилдодеcanoат	77,1	350	71,4	71,0	70,5
		351	71,4	70,9	70,3
		356	70,7	70,3	69,7
		388	62,3	66,5	65,6
		498	53,3	57,0	51,5
		406	61,3	66,3	63,3
		474	59,1	59,5	54,6
		373	68,3	68,3	67,6
		459	60,2	61,0	56,6
бутилнонаноат	76,3	438	60,7	62,4	58,4
додецилацетат	81	469	70,5	63,0	57,7
этилдодеcanoат	81	388	68,0	69,9	68,7
		464	59,2	63,5	58,4
		411	67,2	69,2	65,7
		420	67,3	68,2	64,4

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
метилтридеcanoат	81,1	350	74,0	74,7	74,0
		368	72,3	72,4	71,6
		391	72,8	69,6	68,5
		444	65,1	65,7	61,2
бутилдеcanoат	81	442	-73,7	65,8	61,4
децилбутират	81	408	67,3	69,5	66,1
метилтетрадеcanoат	86,9	350	79,8	80,0	79,4
		379	77,4	76,1	75,2
		382	76,0	75,7	74,8
		498	65,3	64,3	58,0
		475	66,1	66,9	61,3
		441	67,3	70,8	66,3
		398	75,9	73,6	72,5
		454	67,8	69,3	64,4
пропилдодеcanoат	85,8	438	65,7	70,2	65,6
		438	65,8	70,2	65,6
бутилундеcanoат	85,8	475	68,3	66,1	60,3
метилпентадеcanoат	90,4	350	82,1	83,2	82,5
		372	79,8	80,2	79,1
		464	70,3	71,0	65,1
		464	70,2	70,9	65,0
этилтетрадеcanoат	90,6	358	79,1	82,3	81,4
		464	-79	71,1	65,2
		488	71,8	68,3	61,6
		433	71,4	74,7	70,0
бутилдодеcanoат	90,6	363	75,8	81,6	80,8
тетрадецилацетат	90,6	437	72,7	74,3	69,4
		437	72,2	74,2	69,4
метилгексадеcanoат	95,4	350	93,4	87,8	87,0
		397	83,3	81,0	79,5
		437	71,4	78,2	73,0
		498	-78,2	70,6	63,2
		449	71,4	76,7	71,1
		477	71,5	73,2	66,6
		412	79,7	81,3	77,0
пропилтетрадеcanoат	95,4	447	71,6	76,9	71,4
этилгексадеcanoат	100,3	448	73,9	80,8	75,0
		448	74,2	80,8	74,9
метилгептадеcanoат	100,3	350	89,3	92,3	91,5

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		353	89	91,9	91,0
		473	75,8	77,5	70,7
метилоктадеcanoат	105,1	350	98,0	96,8	95,9
		401	90,0	91,1	86,8
		498	75,4	77,8	69,6
		456	82,4	83,5	77,0
		353	90,2	96,3	95,3
		464	82,0	82,5	75,7
		435	84,6	86,5	80,8
октадецилацетат	109,9	370	91,0	97,8	96,5
бутилгексадеcanoат	109,9	368	93,8	98,2	96,7
децилдеcanoат	109,9	370	91,0	97,9	96,6
		370	91,3	97,8	96,5
этилоктадеcanoат	107,9	383	93,5	93,9	92,1
		393	92,2	92,3	90,2
		405	-85,4	93,0	88,1
метил нонадеcanoат	109,5	350	101,2	100,8	99,8
		485	80,6	82,9	74,7
2-этилгексилдодеcanoат	104,5	386	91,4	90,5	89,8
метил эйкозаноат	114,8	350	109,2	105,7	104,7
		406	97,8	98,7	93,8
		495	82,0	85,5	76,5
		498	81,3	85,1	76,0
пропилоктадеcanoат	114,8	471	88,0	89,1	81,3
		470	87,9	89,3	81,5
бутилоктадеcanoат	119,6	376	99,9	105,5	103,9
		378	99,6	105,0	103,4
метилгенийкозаноат	119,6	494	86,3	89,2	79,9
		495	86,1	89,1	79,8
метил докозаноат	124,5	503	87,6	91,4	81,3
		504	87,2	91,2	81,1
метилтрикозаноат	129,3	501	94,8	95,3	84,9
		502	94,2	95,1	84,6
метилтетракозаноат	134,2	510	96,0	97,4	86,1
		509	96,2	97,5	86,2
Простые эфиры					
диметиловый эфир	19,3	248	21,4	20,8	21,1
		250	22,6	20,8	21,0
		233	22,7	21,3	21,6

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
диэтиловый эфир	27,4	248	21,5	20,8	21,1
		225	23	21,5	22,0
		265	29,5	28,8	29,1
		278	28,4	28,3	28,5
		279	28,9	28,2	28,4
		308	27,9	27,0	26,9
метилпропиловый эфир	27,9	290	28,5	27,8	27,9
		268	29,7	29,2	29,5
		288	30,7	28,3	28,4
		288	29,7	28,3	28,4
		295	29,4	28,1	28,1
изопропилметиловый эфир	26,8	291	28,8	28,2	28,3
		293	27,8	27,0	27,1
1-метоксибутан	32,5	288	27,9	27,2	27,3
		328	30,5	31,0	30,7
		343	29,6	30,2	29,8
		343	29,6	30,2	29,8
		311	32,4	31,9	31,7
		319	32,1	31,5	31,3
1-этоксипропан	31,6	330	31,6	30,9	30,6
		313	30,5	30,9	30,7
		328	29,5	30,1	29,8
		336	29	29,7	29,3
		308	31,6	31,1	31,0
		306	31,8	31,2	31,1
этилизопропиловый эфир	30,3	285	32,6	32,3	32,4
		313	29,2	29,6	29,4
метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	30	314	29,9	29,3	29,1
		310	30	29,4	29,3
		315	31,2	29,2	29,0
		302	30,4	29,8	29,8
		313	28,9	29,3	29,1
		328	28,0	28,6	28,3
		328	27,9	28,6	28,3
		307	30,4	29,6	29,5
бутилэтиловый эфир	36,4	319	29,7	29,0	28,8
		313	35,3	35,6	35,4

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		328	34,3	34,7	34,3
		343	33,3	33,9	33,3
		358	32,1	33,0	32,3
		365	32,1	32,6	31,8
		338	34,6	34,2	33,6
дипропиловый эфир	35,8	323	34,8	34,4	34,1
		313	34,7	35,0	34,8
		328	33,8	34,1	33,7
		343	32,8	33,3	32,7
		358	31,7	32,5	31,7
		363	31,4	32,2	31,3
		324	34	34,4	34,0
		342	32,8	33,4	32,8
		363	31,3	32,2	31,3
		315	35,1	34,9	34,6
		360	34,5	32,4	31,5
		341	34,0	33,5	32,9
		342	34,0	33,4	32,8
диизопропиловый эфир	32,3	325	31,2	31,0	30,5
		320	31,7	31,2	30,9
		293	33	32,6	32,6
		322	31,1	31,1	30,7
		313	31,1	31,6	31,3
		328	30,1	30,8	30,3
		341	29,2	30,2	29,5
		336	30,1	30,4	29,8
		288	32,2	32,8	33,0
		324	31,5	31,0	30,6
		319	31,7	31,3	30,9
дибутиловый эфир	45,0	377	40,2	39,5	38,2
		376	40,6	39,6	38,4
		313	43,9	44,0	43,7
		328	42,9	42,9	42,4
		343	41,9	41,9	41,2
		358	40,7	40,9	39,9
		413	36,4	37,0	35,1
		377	40,6	39,5	38,2
		413	39,4	37,0	35,1
		388	40	38,8	37,3

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
Сульфиды, тиолы и дисульфиды					
метилпропилсульфид	36,3	341	34,6	33,4	33,9
		328	34,5	34,6	34,6
		347	33,4	33,6	33,6
бутилметилсульфид	40,5	312	40,4	39,6	39,6
		315	35,4	39,4	39,4
		313	38,1	39,6	39,5
		389	36,7	34,7	34,6
метил- <i>трет</i> - бутилсульфид	35,9	291	36,5	36,3	36,3
		358	33,5	32,6	32,2
этилизопропилсульфи д	38,5	313	38,1	37,6	37,6
		355	35,4	35,1	35,0
этилпропилсульфид	40,0	308	39,8	39,4	39,4
		364	37	35,9	35,7
диэтилсульфид	35,9	327	34,9	34,3	34,3
		357	33,5	32,6	32,6
		325	34,3	34,4	34,4
		344	33,1	33,4	33,3
		324	34,8	34,5	34,5
		364	33,5	32,1	32,2
метиизопропилсуль фид	34,2	318	33,0	33,1	33,1
		336	32,0	32,2	32,2
		333	33,0	32,4	32,3
дипропилсульфид	44,2	328	42,9	42,1	42,0
		390	39,6	37,9	37,6
дибутилсульфид	53,0	339	44,8	49,7	49,3
		430	45,2	43,9	41,2
1-бутантиол	36,7	366	34,0	32,9	32,8
		330	34,7	34,9	34,9
		350	33,6	33,8	33,7
<i>(RS)</i> -2-бутантиол	34,1	352	32,2	31,2	31,1
		318	32,9	33,0	33,0
		329	32,3	32,5	32,4
		337	31,8	32,0	31,9
2-метил-1-пропантиол	34,7	356	32,6	31,6	31,5
		321	33,3	33,5	33,4
		340	32,3	32,5	32,4
<i>трет</i> - бутилмеркаптан	30,9	332	30,0	29,3	29,0

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		317	29,7	30,0	29,9
1-пентантиол	41,3	315	40,6	40,2	40,2
		356	37,1	37,6	37,5
		376	36,4	36,4	36,2
		388	37,1	35,6	35,4
диметилдисульфид	37,9	349	36,1	34,8	35,4
		341	36,0	35,4	35,8
		360	34,9	34,2	34,9
		383	33,7	32,9	33,8
		336	36,7	35,6	36,1
		349	36,2	34,9	35,5
диэтилдисульфид	45,2	303	38,2	37,6	37,7
		360	42,1	40,8	41,2
		402	40,3	39	38,5
		374	40,9	39,9	40,3
		400	39,2	39,1	38,6
		374	41,5	39,9	40,3
Галогеналканы					
1-иодпропан	36,3	336	34,3	34,2	34,5
1-хлорбутан	33,6	343	30,9	31,3	31,3
		358	30,0	30,5	30,5
		358	29,4	30,5	30,5
1-бромбутан	36,7	355	34,5	33,4	33,6
		352	33,7	33,6	33,8
		366	33,0	32,9	33,1
		336	35,1	34,5	34,7
1-иодбутан	40,7	361	37,1	36,7	37,2
2-бромбутан	34,5	342	32,1	32,2	32,2
1-бром-2-метилпропан	34,9	341	32,6	32,6	32,7
		353	32,0	31,9	32,1
		366	31,4	31,2	31,4
		342	32,1	32,5	32,6
1-хлорпентан	38,3	343	35,6	35,6	35,6
		358	34,6	34,8	34,7
		363	34,0	34,5	34,4
		349	35,9	35,3	35,2
1-бромпентан	41,3	368	38,0	36,9	37,0
1-хлор-3-метилбутан	36,3	343	33,7	33,8	33,3
		358	32,8	33,0	32,3
		368	32,3	32,4	31,6

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1-иодпентан	45,3	392	39,7	38,7	39,3
1-хлоргексан	42,9	343	40,0	39,9	39,8
		358	39,0	38,9	38,7
		368	38,4	38,2	38,0
		348	40,0	39,5	39,4
1-бромгексан	45,9	394	40,9	39,1	39,2
1-иодогексан	49,8	408	42,9	42,6	41,9
1-хлоргептан	47,7	394	42,0	44,5	44,4
		370	43,2	42,4	42,1
1-бромгептан	50,6	411	44,1	46,1	46,1
		408	44,3	43,3	42,0
1-фтороктан	49,7	378	41,1	43,6	43,1
1-бромоктан	55,8	424	47,4	46,6	44,9
		431	47,0	46,1	44,2
1-хлороктан	52,4	415	45,0	44,4	42,3
1-фторнонан	50,8	403	43,9	43,8	41,3
		399	44,1	42,9	41,7
1-иодонан	64,5	492	50,1	48,1	45,8
		471	51,0	50,0	47,9
1-хлордекан	64,0	429	51,8	53,1	50,6
		454	50,2	50,9	48,0
1-хлорундекан	70,2	473	52,7	54,2	52,3
		446	54,4	56,6	55,0
1-фтордодекан	64,0	453	52,4	51,0	48,7
		455	52,4	50,9	48,5
1-бромодекан	74,8	510	57,2	54,1	52,9
		501	57,7	55,0	55,6
1-хлортридекан	81,3	512	58,0	58,6	54,0
		505	57,5	59,3	54,9
1-хлортетрадекан	86,6	353	74,4	79,3	79,2
		373	72,9	76,7	76,5
1-фтортетрадекан	73,5	496	56,6	54,5	47,3
		486	57,1	55,5	48,7
1-хлорпентадекан	92,6	542	62,6	63,2	57,5
		535	62,1	64,0	58,5
1-хлоргексадекан	97,9	454	73,3	78,0	74,2
		549	64,4	66,0	59,8
1-хлоргептадекан	103,6	561	66,9	68,1	61,4
		559	66,7	68,5	61,8
1-хлороктадекан	108,8	573	68,5	69,9	62,4

Продолжение таблицы П15

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		333	96,9	103,0	102,9
		353	93,4	99,7	99,5
		373	88,4	96,3	96,2
		393	86,7	93,0	92,8
		572	68,7	70,0	62,5
1-хлорнонадекан	114,7	578	71,1	73,0	65,2
		583	70,3	72,2	64,3
1-хлорэйкозан	120,2	582	73,2	75,8	67,5

^a Результаты настоящей работы [121].

Таблица П16 – Сопоставление литературных (столбец 5) и рассчитанных (столбец 6 – предлагаемый подход, столбец 7 – Дальмазоне и коллеги) высокотемпературных энтальпий испарения 1-алкенов и 1-хлоралканов. Столбцы 2 и 3 – энтальпии испарения при 298,15 К, и согласно схеме Дальмазоне и коллег, соответственно.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ (T), расч. [122]/ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1-алкены						
1-октен	39,9	40,7	358	36,6	36,2	36,8
			368	35,8	35,6	36,0
			394	34,1	33,9	33,9
			357	37,6	36,3	36,8
			359	37,5	36,1	36,7
1-нонен	44,8	45,7	380	40,7	39,1	39,9
			381	40,6	39,0	39,9
1-децен	49,7	50,6	402	43,6	42,9	42,9
			414	43,0	42,1	41,8
1-ундецен	54,6	55,5	423	46,4	45,7	45,6
			433	45,9	45,0	44,6
			426	46,3	45,5	45,3
			493	43,3	40,7	37,9
1-додецен	59,5	60,3	442	49,1	48,3	48,2
			445	49,3	48,1	47,9
			452	48,6	47,5	47,2
			445	49	48,1	47,9
1-тридецен	64,4	65,1	461	51,7	50,7	50,5
1-тетрадецен	69,3	69,8	479	54,1	53,0	52,7
1-пентадецен	74,2	74,5	391	65,2	63,7	66,4
			493	56,7	55,4	55,0
1-гексадецен	79,1	79,2	510	58,9	57,4	56,7
			497	59,8	58,6	58,5
1-гептадецен	84	83,8	404	72,3	72,5	73,6
1-октадецен	89	88,4	494	66,9	66,3	66,6
			522	64,2	63,1	62,5
1-нонадецен	93,9	92,9	582	62,8	59,2	55,8
			548	65,9	63,4	61,9
1-эйкозен	98,8	97,4	594	64,6	60,8	56,7
			558	68,2	65,4	63,5
1-генийкозен	103,7	101,9	510	75,9	75,1	74,9
1-докозен	108,6	106,3	521	78,1	77,2	76,4
1-трикозен	113,5	110,7	532	80,1	79,1	77,7
1-тетракозен	118,4	115,1	543	82,0	80,8	78,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), расч. [122]/ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1-пентакозен	123,3	119,4	551	84,2	82,9	80,0
1-гексакозен	128,2	123,7	559	86,2	84,8	81,1
1-гептакозен	133,1	127,9	568	88,0	86,5	81,7
1-октакозен	138,1	132,1	576	89,9	88,4	82,3
1-нонакозен	143	136,2	584	91,6	89,9	82,6
1-триаконтен	147,9	140,4	592	93,2	91,5	82,6
1-хлоралканы						
1-хлорбутан	33,6	33,4	343	30,9	31,3	30,7
			358	30	30,5	29,7
			358	29,4	30,5	29,7
1-хлорпентан	38,3	38,4	343	35,6	35,6	35,6
			358	34,6	34,8	34,6
			363	34,0	34,5	34,2
			349	35,9	35,3	35,2
1-хлоргексан	42,9	43,3	343	40,0	39,9	40,5
			358	39,0	38,9	39,5
			368	38,4	38,2	38,7
			348	40,0	39,5	40,1
1-хлоргептан	47,7	48,2	394	42,0	44,5	41,5
			370	43,2	42,4	43,3
1-хлороктан	52,4	53,0	415	45,0	44,4	44,3
1-хлордекан	64,0	62,6	429	51,8	53,1	51,9
			454	50,2	50,9	49,4
1-хлорундекан	70,2	67,4	473	52,7	54,2	51,6
			446	54,4	56,6	54,5
1-хлортридекан	81,3	76,7	512	58,0	58,6	54,7
			505	57,5	59,3	55,6
1-хлортетрадекан	86,6	81,3	353	74,4	79,3	76,5
			373	72,9	76,7	74,6
1-хлорпентадекан	92,6	85,9	542	62,6	63,2	57,8
			535	62,1	64,0	58,8
1-хлоргексадекан	97,6	90,5	454	73,3	78,0	73,8
			549	64,4	66,0	60,2
1-хлоргептадекан	103,6	95,0	561	66,9	68,1	61,4
			559	66,7	68,5	61,8

Продолжение таблицы П16

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)/$ кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), расч. [122]/ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1- хлороктадекан	108,8	99,5	573	68,5	69,9	62,4
			333	(96,9)	103,0	95,9
			353	93,4	99,7	93,7
			373	88,4	96,3	91,5
			393	86,7	93,0	89,1
			572	68,7	70,0	62,6
1- хлорнонадекан	114,7	103,9	578	71,1	73,0	64,6
			583	70,3	72,2	63,6
1-хлорэйкозан	120,2	108,3	582	73,2	75,8	66,6

Таблица П17 – Сопоставление литературных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – предлагаемый подход, столбец 6 – схема Чикоса) высокотемпературных энтальпий испарения алкилароматических углеводородов.^a

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$
			(T), лит. / кДж моль ⁻¹	(T), расч. / кДж моль ⁻¹	Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
линейные моноалкилбензолы					
толуол	38,6	346	35,7	35,9	36,1
		380	33,5	34,0	34,3
		333	35,4	36,6	36,8
		373	33,4	34,4	34,7
		360	35,4	35,1	35,4
		318	37,3	37,5	37,6
		323	37,0	37,2	37,3
		288	38,8	39,2	39,1
		348	36,0	35,8	36,0
		244	42,1	41,6	41,4
этилбензол	42,3	344	40,0	39,6	39,5
		335	40,6	40,1	40,1
		328	40,5	40,5	40,5
		343	39,5	39,6	39,6
		358	38,6	38,7	38,7
		346	39,4	39,4	39,4
		354	38,4	39,0	38,9
		376	37,7	37,7	37,6
		399	36,3	36,3	36,2
		345	40,0	39,5	39,5
пропилбензол	46,2	294	42,5	42,5	42,6
		363	39,1	38,4	38,4
		355	43,8	42,6	42,3
бутилбензол	49,6	389	41,4	40,4	39,9
		350	47,4	46,0	45,5
гексилбензол	59,3	410	43,5	42,5	40,9
		450	40,6	40,0	37,8
		258	53,5	52,1	52,6
		343	48,0	46,5	46,1
		358	46,8	45,5	44,9
		368	46,0	44,8	44,1
		389	45,2	43,4	42,5
		414	44,2	42,2	40,6
гептилбензол	64,2	289	61,6	60,0	60,2
		454	49,2	48,2	44,7
октилбензол	69,1	308	67,4	68,2	68,0

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		336	66,2	65,7	65,0
		336	65,3	65,7	65,0
		488	54,2	53,7	48,2
		384	63,1	61,4	59,7
нонилбензол	74,0	331	69,7	70,9	70,1
		350	69,9	69,0	67,8
		505	56,6	56,2	49,5
децилбензол	78,9	328	78,0	75,9	75,2
		522	59,4	58,4	50,6
		399	69,6	68,6	66,2
ундецилбензол	83,9	536	60,8	60,8	51,8
додецилбензол	88,8	275	92,0	91,4	92,1
		348	83,2	83,0	81,6
		356	80,6	82,1	80,5
		382	77,8	79,0	76,8
		552	64,2	62,7	52,3
тридецилбензол	93,7	358	(90,0)	86,3	84,6
		562	65,1	65,1	53,7
тетрадецилбензол	98,6	575	67,2	67,0	54,3
пентадецилбензол	103,5	586	69,2	69,0	55,1
гексадецилбензол	108,4	596	71,1	70,9	55,8
гептадецилбензол	113,3	539	80,5	81,6	68,8
октадецилбензол	118,2	549	82,5	83,7	69,8
нонадецилбензол	123,1	558	84,5	85,8	70,7
1-фенилэйкозан	128,0	519	94,6	95,0	81,8
генэйкозилбензол	133,0	575	88,2	89,8	72,5
докозилбензол	137,9	584	90,0	91,7	73,2
трикозилбензол	142,8	591	91,7	93,6	74,0
тетракозилбензол	147,7	599	93,4	95,5	74,7
пентакозилбензол	152,6	606	95,0	97,2	75,2
гексакозилбензол	157,5	613	96,6	98,9	75,7
гептакозилбензол	162,4	620	98,1	100,6	76,3
октакозилбензол	167,3	627	99,6	102,2	76,6
нонакозилбензол	172,2	633	101,0	103,9	77,1
триаконтилбензол	177,1	639	102,4	105,3	77,3
полиалкилбензолы					
1,2-диметилбензол	42,4	338	41,5	40,0	40,0
		352	40,8	39,2	39,2
		278	43,6	43,6	43,6
		379	39,5	37,5	37,6
1,3-диметилбензол	42,4	375	39,2	37,8	37,8

