

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

На правах рукописи

САМАТОВ АЙЗАТ АЛМАЗОВИЧ

**Термохимия фазовых переходов и сольватации
алифатических соединений при 298,15 К**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент **Нагриманов Руслан Наильевич**

Казань – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	2
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Экспериментальные методы определения энтальпий испарения и сублимации	13
1.1.1. Калориметрические методы	13
1.1.2. Статический метод	15
1.1.3. Метод эбуллиометрии	17
1.1.4. Метод Кнудсена	18
1.1.5. Метод переноса (транспирации)	21
1.1.6. Метод корреляционной газовой хроматографии	22
1.1.7. Метод сверхбыстрой калориметрии	24
1.1.8. Вывод к разделу 1.1	25
1.2. Процедуры пересчёта энтальпий испарения и сублимации от температуры эксперимента к 298,15 К	26
1.2.1. Соотношения между $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} C_p$ и теплоёмкостью вещества в конденсированном состоянии при 298,15 К	27
1.2.2. Метод определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ из экспериментальных данных по давлению насыщенного пара	28
1.2.3. Метод определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ из экспериментальных данных по энтальпиям испарения	29
1.2.4. Метод определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$, основанный на объёмных характеристиках вещества	30
1.2.5. Вывод к разделу 1.2	31
1.3. Расчётные способы определения энтальпий испарения/сублимации при 298,15 К	32

1.3.1. Схемы расчёта энтальпий испарения, основанные на аддитивности вкладов связей	33
1.3.2. Схемы расчёта энтальпий испарения, основанные на аддитивности вкладов групп	35
1.3.3. Выводу к разделу 1.3	40
1.4. Метод определения энтальпий испарения и сублимации, основанный на калориметрии растворения и расчете энтальпий сольватации	41
1.4.1. Связь между энтальпией сольватации и мольной рефракцией растворяемого вещества	42
1.4.2. Аддитивные схемы расчёта энтальпий сольватации органических соединений	47
1.4.3. Вывод к разделу 1.4	53
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1. Объекты исследования	54
2.2. Метод переноса (транспирации)	54
2.3. Метод калориметрии растворения	60
2.4. Метод корреляционной газовой хроматографии	61
2.5. Квантово-химические расчёты	63
2.6. Статистическая обработка экспериментальных данных	63
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	65
3.1. Обоснование выбора энтальпии сольватации в качестве аддитивной функции	65
3.2. Разработка схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений при 298,15 К	68
3.2.1. Процедура выбора растворителя для алифатических соединений	68
3.2.2. Анализ литературных величин энтальпий испарения/сублимации и растворения алифатических соединений в <i>n</i> -гептане.	70
3.2.2.1. Критический анализ данных по энтальпиям растворения алифатических соединений в <i>n</i> -гептане	71

3.2.2.2. Критический анализ энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений.....	76
3.2.3. Определение групповых вкладов в энтальпию сольватации в <i>n</i> -гептане	78
3.3. Применение разработанной схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в <i>n</i> -гептане для определения энтальпий испарения/сублимации при 298,15 К	92
3.3.1. Определение энтальпий испарения/сублимации сложных эфиров при 298,15 К	92
3.3.2. Определение энтальпий испарения простых эфиров при 298,15 К.....	97
3.3.3. Определение энтальпий испарения кетонов при 298,15 К	100
3.3.4. Определение энтальпий испарения/сублимации галогеналканов при 298,15 К	102
3.3.5. Определение энтальпий сублимации высших спиртов при 298,15 К .	106
3.3.6. Определение энтальпий испарения высших спиртов при 298,15 К ...	107
3.4. Применение найденного в работе соотношения между энтальпией растворения жидких соединений и длиной алкильной цепи для определения энтальпий плавления алифатических соединений при 298,15 К	110
3.5. Применение разработанной схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в <i>n</i> -гептане для определения энтальпий образования при 298,15 К.....	112
3.6. Разработка способа определения энтальпий испарения алифатических соединений с использованием линейного соотношения между энтальпией испарения и энтальпией сольватации в <i>n</i> -гептане	114
Заключение	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ	179

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Термохимические параметры процессов испарения и сублимации имеют большое фундаментальное и прикладное значение. Знание термохимии фазовых переходов (испарения/сублимации и плавления) необходимо для расчёта тепловых эффектов химических реакций, энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий, энергии образования в газовой фазе, проверки квантово-химических расчётов. Прикладной аспект термохимических параметров фазовых переходов заключается в предсказании растворимости соединений, расчёте оптимальных температур процессов их разделения и в оценке концентрации вещества в атмосфере.

В течение последних двух столетий для определения энтальпий испарения/сублимации был разработан ряд прямых (калориметрических) и косвенных (по зависимостям давления пара от температуры) экспериментальных методов. Тем не менее, большинство методов измерения термодинамических параметров процессов испарения и сублимации применимы только к летучим соединениям (с давлением насыщенного пара >1 кПа). Для таких соединений, как правило, не наблюдается расхождений в результатах различных исследовательских групп. Для труднолетучих соединений хорошо себя зарекомендовали такие методы, как метод Кнудсена, микровесы, транспирация и термогравиметрический анализ. Однако, следует отметить, что качество результатов этих методов в большой степени зависит от квалификации исследователя, использующего соответствующий прибор. Измерение труднолетучих соединений требует температур на 100-200 К выше 298,15 К. В таком случае возникает необходимость пересчёта полученных величин к 298,15 К с использованием уравнения Кирхгофа, для применения которого необходимо знание теплоёмкостей веществ в газообразном и конденсированном состоянии. При этом экспериментальное определение теплоёмкости веществ в газовой фазе возможно лишь для самых простых молекул (например, метана). Результаты классических конвекционных методов также сильно зависят от чистоты исследуемых образцов. Каждый из

этих факторов в разной степени влияет на величину энтальпии испарения/сублимации. Поэтому часто наблюдаются расхождения в результатах различных исследовательских групп. Таким образом, разработка альтернативных методов определения энтальпий фазовых переходов при 298,15 К, которые лишены описанных ранее недостатков, является **актуальной** темой исследования.

Степень разработанности темы исследования. В работах Соломонова и соавторов (ДАН – 1979, ЖОХ – 1982) был предложен, а позднее развит в диссертационной работе Нагриманова (кандидатская диссертация-2016) метод калориметрии растворения, который позволяет определять энтальпии испарения и сублимации веществ при 298,15 К. Согласно этому методу, энтальпия испарения/сублимации определяется через энтальпии растворения и сольватации в одном и том же растворителе. Использование такого подхода позволяет избежать трудностей, которые возникают при определении энтальпий испарения/сублимации при повышенной температуре. Энтальпия сольватации в описанных работах определялась из линейных соотношений между энтальпией сольватации и мольной рефракцией, а для ароматических и гетероароматических соединений была предложена аддитивная схема расчёта. Однако для алифатических соединений, предложенная ранее аддитивная схема расчёта, не может быть использована.

Целью работы стала разработка новых способов определения энтальпий фазовых переходов (испарения/сублимации и плавления) алифатических соединений при 298,15 К с использованием метода калориметрии растворения.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать схему расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в выбранном растворителе.
2. Получить новые экспериментальные данные по энтальпиям растворения алифатических соединений. Выявить закономерности в

соотношениях между энтальпией растворения и строением алифатического соединения.

3. На основе разработанной схемы расчёта энтальпии сольватации и новых экспериментальных данных по энтальпиям растворения, определить энтальпии фазовых переходов и энтальпии образования алифатических соединений при 298,15 К и сопоставить с имеющимися в литературе данными.

4. Установить соотношения между энтальпиями испарения при 298,15 К и энтальпиями сольватации алифатических соединений в *n*-гептане.

Научная новизна:

1. Разработан новый способ определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К с использованием калориметрии растворения и разработанной схемы расчёта энтальпий сольватации в *n*-гептане.

2. Впервые были определены энтальпии испарения 46 алифатических соединений с использованием метода калориметрии растворения. Методом транспирации были экспериментально изучены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпии испарения 1,5-дибромпентана, 1,6-дибромгексана, 1,8-дибромоктана, 1,9-дибромнонана, 2-ундеканона, 3-ундеканона, 4-ундеканона, 5-ундеканона, 6-ундеканона.

3. Впервые были получены экспериментальные данные по энтальпиям растворения 125 алифатических соединений в *n*-гептане. Выявлены степенные зависимости между энтальпией растворения в *n*-гептане и числом атомов углерода в гомологических рядах алифатических соединений. На основе полученных зависимостей был разработан способ определения энтальпий плавления алифатических соединений при 298,15 К.

4. Установлены соотношения между энтальпиями испарения при 298,15 К и энтальпиями сольватации алифатических соединений в *n*-гептане. На основе полученных соотношений был разработан способ определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К.

Теоретическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении закономерностей между строением алифатического соединения и энтальпиями растворения и сольватации в *n*-гептане. В работе были разработаны способы определения энтальпий фазовых переходов алифатических соединений при 298,15 К.

Практическая значимость работы:

Полученные в работе температурные зависимости давления насыщенного пара могут быть использованы при расчёте параметров равновесия «жидкость-газ» необходимых для очистки веществ методами ректификации. Измеренные величины энтальпий растворения алифатических соединений в *n*-гептане могут быть использованы для оценки растворимости твёрдых органических веществ.

Методология и методы исследования. В настоящей работе были использованы физические методы исследования: калориметрия растворения для измерения энтальпий растворения, метод транспирации для измерения давления насыщенного пара в широком температурном интервале и метод газовой хроматографии для подтверждения чистоты веществ и определения энтальпий испарения. Для получения данных по энтальпиям образования изучаемых соединений в газовой фазе были использованы квантово-химические расчёты.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый способ расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане при 298,15 К.
2. Соотношения для расчёта энтальпии растворения жидких алифатических соединений в *n*-гептане при 298,15 К.
3. Новые способы определения энтальпий испарения/сублимации и плавления алифатических соединений при 298,15 К.

Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных, полученных различными методами, а также сопоставлением с

литературными величинами. Материалы диссертационной работы опубликованы в специализированных журналах.

Личный вклад автора заключается: в осуществлении калориметрических измерений теплот растворения алифатических соединений в *n*-гептане, в очистке и осушке растворителя и растворяемых веществ, измерении давления насыщенного пара веществ в широком температурном диапазоне методом транспирации, в газохроматографическом анализе чистоты исследуемых веществ, в математической обработке экспериментальных данных, в сборе и анализе литературных данных, в обобщении полученных результатов совместно с научным руководителем, а также в подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на международной конференции «4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC)» (Молдавия, г. Кишинев, 2017 г.), на международной конференции «12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry» (Румыния, г. Брашов, 2018 г.), на международной конференции 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) (Италия, г. Рим, 2019 г.), на XXII международной конференции по химической термодинамике в России (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2020 г.), на международных семинарах «2nd International Seminar on Advanced Calorimetry» (г. Казань, 2018 г.) и «3rd International Seminar on Advanced Calorimetry» (г. Казань, 2019 г.).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях международных изданий, рекомендованных ВАК РФ, а также в 10 тезисах докладов на конференциях всероссийского и международного уровня. Публикации по теме диссертации написаны в соавторстве с научным руководителем, к.х.н., доцентом Нагримановым Р.Н. Автор выражает ему искреннюю благодарность за внимание к работе и всестороннюю поддержку

проводимых исследований. Автор также благодарит к.ф.-м.н. Климовицкого А.Е. за помощь в конструировании установки по исследованию давления пара (метод транспирации), к.х.н., доц. Новикова В.Б. за консультации при проведении калориметрического эксперимента, д.х.н., проф. Веревкина С.П., и к.х.н. Зайцева Д.Г. за консультацию в проведении эксперимента по методу транспирации и проведении квантово-химических расчётов, а также д.х.н. проф. Соломонова Б.Н. за помощь в обсуждении результатов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка использованной литературы, содержащего 521 источник и приложения. Работа представлена на 179 страницах основного текста и включает 18 рисунков и 21 таблицу. Объём приложения составляет 39 страниц.

В первой главе представлен литературный обзор экспериментальных и расчётных методов определения энтальпий испарения и сублимации, способов определения разности теплоёмкостей между конденсированной и газовой фазой, а также работ по определению энтальпий испарения и сублимации с использованием калориметрии растворения и различных способов расчёта энтальпий сольватации.

Во второй главе представлена информация об объектах исследования, использованных экспериментальных методах, параметрах квантово-химических расчётов и проведённой статистической обработки экспериментальных данных.

Заключительная глава диссертационной работы посвящена обсуждению результатов работы. В главе приведена информация об этапах разработки аддитивной схемы расчёта, а также обоснование выбора энтальпии сольватации в качестве аддитивной функции. Далее разработанная схема расчёта энтальпии сольватации используется для определения энтальпий фазовых переходов и энтальпий образования в конденсированной фазе алифатических соединений при 298,15 К.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90253, проекта Министерства науки и высшего образования РФ № 14.Y26.31.0019, а также за счет средств субсидии Министерства образования и высшего образования РФ, выделенных Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № 0671-2020-0061.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Диссертационная работа построена на связи энтальпии испарения/сублимации вещества с энтальпиями растворения и сольватации вещества. Измерение энтальпии растворения для большинства веществ является рутинной задачей. В то же время экспериментальное определение энтальпии сольватации имеет ограничения по молекулярной массе вещества. В связи с этим определение энтальпии сольватации вещества в растворителе осуществляется с использованием экспериментальных данных по энтальпиям растворения вещества в растворителе и его энтальпией испарения/сублимации. Полученные таким образом экспериментальные энтальпии сольватации, были использованы для создания различных способов расчёта энтальпии сольватации. В работах Соломонова [1-3] и Нагриманова [4-9] было показано, что применение различных способов расчёта энтальпии сольватации, в совокупности с экспериментальными энтальпиями растворения, позволяет определять энтальпии испарения и сублимации органических неэлектролитов с погрешностью, сопоставимой с классическими методами исследования. В работах Соломонова и Нагриманова были разработаны способы энтальпии сольватации для ароматических соединений, а также самых простых алифатических соединений. Настоящая работа является продолжением этих исследований и заключена в применении метода калориметрии растворения для определения энтальпий фазовых переходов широкого круга алифатических соединений при 298,15 К.

В связи со всем вышесказанным, литературный обзор состоит из следующих частей. В первой части проводится анализ используемых в литературе методов определения энтальпий испарения и сублимации. Для большинства веществ экспериментальное определение энтальпий испарения и сублимации осуществляется при температурах, которые сильно отличаются от температуры 298,15 К. В связи с этим далее описаны используемые в литературе процедуры пересчета энтальпии испарения и сублимации от температуры эксперимента к 298,15 К. Поскольку в настоящей работе

предлагается способ определения энтальпий испарения и сублимации основанный на расчёте энтальпий сольватации, то литературный обзор также включает в себя существующие расчётные способы определения энтальпий испарения и сублимации при 298,15 К. Литературный обзор завершается анализом результатов работ по процедурам расчета энтальпии сольватации.

1.1. Экспериментальные методы определения энтальпий испарения и сублимации

В настоящем разделе рассмотрены актуальные на сегодняшний день экспериментальные методы определения энтальпий испарения и сублимации. Методы определения энтальпий испарения и сублимации могут быть классифицированы на прямые и косвенные. Прямые методы определения основаны на непосредственном измерении калориметрического сигнала во время процесса испарения и сублимации. К косвенным методам определения энтальпий испарения/сублимации в основном относят методы, основанные на измерении температурной зависимости давления насыщенного пара. Также к косвенным методам можно отнести метод корреляционной газовой хроматографии.

1.1.1. Калориметрические методы

Энтальпии испарения/сублимации легколетучих соединений могут быть определены напрямую путём измерения теплового эффекта испарения/сублимации образца. Точность получаемых результатов зависит не только от чистоты образца, но и от устройства калориметра. Детальный обзор калориметров, которые используются для определения энтальпий испарения/сублимации, представлен в монографиях [10, 11].

На сегодняшний день калориметрическое определение энтальпий испарения/сублимации, в основном, производят методом дроп-калориметрии (drop calorimetry). Пример схемы установки дроп-калориметра приведен на рисунке 1.1.

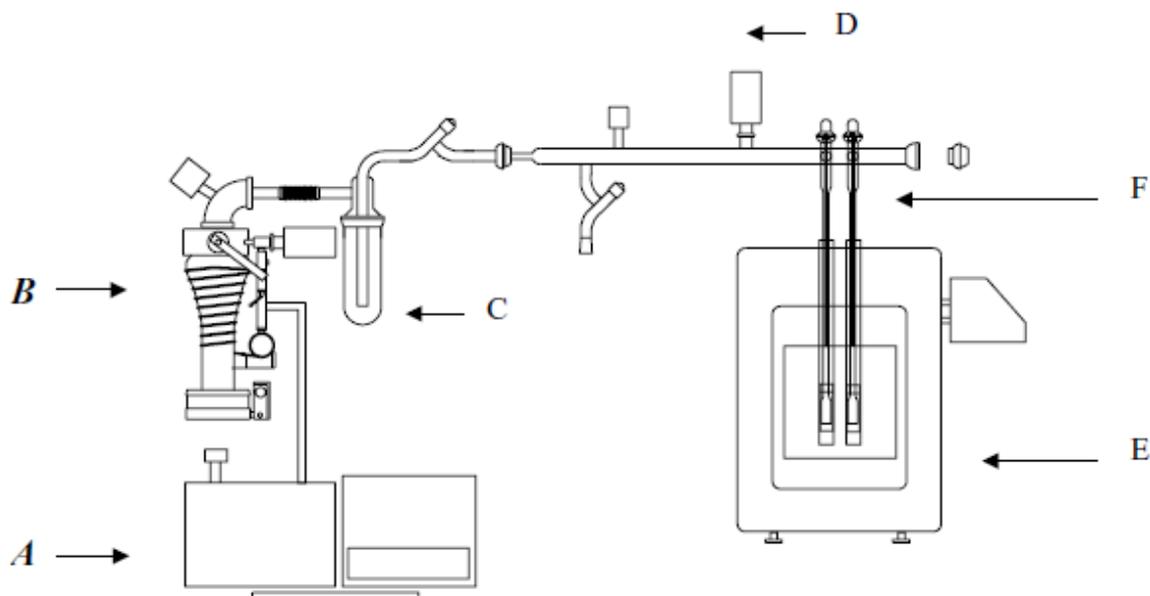


Рисунок 1.1 – Схема установки дроп-калориметрии. А – вакуумный насос, В – диффузионный насос, С – ловушка с жидким азотом, D – Датчики давления, E – калориметрический блок, F – калориметрические ячейки.

Рисунок заимствован из работы [12].

Согласно методу дроп-калориметрии, в калориметрический блок (E), нагретый до необходимой температуры, помещаются две калориметрические ячейки (F). В одну из ячеек производится сброс известного количества вещества, другая ячейка при этом остаётся пустой. После сброса вещества в ячейку, фиксируется изменение теплового потока. Полученный калориметрический сигнал корректируется на калориметрический сигнал пустой ячейки. После этого рассчитывается энтальпия испарения/сублимации образца при температуре калориметрического блока [12].

Калибровка прибора, используемого в работе [12], показала, что энтальпия сублимации бензойной кислоты и антрацена были определены с погрешностью $3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для ферроцена энтальпия сублимации в пределах $0,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ согласуется с рекомендованной величиной [12].

Основным ограничением определения энтальпий испарения и сублимации с использованием метода дроп-калориметрии является его

применимость только для изучения легколетучих и термически стабильных соединений [13]. В случае труднолетучих соединений систематические ошибки измерения существенно возрастают. Кроме того, для этого метода требуется высокая чистота исследуемого образца.

1.1.2. Статический метод

Современный статический метод определения энтальпий испарения/сублимации реализуется на практически автоматизированных установках. Схема аппарата, который используется в научной группе Веревкина [14], представлена на рисунке 1.2.

