

*На правах рукописи*



**ЯГОФАРОВ**  
Михаил Искандерович

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

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Казань – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
**Соломонов Борис Николаевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Блохин Андрей Викторович,**  
проректор по научной работе Белорусского государственного университета, г. Минск;

доктор химических наук  
**Гавричев Константин Сергеевич,**  
заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

доктор химических наук, профессор  
**Киселёв Михаил Григорьевич,**  
директор Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**"Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского"**

Защита диссертации состоится **«5» июня 2024 года в 14 часов** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте [www.iorc.ru](http://www.iorc.ru).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: [toropchina@iorc.ru](mailto:toropchina@iorc.ru)

Автореферат разослан «19» марта 2024 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



А.В. Торопчина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 фармпрепаратов, 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 о 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, давлений 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 термодинамических 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 квартиля (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.Y26.31.0019), 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** диссертационной работы отражено современное состояние исследований термодинамики фазовых переходов органических неэлектролитов. В ней даны используемые в работе понятия и определения, далее рассмотрена взаимосвязь проблематики термодинамики фазовых переходов, других фундаментальных направлений физической химии и промышленности. Последовательно проанализированы возможности и ограничения экспериментальных методов и подходов к предсказанию термодинамических функций испарения, сублимации и плавления, их температурных зависимостей и теплоёмкостей различных фаз.

Во **второй главе** описаны материалы и методы экспериментальных исследований, использованных в работе, включая методы очистки, контроля чистоты и полиморфного состояния образцов, технику калориметрии растворения, дифференциальной сканирующей калориметрии, сверхбыстрой калориметрии.

В **обсуждении результатов в трёх главах** представлена система подходов к исследованию температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов. Схема исследования термодинамических функций приведена на Рис. 1.



**Рис. 1.** Схема анализа термодинамических функций фазовых переходов, использованная в настоящей работе.

В основе предлагаемой системы подходов лежит идея объединения представлений и методов термодинамики растворов и термодинамики фазовых переходов. Стандартные энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{р-р}} H^\circ$ ) связаны с энтальпиями сублимации и испарения ( $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^\circ$ ) и сольватации ( $\Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^\circ$ ) согласно уравнению (1):

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{г}} H^\circ = \Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{р-р}} H^\circ - \Delta_{\text{г}}^{\text{р-р}} H^\circ \quad (1)$$

Стандартные энтальпии плавления ( $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ$ ) связаны с энтальпиями растворения кристаллической и жидкой фазы при одной температуре по уравнению (2):

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^\circ = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ + \Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^\circ \quad (2)$$

Аналогичные соотношения справедливы для стандартных изменений энергий Гиббса.

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:

1. Алифатические соединения.
2. Ароматические и гетероароматические соединения.
3. Алкилароматические производные.

С другой стороны, была проведена классификация по способности к водородному связыванию:

1. Соединения, не способные к ассоциации за счёт водородной связи.
2. Ассоциированные соединения.

Такая классификация позволила учесть особенности в энергетике межмолекулярных взаимодействий в разных типах органических соединений.

В автореферате последовательно представлены основные результаты работы, касающиеся исследований энтальпий испарения, сублимации и плавления при 298,15 К, их температурных зависимостей и энергий Гиббса фазовых переходов.

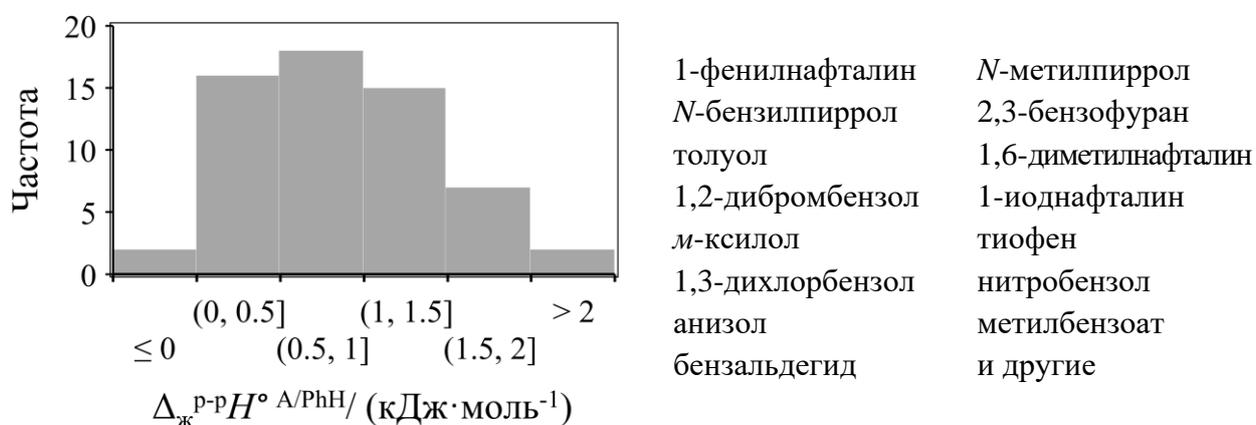
## **1. Новые подходы к исследованию термохимии фазовых переходов органических неэлектролитов при 298,15 К**

### *1.1. Оценка энтальпий испарения и сублимации органических неэлектролитов при 298,15 К с помощью метода калориметрии растворения*

Уравнение (1) позволяет найти энтальпии сублимации/испарения при 298,15 К по энтальпиям сольватации и экспериментально определяемым энтальпиям растворения при тех же условиях. Ранее коллегами был предложен ряд методов для расчёта энтальпий сольватации органических соединений в органических растворителях (Соломонов Б.Н. // Усп. Хим. 60 (1991) 45-68; Solomonov B.N. // Thermochim. Acta 622 (2015) 88-96 и др.). В частности, была разработана аддитивная схема для расчёта энтальпий сольватации

ароматических соединений в ряде растворителей со средней ошибкой 1 кДж/моль. В рамках этой схемы  $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$  замещённого ароматического соединения находится по сумме энтальпии сольватации ароматического/гетероароматического ядра и вкладов, связанных с замещением функциональными группами атомов водорода в ядре. Метод групповых вкладов  $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$  был расширен Р.Н. Нагримановым и коллегами на алифатические соединения [Nagrimanov R.N. et al. // J. Mol. Liq. 292 (2019) 111365; Саматов А.А., Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К, диссертация на соискание уч. ст. канд. хим. наук, 2022, Казань]. Используя эти схемы и уравнение (1), можно определить  $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$  при  $T_0 = 298,15$  К с ошибкой, сопоставимой с погрешностью современных экспериментальных измерений энтальпий парообразования. Преимуществами при этом является отсутствие ограничений по летучести исследуемого вещества, меньшая чувствительность к примесям и меньшие временные затраты на эксперимент.

В настоящей работе показано, что во многих случаях можно рассчитать энтальпии испарения органических соединений при  $T_0 = 298,15$  К по структуре, не прибегая к эксперименту по калориметрии растворения.  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$  неассоциированных ароматических соединений в бензоле (система «подобное в подобном») обычно находятся в интервале  $1 \pm 1$  кДж/моль (Рис. 1).

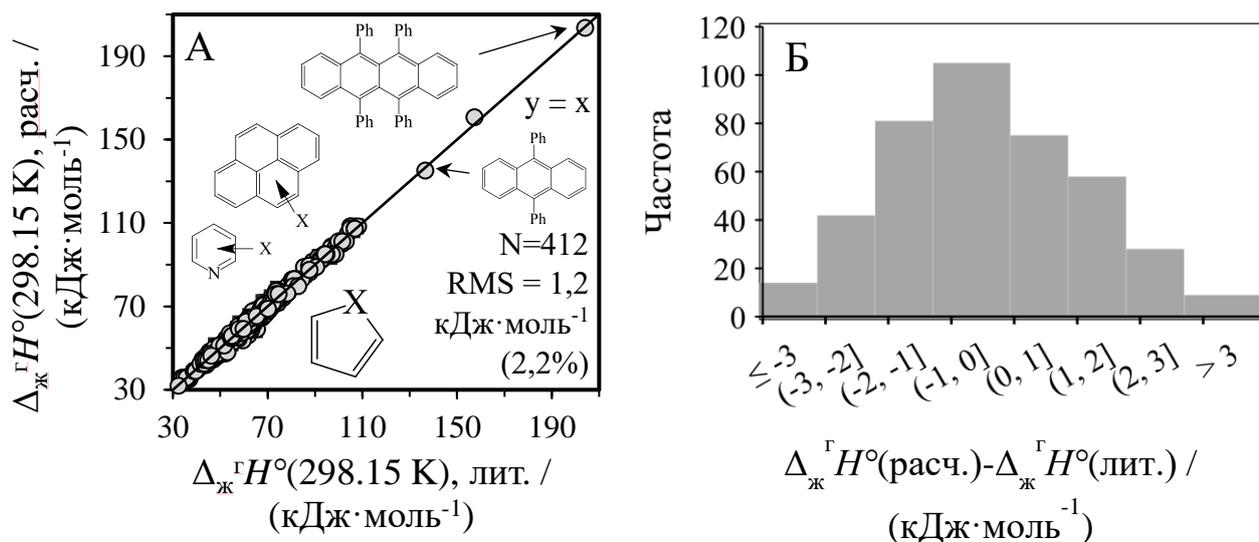


**Рис. 1.** Энтальпии растворения жидких ароматических и гетероароматических соединений в бензоле при 298,15 К.

Эффекты растворения моnofункциональных ассоциированных ароматических соединений в бензоле, как в слабом основании, эндотермичны и слабо зависят от заместителя в *n*- и *m*-положениях (8,3 кДж·моль<sup>-1</sup> в случае замещённых фенолов, 4,9 кДж·моль<sup>-1</sup> в случае ароматических аминов, 3,3 кДж·моль<sup>-1</sup> в случае производных пиррола).

Подставляя ожидаемые значения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$  и расчётные  $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$  в бензоле в уравнение (1), можно найти  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$  при  $T_0 = 298,15$  К. На Рис. 2 приведено сопоставление расчётных и литературных  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  412 ароматических и

гетероароматических молекул. Линия  $y=x$  соответствует идеальному совпадению. Справа приведена гистограмма отклонений. Среднеквадратичное отклонение равно  $1,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и сопоставимо с воспроизводимостью современных экспериментальных измерений ( $\sim 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и сходимостью измерений энтальпий парообразования многократно изученных объектов, таких как *n*-гексадекан и антрацен ( $\pm 1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Исходя из аналогичных соображений, можно рассчитать  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  алифатических молекул по  $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^{\circ}$  в гептане [Nagrimanov R.N. et al. // J. Mol. Liq. 292 (2019) 111365].

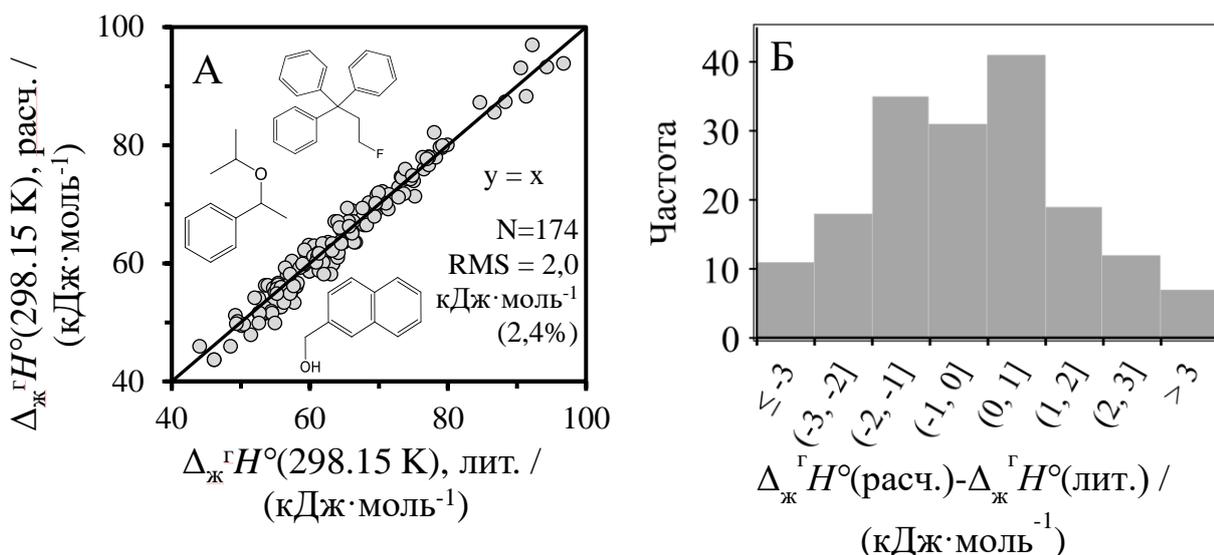


**Рис. 2.** Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения ароматических и гетероароматических соединений при 298,15 К (А) и гистограмма отклонений (Б).