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		342	40,7	39,8	39,8
		395	38,7	36,6	36,7
		331	41,0	40,4	40,5
		288	43,2	43,0	43,0
		265	45,7	44,4	44,4
		374	39,1	37,8	37,9
1,4-диметилбензол	42,4	353	40,3	39,1	39,1
		411	36,0	36,0	35,7
		395	37,3	36,6	36,7
		348	39,6	39,4	39,4
		366	38,5	38,3	38,4
		387	37,2	37,1	37,1
		332	40,5	40,4	40,4
		318	41,6	41,2	41,2
		347	40,1	39,5	39,5
		298	42,2	42,4	42,4
		373	39,0	37,9	37,9
2-этилтолуол	46,1	398	42,2	39,7	39,3
3-этилтолуол	46,1	393	41,9	40,0	39,7
4-этилтолуол	46,1	395	41,7	39,9	39,5
1,2,3-триметилбензол	46,2	408	43,4	39,6	38,8
1,2,4-триметилбензол	46,2	262	46,5	48,5	48,6
		402	42,7	40,0	39,3
1,3,5-триметилбензол	46,2	319	46,2	44,8	44,8
		363	43,5	42,0	41,9
		286	47,7	47,0	47,0
		262	51,1	48,5	48,6
		398	42,8	39,7	39,5
1,2-диэтилбензол	49,8	415	44,4	42,5	40,9
1,3-диэтилбензол	49,8	413	44,3	42,6	41,1
1,4-диэтилбензол	49,8	415	44,3	42,4	40,9
1,2-диметил-3-этилбензол	49,9	422	42,1	42,1	40,6
1,2-диметил-4-этилбензол	49,9	418	41,7	42,3	40,9
1,3-диметил-2-этилбензол	49,9	314	48,6	48,8	48,7
1,3-диметил-2-этилбензол	49,9	419	41,7	42,3	40,8
1,3-диметил-4-этилбензол	49,9	417	41,6	42,4	40,9

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1,3-диметил-5-этилбензол	49,9	310	47,5	49,1	49,0
1,3-диметил-5-этилбензол	49,9	413	41,1	42,6	41,2
1,4-диметил-2-этилбензол	49,9	313	48,7	48,9	48,8
1,4-диметил-2-этилбензол	49,9	416	41,4	42,5	41,1
2-пропилтолуол	50,0	415	41,9	42,6	41,1
3-пропилтолуол	50,0	412	41,7	42,8	41,3
4-пропилтолуол	50,0	413	41,8	42,7	41,2
1,2,3,4-тетраметилбензол	50,0	331	(55,7)	47,7	47,6
		435	47,1	41,3	39,8
1,2,3,5-тетраметилбензол	50,0	329	(58,9)	47,8	47,7
		431	46,6	41,6	40,1
1,2,4,5-тетраметилбензол	50,0	375	47,7	44,6	44,3
		427	46,1	41,8	40,4
3,5-диэтилтолуол	53,6	390	47,6	46,8	45,9
2-этил-1,3,5-триметилбензол	53,7	415	49,4	45,9	44,1
3-этил-1,2,4-триметилбензол	53,7	417	47,1	45,7	43,9
5-этил-1,2,4-триметилбензол	53,7	419	50,1	45,6	43,7
гексаметилбензол	57,6	490	(54,3)	43,8	40,5
1,2,4-триэтилбензол	57,3	405	49,6	49,8	47,5
1,2,3,4-тетраэтилбензол	64,8	462	(59,3)	51,9	47,2
1,2,3,5-тетраэтилбензол	64,8	465	(56,3)	51,6	46,9
1,2,4,5-тетраэтилбензол	64,8	429	53,0	54,4	50,7
пентаэтилбензол	72,3	454	56,9	58,5	53,1
гексаэтилбензол	79,8	489	58,9	61,0	53,3
гексапропилбензол	103,2	532	68,3	73,5	59,1
1,4-дидецилбензол	123,1	502	95,2	93,5	80,5
разветвлённые моно- и полиалкилбензолы					
изопропилбензол	44,9	364	41,2	40,8	40,3
		358	41,9	41,2	40,8
		386	40,5	39,4	38,8
<i>(RS)</i> -втор-бутилбензол	48,3	340	45,7	45,6	45,2
		380	43,2	43,0	42,1
		420	40,6	40,8	39,1
		258	50,6	50,9	51,3
		375	44,0	43,3	42,5

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		272	49,5	50,0	50,3
		405	42,6	41,7	40,2
<i>трет</i> -бутилбензол	47,4	340	45,3	44,7	44,3
		380	42,6	42,1	41,4
		420	39,9	40,0	38,4
		293	47,8	47,7	47,8
		372	43,7	42,6	42,0
		402	42,2	41,1	39,7
изобутилбензол	48,3	375	43,8	43,3	42,5
		410	42,2	41,4	39,9
		402	42,6	41,9	40,5
2-фенилпентан	53,1	384	46,7	47,0	45,9
1- <i>трет</i> -бутил-3-метилбензол	51,2	296	51,4	51,3	51,4
1- <i>трет</i> -бутил-4-метилбензол	51,2	403	46,7	44,5	42,7
2-фенилоктан	67,8	376	61,6	60,9	59,3
7-фенилтридекан	92,4	441	76,2	77,1	70,9
3-октил-1-фенилундекан	121,8	494	89,4	94,0	83,0
9-(2-фенетил)-гептадекан	121,8	481	(89,0)	95,9	85,6
		494	89,7	94,0	83,0
2-фенилэйкозан	126,7	512	91,0	95,1	80,5
3-фенилэйкозан	126,7	512	93,2	95,1	80,5
4-фенилэйкозан	126,7	508	(88,1)	95,7	81,4
5-фенилэйкозан	126,7	503	93,9	96,5	82,5
7-фенилэйкозан	126,7	501	93,4	96,7	82,8
9-фенилэйкозан	126,7	502	92,3	96,6	82,7
11-фенилунэйкозан	131,7	510	-92,6	99,1	85,9
2-децил-1-фенилдодекан	136,6	515	102,7	101,9	88,3
13-фенилпентакозан	151,3	528	106,3	110,4	94,0
15-фенилнонакозан	170,9	536	125,6	122,6	103,6
2-изопропилтолуол	48,7	404	43,6	42,2	40,8
3-изопропилтолуол	48,7	401	43,6	42,3	41,1
4-изопропилтолуол	48,7	409	43,4	41,8	40,5
1-этил-3-изопропилбензол	52,4	384	46,5	46,3	45,3
1-этил-4-изопропилбензол	52,4	386	47,3	46,2	45,1
1,2-диизопропилбензол	55,0	432	47,2	46,0	43,1
1,3-диизопропилбензол	55,0	301	56,0	54,8	54,7
		432	47,2	46,0	43,1

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1,4-диизопропилбензол	55,0	391	47,7	48,2	46,7
		400	50,7	48,1	45,9
		440	46,3	45,4	42,4
		480	43,0	42,7	38,8
		301	56,3	54,8	54,7
		408	48,9	47,6	45,2
		439	47,6	45,5	42,4
1,3-диметил-5- <i>трет</i> - бутилбензол	55,0	301	56,5	54,8	54,7
		268	59,8	57,2	57,7
1,4-ди- <i>трет</i> - бутилбензол	60,0	400	54,6	52,6	49,5
		440	51,4	49,6	45,4
		480	48,2	46,7	41,3
1,3-ди- <i>трет</i> - бутилбензол	60,0	310	58,9	59,0	58,8
		359	58,0	55,0	53,7
1,3,5- триизопропилбензол	65,1	303	64,3	64,7	64,6
1,3-ди- <i>трет</i> -бутил-5- метилбензол	63,8	310	61,8	62,8	62,5
1,2,4,5- тетраизопропилбензол	75,2	420	61,1	64,1	58,9
		460	56,8	60,5	53,6
		500	52,3	56,9	48,2
		540	47,5	53,3	42,9
9-(4-толил)-октадекан	120,7	489	91,5	93,5	82,7
8-(4-толил)нонадекан	125,6	499	95,4	95,8	84,0
11-(2,5- диметилфенил)унэйкозан	139,3	503	100,8	105,0	91,8
алкилполиароматика					
1-метилнафталин	59,7	274	63,3	61,4	61,4
		455	49,6	49,1	48,5
		470	50,3	48,0	47,4
2-метилнафталин	59,7	465	48,4	48,4	47,8
		505	46,4	45,7	45,0
		467	49,9	48,3	47,7
1,2-диметилнафталин	63,5	477	(55,9)	50,7	49,4
1,8-диметилнафталин	63,5	336	64,8	60,7	60,5
		360	62,2	58,9	58,6
		380	60,7	57,4	57,1

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		400	59,7	56,2	55,5
		375	61,1	57,7	57,4
		442	57,5	53,2	52,1
2,3-диметилнафталин	63,5	380	60,9	57,4	57,1
		393	59,8	56,4	56,0
2,6-диметилнафталин	63,5	383	57,4	57,2	56,8
		400	56,6	56,2	55,5
		420	55,7	54,8	53,9
		401	57,0	56,2	55,4
2,7-диметилнафталин	63,5	400	57,3	56,2	55,5
		440	54,8	53,4	52,3
		480	52,2	50,5	49,2
		520	49,5	47,7	46,1
		368,8	59,5	58,2	57,9
		380	58,6	57,4	57,1
		390	58,1	56,6	56,3
		383	58,5	57,2	56,8
1-этилнафталин	63,4	483	52,7	50,3	48,7
2-этилнафталин	63,4	302	61,9	63,1	63,1
		479	52,6	50,6	49,0
1-изопропилнафталин	66,0	471	55,7	53,4	51,1
2-изопропилнафталин	66,0	440	52,8	55,7	53,8
		471	55,1	53,4	51,1
1-бутилнафталин	70,6	494	(50,4)	55,6	51,7
2-бутилнафталин	70,6	496	57,4	55,4	51,6
1-(1,1-диметилэтил)- нафталин	68,5	486	53,9	54,4	51,0
2-(1,1-диметилэтил)- нафталин	68,5	487	53,3	54,4	50,9
2-метилантрацен	82,2	398	76,1	74,1	73,2
4-метилфенантрен	81,3	380	74,4	74,6	73,9
		420	71,8	71,5	70,3
		460	69,2	68,3	66,6
		500	66,7	65,1	63,0
		540	64,2	61,9	59,4
		580	61,6	58,7	55,8
1-пентилнафталин	75,5	415	62,8	66,0	63,2
		515	59,5	57,8	52,8
9-бутилантрацен	93,1	420	83,6	82,1	79,0
		457	77,2	78,8	74,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1-метил-7- изопропилфенантрен	91,4	608	60,5	63,2	56,4
2-бутил-3- гексилнафталин	95,1	453	80,2	79,1	72,6
7-бутил-1- гексилнафталин	95,1	448	79,1	79,6	73,3
1,4-диметил-5- октилнафталин	97,8	464	82,4	80,1	73,9
2,6-диметил-3- октилнафталин	97,8	462	82,5	80,3	74,2
1-ундецилнафталин	105,0	469	83,3	85,7	78,5
		469	84,3	85,8	78,6
1-пентадецилнафталин	124,6	499	98,1	97,6	87,0
9-додецилантрацен	132,4	483	(101,9)	108,0	100,0
9-додецилфенантрен	131,5	531	96,0	100,6	90,6
1,10-ди(1-нафтил)декан	149,1	578	108,8	111,5	94,1
полиарилалканы					
дифенилметан	66,6	340	64,1	63,6	63,1
		380	61	60,7	59,8
		420	57,9	58,0	56,4
		460	55	55,2	53,1
		500	52	52,3	49,7
		323	66,4	64,8	64,5
		368	61,8	61,6	60,8
		363	63,7	62,0	61,2
		445	55,8	56,2	54,3
		535	49,0	49,9	46,8
		505	54,2	52,0	49,3
		503	53,4	52,1	49,5
		490	53,7	53,1	50,6
(4-метилфенил)фенилметан	70,4	313	68,6	69,2	69,1
1,1-дифенилэтан	69,0	313	68,2	67,9	67,7
		364	64,0	64,1	63,1
		376	62,4	63,2	61,9
1,2-дифенилэтан	70,3	340	66,2	67,1	66,5
		373	64,1	64,7	63,4
		373	63,8	64,7	63,4
		458	55,7	58,5	55,6
1,3-дифенилпропан	74,2	459	61,5	61,8	58,0
		460	61,5	61,7	57,9
		459	61,5	61,8	58,0
1,1-дифенилпропан	72,9	321	71,4	71,1	70,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ (T), лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}$ (T), расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
1-(2-метилфенил)-1-(4-метилфенил)этан	76,6	388	73,0	69,2	67,2
1,1-дифенилбутан	76,3	320	75,9	74,5	74,0
2-метил-1,1-дифенилпропан	75,0	318	72,0	73,3	72,9
1,1-бис(4-метилфенил)этан	76,6	318	75,3	74,9	74,5
		385	73,2	69,1	67,4
		436	68,1	65,4	62,1
1,6-дифенилгексан	87,3	529	65,2	66,7	58,4
2,2-ди-(4-толил)бутан	83,0	385	73,3	74,8	72,1
1-(4-толил)-1(4-пропилфенил)этан	84,2	385	73,3	75,9	73,6
2-(2-толил)-2-(4-толил)-бутан	83,0	385	73,3	74,8	72,5
1-2-толил-4-толилбутан	83,9	385	73,3	75,6	73,3
трифенилметан	93,3	403	82,0	84,7	81,4
		577	(60,8)	70,3	61,6
1,1,2-трифенилэтан	97,0	351	89,0	92,4	90,6
трибензилметан	104,3	521	79,0	83,6	73,4
3-фенетил-1,5-дифенилпентан	118,9	519	(86,8)	95,1	82,8
1-фенил-3-фенетилундекан	120,4	489	92,8	96,6	85,8
1,1-дифенилтетрадекан	125,3	498	97,7	99,2	87,3
1,1-ди-п-толилдодекан	123,1	497	99,0	96,9	85,6
1,7-дифенил-4-(3-фенилпропил)гептан	133,6	523	101,6	105,9	91,3
1,1,6,6-тетрафенилгексан	140,7	545	108,1	112,5	95,1

^a Результаты настоящей работы [123].

Таблица П18. Энтальпии испарения фенолов и анилинов, приведённые к 298,15 К с использованием разработанного в настоящей работе способа температурной коррекции.

Соединение	диапазон / К	T / К	$\Delta_{*}^{\circ}H^{\circ}(T)$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{*}^{\circ}H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	Ист.
фенолы					
2,3-диметилфенол	357 – 492	425	46,7	58,3±1,5	[124]
	433 – 492	463	49,9	65,4±2,0	[125]
		490	47,3±0,1	65,3±2,3	
				65,4±2,2	ср.
2,4-диметилфенол	282 – 318	300	65,9	66,1	[125]
				65,9±0,2	
	393 – 433			64,6	[126]
	429 – 486	458	49,9	64,9±1,9	[125]
		484	47,1±0,1	64,5±2,2	
	495 – 697	534	45,6	68,1±2,8	[127]
				65,7±1,4	ср.
2,5-диметилфенол	427 – 485	456	50,0	64,8±1,9	[125]
		484	46,9±0,1	64,5±2,2	
				64,7±2,1	ср.
2,6-диметилфенол	417 – 476	447	47,0	60,7±1,8	[125]
		483	44,5±0,1	61,6±2,2	
				61,2±2,0	ср.
3,4-диметилфенол	444 – 502	473	52,9	69,7±2,1	[125]
		500	49,7±0,1	69,0±2,4	
	484 – 720	524	44,7	66,0±2,8	[127]
				69,4±2,2	ср.
3,5-диметилфенол	427 – 497	462	52,9	68,5±2,0	[125]
		495	49,3±0,2	68,1±2,4	
	491 – 690	532	43,1	65,0±2,8	[127]
				68,3±2,2	ср.
2-этилфенол	277 – 318	298		63,5	[128]
				63,6	
	321 – 492	410	47,5	57,6±1,3	[129]
	359 – 481	420	50,7	62,0±1,5	[130]
	393 – 433			64,5	[126]
	423 – 491	457	47,5	62,2±1,9	[128]
		478	45,6	62,3±2,2	
				63,0±1,0	ср.
3-этилфенол	277 – 323	300	68,1	68,3	[128]
				68,2	
	334 – 501	412	54,1	64,8±1,4	[129]
	370 – 491	431	51,1	63,5±1,6	[130]
	445 – 503	474	50,3	67,0±2,1	[128]
		492	48,3 ^b	66,7±2,3	
				67,5±0,8	ср.
2-фторфенол	315			52,3±0,8	[131]
3-фторфенол	315			60,1±0,9	[131]
	373 – 451	412	50,1	60,6±1,4	[132]

Соединение	диапазон / К	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T) /$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	Ист.
				60,4±0,9	ср.
2-бромфенол				55,5±1,3	[133]
3-бромфенол	410 – 510	460	72,9	90,0±1,9	[132]
4-бромфенол	303 – 371	337	65,2±0,1 ^b	68,9±0,5	[134]
				68,7±0,1	
	390 – 511	451	57,8	(72,7±1,8)	[132]
2,3-дихлорфенол	331 – 358	345	54,0	58,3±0,6	[135]
				57,34±0,20	
2,4-дихлорфенол	317 – 344	331	56,6	59,6±0,6	[135]
				58,97±0,42	
	323 – 443	383	52,1	59,9±1,0	[136]
	326 – 483	405	55,2	65,2±1,3	[132]
	391 – 474	433	48,0	60,3±1,6	[132]
				59,9±0,4	ср.
2,5-дихлорфенол	333 – 361	348	53,1	55,8±0,6	[135]
				56,69±0,14	
2,6-дихлорфенол	341 – 371	356	55,4	60,7±0,7	[135]
				59,58±0,32	
	343 – 457	400	51,3	60,7±1,2	[136]
	333 – 493	413	55,3	66,2±1,4	[132]
	353 – 493	423	50,8	62,4±1,5	[132]
				61,2±1,0	ср.
3,4-дихлорфенол	341 – 368	355	66,7	72,2±0,7	[135]
				70,84±0,15	
2-метоксифенол				62,6±0,5	[137]
	286 – 341	314	60,5	62,0±0,2	[138]
				61,4±0,3	
	355 – 478	415	49,5	60,2±1,4	[130]
	373 – 463	418	49,5	60,5±1,4	[139]
	378 – 479	429	50,0	62,1±1,6	[132]
				61,5±1,1	ср.
2-гидроксibenзальдегид	267 – 342	304	53,4±0,1	53,9±0,1	[140]
				53,9±0,1	
				53,3±0,3	[141]
				50,4±1,3	[142]
	320 – 354	337	51,1	54,6±0,5	[143]
				54,0±0,41	
	306 – 470	388	47,6	55,6±1,1	[113]
	350 – 470	410	48,1	58,3±1,3	[144]
	383 – 470	427	30,1	40,7±1,5	[132]
				54,3±0,9	ср.
3-гидроксibenзальдегид	368 – 419	394	71,0±0,1	80,7±1,2	[140]
				79,1±1,1	
				79,9±1,1	ср.
4-гидроксibenзальдегид	378 – 429	404	76,9±0,1	88,0±1,3	[140]
				85,8±1,2	

Соединение	диапазон / К	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T) /$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	Ист.	
	394 – 583	489	67,1	87,0±2,3	[132]	
				86,9±1,1	ср.	
2-гидроксиметилбензоат (метилсалицилат)	296 – 316	306	64,4±0,7	65,1±0,1	[145]	
	288 – 333	311	56,9	58,1±0,2	[132]	
	333 – 433	383			56,7±1,0	[146]
					56,2	
	327 – 497	412	51,6	62,1±1,4	[132]	
	329 – 496	413	51,5	62,1±1,4	[132]	
	352 – 494	423	51,2	62,8±1,5	[147]	
				63,4±1,5	ср.	
3-гидроксиметилбензоат	348 – 368	358	78,1±0,7	83,9±0,7	[145]	
4-гидроксиметилбензоат (метилпарабен)	383 – 424	403			89,6±1,3	[148]
					87,1±1,6	
	408 – 428	418	78,2±1,7	90,9±1,4	[145]	
	433 – 463				79,2±2,1	[149]
					83,1	[150]
	460 – 496	478	76,3	95,8±2,2	[151]	
	446 – 517	482	74,5	94,3±2,2	[132]	
				92,7±2,9	ср.	
4-гидрокси-3- метоксибензальдегид (ванилин)	325 – 382	354			80,9±0,7	
					79,3±0,3	[152]
					79,3±2,4	
	362 – 374	368			81,0±0,8	[153]
					80,3±1,6	
	353 – 463	408			64,8±1,3	[146]
					66,92	
380 – 558	469	65,5	83,0±2,1	[132]		
355 – 777	461			86,4±2,0	[152 , 154]	
				80,6±1,4	ср.	
анилины						
2,4-диметиланилин	295 – 339	317			62,7±0,2	[155]
					62,36±0,59	
	326 – 485	406	54,4	62,6±1,3	[113]	
383 – 485	434			63,8±1,6	[132]	
				62,9±0,7	ср.	
2,5-диметиланилин	295 – 339	317			63,2±0,2	[155]
					62,76±0,72	
N-этиланилин					52,3 ^b	[156]
	279 – 318	298			58,27±0,6	[155]
	311 – 477	394	50,20		57,3±1,2	[132]
	323 – 480	402	48,50		56,1±1,2	[157]
					57,2±1,2	ср.
2-этиланилин	284 – 323	304			60,8±0,1	[158]
					60,63±0,86	

Соединение	диапазон / К	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T) /$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	Ист.
4-этиланилин	325 – 491	408	52,6	60,9±1,3	[113]
	393 – 491	442	50,1	61,0±1,7	[132]
				60,9±1,6	ср.
1-нафтиламин				75,8	[159]
				74,4	
	323 – 353	338	70,2	73,4±0,5	[159]
				73,29±0,43	
377 – 574	476	60,2	74,7±2,2	[132]	
				74,3±1,2	
2-нафтиламин	388 – 579	484	60,5	75,8±2,2	
3,4-дихлоранилин	346 – 373	360	65,7	70,6±0,7	[160]
				70,43±0,27	
	420 – 545	483	58,3	73,3±2,2	[132]
				71,9±1,9	ср.
дифениламин	328 – 372	350	74,9	79,2±0,6	[161]
				79,5±0,4	
	381 – 575	478	61,7	76,5±2,2	[132]
	573 – 673	623	51,5	78,5±3,9	[132]
	575 – 772	674	52,3	84,6±4,5	[127]
				78,1±1,4	ср.

^a Результаты настоящей работы [162 , 163].

Таблица П19 – Сопоставление литературных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – предлагаемый подход, столбец 6 – схема Чикоса) энтальпий испарения алифатических аминов.
а

соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹	$T / \text{К}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T),$ лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T),$ расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114] / кДж моль ⁻¹
<i>N,N</i> -дибутиламин	49,4	411	43,5	42,1	39,2
		343	46	46,0	45,3
		358	44,8	44,8	44,0
<i>N,N</i> -диизобутиламин	43,1	408	35,6	36,9	33,5
1-октиламин	54,6	360	48,7	49,4	48,8
		400	45,3	47,3	45,1
		440	41,8	44,5	41,4
		381	47,1	47,7	46,9
трипропиламин	46,2	408	43,1	39,5	35,7
1-дециламин	65,3	458	50,8	51,7	47,8
		380	56,1	57,1	56,3
дипентиламин	61,2	453	48,3	48,8	44,6
1-додециламин	75,3	494	55,8	56,1	50,6
1-тетрадециламин	85,5	524	60,4	60,4	53,2
диоктиламин	87,1	440	72,2	71,0	64,8
		480	67,8	66,5	58,5
		520	63,4	61,9	52,3
		560	58,6	57,4	46,0

^аРезультаты настоящей работы [121].