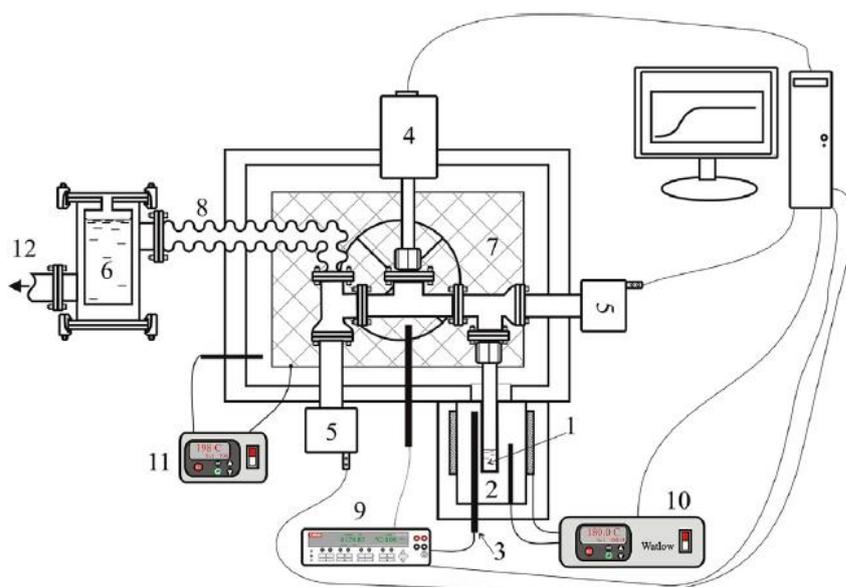


Рисунок 1.2. Схема аппарата для статического метода определения энтальпий испарения/сублимации. 1 – Измерительная ячейка, 2 – алюминиевый термостатируемый блок, 3 – высокоточный термометр, 4 – манометр, 5 – пневматические клапаны, 6 – ловушка с жидким азотом, 7 – термостат, 8 – подключение к вакуумному насосу, 9 – мультиметр, 10 и 11 – температурные контроллеры, 12 – вакуумный насос. Рисунок заимствован из работы [14].

Согласно статическому методу, исследуемый образец помещается в измерительную ячейку (1), где происходит его дегазация и вакуумирование ячейки. Давление внутри ячейки контролируется высокочувствительным

манометром (4). Для того, чтобы пары образца не конденсировались на соединительных трубках между измерительной ячейкой и манометром, температуру соединительных частей поддерживают на 30-50 К выше, чем образец, с помощью термостата (7).

После термостатирования измерительной ячейки, происходит измерение давления пара образца, которое повторяется в широком температурном интервале. Далее по уравнению Клапейрона-Клаузиуса рассчитывается энтальпия испарения/сублимации при средней температуре эксперимента [15].

Измерение давления может быть проведено с помощью различных видов манометров (ртутные манометры, трубки Бурдона, и т.д.). Современные высокотемпературные ёмкостные манометры доступны для очень низкого давления (ниже 10 Па), низкого давления (ниже 1000 Па) и среднего диапазона давления (до 10^5 Па). Как правило, комбинация всех трёх датчиков в измерительной ячейке позволяет определять давление пара в широком диапазоне [15].

Берг [16] разработал модификацию статического метода для измерения давления насыщенного пара термически нестабильных соединений. Разработанная модификация позволяет измерять давления пара веществ от 1 до 10^5 Па в температурных интервалах от 293 до 473 К. Некоторые вещества могут разлагаться при повышенных температурах, поэтому для таких соединений давление пара может зависеть от времени эксперимента. Разработанная в работе [16] процедура позволяет учитывать поправку на изменение давления пара в результате термического разложения образца.

Многие авторы [13, 14] полагают, что статический метод является наиболее точным для определения давления насыщенного пара вещества. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется применению статических методов для изучения труднолетучих соединений, для которых в литературе недостаточно достоверных данных. Главным недостатком статического метода определения энтальпии испарения/сублимации считается

довольно продолжительная длительность эксперимента. В некоторых случаях измерение может занять 2-3 недели [13]. Ещё одним недостатком метода является необходимость в образце с высокой степенью чистоты ($>0,999$).

1.1.3. Метод эбуллиометрии

Другим методом определения энтальпий испарения является метод эбуллиометрии. Метод эбуллиометрии основан на измерении температуры кипения образца при различных давлениях. Устройство прибора конструируется таким образом, чтобы производить измерения температуры кипения и конденсации. Различия в измеренных температурах при этом не должны превышать 0,005 К, если вещество чистое и не происходит его разложения. Рабочие интервалы температуры для установок находятся в интервале 293-530 К при давлении от 2 до 101.6 кПа [13].

Эбуллиометрия - относительно старый метод определения энтальпий испарения, поэтому существует множество различных конструкций экспериментальных установок [17]. Целью модификаций являлось обеспечение плавного, равномерного кипения и сведение к минимуму возможность перегрева образца. Можно выделить две основные конструкции эбуллиометров. Первый тип - это перегонный куб с циркуляцией как жидкой, так и паровой фаз [18]. Этот способ основан на применении насоса Коттреля. Второй тип аппарата [19] больше похож на открытый дефлегматор, работающий без насоса Коттреля и имеет возможность уменьшить перегрев. Анализ последних работ по эбуллиометрическому определению энтальпий испарения показывает, что первый тип конструкции эбуллиометра применяется чаще других модификаций [13]. Например, эбуллиометр, оснащённый насосом Коттреля, был разработан Рогальским и Малановским [20]. Количество исследуемого образца в этом эбуллиометре, может варьироваться от 20 до 45 см³. Большой объём вещества необходимый для этого метода существенно ограничивает его применение. Уменьшить объём пробы, необходимый для измерения, удалось с помощью аппарата,

разработанного в МГУ профессором Варущенко и др. [21]. Данный прибор позволяет использовать пробы объёмом 4,5-7,0 см³, однако, и этот объем гораздо больше, чем необходимо для других методов определения энтальпий испарения/сублимации.

Для получения данных по давлению насыщенного пара чистого вещества может использоваться метод сравнительной эбуллиометрии [22]. В этом методе измеряются температуры кипения и конденсации исследуемого и эталонного вещества при одинаковом давлении. Температурная зависимость давления насыщенного пара исследуемого вещества определяется из температурной зависимости эталонного соединения. Из-за симметрии аппарата ошибки в определении давления пара имеют тенденцию к самокомпенсации [22]. Разработанная в работе [23] модификация сравнительной эбуллиоскопии позволила получать данные при очень высоких температурах (вплоть до 625 К). При этом, максимальная ошибка в определении давления пара во всём температурном интервале (523-625 К) составила 5%.

Преимуществом метода эбуллиометрии является то, что по измеряемым температурам кипения и конденсации вещества, можно оценить степень его чистоты. Как отмечалось ранее, основным недостатком метода эбуллиометрии является большой объём образца необходимого для проведения эксперимента. Кроме того, эбуллиометрия не может быть использована для определения энтальпий сублимации, а также для измерения давления насыщенного пара труднолетучих и термически нестабильных соединений.

1.1.4. Метод Кнудсена

Распространённым методом определения давления насыщенного пара вещества является метод Кнудсена. Несмотря на то, что на сегодняшний день существует множество модификаций данного метода, принцип работы метода остался тем же. Схема измерительной ячейки приведена на рисунке 1.3.

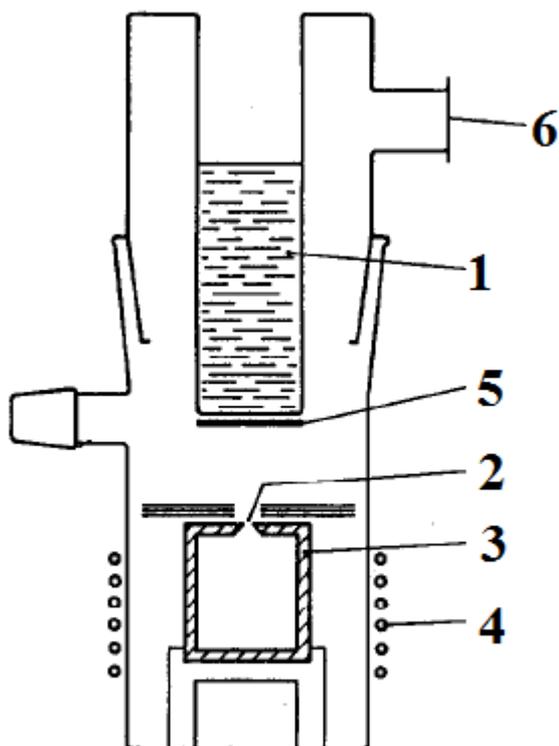


Рисунок 1.3 – Схема измерительной ячейки в методе Кнудсена. 1 – крио-ловушка, 2 – отверстие, 3 – измерительная ячейка, 4 – термостат, 5 – подложка крио-ловушки, 6 – соединение с вакуумным насосом. Рисунок заимствован из работы [24].

Принцип работы измерительной ячейки в методе Кнудсена следующий. При постоянной температуре, поддерживаемой термостатом (4), насыщенный пар над веществом через малое отверстие (2) переходит в вакуум, где конденсируется на подложке (5) крио-ловушки (1). Далее детектируется изменение массы при испарении, путём взвешивания ячейки в начале эксперимента и через измеряемые временные интервалы [13]. Изотермическое испарение вещества из ячейки с малым отверстием можно описать уравнением Кнудсена:

$$p = \frac{\Delta m}{kst} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (1.1),$$

где Δm – потеря массы образца в течение времени t , M – молекулярная масса, s – площадь отверстия, R – универсальная газовая постоянная, T – температура и k – коэффициент Клаузинга.

Коэффициент Клаузинга (k) в уравнении (1.1) обычно рассчитывается по упрощённым уравнениям $1/(1 + l/2r)$ или $1/(1 + 3l/8r)$, где l – толщина мембраны, а r – диаметр отверстия. Уравнение (1.1) обычно справедливо для экспериментальных условий, когда отношение длины свободного пробега l к диаметру отверстия (известное как число Кнудсена $K_n = \lambda / 2r$) равно или больше 10 [17]. На практике это состояние можно поддерживать, когда давление пара около 1 Па и ниже. Однако, большинство жидких образцов имеют давление пара выше 1 Па даже при очень низких температурах. По этой причине метод Кнудсена традиционно используется для измерения давления паров твёрдых веществ [13] и редко применительно к жидкостям [25].

При давлениях выше 1 Па и при низких значениях числа Кнудсена ($K_n < 10$) экспериментальная скорость потери массы может быть на 50% больше, чем рассчитанная по формуле (1.1). Для того, чтобы учесть это отклонение в методе Кнудсена, исследование проводят в серии экспериментов с тремя отверстиями в ячейке Кнудсена с большой разницей в диаметрах. Экспериментальные скорости потери массы нормируются на параметры отверстия и экстраполируются на бесконечно малый диаметр отверстия $r \rightarrow 0$ с помощью эмпирической линейной аппроксимации [26]. Как правило, для $K_n < 10$ нарушаются законы молекулярного потока через отверстие; однако было предложено [27] учитывать нарушение изотропии истекающего газа при переходе от молекулярного к стационарному потоку.

Метод Кнудсена был модифицирован путём использования трех параллельных ячеек Кнудсена в работе [28]. Применение измерительных ячеек с отверстиями разного размера значительно ускоряет эксперимент, а также позволяет проводить независимое исследование соединений при одинаковой температуре.

Метод Кнудсена обычно используется для измерения давления паров труднолетучих соединений, однако для исследования чрезвычайно труднолетучих соединений (таких как ионные жидкости) этот классический метод весьма ограничен из-за гравиметрического определения потери массы при измерении. Как правило, потеря массы на уровне 3–10 мг при каждой экспериментальной температуре достаточно для определения надежной величины давления пара [29]. Такой уровень вряд ли возможно достичь в экспериментах с ионными жидкостями и другими труднолетучими соединениями (с давлением пара менее 1 Па).

1.1.5. Метод переноса (транспирации)

Метод переноса (или транспирации) реализуется в переносе насыщенного пара вещества известным объемом газа-носителя и последующим удалением вещества из газовой фазы с помощью холодной ловушки или адсорбера. Масса перенесенного вещества анализируется подходящим аналитическим способом (газовой хроматографии, спектральным или гравиметрическим методами). Затем рассчитывается давление пара p с помощью уравнения идеального газа:

$$p = \frac{mRT}{VM} \quad (1.2),$$

где m – масса перенесенного вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – температура образца, V – объем газа носителя, M – молярная масса вещества.

Развитие метода транспирации в сторону автоматизации было реализовано в работе [30]. Принцип работы этого аппарата основан на насыщении газа-носителя, проходящего через сатуратор и его последующей конденсации в холодной колонке газового хроматографа, используемого в качестве ловушки. Кроме того, одновременно происходит измерение давления насыщенного пара изучаемого соединения и стандартного соединения. Этот сравнительный метод транспирации показал неплохие результаты по

определению давления пара жидких и твердых соединений в широком интервале давлений. Автоматизированная установка транспирации калибровалась измерением давления насыщенного пара стандартных веществ, таких как нафталин, бензойная кислота, декан и спирты. Было показано, что давление пара воспроизводится в пределах 0,5-1,5%, а точность энтальпий испарения находится в пределах 0,2-0,4 кДж/моль [30].

Метод транспирации имеет несколько ключевых преимуществ [31]. Этот метод позволяет легко удалить следы влаги путём промывки образца сухим газом-носителем в предварительных экспериментах [31]. Кроме того, инертный газ-носитель служит защитой от окисления и разложения образца, особенно при высоких температурах. Для измерения необходимы небольшие количества пробы (обычно около 300–500 мг) [31]. С другой стороны, метод переноса имеют как минимум два потенциальных недостатка. Во-первых, метод подвержен определённым типам систематических ошибок (например, недонасыщение газового потока или частичная конденсация пара перед ловушкой). Во-вторых, периоды измерения могут быть довольно продолжительными (особенно для труднолетучих соединений), а также требуется большой объем газа-носителя. Недавний анализ результатов метода транспирации показал [31], что ошибка в определении давления пара эталонных веществ методом транспирации не превышает 3%. При этом, погрешность в определении энтальпии испарения находится на уровне 1,0–1,5% [31]. Этот уровень погрешности достаточен и вполне сопоставим с другими хорошо зарекомендовавшими себя методами определения энтальпий испарения/сублимации.

1.1.6. Метод корреляционной газовой хроматографии

Корреляционная газовая хроматография (КГХ) – метод, который позволяет оценить энтальпии испарения жидких и твердых при 298,15 К соединений на основе экспериментальных данных по временам удерживания веществ в хроматографической колонке [32].

Метод корреляционной газовой хроматографии был разработан Чикосом и соавторами в работе [33]. Согласно этому методу, исследуется зависимость между $\ln(t_a'/t_o)$ и обратной температурой эксперимента ($1/T$). Тангенс угла наклона зависимости соответствует отношению энтальпии сольватации вещества в фазе колонки ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\text{ФК}}(T)$) к универсальной газовой постоянной. Термин t_a' относится к исправленному времени удерживания и рассчитывается как разница между экспериментальным временем удерживания аналита и не удерживаемого компонента (например, метана). Энтальпия сольватации вещества в фазе колонки может быть представлена в виде суммы энтальпии испарения и энтальпии взаимодействия растворенного вещества с фазой колонки.

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\text{ФК}}(T) = \Delta_{\text{исп}} H(T) + \Delta_{\text{вз}} H(T) \quad (1.3),$$

Было обнаружено [32], что для близких по физико-химическим свойствам веществ существует линейная зависимость между $\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\text{ФК}}(T)$ и энтальпией испарения этих соединений при 298,15 К:

$$\Delta_{\text{исп}} H(298,15 \text{ К}) = a \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\text{ФК}}(T) + b \quad (1.4),$$

где a и b – эмпирические коэффициенты.

Кроме определения энтальпий испарения, по методу КГХ могут быть получены данные по давлениям пара изучаемых соединений. Исправленное время удерживания вещества (t_a') отражает давление пара вещества в газохроматографической колонке [34]. Таким образом, сравнивая исправленные времена удерживания изучаемого вещества и стандартного соединения, можно определить и температурные зависимости давления пара изучаемого соединения. Однако, подход корреляционно-газовой хроматографии не обеспечивает такие точные величины давления пара, как измеренные напрямую. Этот метод может быть полезен в том случае, если в литературе имеется несколько противоречивых данных по давлениям паров для их критического анализа [34].

Применение КГХ представляет интерес для изучения соединений, доступных только в виде смеси изомеров (например, природных терпеноидов), а также для термически нестабильных соединений. Кроме того, метод КГХ не связан с измерением давления насыщенного пара, поэтому он может быть полезен для изучения труднолетучих соединений. Было показано, что метод КГХ может быть применён для определения энтальпий испарения жирных кислот [34] и их сложных эфиров [35], в то время как другие методы в этих случаях неприменимы. Метод КГХ совместно с методом дифференциальной сканирующей калориметрии хорошо себя зарекомендовал для определения энтальпий сублимации при 298,15 К различных классов алифатических и ароматических соединений [34].

Основной трудностью при определении энтальпий испарения методом корреляционной газовой хроматографии является выбор стандартных веществ. Поскольку уравнение (1.4) содержит экспериментальные данные по энтальпиям испарения стандартных веществ, то они должны быть определены с достаточной точностью. Обычно, в качестве стандартных веществ подбираются соединения, которые содержат такие же функциональные группы, что и изучаемые соединения [32]. Однако, углеводороды в некоторых случаях также могут служить в качестве стандартных соединений при определении энтальпий испарения ароматических и алифатических соединений [35]. Таким образом, главным недостатком этого метода является необходимость использовать стандартные вещества, выбор которых не всегда очевиден. Кроме того, точность полученных данных сильно зависит от качества использованных данных по энтальпиям испарения стандартных соединений. Например, энтальпия испарения сквалана, определенная методом КГХ, имеет погрешность в $7,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [36].

1.1.7. Метод сверхбыстрой калориметрии

Новый метод определения энтальпий испарения и сублимации был разработан в работе [37]. Метод сверхбыстрой калориметрии основан на

изучении калориметрического сигнала при действии на вещество высоких скоростей нагрева и охлаждения ($>100000 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$). Такая скорость нагрева становится возможной за счёт малого размера чипа, на который наносится небольшая масса изучаемого образца (несколько нанограммов).

Давление насыщенного пара вещества (p) в методе сверхбыстрой калориметрии определяется по уравнению:

$$p = \frac{1}{A_{\text{исп}}} \frac{dm}{dt} \frac{RT}{\beta_c M} \quad (1.5),$$

где $A_{\text{исп}}$ – площадь поверхности испарения/сублимации, $\frac{dm}{dt}$ – скорость потери массы, β_c – коэффициент массопереноса, R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса вещества.

Параметры уравнения (1.5) $A_{\text{исп}}$ и $\frac{dm}{dt}$ определяются экспериментально, а параметр β_c является расчётной величиной и зависит от конструкции установки, типа сенсора калориметра и используемого газа-носителя [38].

Метод сверхбыстрой калориметрии применяется для изучения давления насыщенного пара чрезвычайно труднолетучих соединений ($<1 \text{ Па}$). За счёт быстрой скорости нагрева, достигается возможность изучения термически нестабильных соединений [37]. К недостаткам метода можно отнести то, что он развит только для определения давления пара ниже 1 кПа. Кроме того, получаемые методом сверхбыстрой калориметрии данные по давлению пара имеют погрешность на уровне 15 %, что, например, примерно в пять раз больше погрешности метода транспирации.

1.1.8. Вывод к разделу 1.1

Литературный обзор методов определения энтальпий испарения и сублимации показал, что имеющиеся методы не универсальны и не могут быть использованы для термически нестабильных, взрывоопасных и гигроскопичных соединений. Кроме метода корреляционной газовой

хроматографии, все представленные методы основаны на изучении процесса переноса вещества из конденсированной в газовую фазу. Для большинства соединений изучение этого процесса неразрывно связано с нагреванием образца и, как следствие, определением термодинамических параметров при повышенной температуре. В связи с этим появляется необходимость пересчёта полученных величин к температуре 298,15 К.

1.2. Процедуры пересчёта энтальпий испарения и сублимации от температуры эксперимента к 298,15 К

Как было показано в разделе 1.1, большинство экспериментальных методов определения энтальпий испарения и сублимации требуют провести процедуру пересчёта от температуры эксперимента к 298,15 К. Для этого используется уравнение Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{исп/субл}} H(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{исп/субл}} H(T) + \int_T^{298,15 \text{ К}} \Delta_{\text{ж,кр}}^{\Gamma} C_p dT \quad (1.6),$$

где $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\Gamma} C_p = C_p(\text{газ}) - C_p(\text{ж/кр})$.

При этом, для наиболее точного расчёта параметра $\int_T^{298,15 \text{ К}} \Delta_{\text{ж,кр}}^{\Gamma} C_p dT$ необходимо знание температурной зависимости теплоёмкости вещества в конденсированной и газовой фазе. В общем случае для органических соединений температурная зависимость теплоёмкости вещества выражается полиномиальным уравнением вида:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (1.7),$$

где a, b, c, d – эмпирические коэффициенты.