Для вычисления  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  алкилароматических и алкилгетероароматических производных в настоящей работе был предложен подход, основанный на идее «молекулярной» аддитивности.  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  соединения, состоящего из ароматического (гетероароматического) фрагмента Ar и алифатического фрагмента R, может быть найдена суммированием  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  соединений ArH и RH, за вычетом поправки:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArR}) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{RH}) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(\text{ArH}) - 6,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (3)$$

Уравнение (3) может быть применено и к полизамещённым ароматическим и гетероароматическим ядрам, и к алифатическим скелетам, несущим несколько ароматических или гетероароматических заместителей. Сопоставление расчётных и литературных значений  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  174 алкилароматических и гетероароматических производных приведено на Рис. 3.



**Рис. 3.** Сопоставление расчётных и литературных значений энтальпий испарения алкилароматических и алкилгетероароматических производных при 298,15 К (А) и гистограмма отклонений (Б).

Аддитивность молекулярных фрагментов  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  нарушается, если их соединение ведёт к изменению (а) поляризуемости из-за сопряжения (например, стильбен (ArR) из бензола (ArH) и стирола (RH)) и (б) энергии межмолекулярных водородных связей (например, анилин (ArR) из бензола (ArH) и аммиака (RH)). В обоих случаях поправки могут быть определены в независимых экспериментах (а – по данным о молекулярных рефракциях, б – по данным ИК-спектроскопии или калориметрии растворения).

### 1.2. Оценка энтальпий плавления органических неэлектролитов при 298,15 К с помощью калориметрии растворения

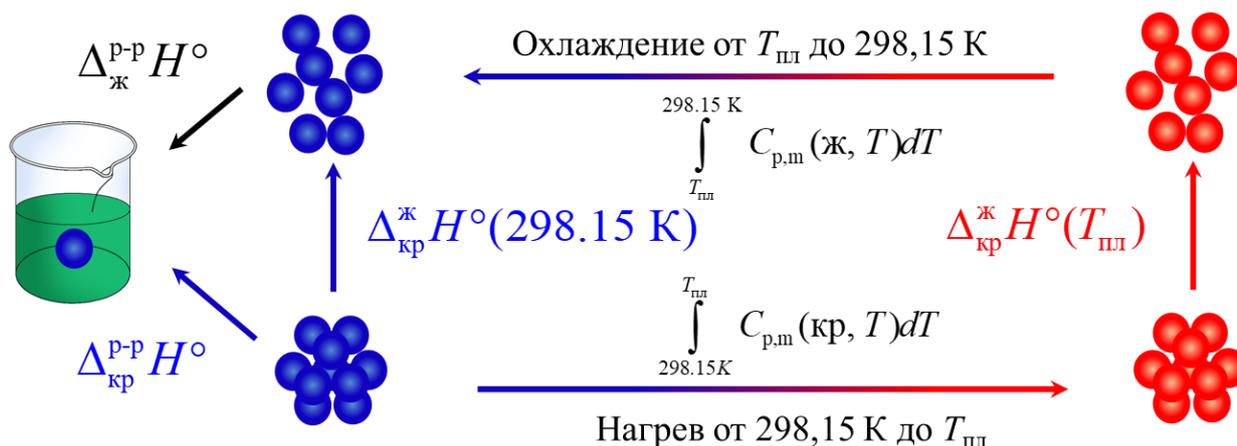
Ранее [Yagofarov M.I. *et al.* // J. Mol. Liq. 256 (2018) 58-66] автором диссертационной работы был предложен подход к определению энтальпий плавления ароматических соединений при 298,15 К с помощью калориметрии растворения в бензоле. Этот подход основан на применении закона Гесса к процессу растворения кристаллической фазы. Энтальпию плавления при  $T_0 = 298,15$  К можно выразить как разность энтальпий растворения кристаллической и квазиравновесной жидкой фаз:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{p-p}}H^{\circ}(T_0) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^{\circ}(T_0) \quad (4)$$

Под квазиравновесной жидкостью подразумевается гипотетическое состояние жидкости ниже  $T_{\text{пл}}$ , устойчивое к кристаллизации и не претерпевающее стеклообразный переход при глубоком переохлаждении. В системах «подобное в подобном» (например, алканы в гептане, толуол в бензоле) величины  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}}H^{\circ}(T_0)$  принимают предсказуемые, небольшие значения. Эти величины могут быть приняты и для квазиравновесных жидкостей, что подтверждается высокой точностью расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0 < T_{\text{пл}})$  в п. 1.1. Значение

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0)$  может быть определено по уравнению (5) непосредственно из экспериментально определяемой энтальпии растворения кристаллической фазы в подобном растворителе.

Для анализа соотношения между энтальпиями плавления при  $T_{\text{пл}}$  и энтальпиями растворения при 298,15 К и температурной зависимости энтальпий плавления органических соединений автором [Yagofarov M.I. et al. // J. Mol. Liq. 256 (2018) 58-66] был предложен термохимический цикл, изображённый на Рис. 4.



**Рис. 4.** Термохимический цикл, использованный для анализа соотношения между энтальпиями плавления при  $T_{\text{пл}}$  и энтальпиями растворения при 298,15 К.

Пересчёт энтальпии плавления от  $T_{\text{пл}}$  к  $T_0 = 298,15 \text{ К}$  может быть осуществлён по термохимическому уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{пер}} H^{\circ}(T_{\text{пер}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} [C_{\text{р,м}}(\text{ж}) - C_{\text{р,м}}(\text{кр})] dT \quad (5)$$

где  $\sum \Delta_{\text{пер}} H^{\circ}(T_{\text{пер}})$  – сумма энтальпий фазовых переходов между 298,15 К и  $T_{\text{пл}}$ , а интеграл от разности теплоёмкостей двух фаз в дальнейшем будет обозначаться в тексте как ИРТ. 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.

Объединением уравнения (4) и (5), было получено фундаментальное соотношение между энтальпиями плавления при  $T_{\text{пл}}$  и растворения при  $T_0 = 298,15 \text{ К}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) &= \Delta_{\text{кр}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0) - \Delta_{\text{ж}}^{\text{р-р}} H^{\circ}(T_0) = \\ &= \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{пер}} H^{\circ}(T_{\text{пер}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_0} \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{р,м}} dT \end{aligned} \quad (6)$$

Ранее уравнения (4) и (6) были применены для оценки энтальпий плавления при 298,15 К и величин ИРТ ряда неассоциированных ароматических соединений (растворитель – бензол), замещённых фенолов (растворитель –

анизол), ароматических аминов (растворитель – анилин), а косвенная оценка значений ИРТ более широкого круга ароматических веществ была проведена с использованием литературных данных о  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ ,  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$  и расчётных  $\Delta_{\text{r}}^{\text{p-p}}H^{\circ}(T_0)$  в бензоле [Yagofarov M.I. *et al.* // J. Mol. Liq. 256 (2018) 58-66; Yagofarov M.I. *et al.* // Thermochim. Acta 137 (2019) 43-47].

В настоящей работе с помощью калориметрии растворения были определены значения  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$  и ИРТ 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  $T_{\text{пл}}$ . 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  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$ .

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 термодинамики плавления ароматических амидов при  $T_0$  открывают перспективу для изучения плавления биологически активных соединений, содержащих амидную группу, включая пептиды.

Таким образом, в настоящей работе были разработаны подходы к оценке энтальпий испарения ароматических, гетероароматических, алкилароматических производных при 298,15 К по структуре молекулы, основанные на представлениях о групповой аддитивности энтальпий сольватации. Показано, что энтальпии плавления ароматических, алифатических, алкилароматических производных при 298,15 К могут быть найдены с помощью калориметрии растворения. При этом энтальпии растворения жидкой фазы при 298,15 К, необходимые для расчёта, для широкого круга ассоциированных и неассоциированных систем могут быть оценены по молекулярным структурам растворителя и растворяемого вещества.

## 2. Новые подходы к анализу температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов органических неэлектролитов

Энтальпии плавления измеряются прямыми методами лишь при  $T_{пл}$ ; энтальпии сублимации и испарения могут быть определены при нескольких температурах, но покрытие широкого температурного диапазона измерений требует малодоступного инструментария. Другой способ определения температурной зависимости – применение термохимического закона Кирхгофа, ранее записанного для процесса плавления:

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT \quad (7)$$

Одновременно экспериментальные данные о  $C_{p,m}$  нескольких фаз доступны лишь для узкого круга хорошо изученных органических соединений, поэтому для расчёта температурной зависимости  $\Delta_{ж}^r H^\circ$  используются эмпирические подходы. 30 лет назад Дж. Чикосом и коллегами была предложена схема оценки разности теплоёмкостей различных фаз [Chickos J.S. *et al.* // *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278], с тех пор широко используемая специалистами в области термохимии для пересчёта энтальпий фазовых переходов по температуре. Она основана на предположении о линейной взаимосвязи между  $\Delta_{ж}^r C_{p,m}$  и  $C_{p,m}(ж, T_0)$ , а также  $\Delta_{кр}^r C_{p,m}$  и  $C_{p,m}(кр, T_0)$ :

$$-\Delta_{ж}^r C_{p,m} / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = 10,58 + 0,26 \cdot C_{p,m}(ж, T_0) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \quad (8)$$

$$-\Delta_{кр}^r C_{p,m} / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = 0,75 + 0,15 \cdot C_{p,m}(кр, T_0) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \quad (9)$$

При этом могут быть использованы экспериментальные или расчётные значения  $C_{p,m}(ж, T_0)$  и  $C_{p,m}(кр, T_0)$ . *RMS* уравнений (8, 9) составляет 15 и 25  $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  $\Delta_{кр}^j C_{p,m}$  рассчитывается по разности уравнений (8, 9):

$$\begin{aligned} \Delta_{кр}^j C_{p,m} / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = & 9,83 + 0,26 \cdot C_{p,m}(ж, T_0) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ & - 0,15 \cdot C_{p,m}(кр, T_0) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \end{aligned} \quad (10)$$

Рассчитанные таким образом разности теплоёмкостей далее подставляются в термохимическое уравнение Кирхгофа (уравнение 7). Хотя физический смысл корреляций (9,10) неочевиден, для небольших органических молекул они позволяют пересчитывать энтальпии фазовых переходов в диапазоне  $<100$  К с приемлемыми ошибками. По причине широкого применения среди специалистов именно со схемой Чикоса в настоящей работе сопоставлялась эффективность предлагаемых подходов к предсказанию температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов. Как оказалось, пересчёт энтальпий фазовых переходов крупных молекул по схеме Чикоса в температурных диапазонах шире 100 К может вести к неприемлемым систематическим ошибкам.

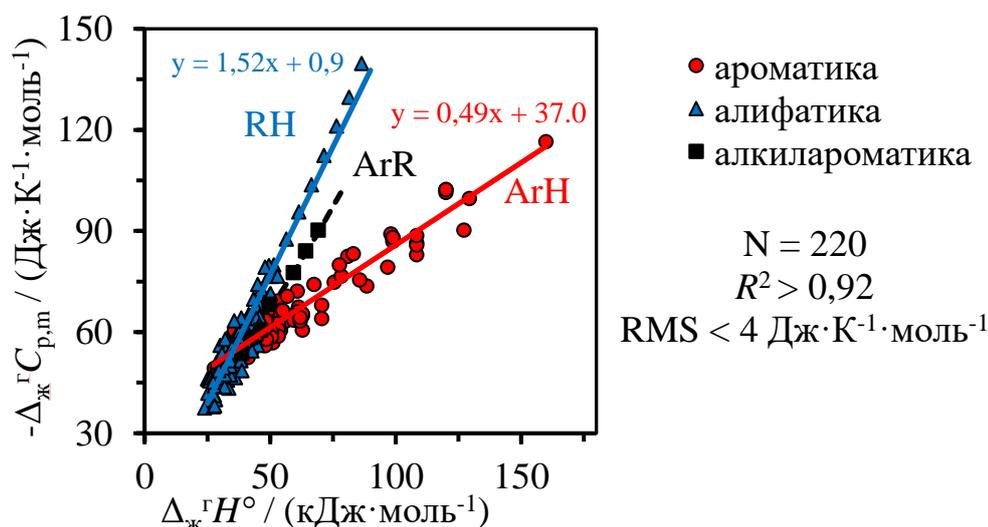
## 2.1. Температурная зависимость энтальпий испарения органических неэлектролитов

Корреляция между разностью теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения органических неэлектролитов при 298,15 К

В п. 1.1 описаны способы расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  органических неэлектролитов.  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$  при произвольной температуре  $T$  можно найти по термохимическому уравнению Кирхгофа, если доступны данные о  $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$  и  $C_{\text{p,m}}(\text{г})$  между  $T_0$  и  $T$ :

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} dT \quad (11)$$

Учитывая сложность экспериментального определения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  и систематические ошибки известных эмпирических схем, включая схему Чикоса, в настоящей работе была поставлена задача разработать альтернативный эмпирический способ расчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$ . Эта величина определяется вкладом межмолекулярных взаимодействий в теплоёмкость жидкости. Одна из ключевых характеристик межмолекулярных взаимодействий в жидкости – энтальпия испарения. Поэтому в работе был проведён анализ взаимосвязи между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ . Были установлены статистически значимые корреляции, которые различались для алифатических, ароматических, алкилароматических производных. Зависимости, наблюдаемые для неассоциированных соединений, приведены на Рис. 5.