Таблица П20 – Сопоставление экспериментальных (столбец 4) и рассчитанных (столбец 5 – эта работа, столбец 6 – схема Чикоса) энтальпий испарения алифатических спиртов.^a

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114] / кДж моль ⁻¹
метанол	38,1	250	39,7	40,9	39,8
		350	35,9	35,1	36,3
		400	33,3	30,6	34,5
		450	29,9	26,9	32,8
		500	25,1	23,3	31,1
этанол	42,5	340	41,1	39,8	40,7
1-пропанол	47,5	343	44,0	44,2	45,2
		363	42,4	41,6	44,2
		354	43,2	42,4	44,6
		367	43,4	41,2	44,0
2-пропанол	44,0	355	39,8	39,2	41,2
1-бутанол	52,4	391	43,3	43,1	46,9
		453	37,0	36,8	43,1
		498	31,1	32,3	40,4
2-бутанол	49,8	353	44,8	44,6	46,7
2-метил-1-пропанол	50,9	358	45,0	45,0	47,5
		366	45,4	44,3	47,1
		379	44,2	43,0	46,3
1-пентанол	57,0	358	51,2	50,5	53,0
		392	47,0	46,8	50,6
		374	49,2	48,7	51,9
		388	48,6	47,2	50,9
		404	47,1	45,4	49,8
		369	50,7	49,3	52,2
2-пентанол	54,2	343	49,0	50,5	51,2
		368	45,4	46,9	49,6
		334	50,8	51,3	51,9
2-метил-1-бутанол	54,1	360	49,9	47,7	50,0
		370	48,7	46,6	49,4
3-метил-1-бутанол	55,6	343	51,4	51,8	52,7
		358	39,7	49,2	51,7
		381	48,3	46,8	50,1
		358	50,4	49,3	51,8
3-метил-2-бутанол	51,6	367	44,4	44,8	47,1
		339	46,4	48,4	48,9
2,2-диметил-1-пропанол	51,8	360	45,5	45,6	47,6
		359	45,7	45,8	47,2
1-гексанол	61,7	250	65,3	66,3	65,4
		350	56,4	56,8	57,7

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
2-гексанол	58,5	400	50,2	49,6	53,9
		358	50,7	51,8	54,0
		368	49,2	50,6	53,3
		352	52,4	52,4	54,4
		388	47,9	48,4	51,8
2-метил-1-пентанол	59,4	368	52,7	51,4	54,2
		358	53,9	52,6	54,9
		395	48,5	48,4	52,2
3-метил-1-пентанол	61,7	313	59,7	60,3	60,6
		378	51,1	52,3	55,8
3-метил-2-пентанол	58,2	311	54,8	57,1	57,3
		362	48,8	51,1	53,6
4-метил-2-пентанол	57,3	379	46,8	48,5	51,4
3,3-диметил-1-бутанол	58,0	343	55,4	54,0	54,7
		358	52,4	51,3	53,6
		368	49,4	50,2	52,9
		372	49,3	49,8	52,6
3,3-диметил-2-бутанол	53,8	353	46,8	48,1	49,9
		352	46,9	48,3	50,0
2-этил-1-бутанол	60,3	374	48,6	51,6	54,7
1-гептанол	66,5	260	69,8	70,4	69,7
		350	60,7	61,2	62,1
		400	54,1	53,5	57,9
		450	47,1	47,1	53,6
2-гептанол	62,1	366	54,4	54,0	56,5
		338	59,8	58,3	58,8
		393	55,2	50,8	54,2
2-метил-2-гексанол	58,6	363	49,3	51,3	53,3
1-октанол	71,2	260	74,4	75,4	74,7
		350	65,0	65,5	66,4
		400	57,9	57,3	61,7
		450	50,7	50,5	57,1
2-октанол	67,9	382	56,1	57,0	60,2
		360	60,0	59,9	62,3
		393	54,3	55,6	59,2
2-этил-1-гексанол	68,5	405	53,3	54,5	59,0
		388	52,7	56,7	60,5
		402	54,1	54,9	59,2
1-нонанол	76,3	350	69,5	70,2	71,0

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$ / кДж моль ⁻¹	T / K	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, лит. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$, расч. / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ Чикос [114]/ кДж моль ⁻¹
		400	61,8	61,4	66,0
		450	54,2	54,1	60,9
1-деканол	81,2	350	73,8	74,8	75,9
		400	65,6	65,4	70,9
		450	57,7	57,6	65,8
		500	51,2	49,8	60,8
1-ундеканол	83,5	408	72,3	65,9	70,6
		336	79,5	78,7	79,0
		458	60,7	58,0	64,7
		464	59,9	57,1	64,0
1-додеканол	91,8	343	84,7	85,5	85,8
		426	67,6	69,4	74,6
		415	71,5	71,3	76,1
		426	67,6	69,4	74,6
		358	80,5	81,3	83,8
		411	71,5	72,1	76,7
		488	60,3	58,6	66,3
		492	59,8	57,8	65,7
1-тетрадеканол	96,3	386	81,8	80,1	83,8
		338	102,0	90,5	90,7
1-гексадеканол	106,7	347	100,4	98,7	98,9
		403	88,2	85,3	90,0
		423	78,8	81,2	86,8

^a Результаты настоящей работы [121].

Таблица П21 – Литературные температурные зависимости теплоёмкостей органических соединений в жидком и твёрдом состояниях, использованные для вычислений ИРТ.^а

Соединение	$T_{пл}/K$	кристалл		жидкость		$\Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_0)/$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_{пл})/$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		$C_{p,m}(кр, T)/$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹) $a_{кр} + b_{кр} \cdot (T/K)$	T°, K	$C_{p,m}(ж, T)/$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹) $a_{ж} + b_{ж} \cdot (T/K)$	T°, K		
нафталин	353,4	$-44,7 + 0,706 \cdot T$	298,2 – 353,4	$80,6 + 0,388 \cdot T$	353,4 – 440,0	30,5	13,0
аценафтен	366,6	$-105,8 + 0,986 \cdot T$	298,2 – 366,6	$88,8 + 0,474 \cdot T$	366,6 – 440,0	41,9	6,9
фенантрен	372,4	$-201,6 + 1,411 \cdot T$	298,2 – 330,0	$103,6 + 0,5264 \cdot T$	372,4 – 420,0	40,0	16,2
		$96,5 + 0,503 \cdot T$	347,5 – 372,4				
флуорен	387,9	$-90,9 + 0,984 \cdot T$	298,2 – 387,4	$111,4 + 0,471 \cdot T$	387,9 – 440,0	49,2	3,0
пирен	423,8	$-78,5 + 1,027 \cdot T$	298,2 – 400,0	$109,8 + 0,564 \cdot T$	423,8 – 480,0	50,3	-7,9
антрацен	489,7	$-21,9 + 0,779 \cdot T$	298,2 – 488,9	$113,2 + 0,497 \cdot T$	492 – 592	51,0	-2,8
перилен	551,0	$26,9 + 0,848 \cdot T$	298,2 – 551,0	$150,5 + 0,630 \cdot T$	552 – 652	58,6	3,5
о-терфенил	329,4	$-12,5 + 0,963 \cdot T$	260,0 – 320,0	$176,1 + 0,647 \cdot T$	280,0 – 340,0 ^с	94,5	84,6
бифенил	342,1	$-28,9 + 0,762 \cdot T$	298,2 – 342,1	$124,2 + 0,425 \cdot T$	298,2 – 342,1 ^е	52,6	37,8
м-терфенил	361,8	$-23,1 + 1,008 \cdot T$	212 – 330	$203,5 + 0,576 \cdot T$	280 – 378	97,8	70,3
1,3,5-трифенилбензол	447,3	$-19,7 + 1,276 \cdot T$	233 – 393	$286,4 + 0,697 \cdot T$	313 – 480	133,5	47,1
п-терфенил	478,0	$-6,0 + 0,956 \cdot T$	298,2 – 487,0	$94,2 + 0,804 \cdot T$	487,0 – 580,0	54,9	26,2
1,2,3,4-тетрафенилнафталин	479,0	$11,0 + 1,609 \cdot T$	310 – 418	$424,5 + 0,846 \cdot T$	403 – 493	186,0	48,0
9,10-дифенилантрацен	523,3	$60,4 + 1,108 \cdot T$	323 – 453	$209,8 + 0,928 \cdot T$	363 – 553	95,7	55,2

Соединение	$T_{пл}/K$	кристалл		жидкость		$\Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_0)/$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_{пл})/$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		$C_{p,m}(кр, T)/$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	T°, K	$C_{p,m}(ж, T)/$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	T°, K		
		$a_{кр} + b_{кр} \cdot (T/K)$		$a_{ж} + b_{ж} \cdot (T/K)$			
рубрен	603,1	$131,9 + 1,528 \cdot T$	323 – 503	$452,0 + 1,085 \cdot T$	433 – 613	205,4	22,1
7,8-бензохинолин	324,1	$-35,0 + 0,813 \cdot T$	260,0 – 324,1	$106,4 + 0,504 \cdot T$	324,1 – 440,0	49,3	41,3
дибензофуран	355,2	$-15,0 + 0,718 \cdot T$	298,2 – 355,3	$100,1 + 0,461 \cdot T$	298,2 – 355,3	38,5	23,9
дибензотиофен	371,8	$-2,6 + 0,674 \cdot T$	298,2 – 371,8	$118,4 + 0,443 \cdot T$	298,2 – 371,8 ^e	52,1	35,3
фенантридин	379,7	$-8,2 + 0,705 \cdot T$	298,2 – 354,0	$127,2 + 0,468 \cdot T$	379,7 – 450,0	64,8	37,2
		$-82,3 + 0,922 \cdot T$	354,0 – 379,7				
тиантрен	429,6	$27,9 + 0,647 \cdot T$	298,2 – 429,6	$154,7 + 0,431 \cdot T$	298,2 – 429,6 ^e	62,4	34,0
феназин	447,9	$4,4 + 0,664 \cdot T$	298,2 – 447,9	$153,6 + 0,399 \cdot T$	447,9 – 520,0	70,2	30,5
2-метилнафталин	307,7	$26,9 + 0,567 \cdot T$	288,5 – 307,7	$99,0 + 0,417 \cdot T^{\circ}$	312 – 366	27,4	25,9
бензофенон	321,2	$5,7 + 0,726 \cdot T$	260,0 – 321,2	$145,7 + 0,479 \cdot T$	280,0 – 340,0 ²	66,5	60,8
1,4-дихлорбензол	326,2	$-5,9 + 0,502 \cdot T$	298,2 – 326,2	$99,0 + 0,236 \cdot T$	326,2 – 380,0	25,6	18,1
дифенилацетилен	334,5	$14,1 + 0,707 \cdot T^{\circ}$	303,0 – 335,0	$99,8 + 0,582 \cdot T^{\circ}$	335,0 – 500,0	48,5	43,9
1,8-диметилнафталин	336,3	$-145,3 + 1,302 \cdot T$	298,2 – 336,3	$100,7 + 0,510 \cdot T$	336,3 – 440,0	9,8	-20,5
1-бром-4-хлорбензол	337,9	$19,8 + 0,426 \cdot T$	298,2 – 337,9	$106,7 + 0,225 \cdot T$	337,9 – 360,0	27,0	19,0
<i>E</i> -азобензол	341,1	$-18,8 + 0,841 \cdot T^{\circ}$	265,0 – 341,0	$109,6 + 0,556 \cdot T^{\circ}$	341,0 – 425,0	43,5	31,3
диметилизофталат	341,5	$-132,2 + 1,237 \cdot T^{\circ}$	290,0 – 341,5	$154,6 + 0,491 \cdot T^{\circ}$	341,5 – 420,0	64,4	32,0
1,4-ди-трет-бутилбензол	350,8	$-37,1 + 1,208 \cdot T$	298,2 – 350,7	$107,7 + 0,806 \cdot T$	298,2 – 350,8 ^e	24,9	3,8
1,4-дибромбензол	360,5	$29,1 + 0,389 \cdot T$	290,0 – 360,0	$112,2 + 0,217 \cdot T$	360,5 – 380,0	31,8	21,1

Соединение	$T_{пл}/K$	кристалл		жидкость		$\Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_0)/$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^* C_{p,m}(T_{пл})/$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		$C_{p,m}(кр, T)/$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹) $a_{кр} + b_{кр} \cdot (T/K)$	T^b, K	$C_{p,m}(ж, T)/$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹) $a_{ж} + b_{ж} \cdot (T/K)$	T^b, K		
трифенилметан	365,3	$-105,1 + 1,364 \cdot T$	303 – 353	$184,9 + 0,716 \cdot T$	373 – 393	96,8	53,3
2,7-диметилнафталин	369,0	$-3,4 + 0,697 \cdot T$	298,2 – 368,8	$111,4 + 0,470 \cdot T$	368,8 – 400,0	47,2	31,3
2,6-диметилнафталин	384,2	$-8,3 + 0,709 \cdot T$	298,2 – 383,3	$98,7 + 0,500 \cdot T$	383,3 – 440,0	44,9	27,1
диметилтерефталат	413,8	$73,8 + 0,620 \cdot T$	317,4 – 403,7	$190,0 + 0,431 \cdot T$	423,4 – 466,4	59,8	38,0
1,2-дицианобензол	414,1	$31,15 + 0,415 \cdot T$	273,7 – 400,0	$104,1 + 0,252 \cdot T$	420,8 – 480,4	24,4	5,5
п-крезол	308,1	$-0,8 + 0,507 \cdot T$	260 – 308	$113,9 + 0,369 \cdot T$	310 – 400	73,6	72,2
фенол	314,1	$-34,1 + 0,543 \cdot T$	270 – 310	$100,8 + 0,320 \cdot T$	314 – 330	68,4	64,9
<i>n</i> -толуидин	317,0	$10,7 + 0,507 \cdot T$	173 – 298	$163,3 + 0,182 \cdot T$	323 – 368	55,7	49,6
1,3-диаминобензол	336,8	$-29,5 + 0,621 \cdot T$	223 – 313	$132,6 + 0,296 \cdot T$	253 – 353	65,2	52,6
резорцин	382,6	$-18,2 + 0,524 \cdot T$	233 – 343	$107,2 + 0,429 \cdot T$	301 – 373	97,1	89,1
бензамид	401,2	$12,6 + 0,557 \cdot T$	315 – 375	$174,8 + 0,239 \cdot T$	415 – 475	67,4	34,6

^a Результаты настоящей работы [164, 165]. ^b Интервал температур, в котором указаны значения теплоёмкостей, использованных для линейной интерполяции и экстраполяции и вычисления ИРТ. ^c Значения теплоёмкостей были вычислены авторами графической экстраполяцией. ^d Сделаны измерения с переохлаждённой жидкостью. ^e Уравнения указаны авторами оригинальных работ.

Таблица П22 – Энтальпии плавления при $T_{пл}$, энтальпии растворения при 298.15 К и энтальпии плавления между 298.15 К и $T_{пл}$, рассчитанные по ур. (4.19).^a

Соединение	$T_{пл}/\text{К}$	$\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{пл})$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0)$ кДж моль ⁻¹	$T/\text{К}$	$\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 3)	$\Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 1)
нафталин	353,4	19,1±0,1	17,7±0,1	298,15	16,7	17,9
				320	17,6	18,5
				340	18,5	18,9
аценафтен	366,6	21,5±0,1	20,8±0,2	298,15	19,8	19,8
				320	20,3	20,6
				340	20,8	21,1
фенантрен	372,4	16,6±0,1 0,9±0,1 (345,2)	17,7±0,1	298,15	16,7	16,1
				320	16,9	16,8
				340	17,2	17,1
флуорен	387,9	19,6±0,1	19,1±0,1	298,15	18,1	17,2
				320	18,5	18,2
				340	18,8	18,9
пирен	423,8	17,4±0,1	16,3±0,2	298,15	15,3	14,7
				320	15,7	15,7
				340	16,0	16,4
антрацен	489,7	29,4±0,1	24,7±0,3	298,15	23,7	24,8
				320	24,4	25,8
				340	24,9	26,7
перилен	551,0	31,9±0,1	25,3±0,6	298,15	24,3	24,1
				320	25,0	25,3
				340	25,6	26,3
				360	26,2	27,3

Продолжение Таблицы П22						
Соединение	$T_{пл}/K$	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл})$	$\Delta_{кр}^{р-р} H^{\circ}(T_0)$	T/ K	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$
		/ кДж моль ⁻¹	кДж моль ⁻¹		кДж моль ⁻¹ (Ур. 3)	кДж моль ⁻¹ (Ур. 1)
				380	26,8	28,1
				400	27,4	28,9
				420	28,0	29,6
				440	28,6	30,2
				460	29,2	30,7
				480	29,8	31,1
				500	30,4	31,4
				520	31,0	31,7
				540	31,6	31,8
о-терфенил	329,4	17,2±0,1	15,2±0,2	298,15	14,2	14,4
				320	16,3	16,4
бифенил	342,1	18,6±0,1	18,2±0,1	298,15	17,2	16,6
				320	17,9	17,7
				340	18,5	18,5
м-терфенил	361,0	24,7±1,2	22,3±0,1	298,15	21,3	19,4
				320	22,5	21,4
				340	23,6	23,1
				360	24,6	24,6
1,3,5- трифенилбензол	447,3	32,4±1,2	20,1±0,2	298,15	19,1	18,9
				320	21,0	21,7
				340	22,8	24,0
				360	24,6	26,1
				380	26,4	27,9
				400	28,2	29,5
				420	30,0	30,9
				440	31,7	32,0
1,2,3,4-тетрафенил- нафталин	479,0	24,8±0,6 -0,9±0,1 (470,8)	3,9±0,5	298,15	2,9	2,7
				320	5,4	6,6
				340	7,8	9,9
				360	10,1	12,8
				380	12,4	15,4
				400	14,7	17,7
				420	17,0	19,7
				440	19,4	21,4
				460	21,7	22,8
п-терфенил	487,0	35,4±0,1	27,5±0,4	298,15	26,5	27,7
				320	27,5	28,9

Продолжение Таблицы П22						
Соединение	$T_{пл}/K$	$\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_{пл})$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{р-р} H^\circ(T_0)$ кДж моль ⁻¹	T/ K	$\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 3)	$\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 1)
				340	28,5	29,9
				360	29,4	30,8
				380	30,4	31,7
				400	31,3	32,5
				420	32,2	33,3
				440	33,2	34,0
				460	34,1	34,6
				480	35,1	35,2
9,10- дифенилантрацен	523,3	30,6±0,7 3,7±0,1 (459,4)	18,7±0,4	298,15	17,7	17,3
				320	19,3	19,4
				340	20,8	21,2
				360	22,3	22,9
				380	23,7	24,5
				400	25,2	26,1
				420	26,7	27,6
				440	28,2	29,1
				460	25,9	26,7
				480	27,4	28,0
				500	28,9	29,3
				520	30,4	30,4
7,8-бензохинолин	324,1	14,1±0,1	12,6±0,1	298,15	11,6	12,9
				320	13,7	13,9
добензофуран	355,2	19,4±0,7	16,6±0,3	298,15	15,6	17,6
				320	17,1	18,4
				340	18,4	19,0
добензотиофен	371,8	21,8±0,4	20,3±0,1	298,15	19,3	18,6
				320	20,0	19,7
				340	20,7	20,6
				360	21,4	21,4
фенантридин	379,7	22,8±0,1	20,0±0,4	298,15	19,0	18,3
				320	20,0	19,7
				340	21,0	20,8
				360	21,9	21,9
тиантрен	429,6	27,6±0,1	22,5±0,3	298,15	21,5	21,3
				320	22,5	22,6
				340	23,4	23,7
				360	24,4	24,7
				380	25,3	25,6

Продолжение Таблицы П22						
Соединение	$T_{пл}/K$	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл})$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{р-р} H^{\circ}(T_0)$ кДж моль ⁻¹	T/ K	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 3)	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 1)
				400	26,2	26,5
				420	27,2	27,3
феназин	447,9	24,9±0,1	20,6±0,2	298,15	19,6	17,4
				320	20,4	18,8
				340	21,1	20,1
				360	21,8	21,2
				380	22,5	22,2
				400	23,2	23,1
				420	23,9	23,9
				440	24,6	24,7
2-метилнафталин	307,7	12,1±0,1	12,6±0,1	298,15	11,6	11,8
бензофенон	321,2	18,5±0,3	18,2±0,1	298,15	17,3	17,0
				320	18,4	18,4
1,4-дихлорбензол	326,2	17,9±0,1 0,2 (306) ^a	17,9	298,15	16,9	17,5
				320	17,6	17,8
дифенилацетилен	335,0	21,0±0,7	18,2±0,1	298,15	17,2	19,3
				320	19,5	20,3
1,8- диметилнафталин	336,3	15,8±0,1	16,4±0,2	298,15	15,4	16,0
				320	15,6	16,0
1-бром-4- хлорбензол	337,9	18,7±0,1	17,7	298,15	16,7	17,8
				320	17,8	18,3
<i>транс</i> -азобензол	341,1	22,7±0,3	22,2±0,2	298,15	21,2	21,1
				320	22,0	22,0
				340	22,7	22,7
диметилизофталат	341,5	27,8±2,5	25,2±0,2	360	24,2	25,7
				380	26,0	27,0
				400	27,7	27,8
1,4-ди-трет- бутилбензол	350,8	22,5±0,1	24,6±0,2	298,15	23,6	21,7
				320	23,1	22,2
				340	22,7	22,4
1,4-дибромбензол	360,5	20,4	19,8	298,15	18,8	18,8
				320	19,4	19,4
				340	19,9	19,9
трифенилметан	365,3	20,7±0,4	17,1±0,2	298,15	16,1	15,7
				320	17,6	17,6

Продолжение Таблицы П22						
Соединение	$T_{пл}/K$	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_{пл})$ / кДж моль ⁻¹	$\Delta_{кр}^{р-р} H^{\circ}(T_0)$ кДж моль ⁻¹	T/ K	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 3)	$\Delta_{кр}^{ж} H^{\circ}(T_0) /$ кДж моль ⁻¹ (Ур. 1)
				340	19,0	19,1
				360	20,3	20,4
2,7- диметилнафталин	369,0	23,6±1,6	22,9±0,1	298,15	21,9	20,8
				320	22,4	21,8
				340	22,9	22,6
				360	23,4	23,3
2,6- диметилнафталин	384,2	25,2±0,2	24,0±0,1	298,15	23,0	22,1
				320	23,6	23,1
				340	24,1	23,8
				360	24,6	24,5
				380	25,1	25,1
диметилтерефталат	413,8	33,6±1,6	29,4±0,1	298,15	28,4	27,9
				320	29,4	29,2
				340	30,3	30,3
				360	31,2	31,3
				380	32,1	32,2
				400	33,0	33,1
1,2-дицианобензол	414,1	20,0±0,1	19,7	298,15	18,7	18,3
				320	18,9	18,8
				340	19,2	19,1
				360	19,4	19,5
				380	19,6	19,7
				400	19,8	19,9
п-крезол	308,1	12,2±0,5	13,0±0,2	298,15	11,5	11,5
фенол	314,1	11,4±0,7	11,8 ^а	298,15	10,3	10,3
п-толуидин	317,0	18,0±0,6	17,0±0,1	298,15	16,5	17,0
1,3-диаминобензол	336,8	15,5±0,1	14,2±0,2	298,15	13,2	13,2
				320	14,5	14,6
резорцин	382,6	20,4±1,0	15,5±0,2 ^а	298,15	12,5	12,5
				320	14,5	14,6
				340	16,4	16,5
				360	18,3	18,4
				380	20,2	20,2

^а Результаты настоящей работы [164].