Экспериментально температурная зависимость теплоёмкости (уравнение (1.7)) может быть определена для большинства веществ в конденсированном фазе, а также для самых простых веществ в газовой фазе (например, метана [39]). При этом, для большинства соединений возможно лишь рассчитать теплоёмкость вещества в газовой фазе квантово-

химическими расчётами. Однако, квантово–химические расчёты трудно реализуемы для соединений с длинным углеродным фрагментом, которые будут рассмотрены в работе. В связи с этим, далее будут рассмотрены способы оценки параметра $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} C_p$.

1.2.1. Соотношения между $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{г}} C_p$ и теплоёмкостью вещества в конденсированном состоянии при 298,15 К

Самым простым способом описания параметра $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ считается метод Сиджвига [40]. Согласно этому подходу, считается, что разность теплоёмкостей между жидкой и газовой фазой не зависит от температуры и от структуры соединения:

$$\Delta_{\text{исп}} H(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{исп}} H(T) + 54,4(T - 298,15 \text{ К}) \quad (1.8)$$

Согласно правилу Сиджвига (уравнение (1.8)), величина $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ равна 54,4 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. К аналогичному выводу пришёл Шоу [41], который предложил величину $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ равной 50,2 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Однако, как было показано в работе [42], только около 69 % из рассмотренных соединений имеют разность теплоёмкостей близкую к величине 54,0 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

В работе [42] Чикосом и Акри было показано, что параметр $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ не является константой и зависит от размера молекулы. Также было обнаружено, что существует линейная корреляция между экспериментальной $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ и теплоемкостью $C_p(\text{ж})$, которая была рассчитана исходя из аддитивной схемы расчёта [43]. Эта корреляция, найденная по экспериментальным теплоёмкостям 289 соединений, может быть выражена следующим уравнением:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p = 10,58 + 0,26 \cdot C_p(\text{ж}) \quad (1.9)$$

По мнению авторов [42], погрешность определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ по уравнению (1.9) составляет 15 Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Для кристаллических соединений было получено аналогичное соотношение:

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_p = 0,75 + 0,15 \cdot C_p(\text{кр}) \quad (1.10)$$

Как показало сравнение с экспериментальными величинами погрешность определения $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}} C_p$ по уравнению (1.10) составляет 25 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ [42].

Основной недостаток предложенного Чикосом и Акри подхода для расчёта $\Delta_{\text{ж/кр}}^{\text{r}} C_p$ был рассмотрен в работе [44]. Было показано, что для соединений, энтальпии испарения которых определены при высокой температуре (>350 К), применение уравнений (1.9) и (1.10) приводит к большим ошибкам [44]. Это связано с тем, что уравнения (1.9) и (1.10) не учитывают температурную зависимость теплоёмкости.

1.2.2. Метод определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_p$ из экспериментальных данных по давлению насыщенного пара

Одним из популярных на данный момент методов определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_p$ является применение уравнения Кларка и Глю [45], которое связывает экспериментальные данные по давлению насыщенного пара (p_i) с термодинамическими параметрами ($\Delta_{\text{исп}} G$, $\Delta_{\text{исп}} H$, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_p$):

$$R \ln(p_i/p_o) = -\frac{\Delta_{\text{исп}} G(298,15 \text{ К})}{298,15} + \Delta_{\text{исп}} H(298,15 \text{ К}) \cdot \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_p(298,15 \text{ К}) \cdot \left(\frac{298,15}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) \right) \quad (1.11)$$

где p_i – давление насыщенного пара образца, Па; p_o – стандартное давление (10⁵ Па); $\Delta_{\text{исп}} G(298,15 \text{ К})$ – энергия Гиббса испарения, Дж·моль⁻¹; $\Delta_{\text{исп}} H(298,15 \text{ К})$ – энтальпия испарения, Дж·моль⁻¹; $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} C_p(298,15 \text{ К})$ – разность теплоёмкостей в газовой фазе и в жидком состоянии, Дж·К⁻¹·моль⁻¹; T – температура при которой было определено давление p_i , К.

Для определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_p$ по уравнению (1.11) необходимы экспериментальные данные по давлению насыщенного пара, остальные термодинамические параметры ($\Delta_{\text{исп}}G$, $\Delta_{\text{исп}}H$) уравнения могут быть определены также из данных по давлению насыщенного пара. При этом, величина $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_p$ существенно зависит от качества экспериментальных давлений пара и температурного интервала (>50 К), при котором были проведены измерения. Так как в литературе обычно приводятся несколько работ, в которых определены давления насыщенного пара, то перед использованием уравнения (1.11), необходимо провести проверку экспериментальных данных на согласованность, например, методом Унка [46], либо его модификацией [47].

1.2.3. Метод определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_p$ из экспериментальных данных по энтальпиям испарения

В работе [48] было найдено соотношение между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_p$ и энтальпией испарения вещества при 298,15 К для ароматических соединений:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_p(298,15 \text{ К}) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,49 \cdot \Delta_{\text{исп}}H(298,15 \text{ К}) + 37,0 \quad (1.12)$$

Уравнение (1.12) было получено на основе экспериментальных теплоёмкостей 99 ароматических соединений. Стандартное отклонение полученного соотношения составило $3,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [48].

Позднее этот подход был развит для расчёта $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_p$ разветвлённых и линейных алканов [49]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}C_p(298,15 \text{ К}) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,52 \cdot \Delta_{\text{исп}}H(298,15 \text{ К}) + 0,9 \quad (1.13)$$

Для получения уравнения (1.13) были использованы литературные теплоёмкости 192 различных алканов, стандартное отклонение уравнения составило $3,5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [49].

Далее уравнение (1.13) было использовано для расчёта энтальпий испарения монофункциональных производных алканов при отличной от

298,15 К температуре [44]. На основе 782 экспериментальных величин энтальпий испарения 303 производных алканов было показано, что энтальпии испарения ($\Delta_{\text{исп}} H(T_m)$) при (T_m) могут быть рассчитаны с помощью уравнения (1.13) с погрешностью не превышающей $1,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [44].

Таким образом, разработанные соотношения между параметром $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ и энтальпией испарения имеют небольшие систематические погрешности (менее $3,5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако, этот метод имеет существенные недостатки. Во-первых, нет общей зависимости между $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ и энтальпией испарения для ароматических и алифатических соединений, а также на данный момент не найдено зависимости между энтальпией сублимации и параметром $\Delta_{\text{кр}}^{\text{г}} C_p$. Во-вторых, для применения этого метода необходимо знание энтальпии испарения вещества при 298,15 К. Как было показано в литературном обзоре, экспериментальные величины при этой температуре могут быть получены только для ограниченного числа соединений.

1.2.4. Метод определения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$, основанный на объёмных характеристиках вещества

Метод, основанный на объёмных характеристиках вещества (термическое расширение жидкости, изотермическая сжимаемость и мольный объём), был предложен в работе [50]. Согласно этому методу, если колебательные спектры жидкого и газообразного состояния не сильно различаются (конформационный состав в жидком и газообразном состоянии одинаковый), то $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p$ можно представить как [50]:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p (298,15 \text{ К}) = -2R - (C_p - C_v)_{\text{ж}}, \quad (1.14),$$

где R – универсальная газовая постоянная. Вклад $(C_p - C_v)_{\text{ж}}$ обычно рассчитывается по уравнению:

$$(C_p - C_v)_l = \frac{\alpha_p^2}{k_T} V_m T \quad (1.15),$$

где α_p – это термическое расширение жидкости, K^{-1} ; k_T – изотермическая сжимаемость; Pa^{-1} ; V_m – мольный объём, $m^3 \cdot mоль^{-1}$.

Параметры термического расширения жидкости и изотермической сжимаемости для расчёта $\Delta_{ж}^r C_p$ по уравнению (1.15) могут быть получены экспериментально. Однако, получение этих параметров является нетривиальной задачей, которая требует экспериментального опыта и необходимого оборудования.

Рассчитанные по уравнению (1.15) $\Delta_{ж}^r C_p$ не всегда согласуются с данными, полученными другими методами. Так, например, в работе [47] не наблюдается линейной зависимости между $\Delta_{ж}^r C_p$, рассчитанной из объёмных характеристик, и числом атомов углерода в гомологическом ряду сложных эфиров.

1.2.5. Вывод к разделу 1.2

Литературный обзор показал, что исследователям удалось уменьшить погрешности методов пересчёта энтальпий испарения и сублимации от температуры эксперимента к 298,15 К. Однако, в случае сложных соединений (биомолекулы, ионные жидкости, металлоорганические соединения и др.), по-прежнему, универсального и точного метода определения параметра $\Delta_{ж/кр}^r C_p$ не существует. Несмотря на то, что, представленный в работе [48] метод определения $\Delta_{ж}^r C_p$ по энтальпиям испарения обладает высокой точностью, на сегодняшний день не найдено общего подхода для расчёта разности теплоёмкостей для сложных алифатических молекул. Кроме того, этот метод может быть использован только для определения разности теплоёмкостей жидкость – газ.

Для применения других методов определения $\Delta_{ж}^r C_p$ необходимо иметь надёжные данные по давлениям пара [45], изотермической сжимаемости и термическому расширению [50]. К сожалению, в литературе недостаточно

надёжных данных по этих физическим параметрам изучаемых в работе соединений, поэтому применение этих методов сильно ограничено.

Метод Чикоса и Акри [42] позволяет рассчитывать величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}C_p$ и $\Delta_{\text{кр}}^{\text{r}}C_p$, а систематические ошибки не будут носить существенный характер в случае пересчета энтальпий испарения и сублимации от невысоких температур (до 373,15 К). Таким образом, метод Чикоса и Акри был использован автором диссертационной работы для пересчёта экспериментальных энтальпий испарения/сублимации соединений от температуры эксперимента к 298,15 К.

1.3. Расчётные способы определения энтальпий испарения/сублимации при 298,15 К

Литературный обзор экспериментальных методов определения энтальпий испарения/сублимации показал, что используемые методы имеют ряд недостатков. Основным недостатком этих методов является то, что необходимо производить пересчёт энтальпий испарения и сублимации от температуры эксперимента к 298,15 К. В связи с этим исследователи предпринимают попытки для создания расчётных методов определения энтальпий испарения и сублимации при 298,15 К. Разрабатываемые методы расчёта актуальны для термически нестабильных, взрывчатых, а также гигроскопичных соединений. Исследования по разработке расчётных методов определения энтальпий испарения/сублимации при 298,15 К могут быть разделены на два направления. К первому направлению относятся корреляционные соотношения между энтальпией испарения/сублимации при 298,15 К и физико-химическим параметром изучаемого соединения. Например, были найдены корреляционные соотношения между энтальпией испарения при 298,15 К и температурой кипения [51], критическими параметрами жидкостей [52], ацентрическим факторов [53] и давлением пара

[54]. Основным ограничением этих методов является то, что они демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными только для близких по структуре соединений. Кроме того, для того, чтобы использовать разработанные корреляционные соотношения необходимо иметь набор экспериментальных данных. Другим распространённым подходом для расчёта энтальпий испарения/сублимации является представление об аддитивности этих функций. Такой подход получил более широкое распространение в связи с тем, что позволяет производить расчет энтальпий испарения и сублимации без существенных материальных и временных затрат. Однако, стоит отметить, что энтальпия сублимации представляется аддитивной функцией только в нескольких работах [55, 56]. Это связано с тем, что энтальпия сублимации является суммой энтальпий испарения и плавления:

$$\Delta_{\text{субл}} H(T) = \Delta_{\text{исп}} H(T) + \Delta_{\text{плав}} H(T) \quad (1.16)$$

Так как энтальпия плавления существенно зависит от симметрии молекулы и сложной природы межмолекулярных взаимодействий в кристалле, то эта функция не является аддитивной величиной [57]. В связи с этим далее будут рассмотрены только аддитивные схемы расчёта энтальпий испарения при 298,15 К, которые, в свою очередь, также могут быть использованы для расчёта энтальпий сублимации по уравнению (1.16).

Согласно принятым Бенсоном принципам аддитивности [58], аддитивные схемы могут использовать принципы аддитивности связей или аддитивности групповых фрагментов молекулы. Далее будут рассмотрены аддитивные схемы расчёта энтальпий испарения при 298,15 К, которые основаны на этих принципах.

1.3.1. Схемы расчёта энтальпий испарения, основанные на аддитивности вкладов связей

Принцип аддитивности связей для расчёта энтальпий испарения при 298,15 К впервые был использован в работах Лейдлера [59, 60]. В работе [60]

были предложены вклады в энтальпию испарения, образования и сгорания для жидких соединений, которые содержат углерод, водород, кислород и азот. Однако, как утверждает сам автор, имеющиеся на тот момент в литературе данные по энтальпиям испарения производных углеводородов, не позволили получить надёжные инкременты [60]. В дальнейшем Лейдлер [59] применил метод аддитивности вкладов связей для расчёта энтальпий испарения различных серосодержащих соединений. Для 16 из 17 рассмотренных соединений, разница между рассчитанной и экспериментальной величиной составила менее $0,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Только для 5-тиононана разница составила $3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этот метод был развит и применён для расчёта энтальпий испарения циклоалканов и алкилароматических соединений в работе [61]. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных величин энтальпий испарения 36 различных циклических соединений показало, что максимальная разница между этими величинами составляет $1,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Метод Лейдлера был развит в работах Леала [62, 63]. Так, в работе [62], на основе критически проанализированных данных по энтальпиям испарения 260 алифатических и ароматических углеводородов, были получены вклады связей в энтальпию испарения. Однако, разработанная схема расчёта энтальпии испарения имеет ряд недостатков. Например, чтобы описать энтальпию испарения алканов, алкенов и алкинов, авторам потребовалось ввести 42 вклада связей в энтальпию испарения. Кроме вкладов, которые соответствуют непосредственно химическим связям, авторы предлагают вводить некоторые поправочные коэффициенты [62]. Например, по мнению авторов, необходимо вводить поправочные коэффициенты, которые отражают стерические взаимодействия углеродов в молекуле [62]. На рисунке 1.4 приведён пример такого вклада на взаимодействия между атомами углерода в молекуле 2,2,4,4-тетраметилпентана.

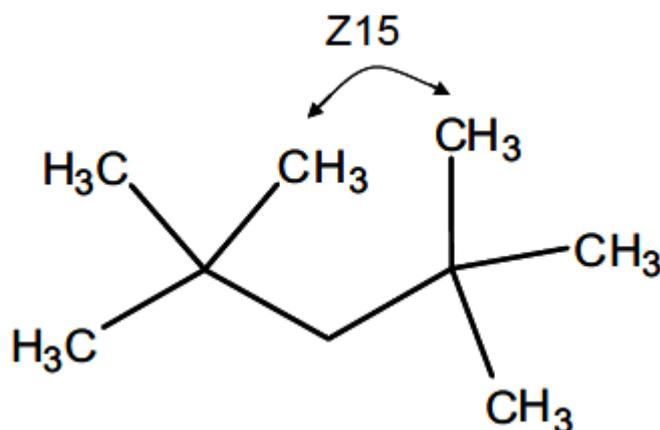


Рисунок 1.4. Вклад «Z15» в энтальпию испарения в методе [62], который отвечает за стерические взаимодействия между атомами углерода. Рисунок заимствован из работы [62].

Обзор работ расчёта энтальпий испарения, основанных на принципах аддитивности связей показал, что такой подход может быть реализован только для близких по структуре и относящихся к одному классу органических соединений. Более широкое применение этого подхода приводит к возрастанию погрешностей и увеличению числа вкладов для описания различных функциональных производных [11].

1.3.2. Схемы расчёта энтальпий испарения, основанные на аддитивности вкладов групп

Другой подход к расчёту физическо-химических свойств основан на принципе аддитивности вкладов групповых фрагментов молекулы. Данный вид аддитивности получил более широкое распространение, по сравнению с методами аддитивности связей, так как для него необходимо меньшее количество данных [11] и он интуитивно более понятен (за счёт меньшего количества вкладов).

Аддитивную схему расчёта энтальпии испарения можно представить в виде уравнения (1.17):

$$\Delta_{\text{исп}} H = \sum_{i=1}^g n_i \cdot H_i + C \quad (1.17)$$

где n_i – количество групповых вкладов, H_i – групповой вклад, C – постоянная (в некоторых случаях $C = 0$).

В зависимости от выбора групповых вкладов (H_i), предлагаемые в литературе, схемы расчёта энтальпий испарения могут быть разделены на:

1. Схемы с учётом только структурных параметров.
2. Схемы с учётом окружения структурных параметров.
3. Схемы, в которых кроме учёта окружения структурных параметров необходимо учитывать различные взаимодействия между атомами углерода, а также вводятся поправки на цикличность.

Первый способ выбора структурных параметров был реализован в работе Лебедева [11]. В монографии Лебедева [11], групповые вклады в энтальпию испарения были получены из экспериментальных энтальпий испарения различных ароматических и алифатических соединений. С использованием метода наименьших квадратов были получены 58 групповых вкладов в энтальпию испарения, которые позволили рассчитать энтальпии испарения различных ациклических и циклических производных ароматических и алифатических соединений. Сравнение экспериментальных и рассчитанных энтальпий испарения показало, что среднеквадратичная погрешность расчёта составляет $1,38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [11]. При этом, наибольшая погрешность в рассчитанных величинах наблюдалась для гетероциклических соединений. Например, для этиленимина разница между рассчитанными и экспериментальными величинами составила $7,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [11].

Схемы, в которых производят учёт ближайшего окружения структурных параметров, реализованы в работах [56, 64-66]. В работе [64] были изучены только углеводороды и линейные монопроизводные алканов. Разработанная на основе 288 соединений схема имеет погрешность $1,1 \%$ [64]. Свобода [65] также разработал схему на основе экспериментальных энтальпий испарения 32 алканов. Энтальпии испарения линейных и разветвлённых алканов

предсказывалась с погрешностью в 1,8 % с использованием 15 различных групповых вкладов. Основным недостатком, предложенных в работах [64, 65] схем расчёта энтальпий испарения является то, что они подходят лишь для некоторых классов соединений. В работах Акри [56, 66], напротив, были изучены различные функциональные производные ароматических и алифатических соединений. Например, в работе [66], авторы на основе данных по энтальпиям испарения 2249 соединений, предложили 150 групповых вкладов в энтальпию испарения. Сравнение экспериментальных и рассчитанных энтальпий испарения показало, что схема имеет погрешность $4,45 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Акри и Наеф [56] использовали аддитивные схемы для расчёта энтальпий испарения и сублимации. По сравнению с предыдущей работой [66], были проанализированы ещё больше соединений, которые содержат не изученные ранее структурные фрагменты. Так, на основе данных по энтальпиям испарения 3581 соединений, были получены 302 групповых вклада. Стандартная ошибка предложенной схемы расчёта энтальпий испарения составляет $4,56 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для 32 соединений разница между рассчитанными и экспериментальными данными составляет более $18 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Общим недостатком, предложенных в работах Акри схем, является то, что полученные групповые вклады в энтальпию испарения не могут быть объяснены на основе имеющихся представлений о межмолекулярных взаимодействиях. Как известно, величина дисперсионных взаимодействий, приходящихся на одну функциональную группу возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$. Однако, в работе [66] вклад хлора (связанного с sp^3 атомом углерода) составляет $2,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, в то время как вклад фтора (связанного с sp^3 атомом углерода) равен $2,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Кроме того, предложенные в работах Акри [56, 66] схемы расчёта энтальпий испарения при $298,15 \text{ К}$ имеют большие систематические ошибки ($4\text{-}5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Для того, чтобы уменьшить систематическую ошибку разработанных схем, исследователи производят учёт различных стерических взаимодействий между фрагментами молекул. Такой тип аддитивной схемы был реализован в

работах Ружички [67] и Веревкина [68, 69]. В работе Ружички [67], была разработана схема расчёта энтальпий испарения при 298,15 К на основе данных по энтальпиям испарения 831 ароматических и алифатических соединений, стандартное отклонение предложенной схемы составило 2,2 кДж·моль⁻¹ [67]. Разработанная схема позволяет рассчитать энтальпии испарения алифатических и ароматических соединений, однако содержит большое число вкладов. Так, например, для предсказания свойств 831 соединения используется 237 групповых вклада, а также 22 различных вклада, приходящиеся на стерические взаимодействия [67].

Разработанная в работе [69] Веревкиным схема расчёта энтальпий испарения различных кислородсодержащих соединений, по-видимому, является неудачной. Так, например, разница между рассчитанной по аддитивной схеме энтальпией испарения 1,3-диоксолана (24,77 кДж·моль⁻¹) и экспериментальной величиной (35,6±0,4 кДж·моль⁻¹ [70]) составляет 10,8 кДж·моль⁻¹, что составляет 43 % от величины. Предложенная схема была переработана и расширена в работе [68]. В этой работе была разработана схема расчёта энтальпий испарения и энтальпий образования в газовой фазе для углеводородов и различных кислородсодержащих соединений. Исследователи сделали акцент на критическом анализе экспериментальных величин, которые используются для получения групповых вкладов. Для этого была разработана специальная процедура анализа литературных данных [68]. Изначально молекулы были разбиты на 46 групповых вкладов, однако, полученная таким образом схема имела большую погрешность. Поэтому, были введены дополнительные 7 параметров, которые, по мнению авторов, характеризуют различные стерические взаимодействия между групповыми фрагментами [68]. Например, энтальпия испарения 2-метил-1-бутена может быть рассчитана из вкладов, приведённых на рисунке 1.5.