**Рис. 5.** Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии, ур. 12-14) зависимости  $-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}(T_0)$  от  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ .

При  $T_0 = 298,15$  К неассоциированные ароматические молекулы подчинялись эмпирическому уравнению (12):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}} / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 37,0 \quad (12)$$

Для алифатических молекул было справедливо уравнение (13):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}} / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 0,9 \quad (13)$$

Уравнение (13) с высокой степенью точности выполнялось для линейных и разветвлённых алканов, алкенов, кетонов, альдегидов, эфиров и тиоэфиров, тиолов и полизамещённых галогеналканов.

Алкилароматические производные ArR описывались взвешенной суммой уравнений (12, 13):

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}} / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 1,52 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{R}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + \\ + 0,49 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{Ar}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 37,0 \cdot \frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{Ar})}{\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(\text{ArR})} \quad (14)$$

где выделение вкладов Ar и R в  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}$  проводилось по уравнению (3).

О теплоёмкостях ассоциированных ароматических соединений, особенно в газовой фазе, меньше данных. Поэтому были дополнительно проведены измерения  $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$  и вычисления  $C_{\text{p,m}}(\text{г})$  10 замещённых фенолов и 8 ароматических аминов методами квантовой химии и статистической термодинамики. Для них выполнялось соотношения вида (15):

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

где  $d = 67,0$  для замещённых фенолов и  $54,0$  для ароматических аминов, причём наличие внутримолекулярных водородных связей влияло на  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  в пределах *RMS* корреляции. Среди алифатических соединений амины ассоциированы очень слабо и подчиняются тем же закономерностям, что и неассоциированные объекты. В случае спиртов существенно худшему описанию поддавались третичные производные; в среднем их  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}(T_0)$  удовлетворительно описывались уравнением (13). Статистические характеристики корреляций (12-15) и их сопоставление с характеристиками схемы Чикоса приведены в Табл. 1.

**Табл. 1.** Сопоставление среднеквадратичных ошибок оценки разности теплоёмкостей газообразных и жидких органических соединений согласно уравнениям (12-15) и (8).

Тип соединений	<i>N</i>	<i>RMS</i> (ур. 12-15) / Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	<i>RMS</i> (схема Чикоса) / Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
неассоциированные ароматические соединения	99	3,6 (ур. 12)	7,2
неассоциированные алифатические соединения	89	4,2 (ур. 13)	11,0
алкилароматические углеводороды	7	4,2 (ур. 14)	11,0
ассоциированные ароматические соединения	37	8,1 (ур. 15)	22,4
первичные и вторичные алифатические спирты и амины	17	11,4 (ур. 13)	14,9

Схема Чикоса характеризуется большими значениями  $RMS$ ; 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.

Разность изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа ( $C_{V,m}$ ) прямо пропорциональна  $\Delta_{ж}^{\Gamma}H(T_0)$ , а свободный член в уравнении (12) равен средней величине  $C_{p,m}(ж) - C_{V,m}(ж) + R$ , практически инвариантной для ароматических соединений; для алифатических соединений разность  $C_{p,m}(ж) - C_{V,m}(ж)$  растёт с длиной цепи, поэтому наклон зависимости выше, а свободный член меньше. Большой наклон зависимости (13) можно также связать с увеличенным вкладом заторможенных вращений в теплоёмкость жидкостей, состоящих из конформационно нежёстких молекул.

### *Предсказание энтальпий испарения органических соединений при произвольной температуре*

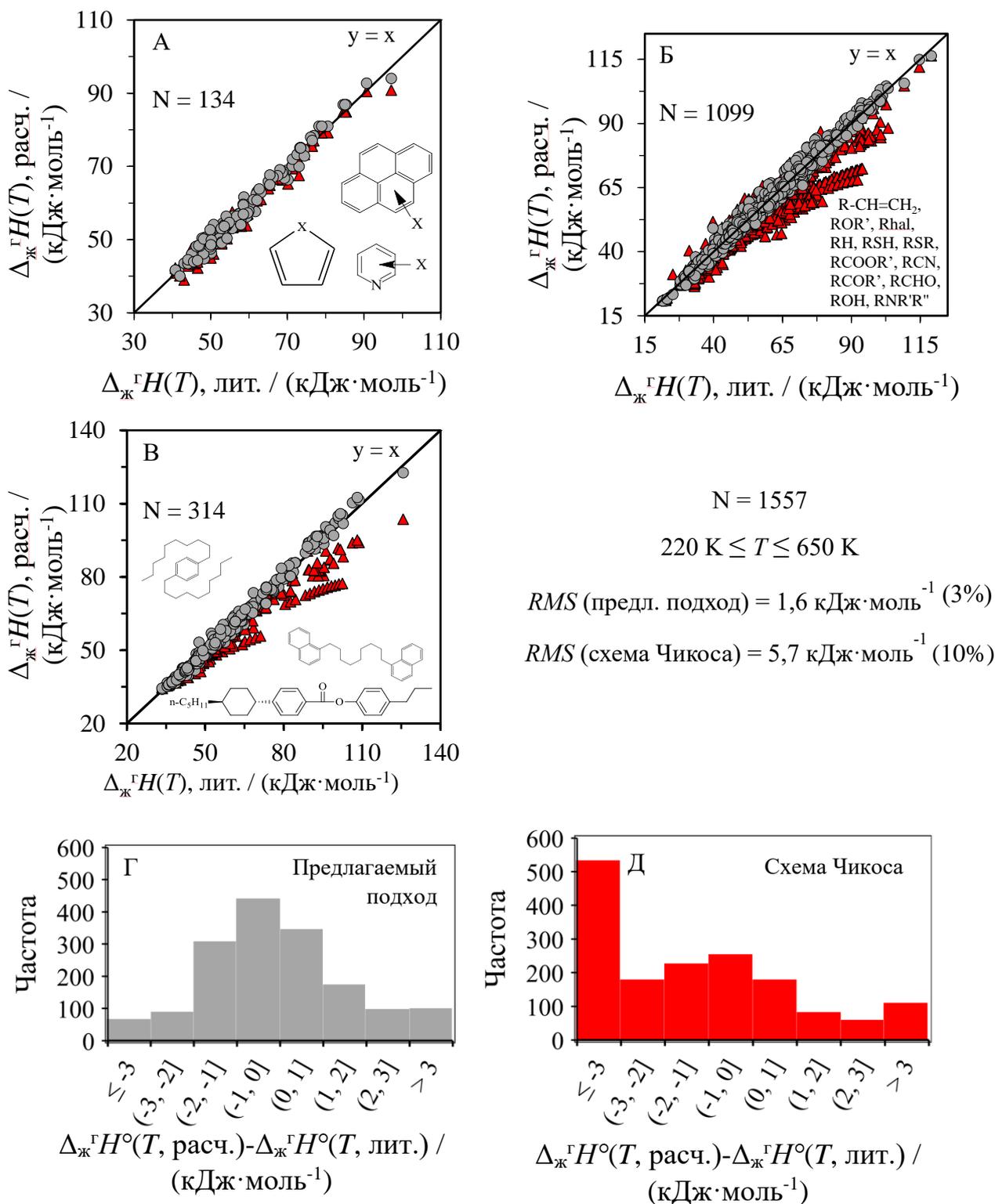
Для предсказания  $\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ}(T)$  по уравнению (11) необходимы  $\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ}(T_0)$  и  $\Delta_{ж}^{\Gamma}C_{p,m}$ . По уравнениям (12-15)  $\Delta_{ж}^{\Gamma}C_{p,m}$  может быть рассчитана, исходя из  $\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ}(T_0)$ . Значение  $\Delta_{ж}^{\Gamma}C_{p,m}$  зависит от температуры, и эта зависимость может вносить заметный вклад в ИРТ. В настоящей работе были проанализированы температурные зависимости значений  $\Delta_{ж}^{\Gamma}C_{p,m}$  ароматических и алифатических соединений, как склонных, так и не способных к ассоциации за счёт межмолекулярной водородной связи, и выведены эмпирические уравнения для учёта вариации с температурой вида:

$$\int_{T_0}^{T > 400 \text{ K}} \Delta_{ж}^{\Gamma}C_{p,m} dT \approx k \cdot \Delta_{ж}^{\Gamma}C_{p,m}(T_0) \cdot (T - T_0) \quad (16)$$

Для неассоциированных алифатических соединений  $k = 0,85$ , для ароматических соединений вариация с температурой оказалась несущественной, для ароматических аминов и фенолов – 0,95, для спиртов – 1,25.

Используя уравнения (11-16), можно предсказать  $\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ}$  при произвольной температуре  $T$  по  $\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ}(T_0)$ , значения которых могут быть найдены по молекулярной структуре или данным калориметрии растворения и молекулярной структуре. В настоящей работе в литературе были собраны 1677 значений  $\Delta_{ж}^{\Gamma}H^{\circ}(T)$  789 различных алифатических, ароматических и алкилароматических производных при  $220 \text{ K} \leq T \leq 650 \text{ K}$ .

Сопоставление расчётных и литературных величин для каждого класса соединений приведено на Рис. 6. Снизу приведены гистограммы отклонений.



**Рис. 6.** Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий испарения (А) ароматических, (Б) алифатических, (В) алкилароматических производных в диапазоне температур 220 – 650 К. Круги – расчёт согласно предлагаемому подходу, треугольники – расчёт температурной зависимости по схеме Чикоса. (Г) Гистограмма отклонений между рассчитанными согласно предлагаемому подходу и экспериментальными энтальпиями испарения; (Д) Гистограмма отклонений между рассчитанными по схеме Чикоса и экспериментальными энтальпиями испарения.

Большинство величин вычислялось по температурным зависимостям давлений насыщенного пара. В области высоких давлений вычисления проводились с учётом неидеальности паровой фазы. С другой стороны,  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$  этих веществ были вычислены по уравнениям (1,3,11-16). Дополнительно  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$  были вычислены, используя схему Чикоса (уравнение 8). В диссертации проанализирована и предсказательная способность других подходов.

Для каждого из классов соединений, включая ассоциированные объекты, наблюдается соответствие между расчётными и литературными значениями с *RMS* от 1,3 до 1,9 кДж·моль<sup>-1</sup>.