Таблица П23 – Статистические параметры корреляций между объёмными и термохимическими параметрами плавления при $T_0 = 298,15$ К и $T_{пл.}^a$

T	Параметры корреляции	s	$s(\Delta_{cr}^1 H)$	R^2
T_m	$\Delta_{кр}^{ж} S^o$ vs. $\Delta_{кр}^{ж} V_m$	5,8 Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	–	0,64
	$\Delta_{кр}^{ж} H^o$ vs. $\Delta_{кр}^{ж} V_m$	1,7 кДж·моль ⁻¹	1,7 кДж·моль ⁻¹	0,95
	$\Delta_{кр}^{ж} H^o / \Delta_{ж}^r H^o$ vs. $\Delta_{кр}^{ж} V_m / V_m$ (ж)	0,070	4,0 кДж·моль ^{-1 б}	0,56
T_0	$\Delta_{кр}^{ж} S^o$ vs. $\Delta_{кр}^{ж} V_m$	5,1 Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	–	0,14
	$\Delta_{кр}^{ж} H^o$ vs. $\Delta_{кр}^{ж} V_m$	2,7 кДж·моль ⁻¹	2,7 кДж·моль ⁻¹	0,43
	$\Delta_{кр}^{ж} H^o / \Delta_{ж}^r H^o$ vs. $\Delta_{кр}^{ж} V_m / V_m$ (ж)	0,021	1,7 кДж·моль ^{-1 б}	0,80

^a По материалам работы [166].

^б Произведение s корреляции на $\Delta_{ж}^r H^o$.

Таблица П24 – Стандартные энтальпии и энергии Гиббса испарения неассоциированных органических неэлектролитов при $T_0 = 298,15$ К.^a

Соединение	$\Delta_{ж}^r H^o /$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{ж}^r G^o /$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
<i>полициклические ароматические углеводороды</i>				
бензол	34,8	[117]	5,1	[167]
нафталин	55,9	[117]	19,5	[168]
аценафтилен	64,3	[169]	26,5	[169]
флуорен	69,2	[117]	30,1	[169]
аценафтен	70,5	[117]	27,2	[168]
фенантрен	75,6	[117]	34,2	[168]
			34,5	ср.
антрацен	78,4	[117]	35,6	[168]
флуорантен	85,7	[117]	41,3	[169]
			40,9	[168]
			41,2	[170]
			41,1	ср.
пирен	88,5	[117]	42,1	[168]
			42,4	[9]
			42,8	[171]
			42,4	ср.
1,2-бензантрацен	98,1	[117]	49,8	[9]
			50,3	[171]
			48,1	[168]
			49,4	ср.
хризен	98,9	[117]	50,6	[168]

Продолжение Таблицы П24

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
трифенилен	98,9	[117]	49,2	[170]
			50,7	[171]
			50,0	ср.
8,9-бензофлуорантен	108,4	[6] (расч.)	57,7	[168]
			57,3	[170]
			57,5	ср.
2,3-бензофлуорантен	108,4	[6] (расч.)	57,7	[168]
			57,8	[170]
			57,8	ср.
3,4-бензопирен	108,4	[6] (расч.)	57,0	[168]
			58,4	[170]
			57,7	ср.
3-метилхолантрен	114,0	[6] (расч.)	61,8	[170]
1,12-бензоперилен	116,8	[6] (расч.)	64,7	[168]
			64,9	[170]
			64,8	ср.
1,2,3,4-дибензантрацен	121,2	[6] (расч.)	65,4	[170]
1,2:5,6-дибензантрацен	121,2	[6] (расч.)	66,7 ⁶	[172]
			65,1 ⁶	[173]
			63,0 ⁶	[174]
			66,2	[170]
			65,2	ср.
бифенил	64,9	[6]	25,4	[8]
дифенилметан	66,6	[175] (расч.)	26,6	[9]
1-фенилнафталин	82,7	[14]	37,1	[176]
п-терфенил	94,8	[6]	47,2	[170]
9-фенилантрацен	104,9	[6] (расч.)	52,2 ⁶	[174]
			50,7	[170]
			49,5	[177]
			50,8	ср.
<i>ароматические гетероциклы</i>				
фуран	27,7	[117]	0,5	[167]
тиофен	34,6	[117]	5,5	[167]
пиридин	40,2	[117]	8,8	[167]
тиазол	40,9	[117]	9,4	[12]
бензоксазол	53,8	[117]	17,0	[178]
бензо[<i>b</i>]тиофен	55,6	[117]	20,3	[20]
бензотиазол	61,0	[117]	22,6	[178]
хинолин	61,3	[117]	23,3	[167]
изохинолин	61,3	[117]	23,9	[167]
дибензофуран	70,4	[117]	28,3	[179]

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
фенантридин	81,0	[117]	36,0	[180]
<i>замещённые арены</i>				
толуол	38,6	[117]	8,1	[167]
о-ксилол	42,8	[117]	11,8	[167]
м-ксилол	42,8	[117]	11,2	[167]
п-ксилол	42,8	[117]	11,1	[167]
1,2,4-триметилбензол	46,3	[117]	14,7	[167]
1,3,5-триметилбензол	46,3	[117]	14,2	[167]
1,2,3-триметилбензол	46,3	[117]	15,4	[167]
этилбензол	42,3	[117]	10,8	[167]
стирол	43,5	[117]	11,8	[167]
фенилацетилен	43,8	[117]	11,7	[181]
альфа-метилстирол	48,6	[117]	14,0	[167]
н-пропилбензол	46,2	[117]	13,4	[167]
изопропилбензол	45,1	[117]	12,6	[167]
1,6-диметилнафталин	62,9	[117]	26,8	[182]
1-метилнафталин	59,4	[117]	23,1	[167]
2-метилнафталин	59,4	[117]	23,6	[167]
2,6-диметилнафталин	62,9	[117]	26,8	[182]
1,3,5-триэтилбензол	56,8	[117]	20,9	[183]
бензонитрил	51,1	[117]	17,0	[167]
анизол	46,6	[117]	13,2	[182]
трифторметилбензол	37,1	[117]	7,4	[167]
4-фтортолуол	39,3	[117]	8,8	[183]
бензальдегид	51,2	[117]	15,9	[182]
ацетофенон	55,9	[184]	18,8	[167]
нитробензол	55,0	[117]	20,0	[182]
фторбензол	34,5	[117]	5,7	[185]
1,2-дифторбензол	35,8	[117]	6,5	[186]
1,3-дифторбензол	35,8	[117]	5,5	[187]
1,4-дифторбензол	35,8	[117]	6,1	[187]
1,3,5-трифторбензол	35,8	[117]	4,9	[185]
1,2,3,4-тетрафторбензол	35,8	[117]	6,7	[185]
1,2,3,5-тетрафторбензол	35,8	[117]	5,7	[185]
1,2,4,5-тетрафторбензол	35,8	[117]	6,4	[182]
пентафторбензол	35,8	[6] (расч.)	6,0	[185]

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
гексафторбензол	35,8	[6] (расч.)	5,4	[185]
хлорбензол	41,2	[117]	10,3	[185]
1,2-дихлорбензол	48,0	[117]	15,5	[185]
1,3-дихлорбензол	48,0	[117]	14,7	[185]
1,4-дихлорбензол	48,0	[117]	14,8	[185]
1,2,3-трихлорбензол	54,1	[117]	18,7	[12]
1,2,4-трихлорбензол	54,1	[117]	19,6	[185]
1,3,5-трихлорбензол	54,1	[117]	19,1	[185]
бромбензол	43,7	[117]	12,9	[185]
1,2-дибромбензол	53,2	[117]	20,9	[185]
1,3-дибромбензол	53,2	[117]	20,1	[185]
1,4-дибромбензол	53,2	[117]	20,0	[185]
иодбензол	48,5	[117]	16,3	[185]
1,2-дииодбензол	65,2	[6] (расч.)	27,7	[185]
1,3-дииодбензол	65,2	[6] (расч.)	27,8	[185]
1,3-дииодбензол	65,2	[6] (расч.)	27,7	[185]
1-хлор-2-фторбензол	41,9	[6] (расч.)	10,8	[185]
1-хлор-3-фторбензол	41,9	[117]	9,9	[185]
1-хлор-4-фторбензол	41,9	[6] (расч.)	9,5	[185]
1-бром-2-фторбензол	44,5	[6] (расч.)	13,3	[185]
1-бром-3-фторбензол	44,5	[117]	12,2	[185]
1-бром-4-фторбензол	44,5	[117]	12,7	[185]
1-фтор-2-иодбензол	50,5	[6] (расч.)	16,6	[185]
1-фтор-3-иодбензол	50,5	[6] (расч.)	16,0	[185]
1-фтор-4-иодбензол	50,5	[6] (расч.)	15,9	[185]
1-бром-2-хлорбензол	50,6	[6] (расч.)	18,0	[185]
1-бром-3-хлорбензол	50,6	[6] (расч.)	17,5	[185]
1-хлор-2-иодбензол	56,6	[6] (расч.)	21,6	[185]
1-бром-2-иодбензол	59,2	[6] (расч.)	24,1	[185]
1-хлорнафталин	62,0	[117]	25,1	[167]
1-иодонафталин	70,6	[117]	30,6	[38]
дифениловый эфир	66,5	[188]	28,4	[189]
<i>замещённые гетероарены</i>				
2-метилпиридин	44,7	[117]	10,4	[182]
3-метилпиридин	44,7	[117]	12,0	[182]
4-метилпиридин	44,7	[117]	12,0	[182]
2-метилтиофен	39,0	[117]	8,5	[182]
9-метилкарбазол	83,1	[117]	37,4	[91]
2,3-диметилпиридин	48,2	[117]	13,9	[73]
2,4-диметилпиридин	48,2	[117]	13,6	[73]

Продолжение Таблицы П24

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
2,5-диметилпиридин	48,2	[117]	13,4	[73]
2,6-диметилпиридин	48,2	[117]	12,1	[73]
3,4-диметилпиридин	48,2	[117]	15,9	[73]
3,5-диметилпиридин	48,2	[117]	15,1	[73]
2-метилфуран	31,9	[117]	3,1	[12]
диметилфталат	76,6	[6] (расч.)	32,0	[12]
диметилизофталат	76,6	[6] (расч.)	31,8	[183]
2-хлортолуол	45,4	[6] (расч.)	13,3	[182]
3-хлортолуол	45,4	[6] (расч.)	13,2	[182]
4-хлортолуол	45,4	[6] (расч.)	13,9	[182]
<i>алканы</i>				
пентан	26,4	[190] (расч.)	0,9	[191]
гексан	31,3	[190] (расч.)	4,0	[191]
гептан	36,2	[190] (расч.)	6,9	[191]
октан	41,1	[190] (расч.)	9,9	[191]
нонан	46,0	[190] (расч.)	12,8	[191]
декан	50,9	[190] (расч.)	15,6	[191]
ундекан	55,9	[190] (расч.)	18,5	[191]
додекан	60,8	[190] (расч.)	21,4	[191]
тридекан	65,7	[190] (расч.)	24,2	[191]
тетрадекан	70,6	[190] (расч.)	27,1	[191]
пентадекан	75,5	[190] (расч.)	29,9	[191]
гексадекан	80,4	[190] (расч.)	32,6	[191]
гептадекан	85,3	[190] (расч.)	35,5	[191]
октадекан	90,2	[190] (расч.)	38,2	[191]
нонадекан	95,1	[190] (расч.)	41,0	[191]
эйкозан	100,0	[190] (расч.)	43,8	[191]
			58,4	[192]
гексакозан	129,5	[190] (расч.)	60,3	[193]
			59,4	ср.
гептакозан	134,4	[190] (расч.)	63,0	[194]
октаконтан	139,2	[190] (расч.)	65,7	[195]
гентриаконтан	154,1	[190] (расч.)	73,0	[192]
2,2,4,4,6,8,8- гептаметилнонан	68,5	[190] (расч.)	25,6	[196]
2,2,3,3,5,6,6- гептаметилгептан	58,6	[190] (расч.)	20,9	[44]
4,9- диизопропилдодекан	84,9	[190] (расч.)	34,1	[12]

Продолжение Таблицы П24

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
2,6,10,14-тетраметилпентадекан	89,8	[190] (расч.)	36,1	[197]
9-октилгептадекан	123,3	[190] (расч.)	55,6	[44]
11-пентилунейкозан	128,2	[190] (расч.)	58,7	[12]
11-неопентилунейкозан	124,6	[190] (расч.)	56,7	[12]
11-(этилпропил)-генейкозан	126,9	[190] (расч.)	57,3	[12]
7-гексилдокозан	135,2	[190] (расч.)	62,9	[12]
11-децилунейкозан	152,7	[190] (расч.)	72,0	[12]
11-децилдокозан	157,6	[190] (расч.)	74,5	[12]
<i>алкены</i>				
1-пентен	25,2	[190] (расч.)	0,4	[198]
1-гексен	30,1	[190] (расч.)	3,5	[198]
1-гептен	35,0	[190] (расч.)	6,3	[198]
1-октен	39,9	[190] (расч.)	9,5	[199]
1-нонен	44,8	[190] (расч.)	12,4	[199]
1-децен	49,7	[190] (расч.)	15,3	[199]
1-ундецен	54,6	[190] (расч.)	18,2	[199]
1-додецен	59,5	[190] (расч.)	21,1	[199]
1-тридецен	64,4	[190] (расч.)	24,1	[199]
1-тетрадецен	69,3	[190] (расч.)	27,0	[199]
1-пентадецен	74,2	[190] (расч.)	29,9	[199]
1-гексадецен	79,1	[190] (расч.)	32,8	[199]
<i>сложные эфиры</i>				
метилпропаноат	36,0	[200]	5,4	[200]
метилбутаноат	39,6	[200]	7,8	[200]
метилпентаноат	43,6	[200]	10,4	[200]
метилгексаноат	48,5	[200]	13,3	[200]
метилгептаноат	53,4	[200]	15,9	[200]
метилоктаноат	57,2	[200]	18,8	[200]
метилнонаноат	61,8	[200]	21,6	[200]
метилдеcanoат	66,9	[201]	24,3	[200]
метилундеcanoат	70,9	[201]	27,0	[200]
метилдодеcanoат	77,1	[201]	29,6	[200]
метилтридеcanoат	81,1	[201]	32,2	[200]
метилтетрадеcanoат	86,9	[201]	35,2	[200]
метилпентадеcanoат	90,4	[201]	37,6	[200]
метилгексадеcanoат	93,6	[200]	40,3	[200]
метилгептадеcanoат	97,9	[200]	43,0	[200]
метилоктадеcanoат	103,7	[200]	46,2	[200]

Продолжение Таблицы П24

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
метилнонадеканоат	105,6	[200]	47,8	[200]
метил эйкозаноат	110,6	[200]	50,4	[200]
гексилацетат	54,5	[201]	16,0	[202]
гептилацетат	57,1	[202]	18,7	[202]
октилацетат	60,7	[202]	21,5	[202]
нонилацетат	66,2	[202]	24,2	[202]
децилацетат	70,2	[202]	27,0	[202]
ундецилацетат	75,1	[202]	29,7	[202]
додэцилацетат	79,6	[202]	32,3	[202]
тетрадецилацетат	89,9	[202]	37,9	[202]
<i>альдегиды</i>				
гексаналь	43,5	[190]	10,8	[203]
октанальный	51,2	[190]	16,1	[203]
нонанальный	55,8	[190]	18,6	[203]
деканаль	59,9	[190]	21,4	[203]
<i>тиолы</i>				
метантиол	23,8	[24]	-1,6	[113]
эантиол	27,5	[204]	-1,0	[113]
1-пропантиол	32,0	[204]	4,0	[205]
1-бутантиол	36,7	[204]	7,0	[206]
1-пентантиол	41,3	[204]	9,9	[206]
1-гексантиол	46,4	[207]	12,9	[206]
1-гептантиол	51,0	[207]	15,7	[206]
<i>галогеналканы</i>				
1-хлорпропан	28,6	[204]	2,1	[113]
1-хлорбутан	33,6	[204]	5,1	[208]
1-хлорпентан	38,3	[204]	7,9	[12]
1-хлоргексан	42,9	[204]	11,1	[208]
1-хлоргептан	47,7	[204]	14,1	[208]
1-хлороктан	52,4	[204]	16,9	[208]
1-хлорнонан	55,9	[209]	19,8	[208]
1-хлорундекан	65,9	[209]	25,5	[208]
1-хлордодекан	71,1	[204]	28,2	[208]
1-хлоргексадекан	91,8	[204]	39,8	[208]
1-бромпропан	32,1	[204]	4,5	[113]
1-бромбутан	36,7	[204]	7,4	[198 , 210]
1-бромоктан	55,8	[204]	18,6	[12]
1-бромододекан	74,8	[204]	29,6	[12]
иодметан	28,0	[175]	1,5	[211]
иодэтан	32,0	[175]	4,2	[211]

Продолжение Таблицы П24

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
1-иодпропан	36,3	[204]	7,1	[211]
1-иодбутан	40,7	[204]	9,9	[211]
1-иодпентан	45,3	[204]	12,8	[211]
1-иодгексан	49,8	[204]	15,6	[211]
1-иодгептан	55,0	[211]	18,5	[211]
1-иодооктан	59,7	[211]	21,3	[211]
1-иодононан	64,5	[211]	24,1	[211]
1-иододекан	69,8	[211]	27,0	[211]
1-иодундекан	74,8	[211]	29,8	[211]
1-иодододекан	79,9	[211]	32,7	[211]
1-иодтридекан	85,0	[211]	35,5	[211]
1-иодтетрадекан	90,0	[211]	38,3	[211]
1-иодпентадекан	94,6	[211]	40,8	[211]
1-иодгексадекан	99,6	[211]	43,6	[211]
1-иодгептадекан	104,7	[211]	46,4	[211]
1-иодооктадекан	109,3	[211]	48,9	[211]
1-иодононадекан	113,8	[211]	51,3	[211]
1-иодэйкозан	118,5	[211]	53,9	[211]
<i>алкилбензолы</i>				
1,6-дифенилгексан	87,3	[175] (расч.)	40,2 ^B	[12]
1-додецилбензол	89,0	[175] (расч.)	38,6 ^B	[12]
1-эйкозилбензол	128,0	[175] (расч.)	61,3 ^B	[12]
1,4-дидецилбензол	123,1	[175] (расч.)	59,2 ^B	[12]
1-пентадецилнафталин	124,6	[175] (расч.)	60,7 ^B	[12]
1,10-ди-(1-нафтил)декан	149,1	[175] (расч.)	79,2 ^B	[12]
13-фенилпентакозан	151,3	[175] (расч.)	73,0 ^B	[12]
<i>терпены и терпеноиды</i>				
Изопрен	26,4	[24]	0,7	[24]
	44,8	[146]		
(-)- α -пинен	44,6	[212]	12,8	[146]
	44,6	[213]		
	44,7	ср.		
	48,1	[213]		
(+)- Δ -карен	48,5	[146]	14,8	[214]
	48,3	ср.		
эвкалиптол	48,7	[214]	15,1	[214]
	49,3	[214]		
(-)-лимонен	49,0	[215]	14,8	[214]
	49,2	ср.		

Продолжение Таблицы П24

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
(+)-пулегон	58,0	[146]	21,6	[146]
диметиловый эфир	19,3	[204]	-4,4	[182]
оксетан	29,8	[216]	2,1	[182]
<i>N</i> -метилморфолин	39,5	[217]	8,7	[182]
	39,8	[218]		
	38,2	[219]		
	39,6	[220]		
	39,4	[221]		
	39,3	ср.		
<i>N,N</i> -диметилформаид	46,9	[204]	13,2	[12]
диметилсульфоксид	53,3	[189]	17,7	[189]
<i>E</i> -коричный альдегид	63,2	[175] (расч.)	23,3	[182]
сульфолан	66,9	[189]	28,4	[189]

^aРезультаты настоящей работы [222].

^b Расч. по $p_{\text{нас}}$ над кристаллической фазой и данным об энтальпиях плавления при $T_{\text{пл}}$ и 298,15 К [223].

^в Расч. по $p_{\text{нас}}$ в середине температурного интервала измерений, используя $\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}H^{\circ}$ из столбца 2 и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{Г}}C_{\text{p,m}}$, расч. по уравнениям (4.4-4.6) [117, 120, 224].