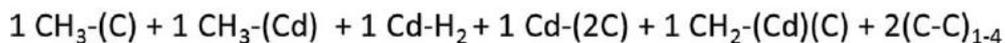
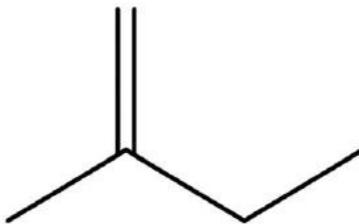


Рисунок 1.5. Структура 2-метил-1-бутена и групповые вклады, которые используются для расчёта энтальпий испарения согласно схеме [68]. Рисунок заимствован из работы [68].

Согласно рисунку 1.5, энтальпия испарения 2-метил-1-бутена рассчитывается из 7 вкладов: 5 вкладов приходятся на фрагменты молекулы, 2 вклада относятся к 1,4-взаимодействиям между атомами углерода. К сожалению, ввод таких параметров как 1,4-взаимодействия или 1,5-взаимодействия [68] в энтальпию испарения значительно усложняет задачу расчёта энтальпий испарения.

Таким образом, схемы расчёта энтальпий испарения третьего типа позволили уменьшить систематическую ошибку до 2,5 кДж·моль⁻¹. Однако, при этом, созданные схемы обладают значительными недостатками. Схемы либо позволяют рассчитать энтальпии испарения для ограниченного класса соединений (например, кислородсодержащих соединений [68]) либо вводят чрезмерно большое количество групповых вкладов [67].

В некоторых случаях вместо аддитивных схем, основанных на уравнении (1.17), могут иметь преимущество заместительные схемы расчёта, основанные на уравнении:

$$\Delta_{\text{исп}} H(A) = \Delta_{\text{исп}} H(\text{базового}) + \sum n_i \cdot h_i \quad (1.18),$$

где $\Delta_{\text{исп}} H(\text{базового})$ и $\Delta_{\text{исп}} H(A)$ – энтальпии испарения некоторого базового и замещённого соединения, соответственно; h_i – вклад замены группы в базовой молекуле на заместитель; n_i – количество групповых вкладов.

Согласно заместительным схемам расчёта, энтальпия испарения изучаемого соединения, может быть представлена в виде суммы энтальпии испарения некоторого базового соединения и вкладов замены группы в базовой молекуле на заместитель. В качестве базового соединения выбирается либо родоначальник гомологического ряда, либо некоторое ароматическое вещество. Заместительные схемы расчёта энтальпии испарения были реализованы в работах Кабо [71] и Соломонова [72]. Кабо применил уравнение (1.18) для определения энтальпий испарения и сублимации различных алкил производных мочевины [71]. В качестве базовой молекулы была выбрана мочевина. Рассчитанные величины энтальпий испарения и сублимации 13 производных мочевины согласуются с экспериментальными данными в пределах $1,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В работе Соломонова [72] заместительная аддитивная схема была использована для расчёта энтальпий испарения различных производных ароматических соединений. В качестве базовых молекул были использованы различные неорганические и органические соединения. Например, для расчёта энтальпии испарения хлорбензола в качестве базовой молекулы используется хлороводород [72]. Таким образом были рассчитаны энтальпии испарения 174 соединений. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных энтальпий испарения показало, что стандартное отклонение предложенной схемы расчёта составляет $1,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Заместительные схемы расчёта обладают небольшой погрешностью определения энтальпий испарения и для их разработки необходимо небольшое количество экспериментальных данных. Однако, такие схемы не универсальны, и они сильно зависимы от точности определения энтальпий испарения базового соединения.

1.3.3. Выводу к разделу 1.3

Сравнение аддитивных схем расчёта энтальпий испарения показало, что схемы, в которых используется принцип аддитивности групповых вкладов являются более успешными. Было показано, что выбор групповых вкладов, а

также качество экспериментальных энтальпий испарения, которые используются для построения аддитивной схемы имеют большое значение. Разработанные схемы расчёта энтальпий испарения при 298,15 К обладают общими недостатками. Было показано, что схемы, которые разработаны для ограниченного количества соединений показывают неплохую систематическую ошибку расчёта (1-2 кДж·моль⁻¹). При разработке более универсальной схемы расчёта, которая позволяет рассчитать энтальпии испарения более разнообразных соединений, систематические ошибки возрастают до 4-6 кДж·моль⁻¹. Попытки уменьшить систематическую ошибку подобных схем за счёт ввода различных поправок на стерические взаимодействия между группами приводят к усложнению метода расчёта. Таким образом, на данный момент в литературе не представлено аддитивной схемы, которая позволяет рассчитать энтальпии испарения различных по структуре органических соединений при 298,15 К без ввода дополнительных поправок с погрешностью на уровне 1-2 кДж·моль⁻¹.

1.4. Метод определения энтальпий испарения и сублимации, основанный на калориметрии растворения и расчете энтальпий сольватации

Согласно определению ИЮПАК, растворение – это процесс взаимодействия растворенного вещества с растворителем, которое приводит к окружению молекул растворенных веществ молекулами растворителя [73]. Мольная энтальпия растворения – это изменение энтальпии, когда 1 моль вещества A_i растворяется в количестве растворителя S , достаточном для получения раствора с бесконечным разбавлением. Мольная энтальпия сольватации – это изменение энтальпии, когда 1 моль газообразных молекул вещества A_i растворяется в растворителе S с образованием бесконечно разбавленного раствора. Энтальпия сольватации и энтальпия растворения любого растворенного вещества A_i в растворителе S связаны с мольной энтальпией испарения ($\Delta_{\text{исп}} H^{A_i}$) для жидких растворяемых веществ и мольной

энтальпией сублимации ($\Delta_{\text{суб}}H^{A_i}$) для твёрдых растворимых веществ следующим соотношением:

$$\Delta_{\text{сольв}}H^{A_i/S} = \Delta_{\text{раст}}H^{A_i/S} - \Delta_{\text{исп/суб}}H^{A_i} \quad (1.19)$$

Энтальпия растворения при 298,15 К может быть измерена с высокой точностью для большинства соединений. Таким образом, если разработать способ расчёта энтальпии сольватации при 298,15 К, то уравнение (1.19) позволит определять энтальпии испарения и сублимации при 298,15 К. Далее будет проведён анализ работ различных исследовательских групп, в которых разрабатываются способы расчёта энтальпий сольватации.

1.4.1. Связь между энтальпией сольватации и мольной рефракцией растворяемого вещества

Энтальпии сольватации различных соединений в алканах активно изучались Фуксом [74-76], Спенсером [77, 78] и Соломоновым [1-3]. В работах Соломонова [1-3] было получено первое количественное соотношение, связывающее энтальпию сольватации неорганических электролитов в циклогексане (C_6H_{12}) с мольной рефракцией (MR^{A_i}):

$$-\Delta_{\text{сольв}}H^{A_i/C_6H_{12}} / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,05 \cdot MR^{A_i} + 4,18 \quad (1.20)$$

Уравнение (1.20) было получено на основе экспериментальных энтальпий сольватации 120 алифатических и ароматических соединений, стандартное отклонение полученного соотношения составило $1,56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2].

Мольной рефракцией называется мера электронной поляризуемости вещества:

$$MR^{A_i} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (1.21),$$

где n – показатель преломления, M – молекулярная масса вещества, d – плотность, N_A – число Авогадро, α – поляризуемость.

В 2015 году [79] уравнение (1.20) было проверено с учётом новых экспериментальных данных, полученных с момента публикации работы [2] и получено следующее соотношение:

$$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/C_6H_{12}} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = 1,035 \cdot MR^{A_i} + 4,95 \quad (N=139) \quad (1.22)$$

Стандартное отклонение уравнения (1.22) составило $0.91 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Как можно заметить, новые параметры уравнения ($a = 1,035$; $b = 4.95$) не существенно отличаются от параметров ($a = 1,05$; $b = 4.18$) определённых ранее [2].

Считается, что алканы не могут участвовать в специфических и ориентационных взаимодействиях [3]. Они способны только к дисперсионным и индукционным взаимодействиям. Существование линейной зависимости между энтальпией сольватации в циклогексане и мольной рефракцией, позволила сделать вывод, что вклад индукционных взаимодействий в общую энтальпию сольватации несущественен. Таким образом, основной вклад в энтальпию сольватации в алканах вносят дисперсионные взаимодействия [3]. Следует отметить, что общая зависимость между энтальпией сольватации и мольной рефракцией выполнялась только в циклогексане. В других растворителях зависимость имеет более сложный характер. Например, в бензоле зависимость между энтальпией сольватации и мольной рефракцией выполняется только для ароматических соединений и их галогенпроизводных [9, 80]. В тетрахлорметане можно выделить две группы соединений, для которых существует линейная зависимость между энтальпией сольватации и мольной рефракцией [81]. Вопрос о причинах этих явлений остаётся открытым.

Уравнения (1.20 и 1.22) позволяют рассчитать энтальпии сольватации различных ароматических и линейных алифатических соединений с точностью не менее $1,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Однако, для соединений с разветвлённым углеродным скелетом наблюдались систематические выпадения из зависимости между мольной рефракцией и энтальпией сольватации.

Сопоставление рассчитанных энтальпий испарения/сублимации соединений с разветвлённым углеродным скелетом без учёта поправок на разветвление с литературными данными приведены на рисунке 1.6.

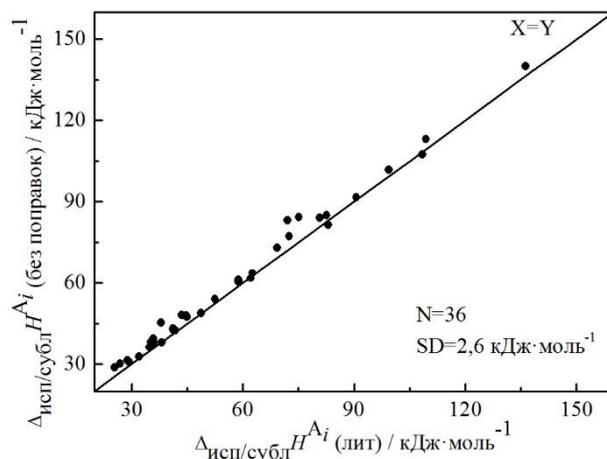


Рисунок 1.6 – Сопоставление литературных и определённых без учёта поправок на разветвление по уравнениям (1.20 и 1.22) энтальпий испарения и сублимации соединений при 298,15 К.

В работе [79] эти случаи выпадения были проанализированы, а уравнение (1.22) модифицировано с учетом вклада на разветвлённость:

$$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/C_6H_{12}} / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,035 \cdot MR^{A_i} + 4,95 - \sum Y_j \quad (1.23),$$

где $\sum Y_j$ - сумма различных типов групповых вкладов, приходящихся на различные типы разветвления. Предложенные в работе [79] величины вкладов для различных типов разветвления представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Групповые вклады для учёта разветвления, необходимые для расчёта энтальпии сольватации разветвленных алканов.

Фрагмент	$\frac{Y_i}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{X} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	1,6

Окончание таблицы 1.1

$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{C} - \text{X} \\ \\ \text{C} \end{array}$	4,1
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,0

Полученные групповые вклады на разветвление в углеродной цепи были использованы для определения энтальпий испарения и сублимации при 298,15 К (по уравнениям 1.23 и 1.19) разветвленных углеводородов. Сопоставление рассчитанных таким образом энтальпий испарения/сублимации с экспериментальными данными приведено на рисунке 1.7.

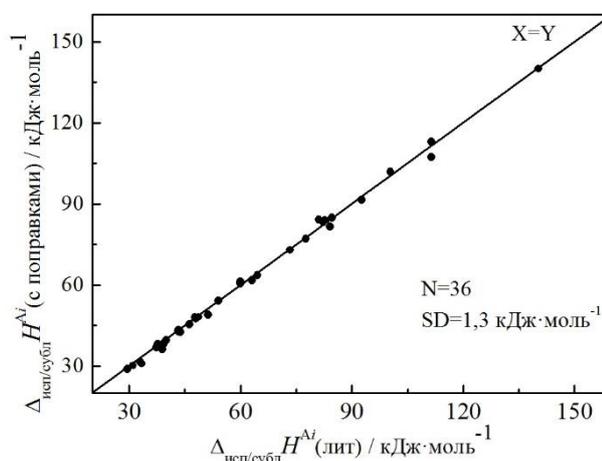


Рисунок 1.7 – Сопоставление экспериментальных и определённых по уравнениям (1.19 и 1.23) энтальпий испарения и сублимации соединений при 298,15 К.

Как видно из рисунка 1.7, использование поправок на разветвление значительно улучшило согласованность рассчитанных и экспериментальных величин.

Похожая процедура расчёта энтальпий сольватации была использована для определения энтальпий испарения и сублимации замещённых адамантанов [82]. Хорошее согласие с литературными данными, с одной стороны, позволило подтвердить закономерность использования поправок на разветвление и, с другой стороны, продемонстрировало ограниченность использования линейного соотношения между мольной рефракцией и энтальпией сольватации в циклогексане.

В работах Соломонова [8, 9] было проверено выполняется ли зависимость между энтальпией сольватации и мольной рефракцией для ароматических углеводородов и их галогенпроизводных в более широком интервале величин по сравнению с предыдущей работой [3]. Было показано (Рисунке 1.8), что при увеличении диапазона мольных рефракций почти в три раза зависимость сохраняет линейный вид независимо от размеров и структуры ароматических углеводородов и их галогенпроизводных [8, 9].

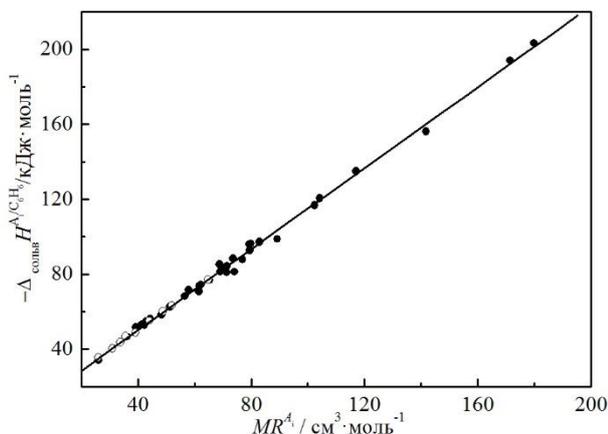


Рисунок 1.8 – График зависимости энтальпий сольватации ароматических соединений и их галогенпроизводных в бензоле от величины мольной рефракции этих соединений: ○ - работа [3], ● - работы [8, 9].

Использование корреляционных соотношений между энтальпией сольватации и мольной рефракцией имеет недостатки. К таковым можно отнести, отсутствие общей зависимости для всех растворяемых веществ в неалкановых растворителях, а также тот факт, что для соединений,

содержащих сильно полярные группы (например, NO₂ и NH₂), не выполняется уравнение (1.22). Таким образом, при всех достоинствах соотношений между энтальпией сольватации и мольной рефракцией отсутствие универсальности существенно снижает круг их использования.

1.4.2. Аддитивные схемы расчёта энтальпий сольватации органических соединений

Аддитивное сложение фрагментов молекулы для определения какого-либо свойства является общепризнанным инструментом исследований и используются достаточно давно, в том числе и для определения энтальпий сольватации. В основе существующих схем расчета энтальпий сольватации лежат экспериментальные данные. Исследователи используют их для вычленения вкладов отдельных фрагментов или типов взаимодействия. Таким образом, существующие схемы расчета будут отличаться, в основном, только используемыми вкладами.

1.4.2.1. Заместительная схема расчёта энтальпий сольватации ароматических соединений

Как было показано в литературном обзоре (раздел 1.3), энтальпия испарения может быть рассчитана с помощью заместительной схемы расчёта. В таком случае, энтальпия испарения рассчитывается из вклада энтальпии испарения базовой молекулы и вкладов замены группы в базовой молекуле на группу заместителя. В работах Соломонова и соавторов, для разработки схемы расчёта энтальпии сольватации замещенных ароматических соединений в органических неэлектролитах, использовался такой же принцип [7, 83]:

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{ArX}_n/\text{S}} = \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{ArH}/\text{S}} + n \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{X} \rightarrow \text{H}/\text{S}} \quad (1.24)$$

где $\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{ArX}_n/\text{S}}$ – энтальпия сольватации ароматического соединения в растворителе S; $\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{ArH}/\text{S}}$ – энтальпия сольватации исходной незамещенной

молекулы в растворителе S; $\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H/S}$ – вклад замены атома водорода в незамещенной молекуле на заместитель X; n – количество заместителей.

В качестве вклада ароматической основы ($\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{ArH/S}}$) была использована энтальпия сольватации незамещенного ароматического цикла, а вкладом заместителя ($\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H/S}$) называлась величина изменения энтальпии сольватации при замещении атома водорода (H) на заместитель – (X) [7]. Величины вкладов заместителей были определены из разности энтальпий сольватации монозамещенных производных бензола и незамещенного бензола. Монозамещенные бензолы были выбраны, в связи с тем, что величины энтальпий испарения и сублимации, а также энтальпии растворения определены множество раз и являются надежными величинами [84]. Определённые таким образом величины групповых вкладов в энтальпию сольватации в различных растворителях приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Групповые вклады в энтальпию сольватации в тетрахлорметане (CCl₄), бензоле (C₆H₆), ацетонитриле (ACN) и *n,n*-диметилформамиде (DMF) определённые в работе [7]. Таблица заимствована из работы [7].

	$\frac{-\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H/CCl_4}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H/C_6H_6}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H/ACN}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H/DMF}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
CH ₃	4,6	3,5	3,3	3,3
<i>t</i> -C ₄ H ₉	13,7	12,0	10,6	10,2
F	-0,8	-0,4	0,7	1,3
Cl	6,2	6,1	6,0	7,4
Br	8,7	8,7	8,4	9,9
I	13,1	13,3	11,8	15,9
NO ₂	16,0	17,9	21,0	21,2
CHO	13,7	15,5	17,5	17,9
NH ₂	13,0	15,8	23,6	32,4
CN	12,7	15,8	17,5	18,5
CH ₃ O	10,9	11,6	12,4	11,8
COCH ₃	18,4	19,6	22,0	21,7
N(CH ₃) ₂	18,7	18,2	18,3	18,4
OH	8,3	14,2	27,2	38,7
CONH ₂	-	40,8	47,3	59,8
COOCH ₃	19,1	20,4	21,1	20,7

Полученные групповые вклады были использованы для расчёта энтальпий сольватации ароматических соединений в различных растворителях. На основе рассчитанных энтальпий сольватации и экспериментальных данных по энтальпиям растворения были получены энтальпии испарения и сублимации 150 ароматических соединений. Сопоставление рассчитанных по уравнениям (1.19 и 1.24) и экспериментальных величин энтальпий испарения/сублимации ароматических соединений приведено на рисунке 1.9.

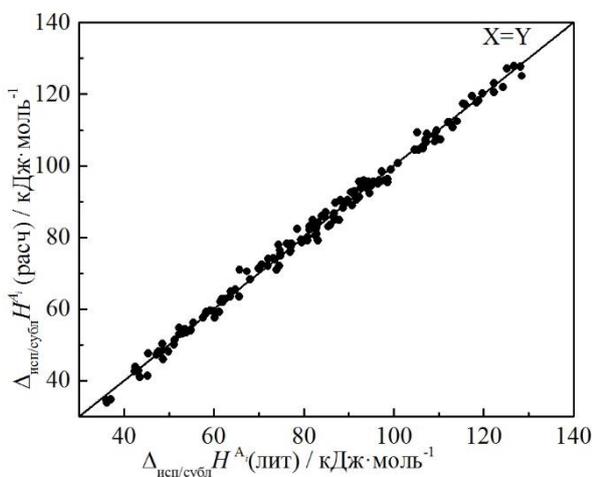


Рисунок 1.9 – Сопоставление литературных и рассчитанных по уравнениям (1.19 и 1.24) энтальпий испарения и сублимации ароматических соединений при 298,15 К.

Как можно заметить из рисунка 1.9, рассчитанные по уравнениям (1.19 и 1.24) энтальпии испарения и сублимации хорошо согласуются с литературными данными.