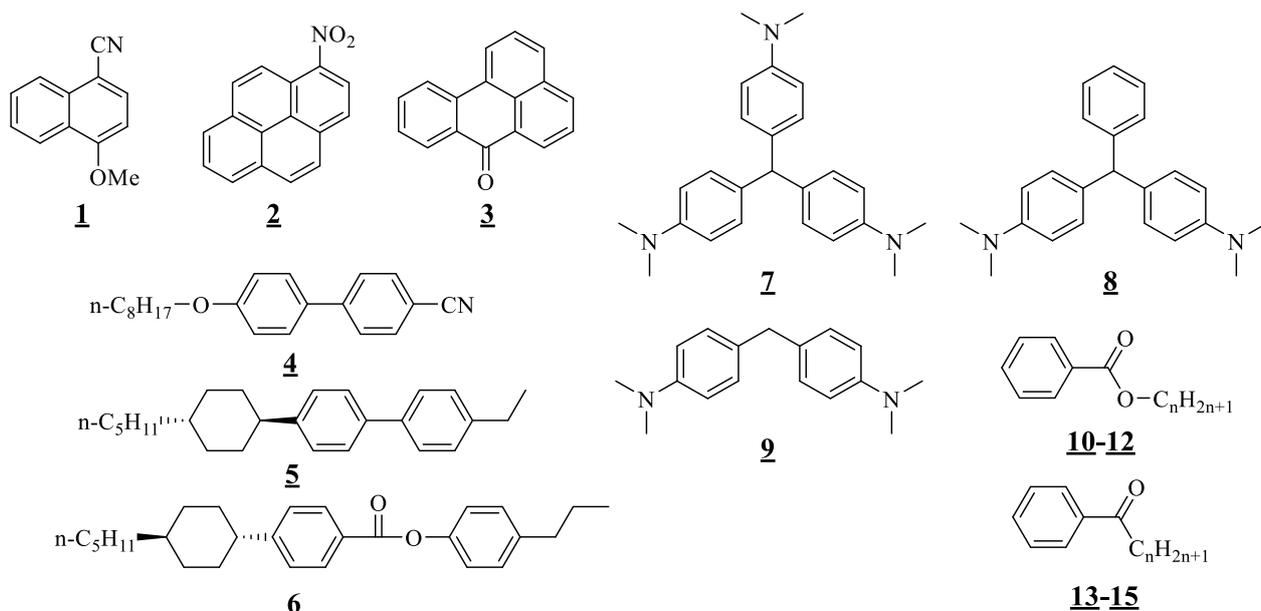
В случае схемы Чикоса *RMS* составляли от 1,8 (неассоциированные ароматические соединения) до 9,2 кДж·моль<sup>-1</sup> (алканы).  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ , пересчитанные от  $T_0 = 298,15$  К по уравнению (8), были систематически занижены в случае крупных молекул при высоких  $T$  (>400 К) (Рис. 7Д), а умеренные ошибки в пределах  $\pm 3$  кДж·моль<sup>-1</sup> в основном наблюдались для ароматических молекул, а также в небольших интервалах пересчёта (уже 100 К).

В случае ассоциированных соединений использование уравнения (8), наоборот, ведёт к недооценке  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_{\text{p,m}}$  и переоценке  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ . Для замещённых фенолов и ароматических аминов, включая *o*-замещённые соединения с внутримолекулярной водородной связью, система уравнений (12, 16, 17) решалась относительно  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  по экспериментальным величинам  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$ . Найденные величины сопоставлялись между собой и прямыми измерениями при  $T_0 = 298,15$  К. Таким образом был получен набор согласованных энтальпий испарения при 298,15 К для 39 производных фенола и 22 ароматических аминов.

С помощью техники сверхбыстрой калориметрии (СБК) были дополнительно определены температурные зависимости давлений насыщенных паров и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$  экстремально труднолетучих соединений **1-13** (Рис. 7, Табл. 2). Методом транспирации были изучены более летучие гомологи соединения **13** (**14, 15**).

Для изученных соединений отклонения между измеренными и предсказанными  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T)$  составили от 0,4 до 3,5 кДж·моль<sup>-1</sup>, в то время как применение схемы Чикоса для пересчёта  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$  от  $T_0 = 298,15$  К вело к ошибкам до 8 кДж·моль<sup>-1</sup>. В случае азотистых красителей были дополнительно измерены в широком диапазоне  $C_{\text{p,m}}(\text{ж})$  и рассчитаны (с учётом вкладов заторможенных внутримолекулярных вращений)  $C_{\text{p,m}}(\text{г})$  для проверки правильности оценки ИРТ.

Согласованность между измеренными и предсказанными величинами подтверждает применимость разработанного подхода к экстремально труднолетучим объектам сложной структуры.



**Рис. 7.** 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(N,N-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).

**Табл. 2.** Сопоставление экспериментальных и расчётных энтальпий испарения труднолетучих органических неэлектролитов, изученных в настоящей работе.

Вещество	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0) /$ кДж·моль <sup>-1</sup> <sup>а</sup>	T / К	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T, \text{эксп.}) /$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T, \text{расч.}) /$ кДж·моль <sup>-1</sup> <sup>б</sup>	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T, \text{ур.8}) /$ кДж·моль <sup>-1</sup> <sup>в</sup>
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(N,N-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

<sup>а</sup> Энтальпии испарения при  $T_0 = 298,15$  К рассчитаны согласно подходам, описанным в п. 1.1.

<sup>б</sup> Высокотемпературные энтальпии испарения пересчитаны от  $T_0$  к  $T$  по ур. 12 (**1-3**), 14 (**4-15**).

<sup>в</sup> Высокотемпературные энтальпии испарения пересчитаны от  $T_0$  к  $T$  по схеме Чикоса (ур. 8).

## 2.2. Температурная зависимость энтальпий плавления органических неэлектролитов

Уравнение (4) позволяет определить энтальпии плавления органических соединений при 298,15 К. Однако расчёт энтальпий плавления при других температурах по уравнению (4) не представляется возможным. Для использования же закона Кирхгофа необходимы данные о  $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$ , возможность получения которых ограничена кристаллизацией жидкости.

Для большинства органических неэлектролитов, за исключением некоторых соединений, ассоциированных за счёт межмолекулярной водородной связи, между  $T_{пл}$  и нормальной температурой кипения наблюдается линейная зависимость  $C_{p,m}(ж, T)$  от температуры. Для ограниченного круга медленно кристаллизующихся органических соединений теплоёмкости ранее были изучены в переохлаждённом жидком состоянии. Как правило, выше 298,15 К тоже наблюдается линейная температурная зависимость  $C_{p,m}(ж, T)$ . Однако ниже 298,15 К наблюдаются и нелинейные зависимости, в т.ч. падение  $C_{p,m}(ж, T)$  с ростом температуры [Suga H., Seki S. // J. Non-Cryst. Solids 16 (1974) 171-194]. Ввиду малого объёма данных о  $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$  органических соединений до последнего времени отсутствовали надёжные предпосылки для выбора того или иного способа экстраполяции  $C_{p,m}(ж, T)$  с целью расчёта температурной зависимости энтальпии плавления.

Ранее [Yagofarov M.I. *et al.* // J. Mol. Liq. 256 (2018) 58-66; Yagofarov M.I. *et al.* // Thermochim. Acta 137 (2019) 43-47] анализ соотношения между  $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_{пл})$ ,  $\Delta_{кр}^{р-р}H^{\circ}(T_0)$ ,  $C_{p,m}(ж, T > T_{пл})$ ,  $C_{p,m}(кр, T_0 < T < T_{пл})$  34 ароматических соединений согласно уравнению (6) показал, что соответствие между  $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_0)$ , рассчитываемыми согласно законам Гесса (4) и Кирхгофа (5) достигается в случае линейной экстраполяции температурной зависимости  $C_{p,m}(ж, T > T_{пл})$  к  $T_0$ .

В настоящей работе справедливость линейной экстраполяции температурной зависимости теплоёмкости расплава между 298,15 К и  $T_{пл}$  была продемонстрирована для более широкого круга органических соединений различной структуры. Теплоёмкости алифатических и ароматических соединений, главным образом способных к ассоциации за счёт межмолекулярного водородного связывания, в переохлаждённом жидком состоянии были дополнительно измерены с помощью техники СБК. За счёт повышения скоростей сканирования до 1000 К·с<sup>-1</sup> и выше в ряде случаев можно подавить кристаллизацию из расплава и определить  $C_{p,m}(ж, T < T_{пл})$ . Для исследованных соединений  $C_{p,m}(ж, T_{ст} < T < T_{пл})$  лежали на линейном продолжении температурной зависимости  $C_{p,m}(ж, T > T_{пл})$ .

Как для соединений, изученных с помощью СБК, так и для веществ, для которых проводилась линейная экстраполяция температурной зависимости  $C_{p,m}(ж, T > T_{пл})$  к  $T_0$ , значения  $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_0)$ , рассчитываемые согласно закону Кирхгофа (5), согласовывались с  $\Delta_{кр}^{ж}H^{\circ}(T_0)$ , получаемыми из энтальпий растворения в подобных растворителях по закону Гесса (4) (Табл. 3).

**Табл. 3.** Энтальпии плавления органических соединений при  $T_{пл}$  и при  $T_0 = 298,15$  К, вычисленные по закону Кирхгофа с учётом линейной зависимости теплоёмкостей жидкости от температуры между  $T_0$  и  $T_{пл}$  и с помощью калориметрии растворения.

Соединение	$\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_{пл}) /$ кДж·моль <sup>-1</sup> а	$\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0) /$ кДж·моль <sup>-1</sup> расч. по ИРТ <sup>б</sup>	$\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0) /$ кДж·моль <sup>-1</sup> расч. по $\Delta_{кр}^{р-р} H^\circ$ <sup>в</sup>
<i>N</i> -метилбензамид	15,5±0,2 (354,3)	12,5±0,6	13,1±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
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
<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
<i>n</i> -октадеканофенон	71,3±2,1 (337,6)	68,3±2,3 <sup>г</sup>	69,6±1,9
ацетанилид	21,3±0,3 (387,9)	15,8±0,9 <sup>г</sup>	15,5±1,0
бензамид	21,6±0,6 (401,4)	13,7±1,2 <sup>г</sup>	12,4±1,0
адамantan <sup>д</sup>	14,0±0,3 (543,2)	10,7±2,0 <sup>г</sup>	10,0±1,0

<sup>а</sup> Величины, полученные в настоящей работе.

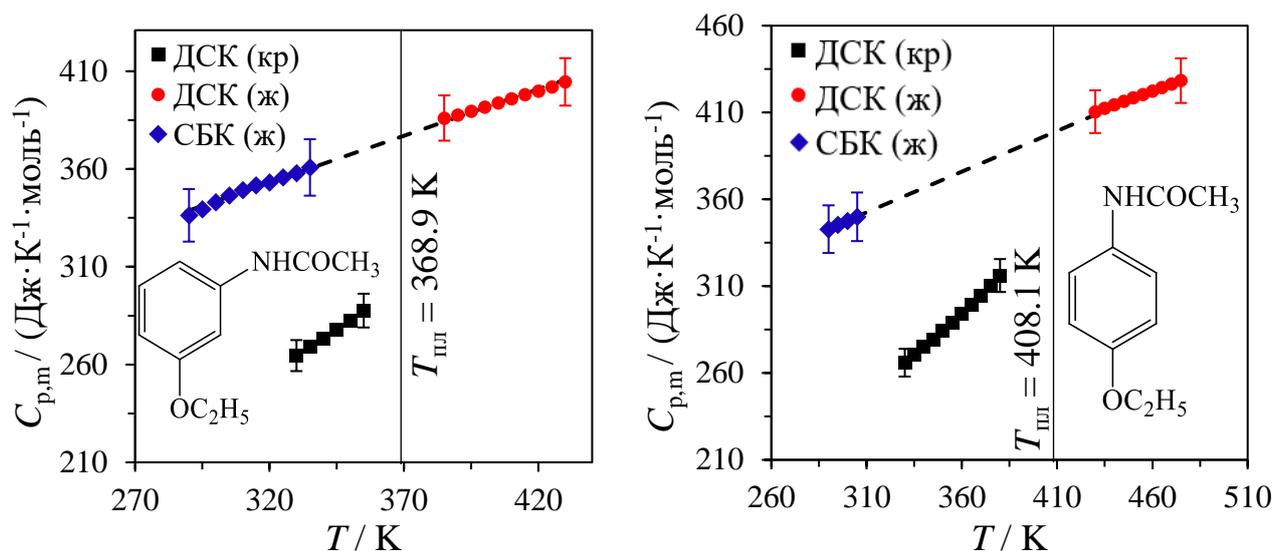
<sup>б</sup> Энтальпии плавления при 298,15 К, рассчитанные исходя из  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_{пл})$  по закону Кирхгофа (ур. 5) с использованием данных о  $C_{р,м}(ж, 298,15 \text{ К} < T < T_{пл})$ , полученных с помощью СБК.

<sup>в</sup> Энтальпии плавления, рассчитанные исходя из  $\Delta_{кр}^{р-р} H^\circ(T_0)$  в «подобных» растворителях по уравнению (4).

<sup>г</sup> Значения ИРТ получены с использованием  $C_{р,м}(ж, 298,15 \text{ К} < T < T_{пл})$ , полученных линейной экстраполяцией температурных зависимостей теплоёмкостей расплавов.