Таблица П25 – Стандартные энтальпии и энергии Гиббса сольватации в системах без образования водородных связей при $T_0 = 298,15 \text{ К.}^a$

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{\text{P-P}}H^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{\text{P-P}}G^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Ист.
антрацен	этилацетат	76,6	[225]	-32,8	[226]
ацетон	этилацетат	30,8	[225]	-2,6	[226]
бутанон	этилацетат	34,3	[225]	-4,8	[226]
гексан	этилацетат	25,7	[225]	-0,8	[226]
бензол	этилацетат	33,5	[225]	-4,9	[226]
гептан	этилацетат	29,9	[225]	-3,6	[226]
диметилформаид	этилацетат	46,4	[225]	-11,4	[226]
1,4-диоксан	этилацетат	38,9	[227]	-7,1	[226]
нонан	этилацетат	37,6	[225]	-8,5	[226]
бутилхлорид	этилацетат	32,7	[227]	-4,3	[226]
толуол	этилацетат	37,5	[225]	-7,4	[226]
хлорбензол	этилацетат	42,0	[227]	-10,0	[226]
циклогексан	этилацетат	27,4	[225]	-2,0	[226]
триэтиламин	этилацетат	31,8	[225]	-4,1	[226]
пентан	этилацетат	21,3	[225]	1,8	[226]
пентан	хлороформ	24,2	[228]	0,8	[226]
гексан	хлороформ	28,3	[228]	-2,2	[226]
гептан	хлороформ	33,0	[228]	-5,1	[226]
октан	хлороформ	37,6	[228]	-7,7	[226]
нонан	хлороформ	42,0	[228]	-11,0	[226]
циклогексан	хлороформ	30,3	[228]	-4,4	[226]
Е-дихлорэтилен	хлорбензол	29,3	[229]	-0,5	[226]
Z-дихлорэтилен	хлорбензол	29,0	[229]	-2,8	[230]
1,2-дихлорбензол	хлорбензол	49,3	[229]	-15,8	[230]
1,4-диоксан	хлорбензол	39,1	[229]	-7,7	[226]
антрацен	хлорбензол	77,8	[229]	-34,6	[226]
аргон	хлорбензол	-0,5	[229]	17,5	[231]
ацетон	хлорбензол	31,3	[229]	-2,5	[226]
бензол	хлорбензол	33,8	[229]	-5,4	[230]
бромбензол	хлорбензол	44,0	[229]	-12,6	[230]
бутанон	хлорбензол	35,8	[229]	-5,1	[226]
бутил ацетат	хлорбензол	44,3	[229]	-10,4	[226]
гексан	хлорбензол	29,0	[229]	-2,0	[226]
гелий	хлорбензол	-10,0	[229]	23,7	[231]
н-гептан	хлорбензол	33,8	[229]	-4,9	[226]
дифенил	хлорбензол	64,9	[229]	-25,2	[230]

Продолжение Таблицы П25

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{p-p}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
иодбензол	хлорбензол	49,4	[229]	-16,3	[230]
кислород	хлорбензол	-0,6	[229]	17,7	[231]
криптон	хлорбензол	3,1	[229]	14,6	[231]
ксенон	хлорбензол	8,7	[229]	10,9	[231]
метан	хлорбензол	2,6	[229]	15,5	[231]
метилацетат	хлорбензол	32,1	[229]	-3,1	[226]
нафталин	хлорбензол	55,1	[229]	-19,6	[230]
неон	хлорбензол	-9,6	[229]	22,9	[231]
нонан	хлорбензол	43,2	[229]	-10,9	[226]
монооксид углерода	хлорбензол	-1,0	[229]	18,2	[231]
октан	хлорбензол	38,4	[229]	-7,9	[226]
пропан	хлорбензол	15,8	[229]	6,7	[226]
пропилацетат	хлорбензол	39,0	[229]	-7,9	[226]
тетраметилолово	хлорбензол	30,7	[229]	-2,7	[231]
циклогексан	хлорбензол	30,6	[229]	-3,6	[226]
этан	хлорбензол	9,9	[229]	10,5	[231]
этилацетат	хлорбензол	35,8	[229]	-5,8	[226]
гептанон-2	толуол	47,8	[232]	-12,8	[226]
пентанон-2	толуол	38,6	[232]	-7,4	[226]
бутанон	толуол	34,6	[232]	-4,3	[226]
пропиламин	толуол	28,8	[232]	-1,2	[226]
антрацен	толуол	76,9	[232]	-33,8	[226]
аргон	толуол	-1,0	[232]	16,9	[231]
ацетон	толуол	30,1	[232]	-1,5	[226]
бутиламин	толуол	33,6	[232]	-5,0	[226]
водород	толуол	-5,1	[232]	20,0	[231]
гексан	толуол	29,0	[232]	-2,6	[226]
гелий	толуол	-10,1	[232]	22,9	[231]
гептан	толуол	33,7	[232]	-5,5	[226]
кислород	толуол	0,6	[232]	17,4	[231]
криптон	толуол	3,7	[232]	14,1	[231]
ксенон	толуол	8,3	[232]	10,5	[231]
метан	толуол	5,0	[232]	14,9	[231]
нонан	толуол	42,9	[232]	-11,3	[226]
монооксид углерода	толуол	-1,9	[232]	17,7	[231]
октан	толуол	38,3	[232]	-8,9	[226]
пентан	толуол	24,9	[232]	0,4	[226]

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{p,p}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{p,p}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
пиридин	толуол	39,4	[227]	-7,9	[226]
радон	толуол	12,7	[232]	7,4	[231]
тетрахлорметан	толуол	32,5	[227]	-4,6	[226]
циклогексан	толуол	30,5	[232]	-3,9	[226]
этан	толуол	8,9	[232]	10,3	[231]
этилацетат	толуол	34,9	[232]	-4,9	[226]
этилциклогексан	толуол	38,7	[232]	-8,9	[226]
Z-дихлорэтилен	тетрахлорметан	29,4	[227]	-0,7	[230]
E-дихлорэтилен	тетрахлорметан	28,8	[227]	-2,0	[230]
1,2-дихлорбензол	тетрахлорметан	48,4	[232]	-14,7	[230]
1,4-диоксан	тетрахлорметан	37,9	[232]	-7,1	[226]
бутанол-1	тетрахлорметан	33,2	[232]	-3,8	[226]
пентанол-1	тетрахлорметан	37,3	[232]	-6,1	[226]
пропанол	тетрахлорметан	27,9	[232]	-1,5	[226]
гексанон-2	тетрахлорметан	41,8	[232]	-9,1	[226]
гептанон-2	тетрахлорметан	46,0	[232]	-11,9	[226]
октанон-2	тетрахлорметан	50,7	[232]	-14,3	[230]
пентанон-2	тетрахлорметан	36,2	[232]	-6,4	[226]
4-бромфенол	тетрахлорметан	56,2	[232]	-19,1	[226]
антрацен	тетрахлорметан	77,2	[232]	-32,7	[226]
аргон	тетрахлорметан	0,4	[232]	16,4	[231]
ацетон	тетрахлорметан	28,1	[232]	-0,3	[226]
ацетонитрил	тетрахлорметан	25,4	[232]	1,1	[226]
ацетофенон	тетрахлорметан	50,1	[232]	-16,0	[226]
бензальдегид	тетрахлорметан	45,6	[232]	-11,8	[226]
бензол	тетрахлорметан	33,3	[232]	-5,1	[226]
бензонитрил	тетрахлорметан	45,6	[232]	-12,6	[226]
бромбензол	тетрахлорметан	43,0	[232]	-10,7	[226]
бутанон	тетрахлорметан	33,1	[232]	-3,4	[226]
бутиламин	тетрахлорметан	35,5	[232]	-4,4	[226]
водород	тетрахлорметан	-5,8	[232]	19,8	[231]
гексан	тетрахлорметан	29,8	[232]	-3,2	[226]
гептан	тетрахлорметан	34,5	[232]	-6,2	[226]
иодбензол	тетрахлорметан	48,0	[232]	-13,4	[226]
метилюдид	тетрахлорметан	27,1	[232]	-0,7	[226]
кислород	тетрахлорметан	0,0	[232]	16,7	[231]
криптон	тетрахлорметан	3,5	[232]	14,4	[231]
метан	тетрахлорметан	3,0	[232]	14,5	[231]
метанол	тетрахлорметан	19,8	[232]	4,3	[226]

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{P-P}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{P-P}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
метилацетат	тетрахлорметан	30,9	[232]	-2,2	[226]
нафталин	тетрахлорметан	54,1	[232]	-17,9	[226]
нитробензол	тетрахлорметан	50,2	[232]	-15,2	[226]
нитрометан	тетрахлорметан	28,4	[232]	-0,7	[226]
нонан	тетрахлорметан	44,0	[232]	-12,2	[226]
пентан	тетрахлорметан	25,2	[232]	-0,3	[226]
пиридин	тетрахлорметан	38,3	[232]	-7,2	[226]
фенол	тетрахлорметан	43,4	[232]	-11,9	[226]
хлороформ	тетрахлорметан	31,1	[232]	-2,9	[226]
циклогексан	тетрахлорметан	32,3	[232]	-4,8	[226]
этан	тетрахлорметан	9,2	[232]	9,5	[231]
спирт этиловый	тетрахлорметан	24,3	[232]	1,4	[226]
этилбензол	тетрахлорметан	41,8	[232]	-10,0	[226]
1,4-дихлорбензол	тетрахлорметан	46,7	[232]	-12,6	[226]
антрацен	тетрагидрофуран	83,5	[227]	-35,5	[226]
бензол	тетрагидрофуран	35,2	[233]	-5,7	[226]
метилциклогексан	тетрагидрофуран	32,9	[233]	-5,9	[226]
гексан	тетрагидрофуран	28,4	[233]	-2,1	[226]
гептан	тетрагидрофуран	33,4	[233]	-5,1	[226]
октан	тетрагидрофуран	37,5	[233]	-8,1	[226]
нонан	тетрагидрофуран	42,1	[233]	-10,5	[226]
тетрахлорметан	тетрагидрофуран	35,7	[233]	-5,0	[226]
толуол	тетрагидрофуран	39,0	[233]	-8,9	[226]
циклогексан	тетрагидрофуран	30,2	[233]	-3,5	[226]
1,4-диоксан	<i>n</i> -ксилол	37,2	[234]	-6,8	[226]
антрацен	<i>n</i> -ксилол	77,6	[234]	-33,8	[226]
ацетон	<i>n</i> -ксилол	29,4	[234]	-1,0	[226]
бутанон	<i>n</i> -ксилол	33,9	[234]	-4,3	[226]
гексан	<i>n</i> -ксилол	30,2	[234]	-3,2	[226]
гептан	<i>n</i> -ксилол	35,2	[234]	-6,2	[226]
углекислый газ	<i>n</i> -ксилол	9,5	[234]	11,3	[226]
декан	<i>n</i> -ксилол	49,5	[234]	-14,7	[226]
диметилсульфоксид	<i>n</i> -ксилол	46,6	[234]	-15,3	[226]
метан	<i>n</i> -ксилол	3,3	[234]	14,5	[226]
нафталин	<i>n</i> -ксилол	54,5	[234]	-19,7	[226]
тетрафторметан	<i>n</i> -ксилол	1,0	[234]	17,8	[226]
тетрахлорметан	<i>n</i> -ксилол	31,0	[234]	-4,8	[226]
толуол	<i>n</i> -ксилол	38,0	[234]	-8,2	[226]

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{p,p}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{p,p}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
триэтиламин	<i>n</i> -ксилол	35,4	[234]	-6,1	[226]
хлорбензол	<i>n</i> -ксилол	41,7	[234]	-10,0	[226]
циклогексан	<i>n</i> -ксилол	31,2	[234]	-4,4	[226]
этилацетат	<i>n</i> -ксилол	34,4	[234]	-4,4	[226]
аргон	нитробензол	-2,5	[227]	19,2	[231]
ацетон	нитробензол	30,6	[227]	-2,4	[226]
бензол	нитробензол	32,6	[227]	-4,3	[226]
бутанон	нитробензол	34,9	[227]	-5,1	[226]
гексан	нитробензол	26,0	[227]	1,2	[226]
криптон	нитробензол	0,4	[227]	16,3	[231]
ксенон	нитробензол	5,2	[227]	12,8	[231]
октан	нитробензол	34,8	[227]	-3,9	[226]
толуол	нитробензол	36,9	[227]	-7,3	[226]
триэтиламин	нитробензол	32,1	[227]	-2,9	[226]
циклогексан	нитробензол	27,2	[227]	-0,6	[226]
этилацетат	нитробензол	35,6	[227]	-4,4	[226]
1,2-дихлорэтан	гептан	28,0	[235]	-2,6	[226]
бутанол-1	гептан	28,8	[235]	-2,6	[226]
гексанол-1	гептан	38,3	[235]	-7,8	[226]
гексан	гептан	30,4	[235]	-3,3	[226]
2,2,4- триметилпентан	гептан	23,9	[235]	0,1	[226]
гептанон-2	гептан	41,1	[235]	-9,1	[226]
пентанон-2	гептан	32,4	[235]	-4,3	[226]
анизол	гептан	41,1	[235]	-9,7	[226]
анилин	гептан	40,8	[235]	-9,8	[226]
ацетонитрил	гептан	19,4	[235]	4,1	[226]
бензол	гептан	30,5	[235]	-4,1	[226]
бутанон	гептан	26,5	[235]	-1,4	[226]
бутиламин	гептан	30,0	[235]	-1,7	[226]
бутилацетат	гептан	38,7	[235]	-7,5	[226]
гексан	гептан	31,6	[235]	-3,8	[226]
метан	гептан	3,8	[235]	13,1	[226]
м-крезол	гептан	39,9	[235]	-8,2	[226]
нафталин	гептан	51,8	[235]	-16,6	[226]
нитробензол	гептан	44,7	[235]	-13,0	[226]
нонан	гептан	46,4	[235]	-12,7	[226]
октан	гептан	41,5	[235]	-9,7	[226]

Продолжение Таблицы П25

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{P-P}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{P-P}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
пентан	гептан	26,5	[235]	-1,0	[226]
пиридин	гептан	31,8	[235]	-5,2	[226]
тетрахлорметан	гептан	31,2	[235]	-4,2	[226]
толуол	гептан	35,9	[235]	-7,3	[226]
хлорбензол	гептан	37,9	[235]	-8,9	[226]
хлороформ	гептан	28,0	[235]	-2,4	[226]
циклогексан	гептан	32,3	[235]	-4,8	[226]
этан	гептан	11,2	[235]	8,5	[226]
спирт этиловый	гептан	18,9	[235]	3,7	[226]
этилацетат	гептан	29,3	[235]	-1,9	[226]
бутилхлорид	диэтиловый эфир	34,1	[227]	-4,7	[226]
азот	диэтиловый эфир	1,6	[227]	16,6	[231]
кислород	диэтиловый эфир	0,0	[227]	15,4	[231]
азот	метилацетат	-2,8	[236]	18,4	[226]
бензол	метилацетат	32,2	[236]	-4,1	[226]
водород	метилацетат	-5,1	[236]	20,0	[231]
гексан	метилацетат	24,2	[236]	0,4	[226]
гептан	метилацетат	28,0	[236]	-2,0	[226]
кислород	метилацетат	-1,4	[236]	17,4	[231]
октан	метилацетат	30,9	[236]	-4,5	[226]
нонан	метилацетат	35,9	[236]	-6,9	[226]
монооксид углерода	метилацетат	-1,4	[236]	17,5	[231]
пентан	метилацетат	21,7	[236]	3,0	[226]
этан	метилацетат	8,6	[236]	11,2	[231]
1,2-дихлорбензол	пиридин	49,0	[237]	-15,3	[238]
антрацен	пиридин	78,7	[237]	-34,7	[238]
ацетон	пиридин	30,7	[237]	-2,5	[238]
бензол	пиридин	34,0	[237]	-4,7	[238]
бромбензол	пиридин	44,3	[237]	-12,3	[238]
бутанон	пиридин	34,7	[237]	-5,3	[238]
гексан	пиридин	24,8	[237]	0,7	[238]
декан	пиридин	41,4	[237]	-9,9	[238]
бифенил	пиридин	65,1	[237]	-24,8	[238]
нафталин	пиридин	55,0	[237]	-19,4	[238]
октан	пиридин	33,4	[237]	-4,7	[238]
толуол	пиридин	38,0	[237]	-7,2	[238]

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{p-p}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
фторбензол	пиридин	34,5	[237]	-5,4	[238]
хлорбензол	пиридин	40,5	[237]	-10,1	[238]
1,2-дихлорбензол	1,4-диоксан	50,5	[239]	-15,3	[230]
антрацен	1,4-диоксан	79,5	[239]	-34,0	[226]
ацетон	1,4-диоксан	30,3	[239]	-2,2	[226]
бензол	1,4-диоксан	33,6	[239]	-5,0	[226]
бромбензол	1,4-диоксан	45,5	[239]	-13,0	[230]
бутанон	1,4-диоксан	33,3	[239]	-4,5	[226]
гексан	1,4-диоксан	24,0	[239]	0,8	[226]
гептан	1,4-диоксан	27,8	[239]	-2,2	[226]
бифенил	1,4-диоксан	64,7	[239]	-24,8	[226]
октан	1,4-диоксан	31,9	[239]	-4,9	[226]
толуол	1,4-диоксан	37,3	[239]	-7,2	[226]
фенантрен	1,4-диоксан	77,1	[239]	-33,4	[226]
фторбензол	1,4-диоксан	35,4	[239]	-5,7	[230]
хлорбензол	1,4-диоксан	41,4	[239]	-10,3	[230]
этилацетат	1,4-диоксан	35,1	[239]	-4,7	[226]
бутанол-1	1,2-дихлорэтан	35,7	[228]	-6,4	[226]
пентанол-1	1,2-дихлорэтан	40,3	[228]	-8,6	[240]
пропанол	1,2-дихлорэтан	29,8	[228]	-1,8	[226]
ацетон	1,2-дихлорэтан	32,9	[228]	-3,6	[241]
ацетофенон	1,2-дихлорэтан	56,5	[228]	-18,5	[226]
бутанон	1,2-дихлорэтан	36,4	[228]	-6,5	[226]
бутил ацетат	1,2-дихлорэтан	44,5	[228]	-10,6	[226]
гексан	1,2-дихлорэтан	24,2	[227]	-0,1	[226]
метилацетат	1,2-дихлорэтан	33,4	[228]	-4,8	[226]
метилпентаноат	1,2-дихлорэтан	44,0	[228]	-10,7	[226]
амилацетат	1,2-дихлорэтан	47,3	[228]	-13,5	[226]
пропилацетат	1,2-дихлорэтан	39,8	[228]	-8,3	[226]
тетрахлорметан	1,2-дихлорэтан	31,9	[228]	-3,0	[241]
толуол	1,2-дихлорэтан	37,7	[228]	-7,9	[226]
этилацетат	1,2-дихлорэтан	36,0	[228]	-6,4	[226]
1,2-дихлорбензол	бензол	47,0	[5]	-15,0	[230]
1,4-диоксан	бензол	39,0	[242]	-7,8	[226]
пентен-1	бензол	22,9	[242]	0,9	[241]
гексанон-2	бензол	42,2	[227]	-10,1	[226]
гептанон-2	бензол	46,4	[227]	-12,6	[226]

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{p-p}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
октанон-2	бензол	50,8	[227]	-15,4	[230]
пентанон-2	бензол	37,6	[227]	-7,6	[226]
2-метилпиридин	бензол	43,7	[3]	-10,6	[226]
трет-бутилхлорид	бензол	28,2	[243]	-2,5	[243]
4-метилпиридин	бензол	43,7	[3]	-11,8	[244]
азот	бензол	-4,3	[242]	19,1	[231]
антрацен	бензол	77,4	[4]	-33,9	[226]
аргон	бензол	-1,3	[242]	17,4	[231]
ацетон	бензол	30,1	[242]	-1,9	[226]
ацетофенон	бензол	51,9	[227]	-16,6	[226]
бензонитрил	бензол	50,5	[242]	-15,6	[226]
бромбензол	бензол	44,6	[242]	-12,7	[230]
бутан	бензол	17,4	[242]	3,9	[231]
бутанон	бензол	34,3	[242]	-4,7	[226]
бутиламин	бензол	32,7	[242]	-4,1	[226]
бутил ацетат	бензол	43,1	[242]	-10,2	[226]
водород	бензол	-6,4	[242]	20,5	[231]
гексан	бензол	26,7	[242]	-1,2	[226]
гептан	бензол	31,0	[242]	-5,1	[226]
нонан	бензол	39,7	[242]	-10,6	[226]
диэтиламин	бензол	31,8	[242]	-2,9	[226]
гелий	бензол	-10,3	[242]	23,4	[231]
иодбензол	бензол	49,5	[242]	-15,8	[230]
кислород	бензол	-1,7	[242]	17,6	[231]
криптон	бензол	1,9	[242]	14,6	[231]
ксенон	бензол	7,1	[242]	11,0	[231]
метан	бензол	1,3	[242]	15,3	[231]
метилацетат	бензол	29,0	[242]	-2,9	[226]
нафталин	бензол	54,9	[4]	-18,8	[230]
неон	бензол	10,5	[242]	9,5	[231]
нитробензол	бензол	52,7	[242]	-17,8	[226]
нонан	бензол	39,7	[242]	-10,6	[226]
монооксид углерода	бензол	-2,7	[242]	18,1	[231]
пиперидин	бензол	37,5	[242]	-7,1	[226]
пропан	бензол	13,4	[242]	7,2	[231]
пропилацетат	бензол	38,9	[242]	-7,8	[226]
тетрафторметан	бензол	-2,3	[242]	18,5	[231]
радон	бензол	13,1	[242]	7,9	[231]
Е-стильбен	бензол	76,8	[242]	-34,0	[226]

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{p-p}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{p-p}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
хлорбензол	бензол	40,9	[5]	-10,6	[230]
тетрахлорметан	бензол	31,9	[242]	-4,3	[241]
циклогексан	бензол	29,4	[242]	-3,4	[226]
циклопентан	бензол	25,7	[242]	-0,9	[226]
Е-дихлорэтилен	циклогексан	26,9	[227]	-1,5	[230]
Z-дихлорэтилен	циклогексан	27,3	[227]	-1,7	[230]
1,4-диоксан	циклогексан	31,0	[245]	-4,0	[226]
1,4-дихлорбензол	циклогексан	42,7	[245]	-11,2	[226]
бутанол	циклогексан	28,1	[245]	-1,3	[226]
гексанол	циклогексан	37,2	[245]	-8,7	[226]
гептанол	циклогексан	42,4	[245]	-11,7	[226]
пропанол	циклогексан	22,5	[245]	2,0	[226]
2,6-лутидин	циклогексан	39,9	[245]	-9,6	[226]
гексанон-2	циклогексан	36,2	[245]	-6,5	[226]
гептанон-2	циклогексан	40,7	[227]	-9,4	[226]
пентанон-2	циклогексан	31,3	[245]	-4,0	[226]
трет-бутилхлорид	циклогексан	26,7	[243]	-1,8	[243]
пентанон-3	циклогексан	31,1	[245]	-4,5	[226]
4-метилпиридин	циклогексан	37,1	[227]	-8,4	[240]
2-метилпиридин	циклогексан	35,9	[245]	-7,6	[226]
азот	циклогексан	-2,1	[245]	17,8	[231]
анизол	циклогексан	39,6	[245]	-9,0	[226]
анилин	циклогексан	40,0	[245]	-9,6	[226]
антрацен	циклогексан	72,0	[245]	-30,0	[226]
аргон	циклогексан	0,9	[245]	16,2	[231]
ацетон	циклогексан	21,1	[245]	2,3	[226]
ацетонитрил	циклогексан	17,9	[245]	5,6	[226]
ацетофенон	циклогексан	44,7	[245]	-12,8	[226]
бензальдегид	циклогексан	40,0	[245]	-10,4	[226]
бензол	циклогексан	30,7	[245]	-4,0	[226]
бензонитрил	циклогексан	40,8	[245]	-9,7	[226]
бромбензол	циклогексан	39,3	[245]	-8,7	[226]
бутанон	циклогексан	26,7	[245]	-1,1	[226]
бутиламин	циклогексан	29,5	[245]	-2,1	[226]
бутил ацетат	циклогексан	37,1	[245]	-7,2	[226]
вода	циклогексан	8,0	[227]	11,8	[226]
гексан	циклогексан	30,4	[245]	-3,5	[226]
водород	циклогексан	-5,2	[245]	19,3	[231]
гелий	циклогексан	-10,1	[245]	22,3	[231]

Продолжение Таблицы П25

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{P-P}H^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.	$-\Delta_r^{P-P}G^\circ/кДж\cdot моль^{-1}$	Ист.
гептан	циклогексан	34,9	[245]	-6,6	[226]
триэтиламин	циклогексан	29,2	[245]	-1,7	[226]
иодбензол	циклогексан	44,1	[245]	-12,7	[226]
кислород	циклогексан	-0,3	[245]	16,6	[231]
ксенон	циклогексан	10,0	[245]	9,6	[231]
метилацетат	циклогексан	23,9	[245]	0,7	[226]
метан	циклогексан	3,0	[245]	14,2	[226]
метанол	циклогексан	13,7	[245]	8,0	[226]
метилпропаноат	циклогексан	28,5	[245]	-2,1	[226]
м-крезол	циклогексан	36,5	[245]	-8,3	[226]
м-ксилол	циклогексан	39,5	[245]	-9,7	[226]
нафталин	циклогексан	49,6	[245]	-16,5	[226]
неон	циклогексан	-6,1	[245]	21,5	[231]
нонан	циклогексан	44,5	[245]	-12,8	[226]
монооксид углерода	циклогексан	-0,8	[245]	17,1	[231]
о-ксилол	циклогексан	40,2	[245]	-9,7	[226]
октан	циклогексан	39,7	[245]	-10,1	[226]
пентан	циклогексан	25,5	[245]	-1,2	[226]
амилацетат	циклогексан	42,6	[245]	-10,4	[226]
пиридин	циклогексан	32,0	[245]	-4,5	[226]
пропан	циклогексан	16,5	[245]	4,7	[231]
пропилацетат	циклогексан	33,5	[245]	-4,8	[226]
гексафторид серы	циклогексан	5,8	[245]	12,9	[231]
тетрафторметан	циклогексан	-0,5	[245]	17,0	[231]
толуол	циклогексан	35,6	[245]	-7,0	[226]
трихлорэтилен	циклогексан	32,2	[245]	-4,5	[226]
хлорбензол	циклогексан	37,2	[245]	-7,9	[226]
циклопентан	циклогексан	28,4	[245]	-2,2	[226]
этан	циклогексан	11,3	[245]	9,2	[231]
этилацетат	циклогексан	27,9	[245]	-1,4	[226]
этилбензол	циклогексан	39,4	[245]	-7,3	[226]
1,4-диоксан	ацетон	38,2	[246]	-6,8	[226]
азот	ацетон	-1,5	[246]	18,7	[231]
антрацен	ацетон	76,1	[246]	-32,5	[226]
аргон	ацетон	-1,9	[246]	17,4	[231]
бензол	ацетон	31,3	[246]	-4,0	[226]
бутанон	ацетон	34,7	[246]	-5,0	[226]
водород	ацетон	-4,5	[246]	20,1	[231]