Предложенная аддитивная схема расчёта была модифицирована для расчёта энтальпий сольватации гетероароматических соединений [83]. Согласно новому подходу, учитывался вклад в энтальпию сольватации, связанный с заменой группы CN в ароматическом кольце на гетероатомную группу [83]. Гетероатомные вклады были рассчитаны исходя из энтальпий сольватации простейших гетероароматических соединений. Полученные таким образом энтальпии испарения/сублимации 25 замещенных

гетероароматических продемонстрировали хорошее согласие с литературными данными. Стандартное отклонение рассчитанных величин от экспериментальных данных составляет $1,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [83].

Энтальпия сольватации органических неэлектролитах может быть представлена в виде следующего соотношения:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S} = \Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S} + \Delta H_{\text{вз(сп)}}^{A/S} \quad (1.25)$$

где $\Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S}$ – энтальпия неспецифической сольватации вещества А в растворителе S; $\Delta H_{\text{вз(сп)}}^{A/S}$ – энтальпия специфических взаимодействий между А и S.

В работах [7, 83] системы выбирались таким образом, чтобы избежать возможности образовывать специфические взаимодействия между растворимым веществом и растворителем. В этом случае общая энтальпия сольватации описывается только неспецифической сольватацией. Однако, часто для увеличения растворимости приходится использовать растворитель, который способен образовывать специфические взаимодействия. В таком случае, необходимо учесть вклад специфических взаимодействий в энтальпию сольватации. Учёт специфических взаимодействий может быть произведен с помощью метода ИК-спектрии и уравнения Иогансена [85]. Такой подход был реализован в работах [4, 5] для определения энтальпий водородного связывания между растворимым веществом и растворителем на основании данных по сдвигам валентных колебаний О-Н и N-Н связей:

$$-\Delta_{\text{вс}} H^{A \cdots S} / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \sqrt{1.92 \cdot (\Delta_{\text{вс}} \nu^{A_1/S} - 40)} \quad (1.26),$$

где $\Delta_{\text{вс}} H^{A \cdots S}$ – энтальпия водородной связи между растворимым веществом и растворителем, $\Delta_{\text{вс}} \nu^{A_1/S}$ – величина сдвига валентных колебаний О-Н или N-Н связей в ИК спектре.

Применение уравнения (1.26) позволило рассчитать энтальпии сольватации различных замещенных фенолов и NH-содержащих соединений в тетрагидрофуране и 1,4-диоксане по аддитивной схеме (уравнение (1.24)).

На основе этих данных были получены энтальпии испарения и сублимации для 24 замещенных фенолов и *NH*-содержащих соединений, которые в пределах $1,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ согласуются с литературными величинами [4, 5].

Таким образом, разработанная аддитивная схема расчета энтальпии сольватации ароматических соединений продемонстрировала хорошее согласие с экспериментальными данными для более чем 200 соединений. Следует отметить, что Соломонов и соавторы разрабатывали процедуру расчёта только для ароматических соединений и, как следствие, её использование для алифатических производных невозможно.

1.4.2.2. Аддитивные схемы расчета энтальпий сольватации, основанные на аддитивности групповых вкладов

Аддитивные схемы расчета энтальпий сольватации органических соединений также разрабатывались с использованием следующего соотношения:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S} = A_z + \sum n_j B_z(j) + C_z(Y_n) \quad (1.27),$$

где A_z – свободный член уравнения (не равен нулю), B_z – величина группового вклада, n_j – число групповых вкладов, C_z – дополнительный параметр в энтальпию сольватации для учета особенностей соединений.

В основном аддитивные схемы расчёта энтальпий сольватации, основанные на уравнении (1.27), использовались для определения энтальпий сольватации в водных растворах [56, 86-91]. Однако, в водных растворах возникают специфические взаимодействия, как с протоноакцепторными, так и с протонодонорными растворяемыми веществами. Специфические взаимодействия не являются аддитивными величинами и использование уравнения (1.27) может приводить к ошибкам $12\text{-}16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [56]. В работе Берназани и соавторов [89] в качестве растворителя были выбраны октанол-1 и дибутиловый эфир. Однако, растворяемые вещества имели возможность образовывать водородные связи, что значительно снижало предсказательную

способность аддитивной схемы. В работе Кинчина и Колкера [90] был выбран циклогексан в качестве растворителя, который не способен к образованию водородных связей. С использованием экспериментальных энтальпий сольватации были определены групповые вклады в энтальпию сольватации в циклогексане (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Групповые вклады в энтальпию сольватации соединений в циклогексане (кДж·моль⁻¹). Таблица заимствована из работы [90]. Величины приведены в кДж·моль⁻¹.

Группа	B_z	Группа	B_z
-CH ₃	3,41±0,23	-B	8,65±0,85
-CH ₂ -	4,58±0,095	-I	12,67
>CH-	4,55±0,84	-NH ₂	4,93±0,99
>C<	2,42±0,84	-O-	3,09±0,39
Ph	24,22±0,44	-CO-	6,44±0,39
-F	-0,84	-S-	10,44±0,78
-Cl	5,58±0,35		

На основе предложенных 13 групповых вкладов были рассчитаны энтальпии сольватации 60 алифатических и ароматических соединений [90]. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных энтальпий сольватации показало сходимость в пределах 2-3 кДж·моль⁻¹. Авторы указали на закономерное уменьшение величины вкладов в энтальпию сольватации в циклогексане в ряду: -I, -Br, -Cl, -F от квадратов радиусов атомов галогена. Это может быть объяснено тем, что между галогенпроизводными соединениями и циклогексаном реализуются, преимущественно, дисперсионный тип взаимодействий. Однако, для углеводородных фрагментов наблюдается аномальная зависимость. Она выражена в том, что параметры объёма (MR) не коррелирует с величиной вклада фрагментов. Так,

например, величина вклада $-\text{CH}_3$ фрагмента в энтальпию сольватации меньше чем у $-\text{CH}_2-$ и $>\text{CH}-$ групп (Таблица 1.3), в то время как, величины мольных рефракций этих фрагментов по системе Фогеля [92] линейно уменьшаются: 5,65; 4,65 и 3,65 $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Кроме того, остаётся неясным физический смысл свободного члена в уравнении (1.27).

1.4.3. Вывод к разделу 1.4

В разделе 1.4 был рассмотрен метод калориметрии растворения как метод определения энтальпий испарения и сублимации. Ранее было показано, что этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с описанными в разделе (1.1) методами, а именно [8]:

- измерения выполняются быстрее и требуют меньше усилий по сравнению с литературными методами;
- требования к чистоте и количеству необходимого для измерения вещества менее строгие;
- величины энтальпий испарения и сублимации, определённые этим методом, не требуется пересчёта к 298,15 К, характерной для конвекционных методов;
- метод может быть использован для исследования термически нестабильных и взрывоопасных соединений.

В то же время, обзор схем расчёта энтальпий сольватации показал, что существующие на данный момент способы расчёта энтальпий сольватации подходят лишь для некоторых производных алифатических соединений. Разработка универсальной процедуры расчёта энтальпии сольватации позволит значительно расширить возможности метода калориметрии растворения для определения энтальпий испарения и сублимации различных классов алифатических соединений при 298,15 К.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования были выбраны линейные и разветвленные, циклические и ациклические углеводороды, а также их функциональные производные. Были исследованы следующие моnofункциональные производные углеводородов: спирты, кетоны, альдегиды, нитрилы, сложные и простые эфиры, галогеналканы, нитро и аминсоединения, а также различные серосодержащие соединения. Кроме того, в работе были изучены простые и сложные эфиры, галогеналканы, которые содержат более одной функциональной группы. Такой выбор объектов исследования был обусловлен, с одной стороны, желанием проанализировать как можно больше структурных фрагментов алифатических соединений, с другой стороны, желанием оценить влияние положения функциональной группы на термодимические функции. Всего в работе было экспериментально изучено 158 соединений. Все использованные в работе вещества представляли собой коммерчески доступными образцы со степенью чистоты не менее 97%. Заявленная производителем чистота была проверена с помощью газовой хроматографии. Для всех изучаемых соединений заявленная чистота веществ была подтверждена, поэтому реактивы были использованы без дополнительной очистки. Растворитель – *n*-гептан был очищен фракционной перегонкой с использованием гидрида кальция в качестве осушителя. Список реактивов, использованных в работе, их производитель и заявленная чистота приведена в таблице П1.

2.2. Метод переноса (транспирации)

Изучение давления насыщенного пара и энтальпий испарения в настоящей работе было проведено на установке метода транспирации, сконструированной на кафедре физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета. В работе [93] было показано, что точность данных по давлениям насыщенного пара, полученных с помощью

этой установки, составляет 2,1 %. Блок-схема установки приведена на рисунке 2.1.

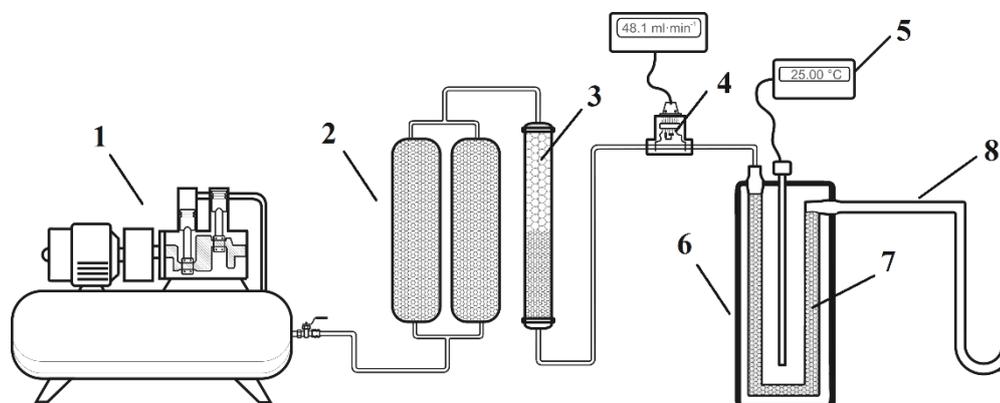


Рисунок 2.1 – Блок-схема устройства метода переноса: 1 – воздушный компрессор; 2 – генератор азота; 3 – осушитель; 4 – электронный расходомер; 5 – платиновый термометр Pt 100; 6 – термостатируемая алюминиевая ячейка; 7 – U-образная трубка; 8 – ловушка.

Процедура эксперимента в методе переноса состоит в следующем. Образец вещества, массой около 0,5 г наносится на стеклянные шарики диаметром 1 мм. Шарики, с нанесённым веществом, помещаются в U-образную металлическую трубку (7), которая закрепляется внутри термостатируемой ячейки (6). За счёт большого количества стеклянных шариков создается большая площадь поверхности (около 0,04 м²), которая достаточна для установления равновесия между конденсированной фазой и паром. С помощью воздушного компрессора (1) и генератора азота (2) вырабатывается азот чистотой 0,9999, который является в эксперименте газом-носителем. Полученный азот, подвергается дополнительной осушке от водяных паров с помощью осушителя (3). Далее газ-носитель проходит через U-образную трубку со стеклянными шариками со скоростью от 1,5 до 5,0 л/ч. Скорость потока газа контролируется с помощью электронного расходомера (4). Температура термостатируемой алюминиевой ячейки (6) контролируется с помощью платинового термометра Pt 100 (5), с точностью 0,01 К. Вещество,

перенесённое газом-носителем из U-образной трубки, осаждается в ловушке (8). Далее анализируется количество осажженного вещества. В настоящей работе анализ был проведен с помощью газовой хроматографии методом внешнего стандарта. Стандартным веществом для анализируемых веществ являлся *n*-ундекан.

Давление насыщенного пара определяется с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона (уравнение 1.2). Согласно описанной процедуре, в работе были измерены давления насыщенного пара 1,5-дибромпентана, 1,6-дибромгексана, 1,8-дибромоктана, 1,9-дибромнонана и изомерных ундеканонов в широком температурном интервале.

Таблица 2.1 – Температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпии испарения, полученные в работе методом переноса.

T^a К	m^b мг	$V(N_2)^c$ дм ³	T_a^z К	w^d дм ³ ·ч ⁻¹	p^e Па	$u(p)^{жс}$ Па	$\Delta_{исп}H^\circ(T)$ кДж·моль ⁻¹
1,5-дибромпентан; $\Delta_{исп}H$ (298,15 К) = (57,5 ± 0,6) кДж·моль ⁻¹							
$\ln(p/p^\circ) = \frac{287,1}{R} - \frac{78373,2}{R \cdot (T, K)} - \frac{70,0}{R} \ln\left(\frac{T, K}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Pa}$							
293,2	3,55	3,135	299,2	3,76	12,54	0,34	57,85
293,2	7,56	6,888	303,2	4,04	12,33	0,33	57,85
295,3	4,36	3,317	299,2	3,08	14,53	0,39	57,71
298,2	5,99	3,690	303,2	3,41	18,10	0,48	57,50
298,3	5,34	3,209	299,2	3,10	18,32	0,48	57,50
301,1	8,86	4,314	303,2	3,40	22,82	0,60	57,30
305,2	6,66	2,490	308,2	2,11	30,12	0,78	57,01
307,3	5,97	1,730	303,2	2,29	38,14	0,98	56,87
311,3	6,08	1,317	304,2	2,28	51,10	1,30	56,59
314,2	9,80	1,865	303,2	3,41	57,91	1,47	56,38
314,4	10,19	1,858	304,2	2,86	60,58	1,54	56,37
319,2	9,71	1,303	303,2	1,87	81,93	2,07	56,03
321,2	8,30	0,981	303,2	1,87	92,94	2,35	55,89
1,6-дибромгексан; $\Delta_{исп}H$ (298,15 К) = (61,6 ± 0,3) кДж·моль ⁻¹							
$\ln(p/p^\circ) = \frac{299,6}{R} - \frac{84972,6}{R \cdot (T, K)} - \frac{78,3}{R} \ln\left(\frac{T, K}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Pa}$							
303,2	4,50	5,309	299,2	3,45	8,73	0,24	61,24
306,2	4,41	4,155	299,2	3,45	10,9	0,30	61,00
310,2	5,21	3,487	299,2	3,46	15,31	0,41	60,69

Продолжение таблицы 2.1

313,2	6,89	3,747	299,2	3,44	18,84	0,50	60,45
315,2	6,35	3,032	299,2	3,46	21,45	0,56	60,30
320,2	5,56	1,771	303,2	3,47	32,49	0,84	59,90
323,2	8,63	2,252	299,2	1,90	39,12	1,00	59,67
328,2	13,32	2,525	299,2	2,75	53,82	1,37	59,28
333,2	15,17	2,081	299,2	2,76	74,35	1,88	58,89
335,2	27,00	3,311	302,2	1,73	83,97	2,12	58,73
338,2	14,91	1,445	299,2	2,78	105,14	2,65	58,50
340,2	12,06	1,065	299,2	2,49	115,37	2,91	58,34
344,2	11,66	0,820	299,2	2,19	144,87	3,65	58,03
348,2	17,67	0,983	302,2	1,74	184,83	4,65	57,71

1,8-дибромоктан; $\Delta_{\text{исп}} H$ (298,15 К) = (72,3 ± 0,8) кДж·моль⁻¹

$$\ln(p/p^\circ) = \frac{333,8}{R} - \frac{100653,1}{R \cdot (T, \text{К})} - \frac{94,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{К}}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Па}$$

323,2	3,44	4,899	303,2	3,89	6,51	0,19	69,97
325,2	3,92	4,908	301,2	3,51	7,35	0,21	69,78
328,2	4,61	4,400	299,2	3,89	9,58	0,26	69,50
330,2	4,17	3,453	301,2	3,51	11,12	0,30	69,31
335,2	4,17	2,469	301,2	3,51	15,54	0,41	68,83
340,2	4,53	1,836	301,2	3,52	22,72	0,59	68,36
345,2	5,16	1,369	301,2	2,40	34,66	0,89	67,88
350,2	5,97	1,185	301,2	2,15	46,35	1,18	67,41
355,2	4,26	0,638	301,2	2,16	61,45	1,56	66,93
355,2	4,12	0,587	299,2	2,20	64,12	1,63	66,93

1,9-дибромнонан; $\Delta_{\text{исп}} H$ (298,15 К) = (76,9 ± 0,4) кДж·моль⁻¹

$$\ln(p/p^\circ) = \frac{351,1}{R} - \frac{107640,6}{R \cdot (T, \text{К})} - \frac{103,2}{R} \ln\left(\frac{T, \text{К}}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Па}$$

338,2	1,89	1,538	299,2	2,24	10,7	0,29	72,61
341,2	9,23	5,823	301,2	4,54	13,88	0,37	72,33
344,2	1,67	0,836	299,2	2,25	17,36	0,46	72,04
346,2	7,36	3,321	301,2	4,54	19,41	0,51	71,85
348,2	9,98	3,886	299,2	2,26	22,34	0,58	71,66
351,2	9,27	2,914	301,2	4,54	27,85	0,72	71,38
353,2	9,97	2,721	303,2	3,20	32,26	0,83	71,19
355,2	7,70	1,807	301,2	2,24	37,28	0,96	71,00
356,2	8,18	1,834	303,2	3,53	39,28	1,01	70,90
360,2	9,63	1,662	303,2	3,20	51,01	1,30	70,52
363,2	10,02	1,399	303,2	2,18	63,08	1,60	70,24
364,2	9,81	1,311	303,2	1,68	65,87	1,67	70,14
365,2	6,33	0,780	299,2	2,25	70,51	1,79	70,05
368,2	12,75	1,287	303,2	2,19	87,19	2,20	69,76
371,2	9,45	0,815	303,2	2,19	102,04	2,58	69,48

Продолжение таблицы 2.1

2-ундеканон; $\Delta_{\text{исп}} H (298,15 \text{ K}) = (65,6 \pm 0,4) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$\ln(p/p^\circ) = \frac{342,0}{R} - \frac{97735,4}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{107,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Pa}$$

328,2	8,18	2,088	302,2	1,77	57,82	1,47	62,32
333,2	8,46	1,531	302,2	1,77	81,53	2,06	61,78
338,2	8,40	1,100	302,2	1,77	112,59	2,84	61,24
325,2	6,15	2,021	302,2	1,69	44,95	1,15	62,65
330,2	4,08	0,906	302,2	1,70	66,43	1,69	62,11
335,2	6,90	1,109	302,2	1,70	91,74	2,32	61,57
313,2	5,14	3,934	303,2	2,86	19,40	0,51	63,94
316,2	5,45	3,252	303,2	2,86	24,88	0,65	63,62
320,2	5,46	2,473	303,2	2,84	32,71	0,84	63,18
343,2	10,41	1,001	303,2	1,82	153,79	3,87	60,70
348,2	9,77	0,690	303,2	1,82	209,26	5,26	60,16
310,2	7,15	7,156	303,2	3,57	14,85	0,40	64,26
323,2	8,88	3,180	303,2	3,58	41,38	1,06	62,86
340,2	13,51	1,489	303,2	3,60	134,24	3,38	61,03
346,2	12,19	0,950	303,2	1,66	189,58	4,76	60,38

3-ундеканон; $\Delta_{\text{исп}} H (298,15 \text{ K}) = (65,4 \pm 0,3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$\ln(p/p^\circ) = \frac{342,2}{R} - \frac{96662,0}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{104,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Pa}$$

298,2	2,91	4,859	296,2	2,49	8,75	0,24	65,39
303,2	3,45	3,738	296,2	2,49	13,45	0,36	64,87
308,2	3,75	2,658	296,2	2,49	20,48	0,54	64,34
313,2	4,39	2,077	296,2	2,49	30,67	0,79	63,82
318,2	3,99	1,264	296,2	2,45	45,70	1,17	63,29
323,2	3,80	0,850	296,2	1,65	64,66	1,64	62,77
328,2	4,80	0,741	296,2	1,65	93,66	2,37	62,25
296,2	2,69	5,523	306,2	3,31	7,36	0,21	65,60
320,2	3,72	1,088	306,2	1,72	51,19	1,30	63,08
325,2	3,03	0,630	306,2	1,72	72,02	1,83	62,56
330,2	5,25	0,744	306,2	1,72	105,48	2,66	62,04
334,2	5,29	0,573	306,2	1,72	138,06	3,48	61,62
301,2	3,45	4,667	303,2	3,50	11,04	0,30	65,08

4-ундеканон; $\Delta_{\text{исп}} H (298,15 \text{ K}) = (65,4 \pm 0,3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$\ln(p/p^\circ) = \frac{345,3}{R} - \frac{97540,5}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{107,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Pa}$$