<sup>д</sup> Данные о теплоёмкостях и энтальпии плавления при  $T_{пл}$  взяты из [Bazyleva A. V. *et al.* // J. Phys. Chem. B. 115 (2011) 10064-10072], об энтальпии растворения в циклогексане – из [Nagrimanov R. N. *et al.* // Thermochim. Acta. 638 (2016) 80-88].

Такое соответствие, которое в общей сложности наблюдалось для 50 органических неэлектролитов, подтверждает правильность линейного способа экстраполяции температурной зависимости  $C_{р,м}(ж, T)$  для определения энтальпий плавления при  $T < T_{пл}$  разнообразных по структуре органических соединений. Примеры получаемых температурных зависимостей теплоёмкостей для 3- и 4-этоксиацетанилидов приведены на Рис. 8.



**Рис. 8.** Теплоёмкости 3-этоксацетанилида (слева) и 4-этоксацетанилида (справа), измеренные в настоящей работе с помощью ДСК и СБК в диапазоне 290-475 К.

Ранее [Yagofarov M.I. *et al.* // J. Mol. Liq. 256 (2018) 58-66] и в настоящей работе было установлено, что  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H(T_0)$ , пересчитываемые от  $T_{\text{пл}}$  по схеме Чикоса (уравнение 10), зачастую оказываются заметно ниже ожидаемых из данных калориметрии растворения. Учитывая, что подход, основанный на калориметрии растворения, подтверждён независимыми измерениями с помощью техники сверхбыстрой калориметрии, это свидетельствует о систематических ошибках, заложенных в уравнение (10) и, следовательно, уравнения (8) и/или (9). В недавней обзорной статье [Acree W.E., Chickos J.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data 51 (2022) 043101] Дж. Чикос и У. Акри посвятили отдельную главу проблемам оценки температурных зависимостей энтальпий плавления, признали наличие систематических ошибок в уравнении (10) и указали на разработанные в настоящей работе подходы на основе калориметрии растворения и сверхбыстрой калориметрии как на новые методы для исследования энтальпий плавления ароматических углеводородов при 298,15 К и теплоёмкостей переохлаждённых жидкостей. Анализ результатов, представленных в Табл. 3, показывает, что разработанные в работе подходы применимы к гораздо более широкому кругу органических неэлектролитов.

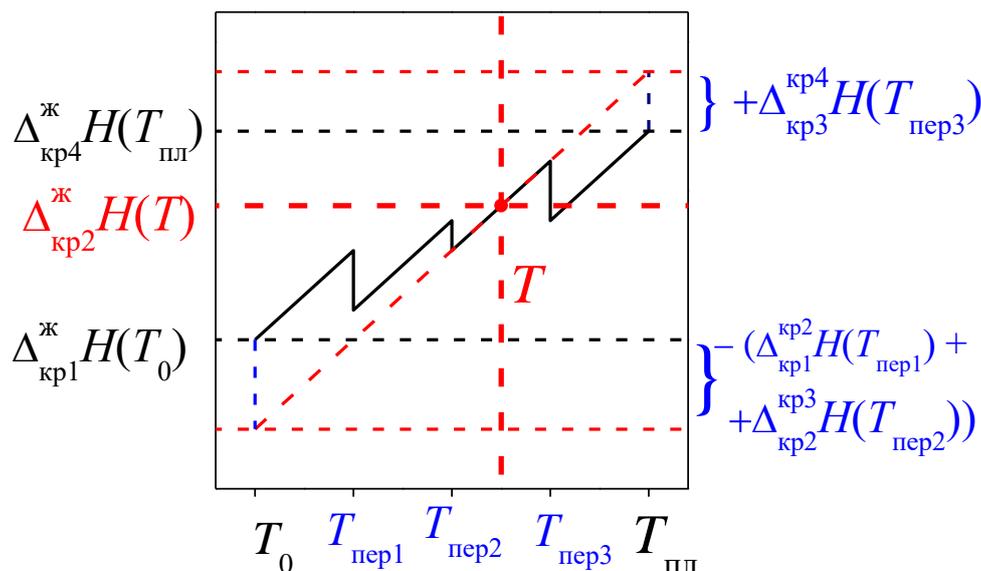
#### *Линейная интерполяция температурной зависимости энтальпий плавления*

Термохимический закон Кирхгофа, учитывая возможность линейной экстраполяции температурной зависимости  $C_{p,m}(\text{ж}, T < T_{\text{пл}})$ , позволяет найти  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$  при произвольной  $T_0 \leq T \leq T_{\text{пл}}$ . Однако экспериментальная процедура определения  $C_{p,m}$  требует больше затрат, чем рутинные измерения  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_{\text{пл}})$  и энтальпий растворения при 298,15 К, по которым можно найти  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T_0)$ . В настоящей работе были проанализированы ошибки, связанные с линейной

интерполяцией  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T)$  между найденными таким образом  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0)$  и  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_{пл})$ :

$$\Delta_{кр}^ж H^\circ(T) = \Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0) + [\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_{пл}) - \Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0)] \cdot (T - T_0) / (T_{пл} - T_0) \quad (17)$$

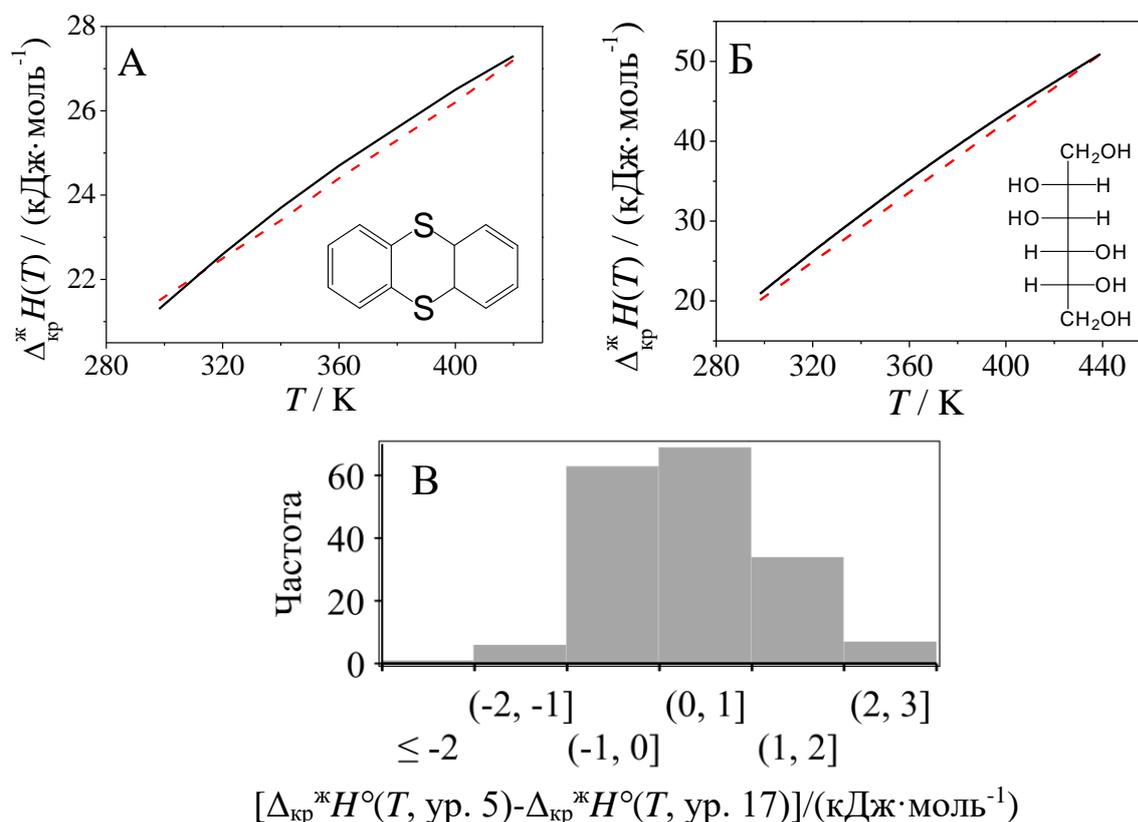
При наличии твердофазных переходов,  $\sum \Delta_{пер} H^\circ(T_{пер} < T)$  вычитаются из  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_0)$ , а  $\sum \Delta_{пер} H^\circ(T_{пер} > T)$  прибавляются к  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T_{пл})$  (Рис. 9).



**Рис. 9.** 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  $T_{пер3} < T < T_{пл}$ ).

Линейная интерполяция температурной зависимости предполагает постоянство  $\Delta_{кр}^ж C_{р,м}$ . В действительности  $\Delta_{кр}^ж C_{р,м}$  меняется с ростом температуры, что обуславливает выпуклость температурной зависимости  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T)$ . В настоящей работе были оценены максимальные отклонения между  $\Delta_{кр}^ж H^\circ(T)$ , предсказываемой по уравнению (17), от расчёта по термохимическому закону Кирхгофа. Максимальная разность между уравнениями (5) и (17) наблюдается при  $(T_0 + T_{пл})/2$  и составляет  $\int_{T_{пл}}^{T_0} \Delta_{кр}^ж C_{р,м} dT / 4$ , если  $\Delta_{кр}^ж C_{р,м}(T_{пл}) = 0$ . Чаще  $\Delta_{кр}^ж C_{р,м}(T_{пл}) > 0$ , и отклонения оказываются меньше.

Результаты применения уравнения (17) к оценке  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}$  при  $T_0 \leq T \leq T_{\text{пл}}$  к тиантрону и *D*-манниту приведены на Рис. 10А,Б (пунктирные красные линии). Чёрная линия обозначает  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T)$ , рассчитанные по закону Кирхгофа (5). При этом в обоих случаях используются линейные температурные зависимости  $C_{p,m}(\text{ж}, T < T_{\text{пл}})$ . Отклонения между результатами расчётов по уравнениям (5) и (17) для этих двух соединений не превышают  $0,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  во всём диапазоне  $T$  вплоть до  $T_{\text{пл}} > 400 \text{ К}$ . В настоящей работе аналогичный расчёт был проведён для 50 органических соединений.  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T)$ , вычислялись по уравнениям (5) и (17) между  $T_0$  и  $T_{\text{пл}}$  с интервалом 20 К. Таким образом были рассчитаны по 179 значений  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T)$ , которые сравнивались между собой. Гистограмма отклонений приведена на Рис. 10В. *RMS* между  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}}H^{\circ}(T)$ , определяемыми по уравнениям (5) и (17), составило  $0,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а отклонения в 90 % случаев были менее  $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .



**Рис. 10.** Графическое сравнение энтальпий плавления (А) тиантрона и (Б) *D*-маннита, рассчитанными по ур. (5) (сплошная линия) и (17) (пунктирная линия). (В) Гистограмма отклонений между энтальпиями плавления 50 органических неэлектролитов, по ур. (5) и ур. (17).

Таким образом, изучение проблем термохимии плавления органических неэлектролитов позволило сформулировать два простых соотношения, позволяющих установить температурную зависимость энтальпий плавления без

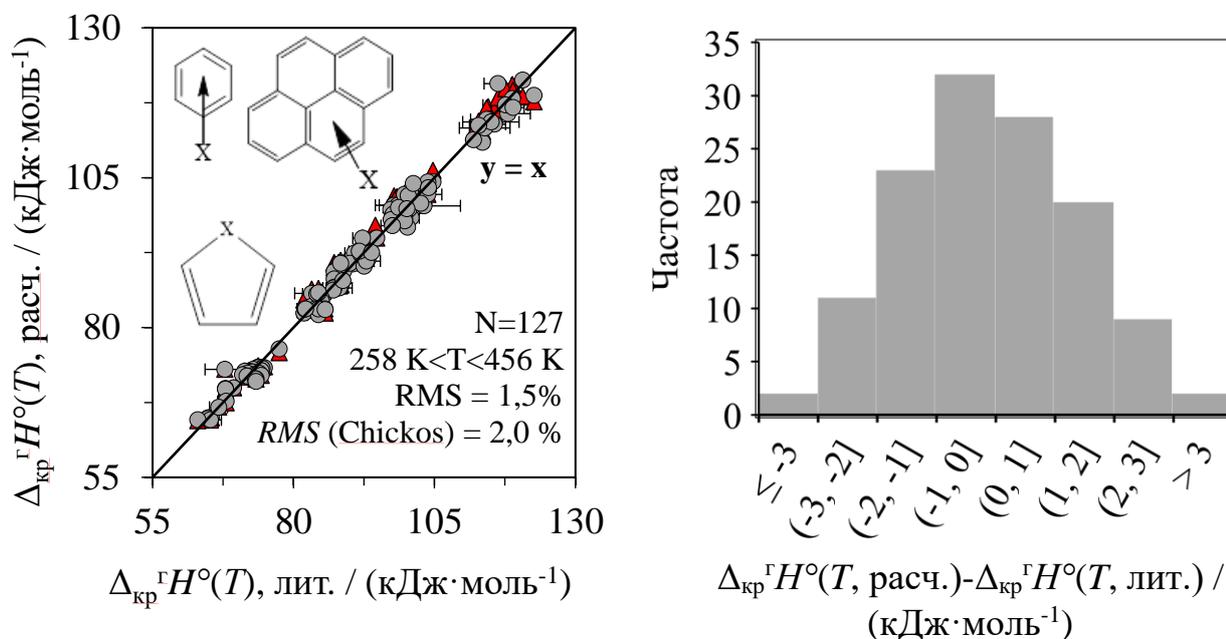
экспериментального определения теплоёмкостей конденсированных фаз и получения переохлаждённой жидкости. Во-первых, это количественная взаимосвязь между энтальпиями плавления при  $T_{пл}$  и растворения при  $T_0$  (уравнение 6). Во-вторых, это простой способ вычисления энтальпий плавления органических неэлектролитов между  $T_0$  и  $T_{пл}$  (уравнение 17).