Продолжение Таблицы П25

Растворяемое вещество	Растворитель	$-\Delta_r^{P-P}H^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.	$-\Delta_r^{P-P}G^{\circ}/$ кДж·моль ⁻¹	Ист.
гексан	ацетон	24,1	[246]	0,9	[226]
гелий	ацетон	-11,5	[246]	22,6	[231]
гептан	ацетон	26,8	[246]	-1,8	[226]
кислород	ацетон	-0,1	[246]	17,6	[231]
метан	ацетон	2,8	[246]	15,6	[226]
нафталин	ацетон	54,0	[246]	-18,6	[226]
нонан	ацетон	35,7	[246]	-6,4	[226]
октан	ацетон	32,1	[246]	-4,4	[226]
пентан	ацетон	19,6	[246]	3,1	[226]
пропан	ацетон	16,1	[246]	6,5	[226]
радон	ацетон	10,5	[246]	10,1	[231]
ТГФ	ацетон	31,7	[246]	-2,8	[226]
тетрахлорметан	ацетон	32,0	[246]	-2,7	[226]
тетраэтилолово	ацетон	40,5	[246]	-10,3	[231]
толуол	ацетон	37,0	[246]	-6,4	[226]
хлорбензол	ацетон	40,7	[246]	-9,1	[226]
циклогексан	ацетон	26,1	[246]	-0,4	[226]
этан	ацетон	8,6	[246]	11,5	[231]
антрацен	бензонитрил	76,5	[227]	-34,1	[226]
бензол	бензонитрил	33,6	[227]	-4,5	[226]
бутанон	бензонитрил	36,2	[227]	-5,4	[226]
гексан	бензонитрил	27,6	[227]	0,4	[226]
толуол	бензонитрил	37,9	[227]	-7,4	[226]
циклогексан	бензонитрил	28,6	[227]	-1,2	[226]
ацетон	триэтиламин	33,6	[227]	-5,0	[230]
бутанон	триэтиламин	37,7	[227]	-8,0	[226]
гексан	триэтиламин	28,3	[227]	-2,5	[226]
гептан	триэтиламин	24,5	[227]	-0,9	[226]
толуол	триэтиламин	38,5	[227]	-8,2	[226]
циклогексан	триэтиламин	28,2	[227]	-2,4	[226]

^aРезультаты настоящей работы [222].

Таблица П26 – Температуры кипения, энтальпии и энтропии кипения при температуре кипения для ряда алканов и ароматических соединений.

Соединение	$T_{\text{кип}} /$ К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H^{\circ}(T_{\text{кип}}) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S^{\circ}(T_{\text{кип}}) /$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Ист.	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S^{\circ}(T_{\text{кип}})^{\text{a}} /$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
алканы					
пентан	309,2	25,8	83,5		85,1
гексан	341,9	29,0	84,7		85,9
гептан	371,6	31,9	85,8		86,6
октан	398,8	34,6	86,8		87,2
нонан	423,9	37,2	87,7		87,7
декан	447,3	39,6	88,5		88,2
ундекан	469,0	41,9	89,4		88,6
додекан	489,4	44,1	90,1	[191]	88,9
тридекан	508,6	46,2	90,8		89,2
тетрадекан	526,7	48,2	91,4		89,5
пентадекан	543,8	50,1	92,1		89,8
гексадекан	560,0	51,8	92,6		90,0
гептадекан	575,4	53,6	93,1		90,3
октадекан	590,0	55,2	93,6		90,5
нонадекан	604,0	56,9	94,3		90,7
эйкозан	617,4	58,5	94,7		90,8
ароматические соединения					
фуран	304,5	27,1	89,0		85,0
бензол	353,3	30,7	86,9		86,2
толуол	383,8	33,2	86,5		86,9
пиридин	388,4	35,1	90,4		87,0
2-метилпиридин	402,6	36,2	89,9	[204]	87,3
3-метилпиридин	417,3	37,4	89,6		87,6
4-метилпиридин	418,5	37,5	89,6		87,6
<i>n</i> -ксилол	411,5	35,7	86,8		87,5
<i>m</i> -ксилол	412,3	35,7	86,6		87,5
<i>o</i> -ксилол	417,6	36,2	86,7		87,6
2,6-диметилпиридин	417,3	37,5	89,8		87,6
2,4-диметилпиридин	431,6	38,5	89,3		87,9
2,3-диметилпиридин	434,4	39,1	90,0		87,9
2,4,6-триметилпиридин	443,7	39,9	89,9	[74]	88,1
2,3,6-триметилпиридин	444,7	40,0	89,8		88,1
3,5-диметилпиридин	445,1	39,5	88,7		88,1
3,4-диметилпиридин	452,3	40,0	88,4		88,3
бензоксазол	458,4	42,2	92,1	[178]	88,4
нафталин	491,1	43,4	88,3	[7]	88,9
бензо[<i>b</i>]тиофен	494,0	44,2	89,4	[20]	89,0
бензотиазол	507,8	46,6	91,8	[178]	89,2
1,2,3,4-тетрагидро-9-метилкарбазол	608,6	56,7	93,2	[91]	85,0
флуоренон-9	611,3	56,5	92,5	[247]	86,2
7,8-бензохинолин	614,5	56,7	92,2	[248]	86,9
9-метилкарбазол	617,0	57,8	93,7	[91]	87,0
акридин	618,1	57,4	92,8	[248]	87,3

^a Рассчитаны по правилу Гильдебрандта как $(4.5 + \ln T_{\text{кип}}) \cdot R$

Таблица П27 – Объёмы МакГована [249], необходимые для расчёта $\Delta_{с.э.}G^\circ$ по ур. (1.63).

Соединение	$V_x / (10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1})$	Соединение	$V_x / (10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1})$
He	0,0680	фторбензол	0,7341
Ne	0,0850	хлорбензол	0,8388
Ar	0,1900	бромбензол	0,8914
Kr	0,2460	этилбензол	0,9982
Xe	0,3290	<i>o</i> -ксилол	0,9982
H ₂	0,1086	<i>m</i> -ксилол	0,9982
N ₂	0,2222	<i>n</i> -ксилол	0,9982
O ₂	0,1830	<i>трет</i> -бутилхлорид	0,7946
метан	0,2495	вода	0,1673
этан	0,3904	метанол	0,3082
пропан	0,5313	этанол	0,4491
бутан	0,6722	пропанол-1	0,5900
пентан	0,8131	бутанол-1	0,7309
гексан	0,9540	пентанол-1	0,8718
гептан	1,0949	гексанол-1	1,0127
октан	1,2358	гептанол-1	1,1536
нонан	1,3767	октанол-1	1,1536
изобутан	0,6722	нонанол-1	1,3650
2-метилпентан	0,9540	деканол-1	1,5763
циклогексан	0,8454	ундеканол-1	1,7172
бензол	0,7164	додеканол-1	1,8581
толуол	0,8573	тридеканол-1	1,999
нафталин	1,0854	тетрадеканол-1	2,1399
антрацен	1,4544	пентадеканол-1	2,2808
дифенил	1,3242	гексадеканол-1	2,4217
тетрафторметан	0,3203	2-метилпропанол-1	0,7309
тетрахлорметан	0,7391	3-метилбутанол-1	0,8718

Таблица П28 – Коэффициенты уравнения (1.63) для различных растворителей.

Соединение	$k_S/(10^{-2} \text{ кДж} \cdot \text{см}^{-3})^a$	$b_S' / (\text{kJ mol}^{-1})^b$	$d/(\text{г} \cdot \text{см}^{-3})^B$
вода	22,0 [250]	3,65 [250]	-
формамид	8,88 [251]	3,23 [251]	-
метанол	3,98 [250]	0,23 [250]	-
этанол	3,94 [250]	0,83 [250]	-
пропанол-1	3,06 [250]	0,36 [250]	-
бутанол-1	3,06 [250]	0,50 [250]	-
пентанол-1	2,64 [250]	0,55 [250]	-
гексанол-1	1,82	0,5	0,816
гептанол-1	1,60	0,5	0,82
октанол-1	1,78 [250]	0,60 [250]	-
нонанол-1	1,30	0,5	0,827
деканол-1	1,19	0,5	0,825
ундеканол-1	1,10	0,5	0,831
додеканол-1	1,01	0,5	0,83 ^Г
тридеканол-1	0,94	0,5	0,83 ^Г
тетрадеканол-1	0,88	0,5	0,83 ^Г
пентадеканол-1	0,83	0,5	0,83 ^Г
гексадеканол-1	0,78	0,5	0,83 ^Г
2-метилпропанол-1	2,50	0,5	0,814
3-метилбутанол-1	2,10	0,5	0,814

^a Рассчитаны по данным о концентрации водородных связей в жидкости по соотношению $k_S = 0,227 \cdot n_H / (2V_M) = 0,227 \cdot M/d$.

^b Величина 0,5 была получена усреднением других доступных b_S' спиртов.

^B Источник данных [115].

^Г Плотности, экстраполированные к 298,15 К [115].

8.3 Список литературы к Приложению

1. Bolmatenkov, D. N. The heat capacities and fusion thermochemistry of sugar alcohols between 298.15 K and T_m : The study of D-sorbitol, D-mannitol and myo-inositol / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2021. - P. 115545.
2. Tang, M. 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. Tang, M. Shiraiwa, U. Pöschl, R. Cox, M. Kalberer // *Atmos. Chem. Phys.* - 2015. - V. 15, № 10. - P. 5585-5598.
3. Solomonov, B. N. Additive scheme for calculation of solvation enthalpies of heterocyclic aromatic compounds. Sublimation/vaporization enthalpy at 298.15 K / B. N. Solomonov, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov // *Thermochim. Acta.* - 2016. - V. 633. - P. 37-47.
4. Solomonov, B. N. Enthalpies of solution, enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of polyaromatic hydrocarbons: instruments for determination of sublimation enthalpy at 298.15 K / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov, V. B. Novikov // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 622. - P. 107-112.
5. Solomonov, B. N. New method for determination of vaporization and sublimation enthalpy of aromatic compounds at 298.15 K using solution calorimetry technique and group-additivity scheme / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, A. V. Buzyurov, Y. V. Fedorova, T. A. Mukhametzyanov // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 622. - P. 88-96.
6. Solomonov, B. N. An approach for the calculation of vaporization enthalpies of aromatic and heteroaromatic compounds at 298.15 K applicable to supercooled liquids / B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov // *J. Mol. Liq.* - 2020. - V. 319. - P. 114330.
7. Chirico, R. The thermodynamic properties to the temperature 700 K of naphthalene and of 2, 7-dimethylnaphthalene / R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen, W. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 1993. - V. 25, № 12. - P. 1461-1494.
8. Chirico, R. The thermodynamic properties of biphenyl / R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen, W. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 1989. - V. 21, № 12. - P. 1307-1331.
9. 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, № 1. - P. 91-100.
10. Yamasaki, H. Determination of vapor-pressure of polycyclic aromatic-hydrocarbons in the supercooled liquid-phase and their adsorption on airborne particulate matter / H. Yamasaki, K. Kuwata, Y. Kuge // *Nippon Kagaku Kaishi.* - 1984. № 8. - P. 1324-1329.

11. 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, № 4. - P. 1855-1996.
12. Stephenson, R. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds* / R. Stephenson, S. Malanowski. – Elsevier. – 1987. – 551 p.
13. Steele, W. Measurements of vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line for cyclopropane carboxylic acid, N, N-diethylethanolamine, 2, 3-dihydrofuran, 5-hexen-2-one, perfluorobutanoic acid, and 2-phenylpropionaldehyde / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 4. - P. 715-724.
14. Solomonov, B. N. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15 K / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* - 2014. - V. 589. - P. 164-173.
15. Bolmatenkov, D. N. The fusion thermochemistry of rubrene and 9,10-diphenylanthracene between 298 and 650 K: fast scanning and solution calorimetry / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, T. A. Mukhametzyanov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2020. - V. 693. - P. 178778.
16. Yagofarov, M. I. Thermochemical properties of 1, 2, 3, 4-tetraphenylnaphthalene and 1, 3, 5-triphenylbenzene in crystalline and liquid states studied by solution and fast scanning calorimetry / M. I. Yagofarov, S. E. Lapuk, T. A. Mukhametzyanov, M. A. Ziganshin, C. Schick, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2019. - V. 278. - P. 394-400.
17. Steele, W. The thermodynamic properties of quinoline and isoquinoline / W. Steele, D. Archer, R. Chirico, W. Collier, I. Hossenlopp, A. Nguyen, N. Smith, B. Gammon // *J. Chem. Thermodyn.* - 1988. - V. 20, № 11. - P. 1233-1264.
18. Steele, W. The thermodynamic properties of the five benzoquinolines / W. Steele, R. Chirico, I. Hossenlopp, A. Nguyen, N. Smith, B. Gammon // *J. Chem. Thermodyn.* - 1989. - V. 21, № 1. - P. 81-107.
19. Verevkin, S. P. Thermodynamic Analysis of Strain in Heteroatom Derivatives of Indene / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. A. Pimerzin, E. E. Vishnevskaya // *J. Phys. Chem. A.* - 2011. - V. 115, № 44. - P. 12271-12279.
20. Chirico, R. D. The thermodynamic properties of benzo[b]thiophene / R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 1991. - V. 23, № 8. - P. 759-779.
21. Steele, W. V. The thermodynamic properties of benzothiazole and benzoxazole / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Thermodyn.* - 1992. - V. 24, № 5. - P. 499-529.

22. Ribeiro da Silva, M. A thermochemical and theoretical study of the phenylpyridine isomers / M. Ribeiro da Silva, M. Matos, C. Rio, V. Morais, J. Wang, G. Nichols, J. Chickos // *J. Phys. Chem. A.* - 2000. - V. 104, № 8. - P. 1774-1778.
23. Lipkind, D. A Study of the Vaporization Enthalpies of Some 1-Substituted Imidazoles and Pyrazoles by Correlation-Gas Chromatography / D. Lipkind, C. Plienrasri, J. S. Chickos // *J. Phys. Chem. B.* - 2010. - V. 114, № 50. - P. 16959-16967.
24. Wilhoit, R. C. Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds / R. C. Wilhoit, B. J. Zwolinski. – Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas, 1971. – 329 p.
25. Růžička, V. Vapor pressures for a group of high-boiling alkylbenzenes under environmental conditions / V. Růžička, M. Zábanský, K. Růžička, V. Majer // *Thermochim. Acta.* - 1994. - V. 245. - P. 121-144.
26. Verevkin, S. P. Thermochemistry of Ionic Liquid-Catalyzed Reactions. Experimental and Theoretical Study of Chemical Equilibria of Isomerization and Transalkylation of tert-Butylbenzenes / S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, P. Goodrich, C. Hardacre // *J. Phys. Chem. A.* - 2008. - V. 112, № 44. - P. 11273-11282.
27. Verevkin, S. P. Thermochemical properties of iso-propylbenzenes / S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* - 1998. - V. 316, № 2. - P. 131-136.
28. Verevkin, S. P. Thermochemical properties of branched alkylsubstituted benzenes / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1998. - V. 30, № 8. - P. 1029-1040.
29. Varushchenko, R. M. The heat capacities and thermodynamic functions of 4-methylbiphenyl and 4-tert-butylbiphenyl / R. M. Varushchenko, A. A. Efimova, A. I. Druzhinina, E. S. Tkachenko, I. A. Nesterov, T. N. Nesterova, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 10. - P. 1265-1272.
30. Nazmutdinov, A. G. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the alkylbiphenyls / A. G. Nazmutdinov, I. A. Nesterov, T. A. Nazmutdinov, T. N. Nesterova, S. V. Tarazanov, S. V. Vostrikov, L. L. Pashchenko, E. A. Miroshnichenko, S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilibr.* - 2012. - V. 335. - P. 88-98.
31. Chirico, R. D. The thermodynamic properties of 4-methylphenanthrene / R. D. Chirico, I. A. Hossenlopp, A. Nguyen, W. V. Steele, B. E. Gammon // *J. Chem. Thermodyn.* - 1989. - V. 21, № 2. - P. 179-201.
32. Steele, W. V. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for 1,4-Diisopropylbenzene, 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzene, Cyclohexanone Oxime, Dimethyl Malonate,

- Glutaric Acid, and Pimelic Acid / W. V. Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 4. - P. 725-739.
33. Findlay, T. J. V. Vapor pressures of fluorobenzenes from 5 to 50.deg.C / T. J. V. Findlay // *J. Chem. Eng. Data.* - 1969. - V. 14, № 2. - P. 229-231.
34. Roháč, V. Recommended vapour and sublimation pressures and related thermal data for chlorobenzenes / V. Roháč, V. Růžička, K. Růžička, M. Poledníček, K. Aim, J. Jose, M. Záborský // *Fluid Phase Equilibr.* - 1999. - V. 157, № 1. - P. 121-142.
35. Solomonov, B. N. Enthalpies of vaporization and sublimation of the halogen-substituted aromatic hydrocarbons at 298.15 K: application of solution calorimetry approach / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, M. A. Ziganshin, A. V. Gerasimov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2015. - V. 60, № 3. - P. 748-761.
36. Verevkin, S. P. Thermochemistry of Dihalogen-Substituted Benzenes: Data Evaluation Using Experimental and Quantum Chemical Methods / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, M. A. Varfolomeev, B. N. Solomonov, K. V. Zherikova, S. V. Melkhanova // *J. Phys. Chem. B.* - 2014. - V. 118, № 49. - P. 14479-14492.
37. Verevkin, S. P. Vaporization enthalpies of a series of the halogen-substituted fluorobenzenes / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, M. A. Varfolomeev, B. N. Solomonov, K. V. Zherikova, S. V. Melkhanova // *Fluid Phase Equilibr.* - 2015. - V. 387. - P. 160-168.
38. Verevkin, S. P. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of 1- and 2-halogenated naphthalenes / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2003. - V. 35, № 8. - P. 1237-1251.
39. Lei, Y. D. Vapor Pressures of the Polychlorinated Naphthalenes / Y. D. Lei, F. Wania, W. Y. Shiu // *J. Chem. Eng. Data.* - 1999. - V. 44, № 3. - P. 577-582.
40. Falconer, R. L. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution / R. L. Falconer, T. F. Bidleman // *Atmos. Environ.* - 1994. - V. 28, № 3. - P. 547-554.
41. Puri, S. Determination of Vaporization Enthalpies of Polychlorinated Biphenyls by Correlation Gas Chromatography / S. Puri, J. S. Chickos, W. J. Welsh // *Anal. Chem.* - 2001. - V. 73, № 7. - P. 1480-1484.
42. 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, № 1. - P. 89-103.
43. Verevkin, S. P. Vaporization enthalpies of a series of the fluoro- and chloro-substituted methylbenzenes / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, M. A. Varfolomeev, B. N. Solomonov, K. V. Zherikova // *Fluid Phase Equilibr.* - 2014. - V. 380. - P. 67-75.

44. Dykyj, J. Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons, and Sulfur, Selenium, Tellurium, and Halogen Containing Organic Compounds / J. Dykyj, J. Svoboda, R. Wilhoit, M. Frenkel, K. Hall // - 1999.
45. Zaitseva, K. V. Benchmark thermochemistry of methylbenzonitriles: Experimental and theoretical study / K. V. Zaitseva, V. N. Emel'yanenko, F. Agapito, A. A. Pimerzin, M. A. Varfolomeev, S. P. Verevkin // J. Chem. Thermodyn. - 2015. - V. 91. - P. 186-193.
46. Aim, K. A modified ebulliometric method for high-boiling substances: vapour pressures of 2-chlorobenzonitrile and 4-chlorobenzonitrile at temperatures from 380 K to 490 K / K. Aim // J. Chem. Thermodyn. - 1994. - V. 26, № 9. - P. 977-986.
47. Rocha, I. M. Thermodynamic Study of Chlorobenzonitrile Isomers: A Survey on the Polymorphism, Pseudosymmetry, and the Chloro...Cyano Interaction / I. M. Rocha, T. L. P. Galvão, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva // J. Phys. Chem. A. - 2014. - V. 118, № 8. - P. 1502-1510.
48. Ribeiro da Silva, M. A. V. Energetic Study Applied to the Knowledge of the Structural and Electronic Properties of Monofluorobenzonitriles / M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, I. M. Rocha, Á. Cimas // J. Org. Chem. - 2012. - V. 77, № 9. - P. 4312-4322.
49. Emel'yanenko, V. N. Benchmark thermodynamic properties of methylanisoles: Experimental and theoretical study / V. N. Emel'yanenko, K. V. Zaitseva, F. Agapito, J. A. Martinho Simões, S. P. Verevkin // J. Chem. Thermodyn. - 2015. - V. 85. - P. 155-162.
50. Ribeiro da Silva, M. A. V. Experimental and computational study on the molecular energetics of monobromoanisole isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira // J. Chem. Thermodyn. - 2009. - V. 41, № 4. - P. 499-505.
51. Ribeiro da Silva, M. A. V. Standard molar enthalpies of formation of the three isomers of chloroanisole / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. L. Ferreira // J. Chem. Thermodyn. - 2008. - V. 40, № 3. - P. 362-368.
52. Ribeiro da Silva, M. A. V. Experimental and computational study on the molecular energetics of the three monofluoroanisole isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira // J. Chem. Thermodyn. - 2009. - V. 41, № 3. - P. 361-366.
53. Lobo Ferreira, A. I. M. C. Experimental and computational study of the molecular energetics of the monoiodoanisole isomers / A. I. M. C. Lobo Ferreira, M. A. V. Ribeiro da Silva // J. Chem. Thermodyn. - 2012. - V. 48. - P. 84-92.
54. Verevkin, S. P. Thermochemistry of substituted benzenes: quantification of ortho-, para-, meta-, and buttress interactions in alkyl-substituted nitrobenzenes / S. P. Verevkin, A. Heintz // J. Chem. Thermodyn. - 2000. - V. 32, № 9. - P. 1169-1182.