323,2	10,36	2,317	300,2	1,68	65,56	1,66	62,67
328,2	9,27	1,468	300,2	1,69	92,60	2,34	62,13
333,2	10,23	1,158	300,2	1,69	129,41	3,26	61,59
313,2	7,31	3,514	300,2	2,83	30,59	0,79	63,75

Окончание таблицы 2.1

313,2	2,63	1,263	301,2	1,76	30,69	0,79	63,75
308,2	2,29	1,638	303,2	1,76	20,76	0,54	64,28
295,3	2,10	4,576	303,2	3,34	6,89	0,20	65,68
300,2	2,19	3,302	303,2	3,35	9,91	0,27	65,15
339,2	8,23	0,638	304,2	1,73	191,40	4,81	60,94
304,2	4,22	4,072	301,2	3,14	15,33	0,41	64,72
318,2	6,05	1,951	301,2	3,13	45,64	1,17	63,21

5-ундеканон; $\Delta_{\text{исп}} H (298,15 \text{ K}) = (65,1 \pm 0,1) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$\ln(p/p^\circ) = \frac{344,6}{R} - \frac{97290,5}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{107,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Pa}$$

291,2	1,65	5,231	302,2	1,68	4,73	0,12	65,87
293,2	1,85	4,769	299,2	1,68	5,75	0,17	65,65
299,2	1,95	2,969	300,2	1,68	9,72	0,27	65,01
318,2	6,11	1,971	300,2	1,69	45,48	1,16	62,96
323,2	8,02	1,773	300,2	1,69	66,30	1,68	62,42
328,2	8,30	1,312	300,2	2,17	92,68	2,34	61,88
333,2	13,23	1,473	300,2	3,01	131,49	3,31	61,34
336,2	12,91	1,182	300,2	3,88	159,83	4,02	61,01
306,3	5,65	4,571	300,2	3,88	18,20	0,48	64,24
312,2	7,92	3,983	295,9	1,69	28,79	0,74	63,60

6-ундеканон; $\Delta_{\text{исп}} H (298,15 \text{ K}) = (65,2 \pm 0,3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$\ln(p/p^\circ) = \frac{340,8}{R} - \frac{96456,0}{R \cdot (T, \text{K})} - \frac{104,9}{R} \ln\left(\frac{T, \text{K}}{298,15}\right), p^\circ = 1 \text{ Pa}$$

318,2	4,22	1,539	300,2	2,65	40,31	1,03	63,09
323,2	5,71	1,445	300,2	1,85	58,00	1,47	62,56
328,2	7,45	1,335	300,2	1,85	81,79	2,07	62,04
333,2	7,38	0,944	300,2	1,85	114,48	2,89	61,52
298,2	3,49	6,478	300,2	3,28	7,98	0,22	65,19
308,2	3,47	2,786	300,2	3,29	18,36	0,48	64,14
313,2	4,16	2,150	300,2	2,79	28,41	0,74	63,61
295,3	3,69	8,839	300,2	4,28	6,20	0,18	65,49
303,2	3,65	4,389	300,2	4,27	12,28	0,33	64,66
308,2	5,33	4,286	299,2	3,26	18,23	0,48	64,14
335,2	7,82	0,835	299,2	1,86	136,65	3,44	61,31
330,2	6,13	0,910	300,2	1,86	98,68	2,49	61,83
301,2	9,09	12,915	300,2	3,71	10,40	0,28	64,87
306,2	7,48	6,788	300,2	3,72	16,23	0,43	64,35
315,2	6,27	2,804	300,2	3,71	32,83	0,85	63,40
338,2	11,29	1,007	300,2	1,88	164,13	4,13	60,99

^a Температура эксперимента.^b Масса перенесённого образца.^c Объем азота, потраченного в ходе эксперимента.^d Комнатная температура.

^c Скорость потока азота

^e Давление насыщенного пара

^ж Стандартная ошибка определения давления насыщенного пара.

2.3. Метод калориметрии растворения

Энтальпии растворения изучаемых объектов были измерены при $T = 298,15 \pm 0,01$ К, с помощью прецизионного калориметра растворения – ТАМ III от TA instruments. Калориметр состоит из трех блоков: измерительный блок, термостат и электронное устройство (Solution Calorimeter Module). Схема измерительного блока калориметра растворения ТАМ III представлена на рисунке 2.2.

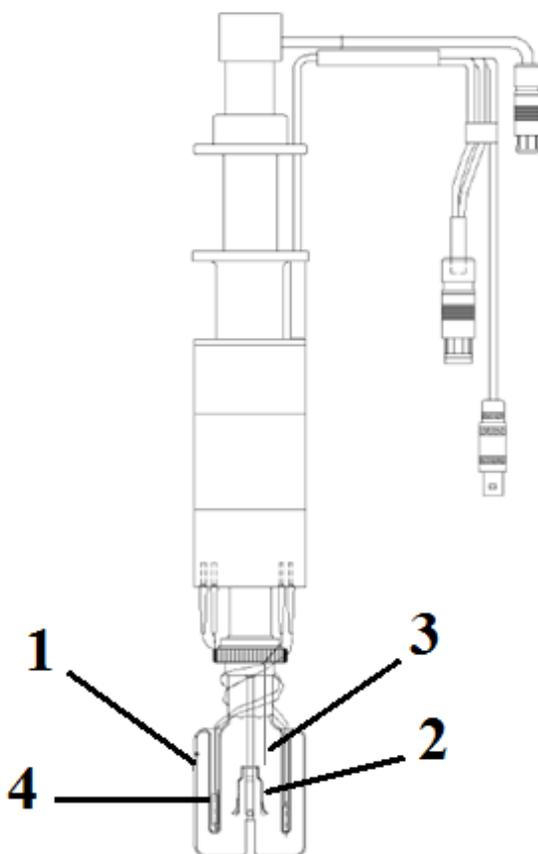


Рисунок 2.2. Схема измерительного блока прецизионного калориметра ТАМ III: 1 – Стеклоячейка; 2 – Мешалка; 3 – Капилляр для ввода вещества; 4 – Термистор.

Измерительный блок калориметра, изображённый на рисунке 2.2, состоит из съёмной стеклянной ячейки (1), объёмом 100 мл. Ячейка вместе с растворителем закрепляется на измерительном блоке калориметра и повешается в водяной термостат, с температурной устойчивостью $\pm 0,0001^\circ\text{C}$. После термостатирования ячейки в течении 1-2 часов, выполняется эксперимент по калориметрии растворения. При растворении жидких веществ растворимое вещество с помощью автоматического шприца, объёмом 100 либо 250 мкл, с длинным металлическим капилляром (3) попадает в калориметрическую ячейку порциями по 10-30 мкл. Перемешивание раствора осуществляется с помощью мешалки (2), выполненной из золота. Измерение теплового эффекта растворения, а также калибровка ячейки осуществляется за счёт термистора (4), расположенного в ячейке (1). Тепловой эффект растворения каждой доли вещества рассчитывается по калориметрическим кривым, полученным с помощью блока электронного устройства. При растворении твердого образца применяется метод разбиения ампулы. Стеклянная ампула с объектом исследования помещается в ячейку (1) до этапа термостатирования. В нужный момент происходит разбитие дна стеклянной ампулы и происходит растворение. Эффект разбития пустой ячейки вычитается из теплового эффекта растворения.

Калибровка прибора была проведена путём растворения пропанола-1 в воде. Измеренное в настоящей работе среднее значение энтальпии растворения пропанола-1 в воде ($-10,16 \pm 0,03 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) находится в согласии с литературными данными ($-10,10 \pm 0,02 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [94].

В настоящей работе энтальпии растворения каждого вещества были измерены по 4-8 раз, средние значения энтальпий растворения приведены в таблице П2.

2.4. Метод корреляционной газовой хроматографии

В настоящей работе энтальпии испарения бромалканов были определены при 298,15 К методом корреляционной газовой хроматографией. Этот метод основан на корреляции между энтальпией испарения стандартных веществ при 298,15 К и их энтальпией сольватации в стационарной фазе хроматографической колонки.

В настоящей работе были получены энтальпии сольватации 25 различных бромалканов в фазе хроматографической колонки. Для этого были измерены их времена удерживания с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7820A, оснащенного пламенно-ионизационным детектором (FID). Используемая хроматографическая колонка представляет собой неполярную колонку (неподвижная фаза - (5%-фенил)-метилполисилоксан) 30 м x 0,25 мм с толщиной плёнки 0,25 мкм. В качестве газа-носителя был использован азот. Для сдерживания загрузки образца была использована сплит-инъекция, с коэффициентом разделения впрыска $\approx 100:1$. Стандартный размер инъекции составлял 1 мкл. Температура колонки поддерживалась с точностью 0,1 °С. Температура детектора и инжектора составляли 250 и 190 °С, соответственно.

Процедура определения времен удерживания изучаемых соединений в газохроматографической колонке состояла в следующем. Небольшое количество образца добавляли к 1 мл ацетонитрила. Изотермические газовые хроматограммы были получены при температурах от 453,15 до 488,15 К, с шагом 5 К. Времена удерживания (t_r) были измерены в минутах с точностью три знака после запятой с использованием программного обеспечения Agilent Technologies 7820A (Таблица ПЗ).

Исправленное время удерживания (t_r') рассчитывали из разности между измеренным временем удерживания чистого вещества (t_r) и временем удерживания растворителя (t_m). Энтальпия сольватации вещества в фазе хроматографической колонки ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A/\Phi K}(T)$) может быть найдена как продукт

отрицательного произведения углового коэффициента зависимости между $\ln(1/t_r)$ от $1/T$ и газовой константы ($R=8.31446 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Рассчитанные энтальпии сольватации изучаемых соединений и стандартных веществ в фазе хроматографической колонки приведены в таблице П4.

2.5. Квантово-химические расчёты

Все квантово-химические расчёты были выполнены с использованием программного пакета ORCA 4.0.1 [95].

Оптимизация геометрии молекул изучаемых соединений было проведено на уровне B3LYP/def2-TZVP [96, 97] с D3 дисперсионной коррекцией [97] и компенсацией Бекки-Джонсона [98]. Общая энергия молекул была рассчитана методом DLPNO-CCSD(T) [99] с использованием базиса def2-QZVPP [97]. Результаты квантово-химических расчётов приведены в таблице П5. Расчет энтальпий образования в газовой фазе в настоящей работе проводился согласно процедуре, предложенной в работе [100]. Стандартное отклонение между экспериментальными и рассчитанными по этой процедуре величинами составляет $1,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [100].

2.6. Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментальных величин энтальпий растворения осуществлялась согласно следующей методике. В качестве примера в таблице 2.2 приведён расчёт ошибок определения энтальпии растворения 2-бромпропана в *n*-гептане.

Расчёт статистических параметров производили по следующим формулам.

1. Стандартное отклонение единичного измерения S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\Delta H_i - \Delta H_{\text{cp}})^2}{n-1}} \quad (2.1)$$

где ΔH_{cp} – среднее арифметическая величина энтальпии растворения по параллельным измерениям; ΔH_i – величина энтальпии растворения при i -измерении; n – количество измерений.

2. Относительное стандартное отклонение S_r :

$$S_r = \frac{S}{\Delta H_{\text{cp}}} \quad (2.2)$$

3. Стандартное отклонение среднего результата $S_{\Delta H_{\text{cp}}}$:

$$S_{\Delta H_{\text{cp}}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.3)$$

4. Доверительный интервал $\Delta H_{\text{cp}} \pm \Delta \Delta H$:

$$\Delta \Delta H = \Delta H_{\text{cp}} - \mu = \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = \pm t_{p,f} \cdot S_{\Delta H_{\text{cp}}} \quad (2.4),$$

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

Таблица 2.2 – Статистическая обработка результатов измерения энтальпии растворения 2-бромпропана в n -гептане ($T=298,15$ К, $P=0,1$ МПа, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

ΔH_i	ΔH_{cp}	$\Delta H_i - \Delta H_{\text{cp}}$	$(\Delta H_i - \Delta H_{\text{cp}})^2$	S	S_r	$S_{\Delta H_{\text{cp}}}$	$\Delta H_{\text{cp}} \pm \Delta \Delta H$
2,82		0,01	0,0001				
2,82		0,01	0,0001				
2,83	2,81	0,02	0,0004	0,012	0,0043	0,043	2,81±0,01
2,80		-0,01	0,0001				
2,81		0,00	0				
2,80		-0,01	0,0001				

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе предлагаемого способа определения энтальпии испарения/сублимации ($\Delta_{\text{исп/субл}} H^{A_i}$) лежит уравнение (3.1), которое связывает эти величины с энтальпией растворения ($\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$) и энтальпией сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}$):

$$\Delta_{\text{исп/субл}} H^{A_i} = \Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} \quad (3.1)$$

В работе энтальпия растворения (энтальпия смешения при бесконечном разбавлении) определяется экспериментально на калориметре растворения, а энтальпия сольватации рассчитывается. В рамках диссертационной работы разрабатывается схема расчёта энтальпии сольватации алифатических соединений. Полученные значения энтальпий испарения и сублимации по уравнению (3.1) затем сопоставляются с данными, полученными с помощью классических методов исследования фазовых переходов. Если сопоставление успешное, то считается, что предложенная схема расчёта энтальпии сольватации может быть использована для определения энтальпий испарения и сублимации других алифатических соединений с помощью калориметрии растворения. Однако, при создании аддитивной схемы для расчета энтальпии сольватации возникает вопрос о том, какую это несёт ценность в свете большого количества работ по аддитивным схемам расчёта энтальпии испарения. В связи с этим на первом этапе автор ставит задачу обосновать выбор энтальпии сольватации в качестве аддитивной величины для определения энтальпий испарения/сублимации.

3.1. Обоснование выбора энтальпии сольватации в качестве аддитивной функции

Для того, чтобы продемонстрировать различия между схемами расчёта энтальпий сольватации и испарения были собраны литературные данные по этим величинам для гомологических рядов алифатических соединений (n -

алканов, первичных спиртов, первичных нитрилов и др.). На рисунке 3.1 приведены зависимости энтальпий испарения (а) и сольватации (б) в *n*-гептане алифатических соединений от числа атомов углерода.

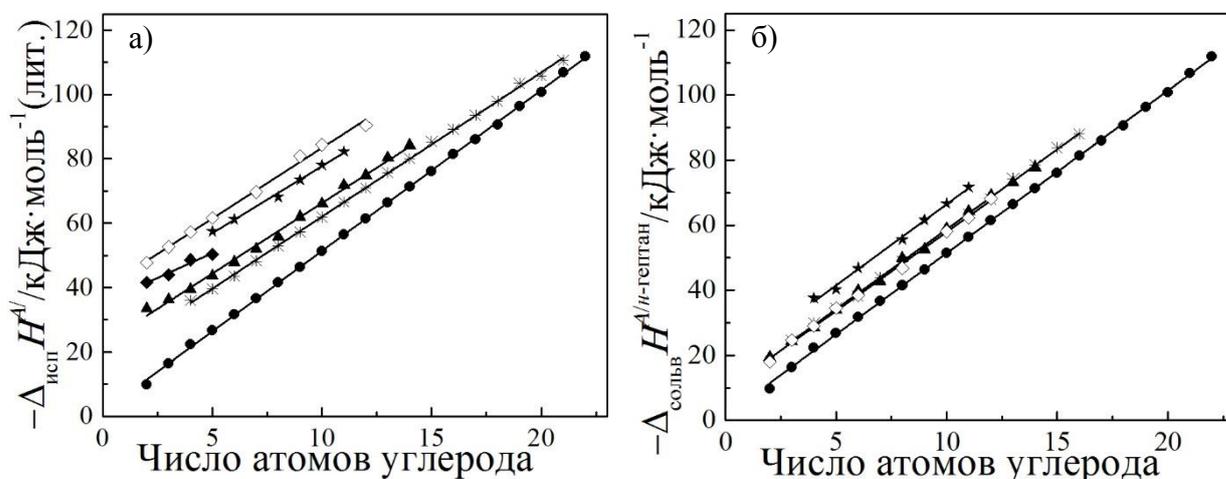


Рисунок 3.1 – Сопоставление энтальпий испарения (а), энтальпий сольватации в *n*-гептане (б) от числа атомов углерода в гомологических рядах: ● - *n*-алканы, ◇ - первичные спирты, ▲ - первичные нитрилы, * - сложные эфиры уксусной кислоты, ★ - ди- α,ω -метилловые сложные эфиры, ◆ - 1-нитроалканы.

Как видно из рисунка 3.1а, во всех случаях наблюдаются линейные зависимости, тангенсы углов наклона которых различаются. Это является следствием различной величины вклада метиленовой группы в энтальпию испарения ($\Delta_{\text{исп}} H^{-CH_2^-}$). Например, величина вклада метиленового фрагмента в *n*-алканах составляет $4,99 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что существенно отличается от вклада метиленовой группы в 1-нитроалканах, который равен $3,08 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Эти различия могут оказать существенное влияние на расчет энтальпии испарения производных углеводородов с большим числом атомов углерода. Причиной различия величин вкладов метиленового фрагмента в энтальпию испарения, по-видимому, являются различные величины энтальпий неспецифических взаимодействий между метиленовой группой и его окружением. В качестве способа оценки неспецифических взаимодействий в литературе было

предложено использовать удельную относительную энтальпию образования полости (δh^S), который рассчитывается по следующей формуле [101]:

$$\delta h^S = \frac{\Delta_{\text{раст}} H^{\text{алкан}/S}}{V_x^{\text{алкан}}} \quad (3.2),$$

где $V_x^{\text{алкан}}$ – характеристический объем алкана по Мак-Говену.

Вклад метиленового фрагмента в различных классах алифатических соединений был сопоставлен с параметром δh^S . Этот параметр был определен в в пропане, этаноле, пропионитриле, этилацетате, нитроэтаноле, бутаноне, бромэтаноле, пропанале и сопоставлен с вкладом метиленового фрагмента в соответствующем гомологическом ряду.

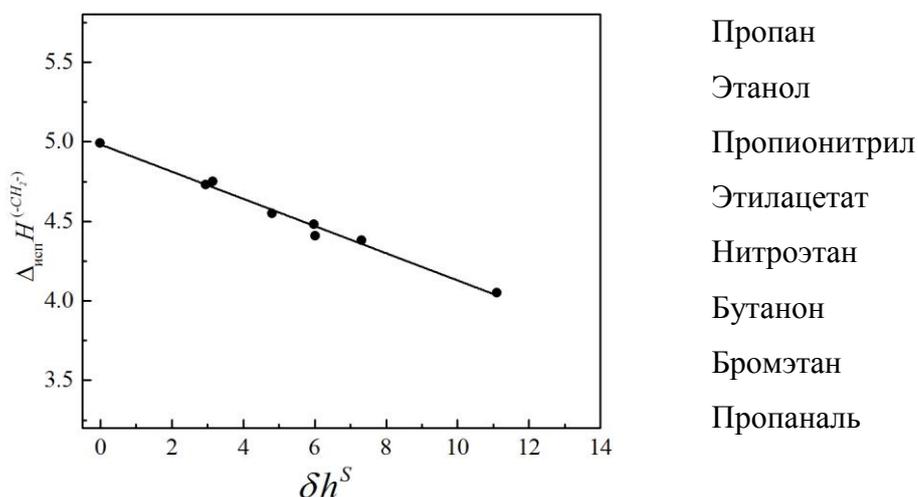


Рисунок 3.2. Сопоставление вклада метиленового фрагмента в энтальпию испарения в различных гомологических рядах с относительной удельной энтальпией образования полости в растворителе, который относится к соответствующему классу соединений.

Как можно заметить, с увеличением параметра δh^S наблюдается линейное уменьшение величины вклада метиленового фрагмента в энтальпию испарения. Это подтверждает выдвинутое ранее предположение о том, что энтальпия неспецифических взаимодействий, приходящихся на метиленовый фрагмент, зависит от класса алифатического соединения. Таким образом, становится ясно, что в общем случае, энтальпия испарения не будет являться

аддитивной величиной, при этом аддитивность будет соблюдаться внутри гомологических рядов.

Иная картина наблюдается при рассмотрении энтальпии сольватации различных классов алифатических веществ в *n*-гептане. Как видно из рисунка 3.1б, углы наклонов прямых в случае энтальпии сольватации близки, что говорит о том, что вклад метиленовой группы в энтальпию сольватации в различных классах алифатических соединений одинаков. Это объясняется тем, что энергия образования полости в растворителе не зависит от растворяемого вещества. Поэтому величина вклада метиленового фрагмента в энтальпию сольватации будет являться константой в различных классах алифатических соединений, что и наблюдается на рисунке 3.1б. В связи с этим для разработки схемы расчёта, основанной на принципе аддитивности, следует использовать энтальпии сольватации, а не энтальпии испарения.