### 2.3. Температурная зависимость энтальпий сублимации органических неэлектролитов

Суммируя энтальпии испарения и плавления, можно найти энтальпию сублимации при той же  $T$ :

$$\Delta_{кр}^{\Gamma} H^{\circ}(T) = \Delta_{кр}^{\text{ж}} H^{\circ}(T) + \Delta_{ж}^{\Gamma} H^{\circ}(T) \quad (18)$$

В настоящей работе по данным об энтальпиях растворения в бензоле при 298,15 К, энтальпиях плавления при  $T_{пл}$  и структуре молекулы были вычислены и сопоставлены с литературой энтальпии сублимации 38 замещённых ароматических и гетероароматических соединений при различных температурах. Результаты показаны на Рис. 11.



**Рис. 11.** Сопоставление экспериментальных и предсказанных энтальпий сублимации 38 ароматических и гетероароматических соединений в диапазоне температур 258 – 456 К. Круги – расчёт согласно предлагаемому подходу, треугольники – расчёт температурной зависимости по схеме Чикоса. Справа – гистограмма отклонений между литературными величинами и значениями, найденными по ур. (18).

В большинстве случаев наблюдалось соответствие в пределах  $\pm 3$  кДж·моль<sup>-1</sup> ( $RMS = 1,4$  кДж·моль<sup>-1</sup>), а отклонения за пределами этого диапазона противоречили и расчётным значениям, и другим экспериментальным данным, а также значениям  $\Delta_{кр}^{\Gamma} H^{\circ}(T)$ , которые рассчитывались по закону Кирхгофа и теплоёмкостям кристаллической и идеальной газовой фазы. Схема Чикоса в этом случае характеризовалась примерно такими же ошибками. Это связано, по всей

видимости, с меньшими интервалами пересчёта и меньшими значениями  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_{\text{p,m}}$  и ИРТ.

Согласованность величин  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ , найденных по энтальпиям испарения и плавления, которые, в свою очередь, рассчитывались согласно пп. 2.1, 2.2, с литературными значениями, является независимым свидетельством справедливости вышеописанных подходов к расчёту  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T)$ .

Таким образом, на основании надёжных способов предсказания энтальпий фазовых переходов при 298,15 К, путём анализа большого объёма данных о теплоёмкостях кристаллической, жидкой и газовой фаз, в настоящей диссертационной работе была предложена система подходов к расчёту энтальпий испарения, плавления и сублимации органических неэлектролитов как функций температуры. Для разнообразных по структуре ароматических и алифатических соединений путём анализа соотношения между энтальпиями плавления и растворения в рамках объединённого закона Гесса и Кирхгофа показано, что 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.

В работе [Yagofarov M. I. *et al.* // J. Chem. Thermodyn. 188 (2024) 107152] с использованием накопленных данных о термодинамике плавления при 298,15 К было установлено линейное соотношение между отношениями  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^{\circ}(T_0) / \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H^{\circ}(T_0)$  и отношениями разностей молярного объёма жидких и кристаллических ароматических соединений к молярному объёму жидкости при плавлении при 298,15 К.

Сопоставление с широким набором экспериментальных данных (более 1700 значений) показывает, что ошибка разработанных подходов сопоставима с экспериментальной. В то же время широко используемая для пересчёта энтальпий фазовых переходов органических соединений схема Чикоса характеризуется систематическими ошибками при оценке температурной зависимости энтальпий плавления и испарения.

### 3. Предсказание энергий Гиббса фазовых переходов органических неэлектролитов

Стандартная энергия Гиббса парообразования связана с фугитивностью насыщенного пара уравнением (19):

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} G^{\circ} = -RT \ln \frac{f_{\text{нас}}}{p^{\circ}} \approx -RT \ln \frac{p_{\text{нас}}}{p^{\circ}} \quad (19)$$

Если пар ведёт себя как идеальный газ,  $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} G^{\circ}$  связана непосредственно с давлением пара  $p_{\text{нас}}$ . Предсказание температурной зависимости  $p_{\text{нас}}$  и  $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{r}} G^{\circ}$

представляет практический интерес в связи с задачами оценки распределения химикатов в окружающей среде, оптимизации процессов дистилляции, осаждения тонких плёнок из паровой фазы.

### 3.1. Анализ компенсационного соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации

Между энергиями Гиббса и энтальпиями многих процессов, в т.ч. сольватации, существует хорошо известное компенсационное соотношение. Анализ этого соотношения – перспективный путь к расчёту энергий Гиббса, особенно в свете наличия надёжных подходов к предсказанию энтальпий фазовых переходов. Испарение можно рассматривать как процесс, обратный сольватации растворителя в самом себе. В системах, не способных к межмолекулярному водородному связыванию, справедливы соотношения следующего вида с  $a \approx 0,6$  и  $b \approx 15$  кДж·моль<sup>-1</sup> при  $T_0 = 298,15$  К:

$$\Delta_{\Gamma}^{\text{p-p/j}} G^{\circ} = a \Delta_{\Gamma}^{\text{p-p/j}} H^{\circ} + b \quad (20)$$

В настоящей работе было рассмотрено влияние водородного связывания на компенсационное соотношение в различных типах систем растворитель – растворённое вещество. При этом термодинамические функции сольватации (испарения)  $\Delta f$  рассматривались как сумма вкладов неспецифического, специфического (при наличии) взаимодействий и сольвофобного эффекта (при наличии):

$$\Delta_{\Gamma}^{\text{p-p}} f = \Delta_{\Gamma}^{\text{p-p}} f_{\text{несп}} + \Delta_{\Gamma}^{\text{p-p}} f_{\text{сп}} + \Delta_{\Gamma}^{\text{p-p}} f_{\text{с.э.}} \quad (21)$$

Способы определения каждого из вкладов описаны в работах Б.Н. Соломонова и коллег [Solomonov B.N. *et al.* // J. Phys. Org. Chem. 18 (2005) 49-61; Solomonov B.N., Sedov I.A. // J. Phys. Chem. B 110 (2006) 9298-9303].

Системы растворимое вещество А – растворитель S, в зависимости от способности к водородному связыванию, были разделены на 4 типа:

*А. Системы без водородного связывания.*

*Б. Системы, в которых S ассоциирован, а А водородных связей не образует.*

*В. Системы, в которых А может образовывать водородную связь с растворителем, но S не ассоциирован.*

*Г. Системы, в которых А образует водородную связь с ассоциированным S.*

В этих системах были установлены различные варианты соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения.

*А. Системы без водородного связывания.* Большинство органических неэлектролитов, включая ароматические и гетероароматические, короткоцепочечные алифатические соединения, а также простые неорганические молекулы подчинялись уравнению (22) ( $RMS = 1,0$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $N = 586$ ):

$$\Delta_{\Gamma}^{\text{ж/p-p}} G^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,660 \cdot \Delta_{\Gamma}^{\text{ж/p-p}} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 \quad (22)$$

Для длинноцепочечных алифатических соединений наблюдались небольшие систематические отклонения от общего тренда ( $RMS = 0,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $N = 62$ ):

$$\Delta_{\Gamma}^{\text{ж/р-р}} G^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,551 \cdot \Delta_{\Gamma}^{\text{ж/р-р}} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 11,7 \quad (23)$$

Алкилароматические производные описывались взвешенной суммой уравнений (24, 25).

Б. Системы, в которых растворитель ( $S$ ) самоассоциирован, а растворяемое вещество ( $A$ ) водородных связей не образует (октан в воде). В этом случае наблюдались систематические отклонения, которые обусловлены сольвофобным эффектом:

$$\begin{aligned} & (\Delta_{\Gamma}^{\text{р-р}} G^{\circ} - \Delta_{\text{с.э.}} G^{\circ}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ & = 0,660 \cdot (\Delta_{\Gamma}^{\text{р-р}} H^{\circ} - \Delta_{\text{с.э.}} H^{\circ}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 \end{aligned} \quad (24)$$

$\Delta_{\text{с.э.}} H^{\circ}$  в большинстве растворителей, за исключением воды и формамида, близок к нулю, а  $\Delta_{\text{с.э.}} G^{\circ}$  можно рассчитать по объёму МакГована растворяемого вещества и плотности водородных связей в растворителе [Sedov I.A. *et al.* // J. Org. Phys. Chem. 24 (2011) 1088-1094].

В. Системы, в которых  $A$  может образовывать водородную связь с растворителем, но  $S$  не ассоциирован (метанол в этилацетате). В таких системах было впервые выявлено систематическое отклонение в сторону положительных энергий Гиббса сольватации, независимое от силы водородной связи  $A-S$ , но пропорциональное количеству водородных связей в расчёте на молекулу растворяемого вещества ( $n$ ):

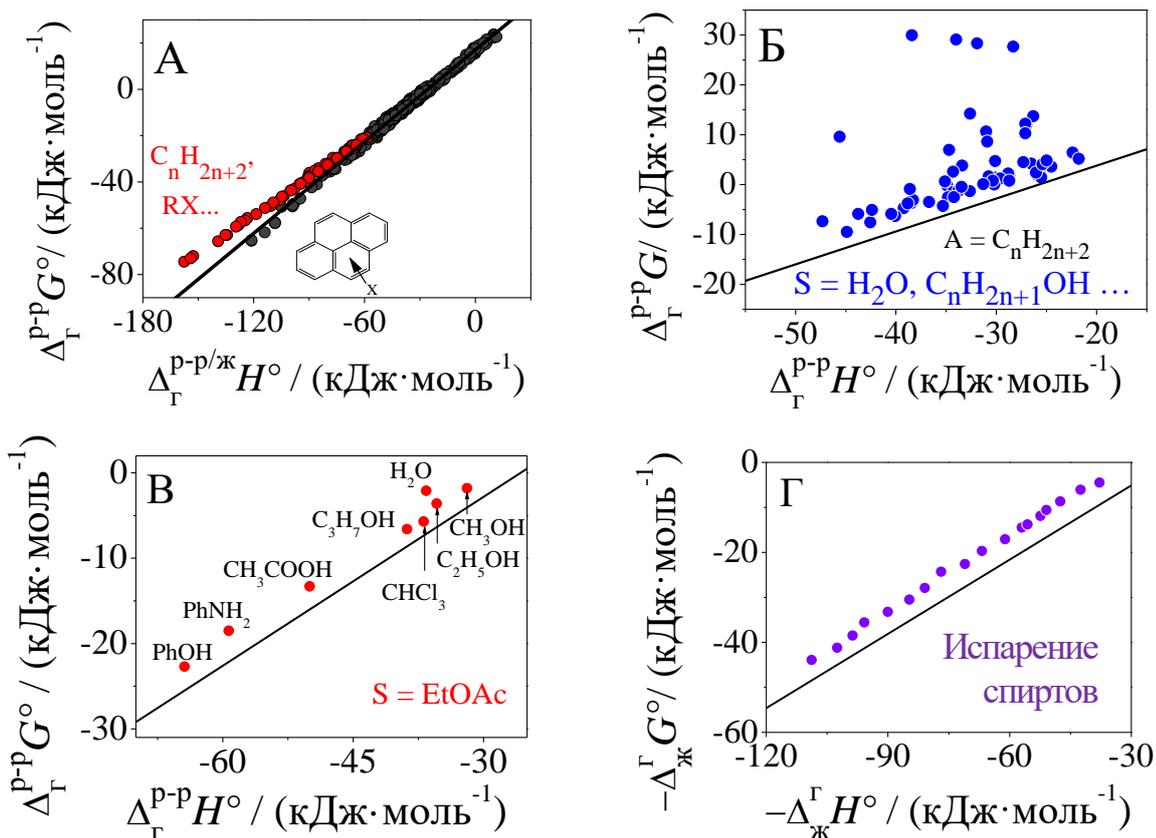
$$\Delta_{\Gamma}^{\text{р-р}} G^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,660 \cdot \Delta_{\Gamma}^{\text{р-р}} H^{\circ} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 + 2,5n \quad (25)$$

По всей видимости, вклад  $2,5n$  имеет энтропийную природу. Это уникальный термодинамический индикатор водородного связывания в растворе.