55. Ribeiro da Silva, M. A. V. Experimental and Computational Thermodynamic Study of Three Monofluoronitrobenzene Isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, A. I. M. C. Lobo Ferreira, J. A. S. A. Oliveira, Á. Cimas // *J. Phys. Chem. B.* - 2010. - V. 114, № 23. - P. 7909-7919.
56. Emel'yanenko, V. N. Thermodynamic study of pure methylbenzaldehydes and their mixtures with ionic liquids / V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *Vest. St. Peter. Ser. Fiz. Khim.* - 2013. - V. 4, № 1. - P. 113-125.
57. Amaral, L. M. P. F. Calorimetric study of 2'-methylacetophenone and 4'-methylacetophenone / L. M. P. F. Amaral, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 57. - P. 301-305.
58. Maksimuk, Y. V. Standard Enthalpies of Formation of Some Methyl Esters of Benzene Carboxylic Acids / Y. V. Maksimuk, G. J. Kabo, V. V. Simirsky, A. A. Kozyro, V. M. Sevruk // *J. Chem. Eng. Data.* - 1998. - V. 43, № 3. - P. 293-298.
59. Almeida, A. R. R. P. Vapor Pressures and Phase Diagrams of Two Methyl Esters of Substituted Benzoic Acids / A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte // *J. Chem. Eng. Data.* - 2011. - V. 56, № 12. - P. 4862-4867.
60. Ribeiro da Silva, M. A. V. Standard molar enthalpies of formation of monochloroacetophenone isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 12. - P. 1473-1477.
61. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemical study of some dichloroacetophenone isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral // *J. Chem. Thermodyn.* - 2011. - V. 43, № 3. - P. 255-261.
62. Amaral, L. M. P. F. Calorimetric study of bromoacetophenone isomers / L. M. P. F. Amaral, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 78. - P. 254-259.
63. Almeida, A. R. R. P. The influence of the halogen atoms and acetyl group on vapour pressures and related properties of the p-haloacetophenones / A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2016. - V. 92. - P. 118-125.
64. Almeida, A. R. The influence of the halogen size in the volatility and melting of methyl p-halobenzoic esters and of their parent acids / A. R. Almeida, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 57. - P. 160-168.
65. Almeida, A. R. R. P. Vapor Pressures of Four Methyl Esters of Substituted Benzoic Acids. The Intermolecular Hydrogen Bond $\text{OH}\cdots\text{O}$ / A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte // *J. Chem. Eng. Data.* - 2016. - V. 61, № 2. - P. 1012-1020.
66. Varfolomeev, M. A. Pairwise Substitution Effects, Inter- and Intramolecular Hydrogen Bonds in Methoxyphenols and Dimethoxybenzenes. Thermochemistry, Calorimetry, and First-Principles Calculations / M. A. Varfolomeev, D. I. Abaidullina, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko // *J. Phys. Chem. B.* - 2010. - V. 114, № 49. - P. 16503-16516.

67. Nichols, G. The vaporization enthalpies of some crown and polyethers by correlation gas chromatography / G. Nichols, J. Orf, S. M. Reiter, J. Chickos, G. W. Gokel // *Thermochim. Acta.* - 2000. - V. 346, № 1. - P. 15-28.
68. Steele, W. Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line, Measurements for Dimethyl Isophthalate, Dimethyl Carbonate, 1, 3, 5-Triethylbenzene, Pentafluorophenol, 4-tert-Butylcatechol, α -Methylstyrene, and N, N '-Bis (2-hydroxyethyl) ethylenediamine / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 1997. - V. 42, № 6. - P. 1008-1020.
69. Amaral, L. M. P. F. Standard molar enthalpy of formation of methoxyacetophenone isomers / L. M. P. F. Amaral, V. M. F. Morais, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 74. - P. 22-31.
70. Silva, A. L. R. Effects of methoxy and formyl substituents on the energetics and reactivity of α -naphthalenes: A calorimetric and computational study / A. L. R. Silva, V. L. S. Freitas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *Chemosphere.* - 2014. - V. 107. - P. 203-210.
71. Acree Jr., W. E. Comments on "measurement and correlation studies of phase equilibria and thermophysical properties of 4-tert-butylbenzaldehyde" / W. E. Acree Jr. // *J. Mol. Liq.* - 2019. - V. 281. - P. 563-564.
72. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of the methylpyridines. Part 2. Vapor pressures, heat capacities, critical properties, derived thermodynamic functions between the temperatures 250 K and 560 K, and equilibrium isomer distributions for all temperatures ≥ 250 K / R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 1999. - V. 31, № 3. - P. 339-378.
73. Steele, W. V. Vapor pressures, high-temperature heat capacities, critical properties, derived thermodynamic functions, and barriers to methyl-group rotation, for the six dimethylpyridines / W. V. Steele, R. D. Chirico, A. Nguyen, S. E. Knipmeyer // *J. Chem. Thermodyn.* - 1995. - V. 27, № 3. - P. 311-334.
74. Majer, V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies of dimethylpyridines and trimethylpyridines / V. Majer, V. Svoboda, M. Lencka // *J. Chem. Thermodyn.* - 1985. - V. 17, № 4. - P. 365-370.
75. Chirico, R. D. Thermodynamic Properties of 2-Methylquinoline and 8-Methylquinoline / R. D. Chirico, W. V. Steele // *J. Chem. Eng. Data.* - 2005. - V. 50, № 2. - P. 697-708.
76. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemical study of 2-, 4-, 6-, and 8-methylquinoline / M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, L. Amaral // *J. Chem. Thermodyn.* - 1995. - V. 27, № 6. - P. 565-574.
77. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of methylquinolines: Experimental results for 2,6-dimethylquinoline and mutual validation between experiments and computational methods for

methylquinolines / R. D. Chirico, R. D. Johnson, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 2007. - V. 39, № 5. - P. 698-711.

78. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemical study of 2- and 3-alkyl substituted thiophenes / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2007. - V. 88, № 1. - P. 7-17.

79. Ribeiro da Silva, M. A. V. Experimental thermochemical study of the three methyl substituted 2-acetylthiophene isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 8. - P. 1309-1313.

80. Ribeiro da Silva, M. A. V. Experimental study on the thermochemistry of 2,5-dimethylthiophene and its acetyl derivative / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 8. - P. 1217-1221.

81. Ribeiro da Silva, M. A. V. Standard molar enthalpies of formation of 2-furancarbonitrile, 2-acetylfuran, and 3-furaldehyde / M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral // *J. Chem. Thermodyn.* - 2009. - V. 41, № 1. - P. 26-29.

82. Ribeiro da Silva, M. A. V. Energetics of thiophenecarboxaldehydes and some of its alkyl derivatives / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 6. - P. 917-923.

83. Silva, A. L. R. Thermochemistry of 2-methylbenzoxazole and 2,5-dimethylbenzoxazole: an experimental and computational study / A. L. R. Silva, Á. Cimas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *Struct. Chem.* - 2013. - V. 24, № 6. - P. 1863-1872.

84. Ribeiro da Silva, M. A. V. Gas phase enthalpy of formation of 3-bromoquinoline / M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2008. - V. 92, № 1. - P. 53.

85. Temprado, M. Thermochemistry of methoxythiophenes: Measurement of their enthalpies of vaporization and estimation of their enthalpies of formation in the condensed phase / M. Temprado, R. Notario, M. V. Roux, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 73. - P. 97-100.

86. Freitas, V. L. S. Standard molar enthalpies of formation of the acetylpyridine isomers / V. L. S. Freitas, L. I. P. Oliveira, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2007. - V. 39, № 1. - P. 39-43.

87. Ribeiro da Silva, M. A. V. Calorimetric study of methyl and ethyl 2-thiophenecarboxylates and ethyl 2- and 3-thiopheneacetates / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2009. - V. 41, № 8. - P. 926-931.

88. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemistry of substituted thiophenecarbonitrile derivatives / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* - 2008. - V. 40, № 2. - P. 225-231.

89. Roux, M. V. Thermochemistry of 2- and 3-Acetylthiophenes: Calorimetric and Computational Study / M. V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, R. Notario, J. S. Chickos, A. F. L. O. M. Santos, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Phys. Chem. A*. - 2007. - V. 111, № 43. - P. 11084-11092.
90. Almeida, A. R. R. P. Vapour pressures of 1-methyl derivatives of benzimidazole, pyrazole and indole. The energy of the intermolecular hydrogen bond $\text{NH}\cdots\text{N}$ / A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 77. - P. 46-53.
91. Steele, W. V. The thermodynamic properties of 9-methylcarbazole and of 1,2,3,4-tetrahydro-9-methylcarbazole / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Thermodyn.* - 1992. - V. 24, № 3. - P. 245-271.
92. Silva, A. L. Experimental and computational thermochemical study of two fluorobenzazoles: 5-fluoro-2-methylbenzoxazole and 5-fluoro-2-methylbenzothiazole / A. L. Silva, J. M. Gonçalves, M. D. R. da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - V. 120. - P. 157-163.
93. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Thermodynamic Properties of Three Pyridine Carboxylic Acid Methyl Ester Isomers / M. D. M. C. Ribeiro da Silva, V. L. S. Freitas, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, M. J. Sottomayor, M. J. S. Monte, W. E. Acree // *J. Chem. Eng. Data*. - 2007. - V. 52, № 2. - P. 580-585.
94. Santos, A. F. L. O. M. Energetics and molecular structure of alkyl 1-methylpyrrolecarboxylates (alkyl=methyl or ethyl) / A. F. L. O. M. Santos, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 67. - P. 190-196.
95. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemical and theoretical study of some methyldiazines / M. A. V. Ribeiro da Silva, V. M. F. Morais, M. A. R. Matos, C. M. A. Rio, C. M. G. S. Piedade // *Struct. Chem.* - 1996. - V. 7, № 5. - P. 329-336.
96. Lipkind, D. The Vaporization Enthalpies of 2- and 4-(N,N-Dimethylamino)pyridine, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, Imidazo[1,2-a]pyridine and 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidine by Correlation-Gas Chromatography / D. Lipkind, N. Rath, J. S. Chickos, V. A. Pozdeev, S. P. Verevkin // *J. Phys. Chem. B*. - 2011. - V. 115, № 27. - P. 8785-8796.
97. Silva, A. L. R. Energetic study of benzothiazole and two methylbenzothiazole derivatives: Calorimetric and computational approaches / A. L. R. Silva, Á. Cimas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 73. - P. 3-11.
98. Szterner, P. Thermochemical study of dichloromethylpyrimidine isomers / P. Szterner, L. M. P. F. Amaral, V. M. F. Morais, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Chem. Thermodyn.* - 2016. - V. 100. - P. 148-155.

99. Santos, A. F. L. O. M. A Combined Experimental and Computational Thermodynamic Study of the Isomers of Pyrrolicarboxaldehyde and 1-Methyl- pyrrolicarboxaldehyde / A. F. L. O. M. Santos, M. A. V. Ribeiro da Silva // *J. Phys. Chem. B.* - 2011. - V. 115, № 43. - P. 12549-12557.
100. Verevkin, S. P. Thermochemistry of chlorobenzenes and chlorophenols: Ambient temperature vapor pressures and enthalpies of phase transitions / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. Klamt // *J. Chem. Eng. Data.* - 2007. - V. 52, № 2. - P. 499-510.
101. Almeida, A. R. Crystalline and liquid vapour pressures of the four p-monohalophenols: A thermodynamic study of their phase transitions / A. R. Almeida, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 65. - P. 150-158.
102. Verevkin, S. P. Thermochemistry of phenols: quantification of the ortho-, para- and meta-interactions in tert-alkyl substituted phenols / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1999. - V. 31, № 5. - P. 559-585.
103. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of 1-naphthol: Mutual validation of experimental and computational results / R. D. Chirico, W. V. Steele, A. F. Kazakov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2015. - V. 86. - P. 106-115.
104. Ribeiro da Silva, M. A. V. Calorimetric and Computational Study of the Thermochemistry of Phenoxyphenols / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira, Á. Cimas // *J. Org. Chem.* - 2011. - V. 76, № 10. - P. 3754-3764.
105. Terres, E. V. / E. V. Terres, F. Gebert, H. Hulsemann, H. Petereit, H. Toepsch, W. Ruppert // *Brennst. Chem.* - 1955. - V. 36. - P. 272-274.
106. Yagofarov, M. I. Thermochemistry of phase transitions of aromatic amines: Estimation of the sublimation enthalpy at 298.15 K through the fusion enthalpy / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2017. - V. 113. - P. 301-307.
107. Ribeiro da Silva, M. A. V. Combined Experimental and Computational Study of the Thermochemistry of the Fluoroaniline Isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. L. Ferreira, J. R. B. Gomes // *J. Phys. Chem. B.* - 2007. - V. 111, № 8. - P. 2052-2061.
108. Ribeiro da Silva, M. A. Experimental and computational study on the thermochemistry of bromoanilines / M. A. Ribeiro da Silva, A. I. Ferreira, J. R. Gomes // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 2006. - V. 79, № 12. - P. 1852-1859.
109. Almeida, A. R. Thermodynamic study of phase transitions in methyl esters of ortho-meta-and para-aminobenzoic acids / A. R. Almeida, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - V. 53. - P. 100-107.

110. Ribeiro da Silva, M. A. V. Experimental and Computational Study of the Thermochemistry of the Fluoromethylaniline Isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. L. Ferreira, J. R. B. Gomes // *J. Phys. Chem. B.* - 2007. - V. 111, № 23. - P. 6444-6451.
111. Verevkin, S. P. Liquid organic hydrogen carriers: Hydrogen storage by di-phenyl ether derivatives: An experimental and theoretical study / S. P. Verevkin, A. A. Pimerzin, L.-X. Sun // *J. Chem. Thermodyn.* - 2020. - V. 144. - P. 106057.
112. Scott, D. W. Pyrrole: chemical thermodynamic properties / D. W. Scott, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, W. N. Hubbard, J. F. Messerly, S. S. Todd, D. R. Douslin, J. P. McCullough, G. Waddington // *J. Phys. Chem.* - 1967. - V. 71, № 7. - P. 2263-2270.
113. Stull, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds / D. R. Stull // *Ind. Eng. Chem.* - 1947. - V. 39, № 4. - P. 517-540.
114. Chickos, J. S. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids / J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman // *Struct. Chem.* - 1993. - V. 4, № 4. - P. 271-278.
115. Yaws, C.L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds. - C. L. Yaws, C. Gabbula / Knovel. - 2003. – 812 p.
116. Yagofarov, M. I. Comparison of isochoric and isobaric heat capacities of liquid organic non-electrolytes and their vaporization enthalpies / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2021. - P. 116886.
117. Yagofarov, M. I. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities / M. I. Yagofarov, D. N. Bolmatenkov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2021. - V. 158. - P. 106443.
118. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid> (дата обращения: 20.09.2023).
119. Cohen, N. The Thermochemistry of Alkanes and Cycloalkanes / N. Cohen, S. W. Benson // *Alkanes and Cycloalkanes* / Eds.: S. Patai, Z. Rappoport. – John Wiley & Sons. - 1992. - P. 215-287.
120. Yagofarov, M. I. Relationship between the heat capacity change on vaporization of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpy and its prediction as a function of temperature / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2021. - V. 163. - P. 106586.
121. Sokolov, A. A. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic compounds / A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, I. S. Balakhontsev, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilib.* - 2022. - V. 553. - P. 113304.

122. Dalmazzone, D. A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds / D. Dalmazzone, A. Salmon, S. Guella // *Fluid Phase Equilibr.* - 2006. - V. 242, № 1. - P. 29-42.
123. Bolmatenkov, D. N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Notfullin, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibr.* - 2022. - V. 554. - P. 113303.
124. Wolf, K. Über Sublimationswärmen / K. Wolf, H. Weghofer // *Z. Phys. Chem.* - 1938. - V. 39, № 1. - P. 194-208.
125. Andon, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part I. Preparation and physical properties of pure phenol, cresols, and xylenols / R. Andon, D. Biddiscombe, J. Cox, R. Handley, D. Harrop, E. Herington, J. Martin // *J. Chem. Soc.* - 1960. - P. 5246-5254.
126. Chickos, J. S. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times / J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse // *Thermochim. Acta.* - 1995. - V. 249. - P. 41-62.
127. Glaser, F. Vapor Pressure Curves and Critical Data for Several Technically Important Organic Substances / F. Glaser, H. Ruland // *Chem. Ing. Tech.* - 1957. - V. 29. - P. 772-775.
128. Biddiscombe, D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XIII. Preparation and physical properties of pure ethylphenols / D. Biddiscombe, R. Handley, D. Harrop, A. Head, G. Lewis, J. Martin, C. Sprake // *J. Chem. Soc.* - 1963. - V. 1099. - P. 5764-5768.
129. Stage, H. Separation of phenols by distillation with special reference to phenols derived from hard coal and lignite: I. vapor pressure and other physical data of phenols / H. Stage, E. Mueller, P. Faldix // *Erdoel Kohle.* - 1953. - V. 6. - P. 375-380.
130. Terres, E. Zur Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der Gewinnung und Zerlegung der Phenolfractionen von Steinkohlenteer und Braunkohlenschwelteer; V. Mitteilung, die destillative Zerlegung der Phenolfraction von Steinkohlenteer und die chromatographische Identifizierung der Einzelkomponenten / E. Terres, F. Gebert, H. Hulsemann, H. Petereit, H. Toepsch, W. Ruppert // *Mitteilung Die Dampfdrucke von Phenol und Phenolderivaten. Brennst. Chem.* - 1955. - V. 36. - P. 272-274.
131. Ribeiro da Silva, M. A. Experimental and computational thermochemical study of the three monofluorophenol isomers / M. A. Ribeiro da Silva, A. I. L. Ferreira // *J. Chem. Eng. Data.* - 2009. - V. 54, № 9. - P. 2517-2526.
132. Stephenson, R. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds* / R. Stephenson, S. Malanowski. - Elsevier. - 1987. - 551 p.

133. da Silva, M. A. R. Gas phase enthalpies of formation of monobromophenols / M. A. R. da Silva, A. I. L. Ferreira // *J. Chem. Thermodyn.* - 2009. - V. 41, № 10. - P. 1104-1110.
134. Almeida, A. R. Crystalline and liquid vapour pressures of the four p-monohalophenols: A thermodynamic study of their phase transitions / A. R. Almeida, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 65. - P. 150-158.
135. Verevkin, S. P. Thermochemistry of chlorobenzenes and chlorophenols: Ambient temperature vapor pressures and enthalpies of phase transitions / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. Klamt // *J. Chem. Eng. Data.* - 2007. - V. 52, № 2. - P. 499-510.
136. Mokbel, I. Vapor pressures and sublimation pressures of 2, 4-dichlorophenol, 2, 6-dichlorophenol, and 2, 4, 6-trichlorophenol / I. Mokbel, V. Pauchon, J. Jose // *ELDATA: Int. Electron. J. Phys-Chem. Data.* - 1995. - V. 1. - P. 53-57.
137. Matos, M. A. R. Thermochemical study of the methoxy-and dimethoxyphenol isomers / M. A. R. Matos, M. S. Miranda, V. M. Morais // *J. Chem. Eng. Data.* - 2003. - V. 48, № 3. - P. 669-679.
138. Varfolomeev, M. A. Pairwise substitution effects, inter-and intramolecular hydrogen bonds in methoxyphenols and dimethoxybenzenes. Thermochemistry, calorimetry, and first-principles calculations / M. A. Varfolomeev, D. I. Abaidullina, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko // *J. Phys. Chem. B.* - 2010. - V. 114, № 49. - P. 16503-16516.
139. Lee, M.-J. Vapor pressures of morpholine, diethyl methylmalonate, and five glycol ethers at temperatures up to 473.15 K / M.-J. Lee, C.-C. Su, H.-M. Lin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2005. - V. 50, № 5. - P. 1535-1538.
140. Almeida, A. R. Vapor pressures and Gibbs energies of formation of the three hydroxybenzaldehydes / A. R. Almeida, M. J. Monte // *J. Chem. Eng. Data.* - 2017. - V. 62, № 9. - P. 2982-2992.
141. Bernardes, C. E. Energetics of the O–H Bond and of Intramolecular Hydrogen Bonding in HOC₆H₄C(O)Y (Y = H, CH₃, CH₂CH=CH₂, C≡CH, CH₂F, NH₂, NHCH₃, NO₂, OH, OCH₃, OCN, CN, F, Cl, SH, and SCH₃) Compounds / C. E. Bernardes, M. E. Minas da Piedade // *J. Phys. Chem. A.* - 2008. - V. 112, № 40. - P. 10029-10039.
142. da Silva, M. D. R. Thermochemical studies on salicylaldehyde and salicylamide / M. D. R. da Silva, N. R. Araújo // *J. Chem. Thermodyn.* - 2007. - V. 39, № 10. - P. 1372-1376.
143. Verevkin, S. P. Thermochemistry of the lignin broken bits / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, R. Siewert, A. A. Pimerzin // *Fluid Phase Equilibr.* - 2020. - V. 522. - P. 112751.
144. Thomas, L. H. Viscosity and molecular association. Part III. Association of phenols and amides / L. H. Thomas // *J. Chem. Soc.* - 1960. V. 952. - P. 4906-4914.

145. Ledo, J. M. Experimental and theoretical study of methyl n-hydroxybenzoates / J. M. Ledo, H. Flores, J. Solano-Altamirano, F. Ramos, J. M. Hernández-Pérez, E. A. Camarillo, B. Rabell, M. P. Amador // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - V. 124. - P. 1-9.
146. Hoskovec, M. Determining the vapour pressures of plant volatiles from gas chromatographic retention data / M. Hoskovec, D. Grygarová, J. Cvačka, L. Streinz, J. Zima, S. P. Verevkin, B. Koutek // *J. Chromatogr. A.* - 2005. - V. 1083, № 1-2. - P. 161-172.
147. Matthews, J. The vapour pressures of certain liquids / J. Matthews, J. Sumner, E. Moelwyn-Hughes // *Trans. Faraday Soc.* - 1950. - V. 46. - P. 797-803.
148. Almeida, A. R. Thermodynamic properties of the methyl esters of p-hydroxy and p-methoxy benzoic acids / A. R. Almeida, A. F. Cunha, M. A. R. Matos, V. M. Morais, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 78. - P. 43-57.
149. Umnahanant, P. An examination of the thermodynamics of fusion, vaporization, and sublimation of several parabens by correlation gas chromatography / P. Umnahanant, J. Chickos // *J. Pharm. Sci.* - 2011. - V. 100, № 5. - P. 1847-1855.
150. Temprado, M. The thermochemistry of 2, 4-pentanedione revisited: observance of a nonzero enthalpy of mixing between tautomers and its effects on enthalpies of formation / M. Temprado, M. V. Roux, P. Umnahanant, H. Zhao, J. S. Chickos // *J. Phys. Chem. B.* - 2005. - V. 109, № 25. - P. 12590-12595.
151. Chatterjee, K. An evaporation study for phthalic acids—A rapid method for pharmaceutical characterization / K. Chatterjee, A. Hazra, D. Dollimore, K. S. Alexander // *J. Pharm. Sci.* - 2002. - V. 91, № 4. - P. 1156-1168.
152. Almeida, A. R. Volatility and thermodynamic stability of vanillin / A. R. Almeida, V. L. Freitas, J. I. Campos, M. D. R. da Silva, M. J. Monte // *J. Chem. Thermodyn.* - 2019. - V. 128. - P. 45-54.
153. Verevkin, S. P. Weaving a web of reliable thermochemistry around lignin building blocks: Vanillin and its isomers / S. P. Verevkin, M. E. Konnova, V. N. Emelyanenko, A. A. Pimerzin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2021. - V. 157. - P. 106362.
154. Yaws, C. L. Handbook of Vapor Pressure: Organic Compounds C8 to C28. - C. L. Yaws / Gulf Pub Co. - 1994. - 392 p.
155. Verevkin, S. P. Thermochemistry of amines: experimental standard molar enthalpies of formation of some aliphatic and aromatic amines / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1997. - V. 29, № 8. - P. 891-899.
156. Vriens, G. Equilibria of several reactions of aromatic amines / G. Vriens, A. Hill // *Ind. Eng. Chem.* - 1952. - V. 44, № 11. - P. 2732-2735.