3.2. Разработка схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений при 298,15 К

Разработка схемы расчёта энтальпий сольватации проводилась в несколько этапов. Во-первых, был произведён выбор растворителя, в котором будут определены тепловые эффекты растворения. Во-вторых, были проанализированы литературные данные по энтальпиям растворения и энтальпиям испарения/сублимации с целью нахождения надёжных величин, которые могут быть использованы для дальнейших термодинамических расчётов. В-третьих, были определены групповые вклады в энтальпию сольватации соединений в выбранном растворителе и, в-четвертых, проведена проверка предложенной схемы расчёта путём сопоставления с литературными величинами.

3.2.1. Процедура выбора растворителя для алифатических соединений

Энтальпия сольватации сильно зависит от выбранного растворителя. Так, например, образование водородной связи между растворяемым

веществом и растворителем вносит неаддитивный вклад в энтальпию сольватации [5]. Главными условиями при выборе растворителя в методе калориметрии растворения являются его хорошая растворяющая способность, способность вступать только в неспецифические взаимодействия с растворенным веществом. Объектами диссертационного исследования являются алифатические соединения, которые состоят из углеводородной части и функциональной группы (заместителя). В связи с этим в качестве растворителя для этих соединений был выбран углеводород *n*-гептан. Он соответствует перечисленным выше требованиям. Кроме того, энтальпия сольватации углеводородного фрагмента соединения может быть легко рассчитана из энтальпии испарения соответствующего по структуре алкана. Это связано с тем, что энтальпия растворения жидкого при нормальных условиях алкана в другом алкане близка к нулю и уравнение (3.1) может быть приведено к следующему равенству:

$$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} = \Delta_{\text{исп}} H^{A_i} \quad (3.3)$$

Для проверки соблюдения равенства (3.3) были собраны литературные данные по энтальпиям растворения различных углеводородов в выбранном растворителе – *n*-гептане. Собранные данные представлены на рисунке 3.3а и 3.3б. Кроме того, на рисунке 3.3а приведены энтальпии растворения углеводородов в циклогексане, который ранее был использован для определения энтальпий сольватации монопроизводных алканов [1].

Исходя из экспериментальных данных (рисунок 3.3а) видно, что энтальпии растворения линейных алканов в циклогексане увеличиваются с длиной алкильной цепи и достигают 4 кДж·моль⁻¹ в случае *n*-гексадекана. Таким образом, циклогексан не является атермальным растворителем для алканов. В то же время, энтальпии растворения *n*-алканов в *n*-гептане не зависят от длины алкильного хвоста и близки к нулю. Кроме того, энтальпии растворения циклоалканов в *n*-гептане не превышают 0,7 кДж·моль⁻¹.

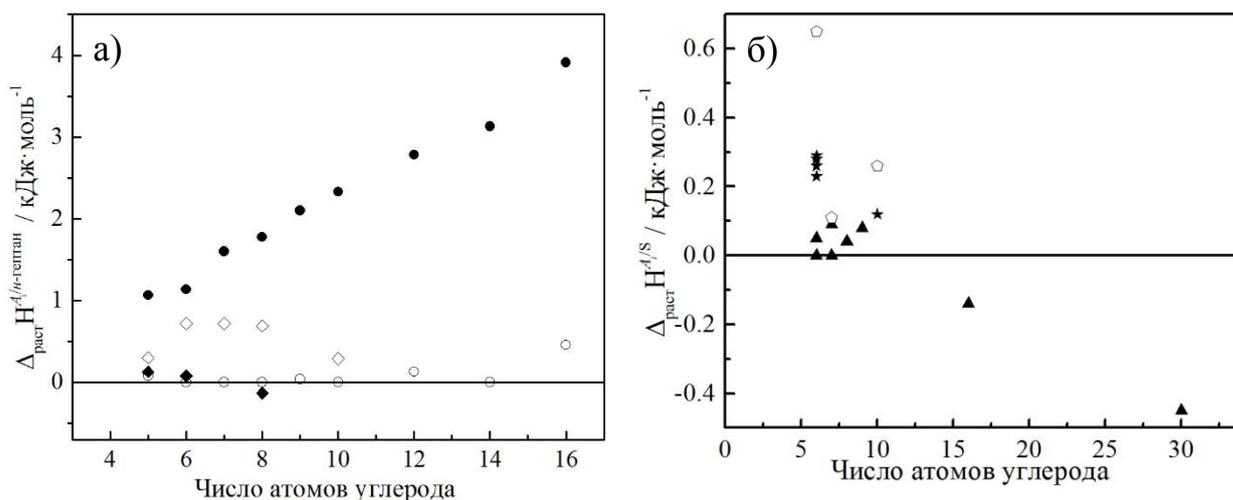


Рисунок 3.3 – Зависимость энтальпии растворения различных углеводородов от числа атомов углерода в молекуле при 298,15 К [102].

а) Энтальпии растворения:

- \bullet – *n*-алканов в циклогексане;
- \blacklozenge – циклоалканов в циклогексане;
- \circ – *n*-алканов в *n*-гептане;
- \diamond – циклоалканов в *n*-гептане.

б) Энтальпии растворения в *n*-гептане:

- \blacktriangle – разветвленных алканов;
- \star – алкенов;
- \circ – циклоалкенов.

Исходя из рисунка (3.3а) можно сделать вывод, что *n*-гептан является растворителем, в котором выполняется уравнение (3.3) для жидких линейных алканов и циклоалканов. Далее было проанализировано влияние степени разветвлённости углеводородного скелета, а также ненасыщенности на энтальпию растворения в *n*-гептане. Зависимость энтальпии растворения разветвлённых алканов, алкенов и циклоалкенов от числа атомов углерода приведена на рисунке 3.3б. Как видно из рисунка 3.3б, *n*-гептан является атермальным растворителем для углеводородов самого различного строения, что позволяет оценить энтальпию испарения углеводородов из энтальпий сольватации по уравнению (3.2).

3.2.2. Анализ литературных величин энтальпий испарения/сублимации и растворения алифатических соединений в *n*-гептане.

Успешность схемы расчёта энтальпий сольватации существенно зависит от достоверности экспериментальных данных, которые были использованы

для ее разработки. Поэтому далее будет описана процедура критического анализа литературных величин энтальпий испарения/сублимации и растворения в *n*-гептане необходимых для расчета энтальпий сольватации в *n*-гептане по уравнению (3.1).

3.2.2.1. Критический анализ данных по энтальпиям растворения алифатических соединений в *n*-гептане

В работе были собраны имеющиеся данные по энтальпиям растворения при бесконечном разбавлении 126 алифатических соединений при 298,15 К в *n*-гептане. В том числе, энтальпии растворения были получены обработкой 150 различных концентрационных зависимостей избыточных теплот смешения алифатических соединений с *n*-гептаном. Процедура определения энтальпий растворения из данных по избыточным теплотам смешения заключалась в следующем. На первом этапе, из величин избыточных теплот смешения были рассчитаны энтальпии растворения при соответствующих мольных долях растворяемого вещества. Далее концентрационные зависимости энтальпий растворения были использованы для определения энтальпий растворения при бесконечном разбавлении путем экстраполяции полученных зависимостей на нулевую концентрацию растворенного вещества. Для неассоциированных за счет водородных связей растворяемых веществ были получены линейные уравнения зависимостей. В случае ассоциированных растворяемых веществ наблюдались более сложные формы концентрационных зависимостей энтальпий растворения. В связи с этим для определения энтальпий растворения при бесконечном разбавлении веществ, способных к образованию водородной связи, были использованы полиномиальные уравнения.

В большинстве случаев, собранные энтальпии растворения хорошо согласуются между собой. В случае несогласованности литературных данных, энтальпии растворения в *n*-гептане были измерены в настоящей работе. Всего в работе были измерены энтальпии растворения 172 алифатических

соединений: спиртов, простых и сложных эфиров, галогеналканов и т.д. Для 137 соединений, энтальпии растворения в *n*-гептане были измерены впервые.

В настоящей работе было найдено, что в гомологических рядах алифатических соединений существуют зависимости между энтальпией растворения в *n*-гептане и числом атомов углерода в соединении. Полученные зависимости энтальпий растворения различных классов алифатических соединений в *n*-гептане приведены на рисунке 3.4.

Во всех рассмотренных классах алифатических соединений наблюдается уменьшение энтальпии растворения с увеличением длины алкильного хвоста. Наибольший эндотермический эффект наблюдается для первого члена ряда, затем происходит резкое уменьшение энтальпии растворения. Далее по мере увеличения числа атомов углерода наблюдаются уже незначительные изменения энтальпий растворения. Полученные зависимости можно описать с помощью степенной зависимости вида:

$$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/n\text{-гептан}} = a \cdot N_c^b \quad (3.4),$$

где *a* и *b* – эмпирические коэффициенты, а *N_c* – число атомов углерода в растворяемом соединении.

Полученные в настоящей работе параметры уравнения (3.4) для различных классов алифатических соединений приведены в таблице 3.1.

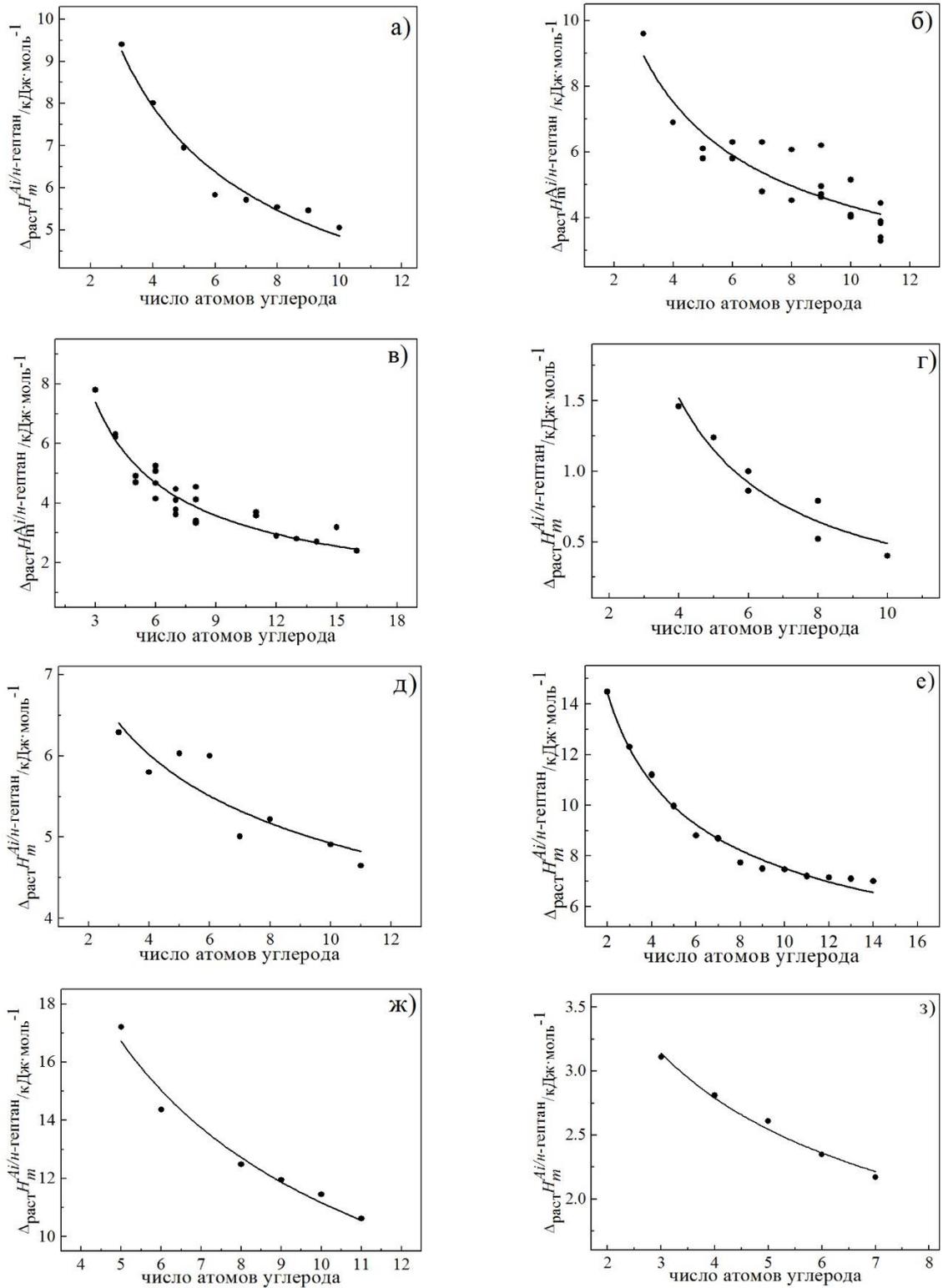


Рисунок 3.4. Зависимости энтальпии растворения в гомологических рядах алифатических соединений нормального строения: а) альдегиды; б) кетоны; в) сложные эфиры; г) простые эфиры; д) первичные амины е) первичные нитрилы; ж) ди- α,ω -метилловые сложные эфиры; з) первичные иодалканы.

Таблица 3.1 – Параметры уравнения (3.4) для различных классов алифатических соединений нормального строения.

класс соединений	a	b	диапазон N_c	SD^a
спирты (первичные)	24,5±0,3	-0,04±0,01	1-12	0,3
альдегиды	16,6±1,1	-0,54±0,04	3-10	0,3
кетоны	17,2±2,1	-0,60±0,06	3-11	0,7
сложные эфиры	15,3±1,3	-0,66±0,05	3-16	0,4
простые эфиры	8,4±2,4	-1,24±0,17	4-10	0,1
амины (первичные)	8,1±0,6	-0,22±0,04	3-11	0,3
нитрилы (первичные)	19,1±0,5	-0,41±0,01	2-14	0,3
1-иодалканы	4,9±0,2	-0,41±0,03	3-7	0,1
1-бромалканы	3,2±0,2	-0,26±0,03	3-15	0,1
ди- α,ω -метиловые сложные эфиры	42,6±4,1	-0,58±0,05	5-11	0,5

^aСтандартное отклонение

Согласно параметрам уравнения (3.4), приведённых в таблице 3.1, энтальпии растворения алифатических соединений в *n*-гептане могут быть оценены с точностью 0,7 кДж·моль⁻¹, что сопоставимо с ошибками, получаемыми при прямом измерении. Поскольку в целом энтальпия испарения имеет ошибку измерения на уровне 1 кДж·моль⁻¹, предсказанные значения энтальпий растворения могут быть использованы для расчёта энтальпий испарения по уравнению (3.1).

В работе также было изучено влияние положения функциональной группы на энтальпию растворения в *n*-гептане. В случае изомерных сложных эфиров и кетонов и спиртов энтальпия растворения в *n*-гептане слабо зависит от положения функциональной группы. Однако, при переходе к другим функциональным производным, было обнаружено, что энтальпия растворения в *n*-гептане может существенно зависеть от положения функциональной

группы. Так, например, на рисунке 3.5 представлены энтальпии растворения изомерных бромалканов в *n*-гептане.

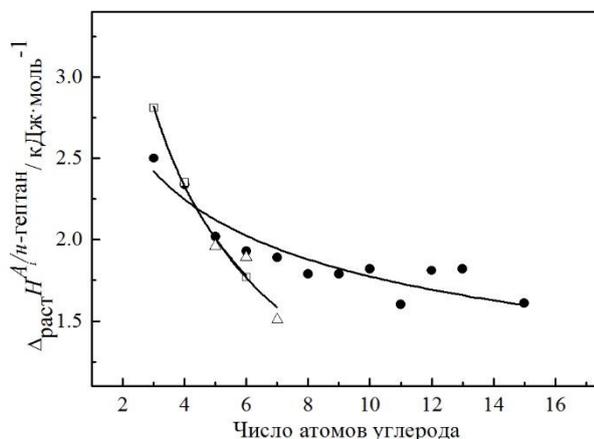


Рисунок 3.5 – Зависимость энтальпии растворения жидких бромалканов от числа атомов углерода в молекуле: ● – 1-бромалканы; □ – 2-бромалканы и Δ – 3-бромалканы.

Как видно из рисунка 3.5, положение брома оказывает существенное влияние на энтальпию растворения бромалканов в *n*-гептане. Таким образом, для изомерных бромалканов следует использовать отличные от первичных бромалканов параметры уравнения (3.4).

Таким образом, в работе были получены соотношения между строением алифатического соединения и его энтальпией растворения в *n*-гептане. Было показано, что внутри гомологических рядов, существуют степенные зависимости энтальпии растворения в *n*-гептане от длины алкильного хвоста. Для ряда соединений, таких как эфиры и кетоны положение функциональной группы слабо влияет на энтальпию растворения в *n*-гептане. В то же время, для других производных, например, бромалканов, такое влияние следует учитывать. Полученные закономерности между строением алифатического соединения и его энтальпией растворения в *n*-гептане позволили оценить надёжность этих величин. Полученные таким образом энтальпии растворения алифатических соединений в *n*-гептане при 298,15 К приведены в таблице П2.

3.2.2.2. Критический анализ энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений

В настоящей работе были собраны и проанализированы энтальпии испарения/сублимации 335 соединений на основе более 300 литературных источников. Процедура критического анализа энтальпий испарения/сублимации заключалась в следующем. На первом этапе представленные в литературе экспериментальные данные по давлениям насыщенного пара для изучаемых соединений были сопоставлены между собой. Литературные источники, в которых отклонения давлений насыщенного пара от средних значений составляет более 25%, считались ненадёжными. Затем, температурные зависимости давления пара изучаемых соединений были использованы для расчёта энтальпии испарения алифатических соединений при средней температуре эксперимента по уравнению Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2} \quad (3.5)$$

На следующем этапе все экспериментальные данные по энтальпиям испарения/сублимации были пересчитаны от температуры эксперимента (T) к 298,15 К по уравнению Кирхгофа (уравнение 1.6).

Энтальпии испарения/сублимации, полученные по уравнению (3.5), а также измеренные другими методами проверялись на наличие промахов. Промахом считались величины отличные от средней величины на более чем три стандартных отклонения.

Как отмечалось в разделе 3.1, аддитивность энтальпий испарения соблюдается только внутри гомологических рядов. Таким образом, чтобы дополнительно проверить надёжность литературных величин, энтальпии испарения при 298,15 К были сопоставлены с числом атомов углерода (N_c) внутри гомологических рядов:

$$\Delta_{\text{исп}} H^A_i = a \cdot N_c + b \quad (3.6),$$

где a и b эмпирические коэффициенты.

Найденные в работе параметры уравнения (3.6) для различных классов алифатических соединений представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры уравнения (3.6) для различных классов алифатических соединений нормального строения.

класс соединений	a	b	диапазон N_c	SD^a
спирты (первичные)	4,64±0,03	33,6±0,4	1-12	0,6
альдегиды	4,38±0,08	16,3±0,5	3-10	0,5
кетоны	4,40±0,10	17,0±0,7	3-11	0,7
сложные эфиры	4,48±0,03	17,2±0,3	4-21	0,6
простые эфиры	4,55±0,30	9,2±1,9	4-8	1,0
амины (первичные)	4,82±0,04	16,5±0,3	3-10	0,3
нитрилы (первичные)	4,38±0,08	22,5±0,7	2-14	1,1
иодалканы (первичные)	4,55±0,03	22,4±0,2	2-9	0,2
бромалканы (первичные)	4,77±0,02	17,3±0,2	3-15	0,3
ди- α,ω -метиловые	4,2 ± 0,2	36,1±1,2	5-11	0,8
сложные эфиры				

^aСтандартное отклонение

Полученные параметры уравнения (3.6), а также величины стандартных отклонений (не более 1,1 кДж·моль⁻¹) свидетельствуют о том, что критически проанализированные данные по энтальпиям испарения при 298,15 К хорошо согласуются внутри гомологических рядов.

Проанализированные с использованием различных подходов литературные энтальпии испарения/сублимации при 298,15 К приведены в таблице Пб. Эти данные будут использованы автором для расчета энтальпий сольватации, а также могут быть использованы в качестве справочного материала для различных термодимических расчётов.

3.2.3. Определение групповых вкладов в энтальпию сольватации в *n*-гептане

Аддитивная схема расчёта энтальпии сольватации алифатических соединений может быть выражена следующим уравнением:

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}(\text{рассч}) = \sum_{i=1}^g n_i \cdot h_i \quad (3.7),$$

где n_i – количество групповых вкладов, h_i – групповой вклад, i и g – границы суммирования.

Вклады фрагментов в энтальпию сольватации могут быть определены с использованием метода линейной регрессии:

$$F = \sum_{i=1}^k (\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}(\text{рассч})_i - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}(\text{эксп})_i)^2 \quad (3.8),$$

где F – остаточная сумма квадратов, $\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}(\text{рассч})$ и $\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}(\text{эксп})$ – это рассчитанные и экспериментальные энтальпии сольватации, соответственно.