Г. Системы, в которых  $A$  образует водородную связь с ассоциированным  $S$  (спирт в спирте). В таких системах сольвофобный эффект суммируется с вкладом, обусловленным образованием водородной связи  $A-S$ :

$$\begin{aligned} & (\Delta_{\Gamma}^{\text{р-р}} G^{\circ} - \Delta_{\text{с.э.}} G^{\circ}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ & = 0,660 \cdot (\Delta_{\Gamma}^{\text{р-р}} H^{\circ} - \Delta_{\text{с.э.}} H^{\circ}) / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 17,0 + 2,5n \end{aligned} \quad (26)$$

С точки зрения водородного связывания, эта классификация покрывает все возможные системы. Установленные соотношения выполняются с точностью около 1 кДж/моль. Графическое сопоставление экспериментальных значений  $\Delta_{\Gamma}^{\text{ж/р-р}} G^{\circ}$  и  $\Delta_{\Gamma}^{\text{ж/р-р}} H^{\circ}$  в случаях А-Г приведено на Рис. 12.



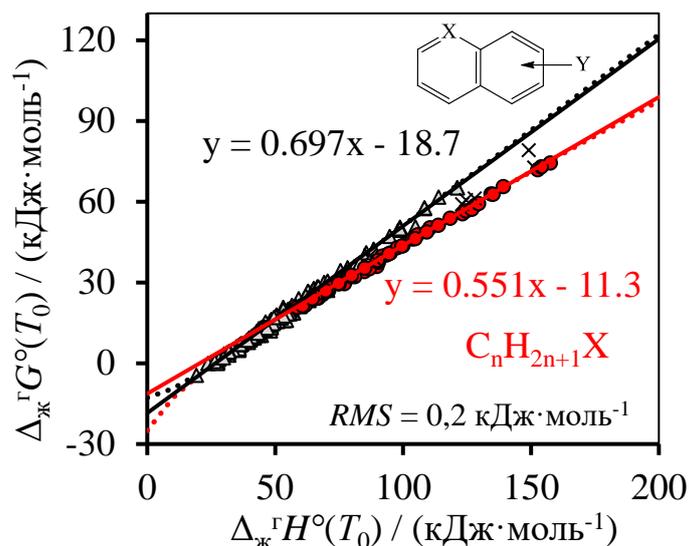
**Рис. 12.** Соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения в системах растворитель – растворённое вещество с различной способностью к водородному связыванию. Сплошная линия – уравнение (22). Точки подчиняются уравнениям (22, 23) – А, (24) – Б, (25) – В, (26) – Г.

В настоящей работе было показано, что различия между корреляциями (22, 23) для ароматических и длинноцепочечных алифатических соединений имеют общую природу с различием уравнений (12, 13), связывающими  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{\text{p,m}}(T_0)$ ,  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0)$ . Из уравнений (12, 13), используя правило Трутона, можно получить функциональную зависимость между  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} G^{\circ}(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0)$ :

$$\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} G^{\circ}(T_0) = \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0) - T_0 \cdot (\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} S^{\circ}(T_{\text{кип}}) + (c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0)) \times \ln(\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0)/T_0 + (c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0))}{\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} S^{\circ}(T_{\text{кип}}) + c + d \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0)})) \quad (27)$$

где  $c$  и  $d$  – коэффициенты уравнений (12, 13), а  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} S^{\circ}(T_{\text{кип}})$  – стандартная энтропия испарения при нормальной температуре кипения.

Функциональная зависимость (27), получаемая при значениях  $c$  и  $d$ , соответствующих уравнениям (12) и (13), вместе с линейными зависимостями (22, 23) и экспериментальными значениями  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} G^{\circ}(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{\circ}(T_0)$  неассоциированных ароматических и алифатических соединений показаны на Рис. 13.



**Рис. 13.** Графическое сравнение зависимостей между  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}$ , предсказываемых по уравнению (27), 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 (27), чёрная и красная линии – уравнениям (22) и (23).

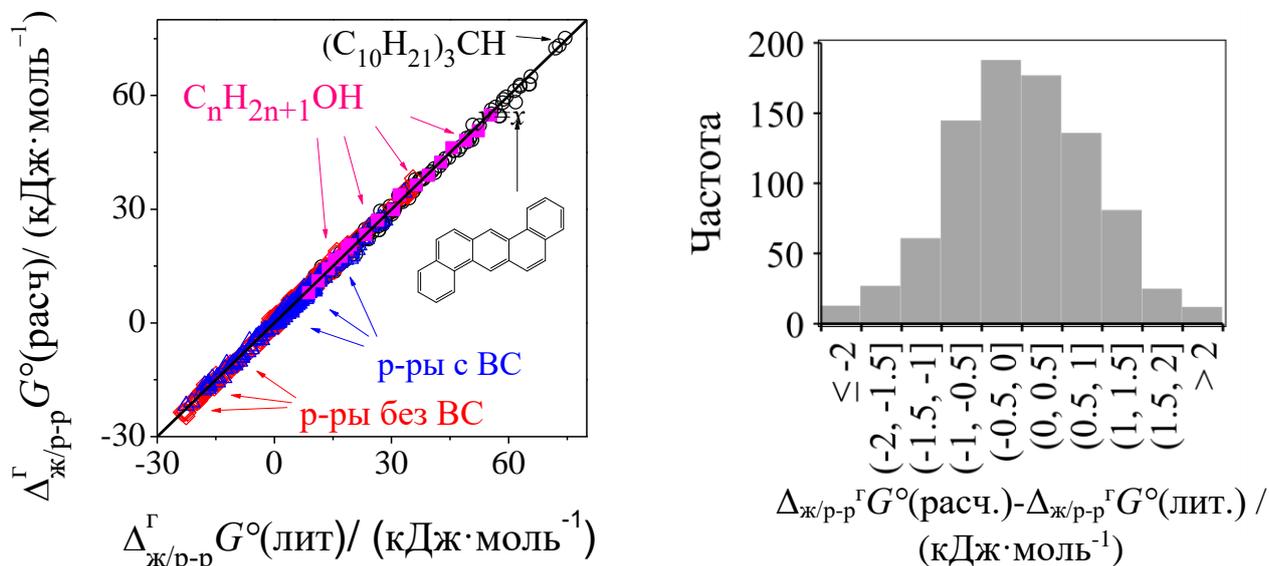
При линейной аппроксимации значений, рассчитываемых по уравнению (27), в диапазоне 20 – 160 кДж·моль<sup>-1</sup>, можно получить уравнения, связывающие  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  ароматических и алифатических соединений (среднеквадратичное отклонение от линейных зависимостей  $\pm 0,2$  кДж·моль<sup>-1</sup>), согласующиеся с корреляциями (22, 23).

### 3.2. Способы предсказания энергий Гиббса испарения и сольватации, температурной зависимости давлений насыщенных паров

Учитывая ранее разработанные способы предсказания энтальпий испарения и сольватации при  $T_0 = 298,15$  К, уравнения (22-26) позволяют рассчитывать  $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}}G^{\circ}(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0)$  по структуре молекулы или с помощью относительно простого эксперимента по калориметрии растворения. Сопоставление между литературными значениями энергиями Гиббса испарения/сольватации в 866 системах и величинами, рассчитанными по  $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}}H^{\circ}(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$ , приведено на Рис. 14 ( $RMS = 0,9$  кДж·моль<sup>-1</sup>, или 2,2%).

Учитывая, что  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0)$  труднолетучих соединений определяются с сопоставимой, если не худшей, точностью, а используемые для расчётов значения  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H^{\circ}(T_0)$  сами характеризуются ошибкой около 1 кДж·моль<sup>-1</sup>, такое качество предсказания можно считать отличным. Важно отметить, что  $\Delta_{\text{с.э.}}G^{\circ}$ , необходимые для расчётов  $\Delta_{\text{г}}^{\text{p-p}}G^{\circ}(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}G^{\circ}(T_0)$  в ассоциированных

растворителях, определяются из независимых данных. Вклады  $\Delta_{\text{с.э.}}G^\circ$  и водородного связывания A–S складываются при расчёте  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma G^\circ(T_0)$  ассоциированных жидкостей. Возможен и обратный расчёт  $\Delta_{\text{р-р}}^{\text{P-P}}H^\circ(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0)$  по  $\Delta_{\text{р-р}}^{\text{P-P}}G^\circ(T_0)$  и  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma G^\circ(T_0)$ .



**Рис. 14.** Сопоставление стандартных энергий Гиббса сольватации и испарения, рассчитанных по соответствующим изменениям энтальпий, с литературными величинами (слева) и гистограмма отклонений (справа). Чёрные круги –  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma G^\circ(T_0)$  в системах без водородного связывания; красные ромбы –  $\Delta_{\text{р-р}}^\Gamma G^\circ(T_0)$  в системах без водородного связывания; синие треугольники –  $\Delta_{\text{р-р}}^\Gamma G^\circ(T_0)$  в системах с водородным связыванием, розовые квадраты –  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma G^\circ(T_0)$  алифатических спиртов.

Температурная зависимость давления насыщенного пара над жидкостью ( $p_{\text{нас}}$ ) задаётся уравнением Кларка-Глю:

$$\ln(p_{\text{нас}}(T)) = \ln(p_{\text{нас}}(T_0)) - \frac{\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta_{\text{ж}}^\Gamma C_{\text{p,m}}}{R} \left( \frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right) \quad (28)$$

Используя уравнения (12, 13) и (19, 20, 28), можно прийти к выражению, связывающему  $p_{\text{нас}}$  при произвольной температуре и  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0)$ :

$$\ln(p(T)/p^0) = -\frac{a\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0) + b}{RT_0} - \frac{\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0)}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{c\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0) + d}{R} \cdot \left( \frac{T_0}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right) \quad (29)$$

Используя подходы к расчёту  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0)$  (п. 1.1), можно рассчитать температурную зависимость давления насыщенных паров органических неэлектролитов по молекулярной структуре или с использованием величины

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{p-p}} H^\circ$ . Более того, поскольку  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0)$  можно найти из  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma G^\circ(T_0)$ , 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  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma G^\circ$  при  $T < 600$  К составляет 2 кДж·моль<sup>-1</sup>, что соответствует  $0,35 \cdot \lg(p_{\text{нас}})$ .

$\Delta_{\text{кр}}^\Gamma G^\circ(T)$  (и, соответственно,  $p_{\text{нас}}(T)$  над кристаллами) органических неэлектролитов могут быть найдены суммированием энергий Гиббса плавления и испарения:

$$\Delta_{\text{кр}}^\Gamma G^\circ(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T) + \Delta_{\text{ж}}^\Gamma G^\circ(T) \quad (30)$$

В общем случае для расчёта  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T)$  необходимы данные о  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}})$  и  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$ :

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}}) \left( \frac{T}{T_{\text{пл}}} - 1 \right) + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}} dT - T \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}}{T} dT \quad (31)$$

$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}$  в интервале  $T_0 - T_{\text{пл}}$  можно оценить по  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}})$  и  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{p-p}} H^\circ(T_0)$ . Как показывают данные Табл. 1 и Рис. 1-3, для многих соединений температурная зависимость энтальпии плавления слабо выражена, а её вклад в уравнение (31) существенно меньше, так как  $\int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}} dT$  и  $T \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} C_{\text{p,m}}}{T} dT$  частично взаимоуничтожаются. Сопоставление  $\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T)$ , вычисленных по уравнениям (31) и (32), выполненное в работе, показывает, что разница между ними при  $T_{\text{пл}} - T < 100$  К не превышает 0,2 кДж·моль<sup>-1</sup>, хотя может возрасти до 10 кДж·моль<sup>-1</sup> при больших  $T_{\text{пл}} - T$ .