157. Nelson, O. Vapor pressures and boiling points of mono- and dimethylanilines and mono- and diethylanilines / O. Nelson, H. Wales // *J. Am. Chem. Soc.* - 1925. - V. 47, № 3. - P. 867-872.
158. Verevkin, S. P. Thermochemical study of the ortho interactions in alkyl substituted anilines / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 2000. - V. 32, № 2. - P. 247-259.
159. Verevkin, S. P. Vapor pressures and phase transitions of a series of the aminonaphthalenes / S. P. Verevkin, M. Georgieva, S. V. Melkhanova // *J. Chem. Eng. Data.* - 2007. - V. 52, № 1. - P. 286-290.
160. Verevkin, S. P. Determination of vapor pressures, enthalpies of sublimation, enthalpies of vaporization, and enthalpies of fusion of a series of chloro-aminobenzenes and chloro-nitrobenzenes / S. P. Verevkin, C. Schick // *Fluid Phase Equilib.* - 2003. - V. 211, № 2. - P. 161-177.
161. Surov, A. O. Thermochemistry of Drugs. Experimental and first-principles study of fenamates / A. O. Surov, G. L. Perlovich, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* - 2011. - V. 56, № 12. - P. 4325-4332.
162. Bolmatenkov, D. N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2023. - V. 721. - P. 179455.
163. Bolmatenkov, D. N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: a review of existing data and the features of heat capacity correction. Part II. Anilines / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2023. - V. 728. - P. 179589.
164. Yagofarov, M. I. Interpolation of the temperature dependence of the fusion enthalpy of aromatic compounds between 298.15 K and the melting temperature / M. I. Yagofarov, B. N. Solomonov // *Int. J. Thermophys.* - 2022. - V. 43, № 6. - P. 90.
165. Yagofarov, M. I. New aspects in the thermochemistry of solid-liquid phase transitions of organic non-electrolytes / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2018. - V. 256. - P. 58-66.
166. Yagofarov, M. I. The relationships between enthalpy and volume changes of aromatic compounds on melting at T_m and 298.15 K / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2024. - V. 188. - P. 107152.
167. Sepassi, K. Estimating Pure-Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules: Part II / K. Sepassi, P. B. Myrdal, S. H. Yalkowsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2006. - V. 45, № 25. - P. 8744-8747.

168. Ma, Y.-G. Critical review and recommended values for the physical-chemical property data of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons at 25 C / Y.-G. Ma, Y. D. Lei, H. Xiao, F. Wania, W.-H. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - V. 55, № 2. - P. 819-825.
169. Mahnel, T. Recommended vapor pressures for acenaphthylene, fluoranthene, and fluorene / T. Mahnel, V. Štejfá, M. Fulem, K. Růžicka // *Fluid Phase Equilib.* - 2017. - V. 434. - P. 74-86.
170. Lei, Y. D. Supercooled liquid vapor pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons / Y. D. Lei, R. Chankalal, A. Chan, F. Wania // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 4. - P. 801-806.
171. 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, № 8. - P. 1903-1913.
172. De Kruif, C. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons / C. De Kruif // *J. Chem. Thermodyn.* - 1980. - V. 12, № 3. - P. 243-248.
173. Wakayama, N. Heats of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular packings / N. Wakayama, H. Inokuchi // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 1967. - V. 40, № 10. - P. 2267-2271.
174. 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, № 16. - P. 1735-1736.
175. Solomonov, B. N. Additivity of vaporization enthalpy: group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives / B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov // *J. Mol. Liq.* - 2021. - V. 342. - P. 117472.
176. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of 1-phenylnaphthalene and 2-phenylnaphthalene / R. D. Chirico, W. V. Steele, A. F. Kazakov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 73. - P. 241-254.
177. Shieh, C.-F. Gregory. Vaporization characteristics of 9-phenylanthracene / C.-F. Shieh, N. W. Gregory // *J. Chem. Eng. Data.* - 1974. - V. 19, № 1. - P. 11-14.
178. Steele, W. The thermodynamic properties of benzothiazole and benzoxazole / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Thermodyn.* - 1992. - V. 24, № 5. - P. 499-529.
179. Chirico, R. D. The thermodynamic properties of dibenzofuran / R. D. Chirico, B. E. Gammon, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, M. M. Strube, C. Tsonopoulos, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 1990. - V. 22, № 11. - P. 1075-1096.
180. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of three-ring aza-aromatics. 2. Experimental results for 1,10-phenanthroline, phenanthridine, and 7,8-benzoquinoline, and mutual validation of experiments and computational methods / R. D. Chirico, A. F. Kazakov, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 5. - P. 581-590.

181. Steele, W. V. Measurements of Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line for ϵ -Caprolactam, Pyrazine, 1,2-Propanediol, Triethylene Glycol, Phenyl Acetylene, and Diphenyl Acetylene / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 2002. - V. 47, № 4. - P. 689-699.
182. Naef, R. Calculation of the vapour pressure of organic molecules by means of a group-additivity method and their resultant Gibbs free energy and entropy of vaporization at 298.15 K / R. Naef, W. E. Acree Jr // *Molecules.* - 2021. - V. 26, № 4. - P. 1045.
183. Steele, W. V. Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line, Measurements for Dimethyl Isophthalate, Dimethyl Carbonate, 1,3,5-Triethylbenzene, Pentafluorophenol, 4-tert-Butylcatechol, α -Methylstyrene, and N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 1997. - V. 42, № 6. - P. 1008-1020.
184. Steele, W. Vapor pressure of acetophenone,(\pm)-1, 2-butanediol,(\pm)-1, 3-butanediol, diethylene glycol monopropyl ether, 1, 3-dimethyladamantane, 2-ethoxyethyl acetate, ethyl octyl sulfide, and pentyl acetate / W. Steele, R. Chirico, S. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* - 1996. - V. 41, № 6. - P. 1255-1268.
185. Monte, M. J. Estimations of the thermodynamic properties of halogenated benzenes as they relate to their environment mobility / M. J. Monte, A. R. Almeida // *Chemosphere.* - 2017. - V. 189. - P. 590-598.
186. Scott, D. 1, 2-Difluorobenzene: Chemical Thermodynamic Properties and Vibrational Assignment / D. Scott, J. Messerly, S. Todd, I. Hossenlopp, A. Osborn, J. McCullough // *J. Chem. Phys.* - 1963. - V. 38, № 2. - P. 532-539.
187. Osborn, A. G. Vapor pressures of 17 miscellaneous organic compounds / A. G. Osborn, D. W. Scott // *J. Chem. Thermodyn.* - 1980. - V. 12, № 5. - P. 429-438.
188. Nagrimanov, R. N. Determination of sublimation enthalpies of substituted benzophenones, fluorenes and diphenyl ethers by solution calorimetry approach / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, A. V. Buzyorov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* - 2017. - V. 655. - P. 358-362.
189. Fulem, M. Recommended vapor pressures for thiophene, sulfolane, and dimethyl sulfoxide / M. Fulem, K. Růžička, M. Růžička // *Fluid Phase Equilibr.* - 2011. - V. 303, № 2. - P. 205-216.
190. Nagrimanov, R. N. Additive scheme of solvation enthalpy for linear, cyclic and branched-chain aliphatic compounds at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* - 2019. - V. 292. - P. 111365.

191. Růžička, K. Simultaneous Treatment of Vapor Pressures and Related Thermal Data Between the Triple and Normal Boiling Temperatures for n-Alkanes C5–C20 / K. Růžička, V. Majer // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1994. - V. 23, № 1. - P. 1-39.
192. Alam, M. S. Experimental vapour pressures of eight n-alkanes (C17, C18, C20, C22, C24, C26, C28 and C31) measured at ambient temperatures / M. S. Alam, I. Nikolova, A. Singh, A. R. MacKenzie, R. M. Harrison // *Atmospheric environment.* - 2019. - V. 213. - P. 739-745.
193. Chickos, J. S. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C21 to C30 at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography / J. S. Chickos, W. Hanshaw // *J. Chem. Eng. Data.* - 2004. - V. 49, № 1. - P. 77-85.
194. Morecroft, D. W. Vapor Pressures of Some High Molecular Weight Hydrocarbons / D. W. Morecroft // *J. Chem. Eng. Data.* - 1964. - V. 9, № 4. - P. 488-490.
195. Chirico, R. D. The vapor pressure of n-alkanes revisited. New high-precision vapor pressure data on n-decane, n-eicosane, and n-octacosane / R. D. Chirico, N. An, W. V. Steele, M. M. Strube, C. Tsonopoulos // *J. Chem. Eng. Data.* - 1989. - V. 34, № 2. - P. 149-156.
196. Ambrose, D. Vapour pressure and critical temperature and critical pressure of 2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-heptamethylnonane / D. Ambrose, N. Ghiassee // *J. Chem. Thermodyn.* - 1988. - V. 20, № 10. - P. 1231-1232.
197. Bourasseau, E. Measurement and prediction of vapour pressures of 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane (pristane): Experimental and Monte Carlo simulation results / E. Bourasseau, T. Sawaya, I. Mokbel, J. Jose, P. Ungerer // *Fluid Phase Equilib.* - 2004. - V. 225. - P. 49-57.
198. Costa, J. C. Chain length dependence of the thermodynamic properties of n-alkanes and their monosubstituted derivatives / J. C. Costa, A. Mendes, L. M. Santos // *J. Chem. Eng. Data.* - 2018. - V. 63, № 1. - P. 1-20.
199. Forziati, A. F. Density, refractive index, boiling point, and vapor pressure of 8 monoolefin (1-alkene), 6 pentadiene, and 2 cyclomonoolefin hydrocarbons / A. F. Forziati, D. L. Camin, F. D. Rossini // *J. Research of the National Bureau of Standards.* - 1950. - V. 45, № 5. - P. 406-410.
200. 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.
201. 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.

202. Krasnykh, E. L. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates / E. L. Krasnykh, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky // *J. Chem. Thermodyn.* - 2006. - V. 38, № 6. - P. 717-723.
203. Verevkin, S. P. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear aliphatic aldehydes / S. P. Verevkin, E. L. Krasnykh, T. V. Vasil'tsova, B. Koutek, J. Doubsky, A. Heintz // *Fluid Phase Equilib.* - 2003. - V. 206, № 1. - P. 331-339.
204. Majer, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1985.
205. Pennington, R. The Chemical Thermodynamic Properties and Rotational Tautomerism of 1-Propanethiol / R. Pennington, D. Scott, H. Finke, J. McCullough, J. Messerly, I. Hossenlopp, G. Waddington // *J. Am. Chem. Soc.* - 1956. - V. 78, № 14. - P. 3266-3272.
206. Osborn, A. Vapor Pressure Relations of 36 Sulfur Compounds Present in Petroleum / A. Osborn, D. R. Douslin // *J. Chem. Eng. Data.* - 1966. - V. 11, № 4. - P. 502-509.
207. Good, W. The Enthalpies of Combustion and Formation of the 1-Alkanethiols. The Methylene Increment to the Enthalpy of Formation¹ / W. Good, B. DePrater // *J. Phys. Chem.* - 1966. - V. 70, № 11. - P. 3606-3609.
208. 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, № 1. - P. 98-102.
209. Boublík, T. The vapour pressures of pure substances / T. Boublík, V. Fried, E. Hála // - 1984.
210. Milazzo, G. Vapor pressures of some organic compounds at low temperatures / G. Milazzo // *Ann. Chim. (Rome).* - 1956. - V. 46. - P. 1105-1111.
211. Bolotnikov, M. F. Enthalpies of vaporization of a series of the 1-iodoalkanes / M. F. Bolotnikov, Y. A. Neruchev // *Fluid Phase Equilib.* - 2006. - V. 243, № 1. - P. 121-125.
212. Xuwu, A. Enthalpies of vaporization of α - and β -pinene / A. Xuwu, H. Riheng, W. Hu, W. Mali, Z. Yongkuang // *Acta Physico-Chimica Sinica.* - 1987. - V. 3, № 06. - P. 668-671.
213. Štejfa, V. Thermodynamic study of selected monoterpenes / V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, C. Červinka, M. A. A. Rocha, L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 60. - P. 117-125.
214. Štejfa, V. Thermodynamic study of selected monoterpenes III / V. Štejfa, M. Fulem, K. Růžička, C. Červinka // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - V. 79. - P. 280-289.
215. Atik, Z. Thermodynamic properties of liquid enantiomers I. Enthalpies of vaporization of fenchones, α -methylbenzylamines, and limonenes at 298.15 K / Z. Atik, Y. Saito, K. Kusano // *J. Chem. Thermodyn.* - 1987. - V. 19, № 1. - P. 99-102.

216. Hossenlopp, I. Vapor heat capacities and enthalpies of vaporization of six organic compounds / I. Hossenlopp, D. Scott // *J. Chem. Thermodyn.* - 1981. - V. 13, № 5. - P. 405-414.
217. Belabbaci, A. Isothermal vapor– liquid equilibria of (monoethanolamine+ water) and (4-methylmorpholine+ water) binary systems at several temperatures / A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi // *J. Chem. Eng. Data.* - 2009. - V. 54, № 8. - P. 2312-2316.
218. Razzouk, A. Experimental vapor pressures of 1, 2-bis (dimethylamino) ethane, 1-methylmorpholine, 1, 2-bis (2-aminoethoxy) ethane and N-benzylethanolamine between 273.18 and 364.97 K / A. Razzouk, A. Hajjaji, I. Mokbel, P. Mougine, J. Jose // *Fluid Phase Equilibr.* - 2009. - V. 282, № 1. - P. 11-13.
219. Rojas-Aguilar, A. Measurement of enthalpies of vaporization of volatile heterocyclic compounds by DSC / A. Rojas-Aguilar, F. Ginez-Carbajal, E. Orozco-Guareño, H. Flores-Segura // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2005. - V. 79, № 1. - P. 95-100.
220. Verevkin, S. P. Thermochemistry of amines: strain in six-membered rings from experimental standard molar enthalpies of formation of morpholines and piperazines / S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* - 1998. - V. 30, № 9. - P. 1069-1079.
221. Cabani, S. Thermodynamic study of aqueous dilute solutions of organic compounds. Part 3.— Morpholines and piperazines / S. Cabani, G. Conti, D. Giannessi, L. Lepori // *J. Chem. Soc, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* - 1975. - V. 71. - P. 1154-1160.
222. Solomonov, B. N. Compensation relationship in Thermodynamics of solvation and vaporization: features and applications. I. Non-hydrogen-bonded systems / B. N. Solomonov, M. I. Yagofarov // *J. Mol. Liq.* - 2022. - V. 368. - P. 120762.
223. 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.
224. Bolmatenkov, D. N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure / D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, A. A. Notfullin, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibr.* - 2021. - P. 113303.
225. Mintz, C. Enthalpy of solvation correlations for gaseous solutes dissolved in dibutyl ether and ethyl acetate / C. Mintz, K. Burton, T. Ladlie, M. Clark, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Thermochim. Acta.* - 2008. - V. 470, № 1-2. - P. 67-76.
226. Katritzky, A. R. A general treatment of solubility. 3. Principal component analysis (PCA) of the solubilities of diverse solutes in diverse solvents / A. R. Katritzky, I. Tulp, D. C. Fara, A. Lauria, U. Maran, W. E. Acree // *J. chemical information and modeling.* - 2005. - V. 45, № 4. - P. 913-923.

227. Solomonov, B. N. A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation / B. N. Solomonov, V. B. Novikov, M. A. Varfolomeev, N. M. Milesenko // *J. Phys. Org. Chem.* - 2005. - V. 18, № 1. - P. 49-61.
228. Mintz, C. Enthalpy of solvation correlations for gaseous solutes dissolved in chloroform and 1, 2-dichloroethane based on the Abraham model / C. Mintz, K. Burton, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Fluid Phase Equilibr.* - 2007. - V. 258, № 2. - P. 191-198.
229. Varfolomeev, M. A. Effect of halogen substitution on the enthalpies of solvation and hydrogen bonding of organic solutes in chlorobenzene and 1, 2-dichlorobenzene derived using multi-parameter correlations / M. A. Varfolomeev, I. T. Rakipov, A. A. Khachatryan, W. E. Acree Jr, M. Brumfield, M. H. Abraham // *Thermochim. Acta.* - 2015. - V. 617. - P. 8-20.
230. Смирнов, С. А. Свободная энергия сольватизации органических неэлектролитов. Влияние структуры растворимых соединений. Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Казанский государственный университет. – 2019. – 145 с.
231. Abraham, M. H. Free energies, enthalpies, and entropies of solution of gaseous nonpolar nonelectrolytes in water and nonaqueous solvents. The hydrophobic effect / M. H. Abraham // *J. Am. Chem. Soc.* - 1982. - V. 104, № 8. - P. 2085-2094.
232. Mintz, C. Enthalpy of solvation correlations for gaseous solutes dissolved in toluene and carbon tetrachloride based on the Abraham model / C. Mintz, M. Clark, K. Burton, W. E. Acree, M. H. Abraham // *J. solution chemistry.* - 2007. - V. 36, № 8. - P. 947-966.
233. Stephens, T. W. Enthalpy of solvation correlations for organic solutes and gases dissolved in 1-propanol and tetrahydrofuran / T. W. Stephens, V. Chou, A. N. Quay, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Thermochim. Acta.* - 2011. - V. 519, № 1-2. - P. 103-113.
234. Varfolomeev, M. A. Examination of hydrogen-bonding interactions between dissolved solutes and alkylbenzene solvents based on Abraham model correlations derived from measured enthalpies of solvation / M. A. Varfolomeev, I. T. Rakipov, W. E. Acree Jr, M. Brumfield, M. H. Abraham // *Thermochim. Acta.* - 2014. - V. 594. - P. 68-79.
235. Mintz, C. Enthalpy of Solvation Correlations For Gaseous Solutes Dissolved in Linear Alkanes (C5-C16) Based on the Abraham Model / C. Mintz, K. Burton, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *QSAR Comb. Sci.* - 2008. - V. 27, № 2. - P. 179-186.
236. Lu, J. Z. Abraham model correlations for enthalpies of solvation of organic solutes dissolved in methyl acetate and octane / J. Z. Lu, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Phys. Chem. Liq.* - 2020. - V. 58, № 1. - P. 18-30.
237. Varfolomeev, M. A. Analysis of solute-pyridine intermolecular interactions based on experimental enthalpies of solution and enthalpies of solvation of solutes dissolved in pyridine / M. A.

- Varfolomeev, M. A. Stolov, R. N. Nagrimanov, I. T. Rakipov, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Thermochim. Acta.* - 2018. - V. 660. - P. 11-17.
238. Sedov, I. A. Abraham model linear free energy relationships for describing the partitioning and solubility behavior of nonelectrolyte organic solutes dissolved in pyridine at 298.15 K / I. A. Sedov, T. Salikov, E. Hart, E. Higgins, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Fluid Phase Equilib.* - 2017. - V. 431. - P. 66-74.
239. Wilson, A. Enthalpy of solvation correlations for organic solutes and gases dissolved in dichloromethane and 1,4-dioxane / A. Wilson, A. Tian, N. Dabadge, W. E. Acree, M. A. Varfolomeev, I. T. Rakipov, S. M. Arkhipova, M. H. Abraham // *Struct. Chem.* - 2013. - V. 24, № 6. - P. 1841-1853.
240. Li, J. Extension of the platform of applicability of the SM5.42R universal solvation model / J. Li, T. Zhu, G. D. Hawkins, P. Winget, D. A. Liotard, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *Theor. Chem. Acc.* - 1999. - V. 103, № 1. - P. 9-63.
241. Thomas, E. R. Limiting activity coefficients of nonpolar and polar solutes in both volatile and nonvolatile solvents by gas chromatography / E. R. Thomas, B. A. Newman, T. C. Long, D. A. Wood, C. A. Eckert // *J. Chem. Eng. Data.* - 1982. - V. 27, № 4. - P. 399-405.
242. Lu, J. Z. Updated Abraham model correlations for enthalpies of solvation of organic solutes dissolved in benzene and acetonitrile / J. Z. Lu, W. E. Acree, M. H. Abraham // *Phys. Chem. Liq.* - 2019. - V. 57, № 1. - P. 84-99.
243. Sedov, I. tert-Butyl chloride as a probe of the solvophobic effects / I. Sedov, M. Stolov, B. Solomonov // *Fluid Phase Equilib.* - 2014. - V. 382. - P. 164-168.
244. Solomonov, B. N. Gibbs energy of cooperative hydrogen-bonding interactions in aqueous solutions of amines and pyridines / B. N. Solomonov, I. A. Sedov, A. A. Akhmediyarov // *J. Phys. Org. Chem.* - 2009. - V. 22, № 12. - P. 1142-1147.
245. Mintz, C. Enthalpy of solvation correlations for gaseous solutes dissolved in benzene and in alkane solvents based on the Abraham model / C. Mintz, M. Clark, K. Burton, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *QSAR Comb. Sci.* - 2007. - V. 26, № 8. - P. 881-888.
246. Mintz, C. Enthalpy of solvation correlations for organic solutes and gases dissolved in acetonitrile and acetone / C. Mintz, J. Gibbs, W. E. Acree Jr, M. H. Abraham // *Thermochim. Acta.* - 2009. - V. 484, № 1-2. - P. 65-69.
247. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of 9-fluorenone: Mutual validation of experimental and computational results / R. D. Chirico, A. F. Kazakov, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - V. 54. - P. 278-287.

248. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of three-ring aza-aromatics. 1. Experimental results for phenazine and acridine, and mutual validation of experiments and computational methods / R. D. Chirico, A. F. Kazakov, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodyn.* - 2010. - V. 42, № 5. - P. 571-580.
249. Abraham, M. H. The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography / M. H. Abraham, J. McGowan // *Chromatographia.* - 1987. - V. 23, № 4. - P. 243-246.
250. Sedov, I. A. Solvophobic effects and relationships between the Gibbs energy and enthalpy for the solvation process / I. A. Sedov, M. A. Stolov, B. N. Solomonov // *J. Phys. Org. Chem.* - 2011. - V. 24, № 11. - P. 1088-1094.
251. Sedov, I. A. Thermodynamics of solvation and solvophobic effect in formamide / I. A. Sedov, M. A. Stolov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* - 2013. - V. 64. - P. 120-125.