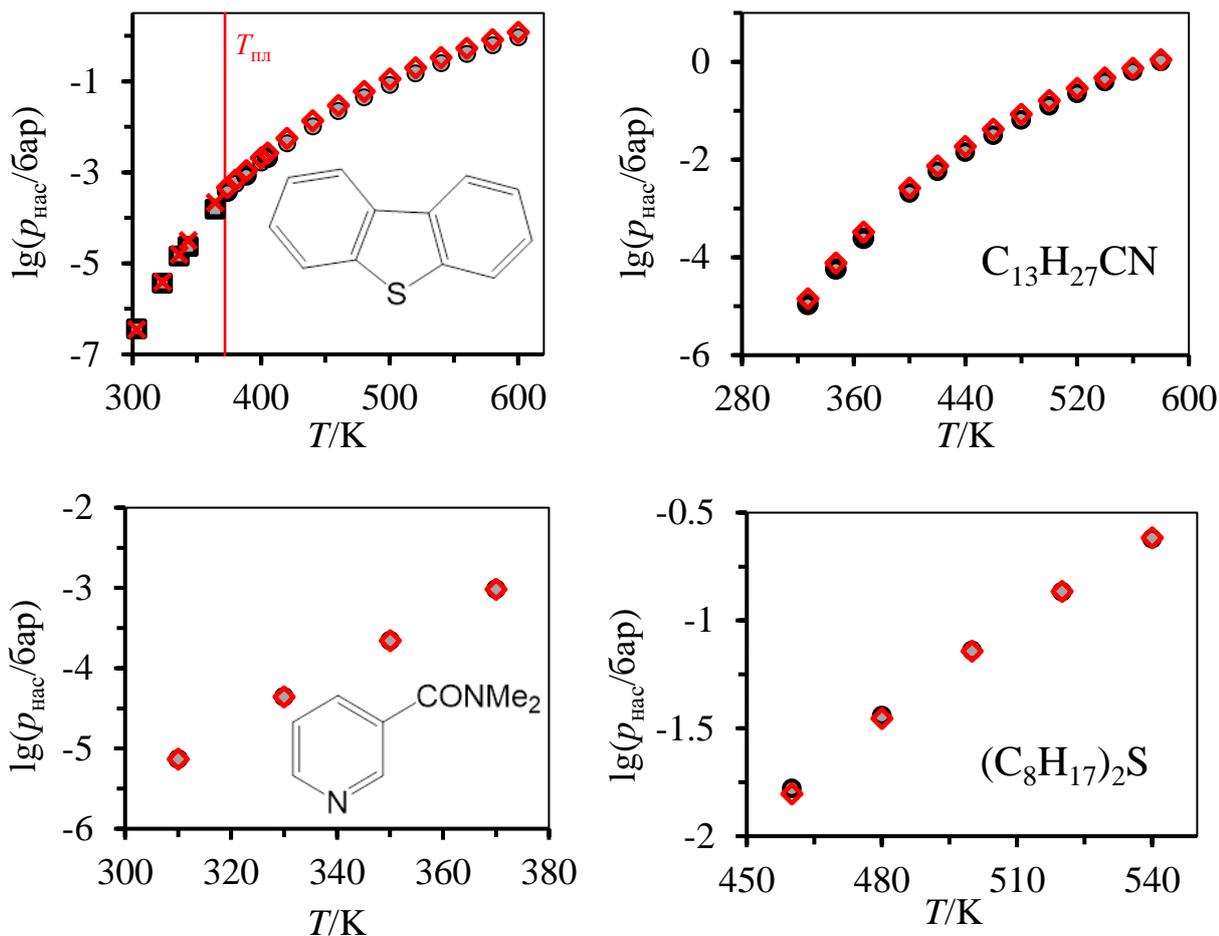
$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} G^\circ(T) = \Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}}) \left( \frac{T}{T_{\text{пл}}} - 1 \right) \quad (32)$$

При наличии данных об энтальпиях растворения в подобном растворителе, можно учесть температурную зависимость энтальпии плавления согласно уравнению (17). Таким образом,  $\Delta_{\text{кр}}^\Gamma G^\circ(T)$  и  $p_{\text{нас}}(T)$  над кристаллами можно рассчитать с ожидаемой ошибкой около 2,5 кДж·моль<sup>-1</sup> и  $0,45 \cdot \lg(p_{\text{нас}})$  по уравнению (33):

$$\ln(p(T)/p^0) = \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{ж}} H^\circ(T_{\text{пл}})}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{a \Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0) + b}{RT_0} - \frac{\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0)}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{c \Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0) + d}{R} \cdot \left( \frac{T_0}{T} - 1 + \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right) \quad (33)$$

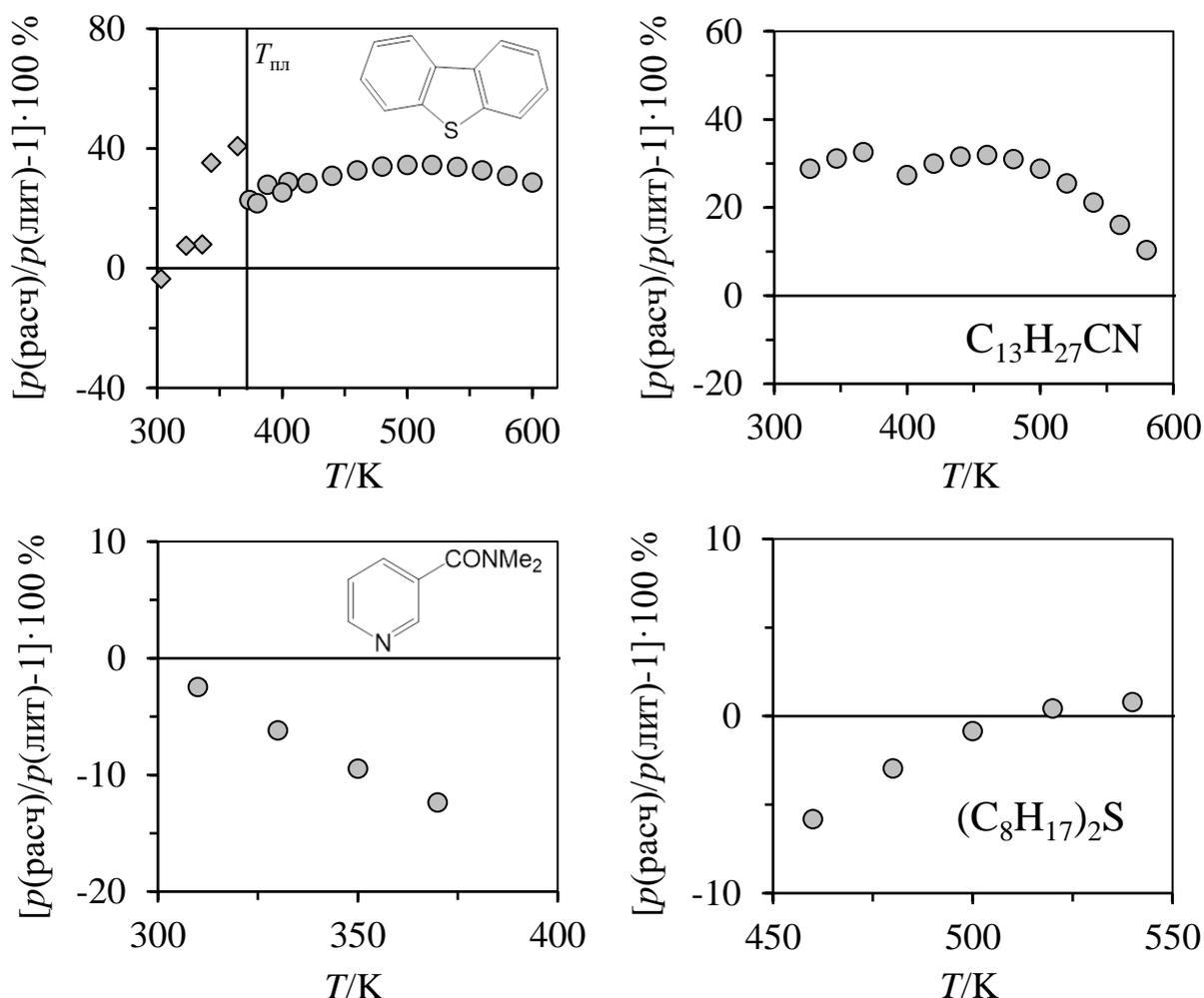
В качестве примера  $p_{\text{нас}}(T)$  дибензотиофена и *n*-тетрадеканонитрила вычислялись по их  $\Delta_{\text{ж}}^\Gamma H^\circ(T_0)$ ,  $p_{\text{нас}}(T)$  *N,N*-диметилникотинамида рассчитаны по  $p_{\text{нас}}(T_0 = 298,15 \text{ К})$ , и  $p_{\text{нас}}(T)$  ди-*n*-октилсульфида определены по  $p_{\text{нас}}(T = 512 \text{ К})$ .

Сопоставление расчётных  $p_{\text{нас}}$  с прецизионными литературными данными в широких температурных диапазонах приведено на Рис. 15.



**Рис. 15.** Сопоставление литературных значения  $\lg(p_{\text{нас}}/\text{бар})$  при различных температурах для дибензотиофена, *n*-тетрадеканонитрила, *N,N*-диметилникотинамида и ди-*n*-октилсульфида (круги) и величин, вычисленных по уравнениям (29) (ромбы) и (33) (кресты).

Разности между литературными и предсказанными значениями  $p_{\text{нас}}$  показаны на Рис. 16. Для рассмотренных соединений во всём диапазоне температур разности между рассчитанными и экспериментальными значениями не превышают 50 %. Эти разности находятся в пределах вышеуказанной оценки ошибки  $\lg p_{\text{нас}}$  в  $\pm 0,35$  для жидкостей и  $\pm 0,45$  для кристаллических соединений. 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  $\pm 50$  %. 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 (29, 33) может быть полезной альтернативой.



**Рис. 16.** Разности между литературными и предсказанными по уравнениям (33, 34) температурными зависимостями давлений насыщенного пара дибензотиофена, *n*-тетрадеканонитрила, *N,N*-диметилникотинамида и ди-*n*-октилсульфида.

Таким образом, уравнение (29) 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. Уравнение (33) позволяет также находить  $p_{\text{нас}}(T)$  над кристаллом. Найденные соотношения могут использоваться как инструмент для критического анализа. С помощью уравнений (30, 34) можно проверить согласованность наклона и абсолютных значений давлений пара, кривых кипения жидких органических неэлектролитов, температур кипения при различных давлениях.

## 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. 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.
2. 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.
3. Bolmatenkov, D. N. A new method for heat capacity determination in supercooled liquid state using fast scanning calorimetry: Thermochemical study of 9, 9'-bifluorenyl / D. N. Bolmatenkov, **M. I. Yagofarov**, T. A. Mukhametzyanov, M. A. Ziganshin, C. Schick, B. N. Solomonov // Thermochim. Acta. - 2020. - V. 694. - P. 178805.
4. **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.
5. **Yagofarov, M. I.** Relationship between the difference between liquid and ideal gas heat capacities of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpies 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.
6. 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. - V. 330. - P. 115545.
7. **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. - V. 340. - P. 116886.
8. **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.
9. 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.
10. Sokolov, A. A. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic hydrocarbons / A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, **M. I. Yagofarov**, I. S. Balakhontsev, B. N. Solomonov // Fluid Phase Equilibr. - 2022. - V. 553. - P. 113304.
11. 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.

12. Bolmatenkov, D. N., Vaporization enthalpies of benzanthrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: prediction and experiment / D. N. Bolmatenkov, **M. I. Yagofarov**, T. F. Valiakhmetov, N. O. Rodionov, B. N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. - 2022. - V. 168. - P. 106744.

13. 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. - P. 14631-14647.

14. 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. - 2022. - P. 113669.

15. Sokolov, A. A., Vaporization thermochemistry of leuco dyes: measurement and prediction / A. A. Sokolov, **M. I. Yagofarov**, D. N. Bolmatenkov, A. A. Notfullin, B. N. Solomonov // J. Mol. Liq. - 2022. - P. 107093.

16. **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. - P. 1-6.

17. **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. - P. 90

18. **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.

19. 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.

20. **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, № 12. - P. 3583-3588.

21. 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/

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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. - P. 7027.

26. **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.

27. **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.

28. **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.

29. 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.