В основу разрабатываемой аддитивной схемы расчёта энтальпии сольватации были заложены следующие положения:

- в качестве группового вклада были использованы функциональные группы и углеводородные фрагменты, которые содержат не более одного атома углерода;
- вклады углеводородного фрагмента не зависят от природы соседних функциональных групп и других углеводородных фрагментов;
- вклады циклических углеводородных фрагментов отличаются от соответствующих ациклических фрагментов;
- вклад функциональной группы не зависит от структуры углеводородного радикала.

Далее будет проведена поэтапная проверка предположений, которые были взяты в основу схемы расчета энтальпии сольватации. Если предложенная схема позволит рассчитать энтальпии сольватации самых различных структур с приемлемой погрешностью, то разработанная схема считается успешной. Проверка будет проводиться путём сопоставления

экспериментальных и рассчитанных энтальпий сольватации соединений в *n*-гептане. На первом этапе была проведена проверка влияния природы соседних фрагментов на величины вкладов углеводородных групп (CH_3- ; $-CH_2-$; $-CH<$; $>C<$; $=CH_2-$; $=CH-$; $=C<$) в энтальпию сольватации в *n*-гептане. Ранее было показано (раздел (3.2)), что жидкие углеводороды растворяются в *n*-гептане с близким к нулю (в пределах $0,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) тепловым эффектом. Таким образом, рассчитанная по уравнению (3.1) энтальпия сольватации углеводорода в *n*-гептане должна по абсолютной величине совпадать с энтальпией его испарения. Энтальпии испарения углеводородов определены с точностью не менее $1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Таким образом, если рассчитанные энтальпии сольватации и экспериментальные энтальпии испарения (сольватации) сходятся пределах $1,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ по абсолютной величине, то выдвинутые ранее предположения верны. В таблице (3.3) приведены экспериментальные и рассчитанные энтальпии сольватации для 104 алканов и алкенов с различной степенью разветвлённости углеродного скелета и положением двойной связи.

Таблица 3.3. Экспериментальные и рассчитанные энтальпии сольватации насыщенных и ненасыщенных углеводородов в *n*-гептане.

№	Соединение (A_i)	$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		Δ^a
		эксп.	рассч.	
1	2-метилбутан	24,8	25,1	-0,3
2	2-метилпентан	29,9	30,0	-0,1
3	3-метилпентан	30,3	30,0	0,3
4	3-этилпентан	35,1	34,9	0,2
5	2-метилгексан	34,7	34,9	-0,2
6	3-метилгексан	34,8	34,9	-0,1
7	2-метилгептан	39,7	39,8	-0,1
8	3-метилгептан	39,8	39,8	0,0
9	2-метилоктан	44,9	44,7	0,2
10	3-метилоктан	44,9	44,7	0,2
11	2,3-диметилбутан	29,1	28,6	0,5
12	2,3-диметилпентан	34,2	33,5	0,7
13	2,4-диметилпентан	33,3	33,5	-0,2

Продолжение таблицы 3.3

14	2,3-диметилгексан	38,9	38,5	0,4
15	2,4-диметилгексан	37,8	38,5	-0,7
16	2,5-диметилгексан	37,8	38,5	-0,7
17	3,4-диметилгексан	39,1	38,5	0,6
18	2,3-диметилгептан	43,6	43,4	0,2
19	2,4-диметилгептан	42,9	43,4	-0,5
20	2,5-диметилгептан	43,3	43,4	-0,1
21	3,4-диметилгептан	43,6	43,4	0,2
22	3,5-диметилгептан	43,3	43,4	-0,1
23	2,2-диметилпропан	21,8	22,8	-1,0
24	2,2-диметилбутан	27,5	27,7	-0,2
25	2,2-диметилпентан	32,4	32,7	-0,3
26	3,3-диметилпентан	33,0	32,7	0,3
27	2,2-диметилгексан	37,2	37,6	-0,4
28	3,3-диметилгексан	37,5	37,6	-0,1
29	2,2-диметилгептан	42,3	42,5	-0,2
30	3,3-диметилгептан	42,6	42,5	0,1
31	4,4-диметилгептан	42,1	42,5	-0,4
32	бутан	20,8	21,5	-0,7
33	пентан	26,4	26,4	0,0
34	гексан	31,4	31,3	0,1
35	2,2,3-триметилбутан	32,1	31,3	0,8
36	октан	41,6	41,1	0,5
37	4-метилгептан	39,7	39,8	-0,1
38	2,2,3-триметилпентан	37,6	36,2	1,4
39	2,2,4-триметилпентан	35,2	36,2	-1,0
40	2,3,3-триметилпентан	37,6	36,2	1,4
41	2,3,4-триметилпентан	37,8	37,1	0,7
42	нонан	46,5	46,0	0,5
43	2,2,3-триметилгексан	41,4	41,1	0,3
44	2,2,4-триметилгексан	39,8	41,1	-1,3
45	2,2,5-триметилгексан	40,2	41,1	-0,9
46	2,3,5-триметилгексан	41,5	42,0	-0,5
47	2,4,4-триметилгексан	40,3	41,1	-0,8
48	2,2,3,4-тетраметилпентан	40,2	39,8	0,4
49	2,2,4,4-тетраметилпентан	38,5	38,9	-0,4
50	декан	51,4	51,0	0,4
51	2-метилнонан	49,6	49,6	0,0
52	5-метилнонан	50,2	49,6	0,6
53	ундекан	56,3	55,9	0,4
54	додекан	61,3	60,8	0,5
55	гексадекан	80,5	80,4	0,1
56	2,2,3,3-тетраметилпентан	41,5	38,9	2,6

Продолжение таблицы 3.3

57	2,3,3,4-тетраметилпентан	41,7	39,8	1,9
58	2,6-диметилоктан	46,2	48,3	-2,1
59	пропен	14,1	15,3	-1,2
60	1-бутен	20,1	20,2	-0,1
61	<i>цис</i> -2-бутен	22,1	21,4	0,7
62	<i>транс</i> -2-бутен	21,3	21,4	-0,1
63	2-метилпропен	20,2	20,3	-0,1
64	1-пентен	25,4	25,1	0,3
65	<i>цис</i> -2-пентен	26,8	26,3	0,5
66	<i>транс</i> -2-пентен	26,7	26,3	0,4
67	2-метил-1-бутен	25,9	25,2	0,7
68	3-метил-1-бутен	23,7	23,8	-0,1
69	2-метил-2-бутен	27,0	26,4	0,6
70	1,5-гексадиен	29,5	28,8	0,7
71	<i>цис</i> -2-гексен	31,7	31,2	0,5
72	<i>транс</i> -2-гексен	31,5	31,2	0,3
73	<i>цис</i> -3-гексен	31,2	31,2	0,0
74	<i>транс</i> -3-гексен	31,6	31,2	0,4
75	2-метил-1-пентен	30,4	30,1	0,3
76	3-метил-1-пентен	28,6	28,7	-0,1
77	2-метил-2-пентен	31,6	31,3	0,3
78	<i>цис</i> -3-метил-2-пентен	32,1	31,3	0,8
79	<i>транс</i> -3-метил-2-пентен	31,4	31,3	0,1
80	<i>цис</i> -4-метил-2-пентен	29,4	29,9	-0,5
81	<i>транс</i> -4-метил-2-пентен	30,0	29,9	0,1
82	2-этил-1-бутен	31,1	30,1	1,0
83	2,3-диметил-1-бутен	29,1	28,8	0,3
84	3,3-диметил-1-бутен	26,5	26,5	0,0
85	2,3-диметил-2-бутен	32,5	31,4	1,1
86	<i>цис</i> -2-гептен	35,5	36,2	-0,7
87	<i>цис</i> -3-метил-3-гексен	36,3	36,2	0,1
88	<i>транс</i> -3-метил-3-гексен	35,7	36,2	-0,5
89	2,4-диметил-1-пентен	33,0	33,7	-0,7
90	4,4-диметил-1-пентен	31,1	31,4	-0,3
91	2,4-диметил-2-пентен	34,1	34,9	-0,8
92	<i>цис</i> -4,4-диметил-2-пентен	32,5	32,6	-0,1
93	<i>транс</i> -4,4-диметил-2-пентен	32,8	32,6	0,2
94	3-метил-2-этил-1-бутен	34,3	33,7	0,6
95	2,3,3-триметил-1-бутен	32,1	31,5	0,6
96	1-октен	40,5	39,9	0,6
97	<i>цис</i> -2,2-диметил-3-гексен	36,7	37,5	-0,8
98	3-этил-2-метил-1-пентен	34,3	38,6	-4,3
99	2,4,4-триметил-1-пентен	35,7	36,4	-0,7

Окончание таблицы 3.3

100	2,4,4-триметил-2-пентен	37,2	37,6	-0,4
101	1-децен	50,4	49,7	0,7
102	<i>транс</i> -2,2,5,5-тетраметил-3-гексен	42,0	43,8	-1,8
103	1-додецен	60,1	59,5	0,6
104	1-гексадецен	79,6	79,2	0,4

$$^a \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}}(\text{рассч.}) - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}}(\text{эксп.})$$

Исходя из данных, представленных в таблице 3.3, видно, что для большинства соединений, разница между экспериментальной и рассчитанной по аддитивной схеме энтальпией сольватации не превышает $1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В то же время для 7 из 104 соединений эта разница превышает $1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако, такие отклонения не носят систематический характер. Например, для 3-этил-2-метил-1-пентена разница составляет $4,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а для структурно близких 3-метил-2-этил-1-бутена и 2,4,4-триметил-2-пентена разница не превышает $0,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, для 3-этил-2-метил-1-пентена, очевидно, необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования энтальпии испарения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что величины вкладов углеводородных фрагментов в энтальпию сольватации не зависят от положения в молекуле.

На следующем этапе будет проверено предположение, о том, что вклады циклических углеводородных фрагментов в энтальпию сольватации отличаются от соответствующих ациклических. Кроме того, будет проверено влияние положения двойной связи на величину энтальпии сольватации циклических соединений в *n*-гептане. Для проверки этих предположений были сопоставлены рассчитанные и экспериментальные энтальпии сольватации насыщенных и ненасыщенных циклических углеводородов. Как отмечалось ранее, энтальпия сольватации жидкого углеводорода должна совпадать по абсолютной величине с его энтальпией испарения в пределах $1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Если рассчитанные, с учётом выдвинутых ранее предположений, энтальпии сольватации циклических углеводородов в *n*-гептане согласуются с

экспериментальными энтальпиями испарения (сольватации), то вышеупомянутые предположения считаются обоснованными.

Таблица 3.4 – Экспериментальные и рассчитанные энтальпии сольватации циклоалканов в *n*-гептане.

№	Соединение (A_i)	$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		Δ^a
		эксп.	рассч.	
1	циклопентан	28,9	28,0	0,9
2	циклогексан	33,3	33,6	-0,3
3	циклогептан	39,4	39,3	0,1
4	циклооктан	45,2	44,9	0,3
5	этилциклобутан	31,9	30,7	1,2
6	метилциклопентан	31,9	31,4	0,5
7	метилциклогексан	35,4	37,1	-1,7
8	1,1-диметилциклопентан	34,5	33,6	0,9
9	<i>цис</i> -1,2-диметилциклопентан	36,6	34,8	1,8
10	<i>транс</i> -1,2- диметилциклопентан	35,4	34,8	0,6
11	<i>цис</i> -1,3-диметилциклопентан	34,6	34,8	-0,2
12	<i>транс</i> -1,3- диметилциклопентан	35,1	34,8	0,3
13	этилциклопентан	36,7	36,4	0,3
14	1,1-диметилциклогексан	39,0	39,2	-0,2
15	<i>цис</i> -1,2-диметилциклогексан	40,4	40,5	-0,1
16	<i>транс</i> -1,2- диметилциклогексан	39,2	40,5	-1,3
17	<i>цис</i> -1,3-диметилциклогексан	39,2	40,5	-1,3
18	<i>транс</i> -1,3- диметилциклогексан	39,5	40,5	-1,0
19	<i>цис</i> -1,4-диметилциклогексан	39,8	40,5	-0,7
20	<i>транс</i> -1,4- диметилциклогексан	38,5	40,5	-2,0
21	этилциклогексан	40,8	38,8	2,0
22	изо-пропилциклопентан	40,3	39,9	0,4
23	1-этил-1-метилциклопентан	39,7	38,5	1,2
24	<i>цис</i> -1-этил-2- метилциклопентан	40,6	39,8	0,8
25	1,1,2-триметилциклопентан	38,7	37,0	1,7
26	1,1,3-триметилциклопентан	37,3	37,0	0,3
27	<i>транс</i> -1,2- <i>цис</i> -4- триметилциклопентан	38,2	38,2	0,0

Окончание таблицы 3.4

28	бутилциклопентан	46,0	46,2	-0,2
29	пропилциклогексан	45,5	46,9	-1,4
30	бутилциклогексан	49,7	51,8	-2,1
31	изо-бутилциклогексан	50,8	50,5	0,3
32	адамантан	47,9	46,4	1,5
33	циклогексен	33,1	32,7	0,4
34	1-метил-1-циклогексен	38,0	38,5	-0,5
35	4-метил-1-циклогексен	36,3	36,1	0,2
36	циклопентен	28,4	27,1	1,3
37	1-метилциклопентен	32,6	32,9	-0,3
38	3-метилциклопентен	31,0	30,5	0,5
39	1-этилциклопентен	38,5	37,8	0,7
40	циклогептен	37,5	38,3	-0,8
41	циклооктен	42,2	43,9	-1,7

$$^a \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} (\text{рассч.}) - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} (\text{эксп.})$$

Как видно из таблицы 3.4, разница между энтальпией сольватации рассчитанной по уравнению (3.7) и экспериментальной энтальпией испарения для большинства соединений составляет не более 1,5 кДж·моль⁻¹. Только в случае 7 из 41 циклических соединений, отклонения между рассчитанными и экспериментальными величинами составляет более 1,5 кДж·моль⁻¹. Однако, для других гомологов этих соединений подобной несогласованности не наблюдается. Например, для этилциклогексана разница между рассчитанной и экспериментальной энтальпией сольватации составляет 2,0 кДж·моль⁻¹, а для этилциклопентана и пропилциклогексана разница составляет 0,3 и 1,4 кДж·моль⁻¹, соответственно. Таким образом, выдвинутое ранее предположение, о том, что вклады циклических углеводородных фрагментов в энтальпию сольватации отличаются от соответствующих ациклических фрагментов, является верными. Также можно заметить, что *цис*-, *транс*-изомеры имеют одинаковую энтальпию сольватации.

На последнем этапе будет проверено предположение о том, что величины вкладов функциональных групп в энтальпию сольватации в *n*-гептане не зависят от структуры углеводородного радикала. Величины вкладов функциональных групп считались надёжными, если не наблюдались

систематические отклонения между рассчитанной и экспериментальной энтальпией сольватации (более 1 кДж·моль⁻¹). Экспериментальные энтальпии сольватации 169 соединений, содержащих функциональные группы в различных положениях, были определены по уравнению (3.1) и из данных таблиц П2 и П6. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3.7) энтальпий сольватации в *n*-гептане представлено в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Экспериментальные и рассчитанные энтальпии сольватации в *n*-гептане функциональных производных углеводородов.

№	Соединение (A_i)	$-\Delta_{\text{сольв}} H_{A_i/n\text{-гептан}} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		Δ^a
		эксп.	рассч.	
спирты				
1	метанол	13,8	14,0	-0,2
2	этанол	18,0	18,9	-0,9
3	1-пропанол	24,7	23,8	0,9
4	1-бутанол	29,0	28,8	0,2
5	1-пентанол	34,5	33,7	0,8
6	1-гексанол	38,5	38,6	-0,1
7	1-останол	46,8	48,4	-1,6
8	1-деканол	58,1	58,2	-0,1
9	1-ундеканол	62,3	63,2	-0,9
10	1-додеканол	68,2	68,1	0,1
11	2-пропанол	22,6	22,5	0,1
12	2-бутанол	25,2	27,4	-2,2
13	2-метил-1-пропанол	29,3	27,4	1,9
14	2-метил-2-пропанол	22,9	25,2	-2,3
15	3,3-диметил-1-бутанол	37,0	35,0	2,0
16	2,3-диметил-2-бутанол	33,3	33,7	-0,4
17	2-этил-1-бутанол	39,7	37,2	2,5
18	2-гексанол	36,6	37,2	-0,6
19	2-метил-1-пентанол	39,4	37,2	2,2
20	2-метил-2-пентанол	34,7	35,0	-0,3
21	4-метил-2-ментанол	35,2	35,9	-0,7
21	циклопентанол	33,8	33,8	0,0
кетоны				
22	пропанон	21,7	21,6	0,1
23	бутанон	27,4	26,5	0,9

Продолжение таблицы 3.5

24	2-пентанон	32,2	31,4	0,8
25	2-гексанон	36,9	36,3	0,6
26	2-гептанон	40,7	41,2	-0,5
27	2-октанон	46,5	46,1	0,4
28	2-нонанон	50,0	51,0	-1,0
29	2-деканон	55,3	56,0	-0,7
30	2-ундеканон	61,9	60,9	1,0
31	3-пентанон	32,8	31,4	1,4
32	3-гексанон	36,7	36,3	0,4
33	4-гептанон	42,1	41,2	0,9
34	5-нонанон	50,1	51,0	-0,9
35	6-ундеканон	59,3	60,9	-1,6
36	2,2,4,4-тетраметилпентанон-3	42,0	43,9	-1,9
37	циклогексанон	38,1	38,0	0,1
альдегиды				
38	пропаналь	20,3	21,5	-1,2
39	бутаналь	25,2	26,4	-1,2
40	пентаналь	31,0	31,3	-0,3
41	гексаналь	37,7	36,2	1,5
42	гептаналь	41,2	41,1	0,1
43	октаналь	45,7	46,0	-0,3
44	нонаналь	50,3	50,9	-0,6
45	деканаль	54,9	55,9	-1,0
46	2-метилпропаналь	26,1	25,0	1,1
47	2,2-диметилпропаналь	29,8	27,7	2,1
нитрилы				
48	ацетонитрил	19,4	19,4	0,0
49	пропионитрил	24,4	24,3	0,1
50	бутиронитрил	28,6	29,2	-0,6
51	пентаннитрил	34,1	34,1	0,0
52	гексаннитрил	39,9	39,1	0,8
53	гептаннитрил	42,6	44,0	-1,4
54	октаннитрил	49,9	48,9	1,0
55	нонаннитрил	52,6	53,8	-1,2
56	деканнитрил	59,0	58,7	0,3
57	ундеканнитрил	64,3	63,6	0,7
58	додеканнитрил	69,1	68,5	0,6
59	тридеканнитрил	73,2	73,4	-0,2
60	тетрадеканнитрил	77,8	78,4	-0,6
сложные эфиры				
61	ацетат	24,6	24,3	0,3
62	этилацетат	29,4	29,3	0,1

Продолжение таблицы 3.5

63	пропилацетат	34,8	34,2	0,6
64	бутилацетат	39,6	39,1	0,5
65	пентилацетат	43,9	44,0	-0,1
66	гексилацетат	50,0	48,9	1,1
67	нонилацетат	62,5	63,6	-1,1
68	метилпропионат	29,8	29,3	0,5
69	этилпропионат	34,4	34,2	0,2
70	пропилпропионат	39,2	39,1	0,1
71	бутилпропионат	44,7	44,0	0,7
72	пентилпропионат	48,8	48,9	-0,1
73	этилбутаноат	38,9	39,1	-0,2
74	пропилбутаноат	44,5	44,0	0,5
75	бутилбутаноат	50,3	48,9	1,4
76	метилпентаноат	38,1	39,1	-1,0
77	этилпентаноат	43,9	44,0	-0,1
78	этилгексаноат	48,3	48,9	-0,6
79	метилгептаноат	49,2	48,9	0,3
80	метилдеканоат	63,3	63,6	-0,3
81	метилундеканоат	68,0	68,5	-0,5
82	метилдодеканоат	74,3	73,4	0,9
83	метилтридеканоат	78,4	78,0	0,4
84	метилтетрадеканоат	83,7	83,3	0,4
85	метилпентадеканоат	88,0	88,2	-0,2
86	диметилоксалат	37,6	37,0	0,6
87	диметилмалонат	40,3	41,9	-1,6
88	диметилсукцинат	46,8	46,8	0,0
89	диметиладипат	55,6	56,7	-1,1
90	диметилпимелат	61,6	61,6	0,0
91	диметилсуберат	66,7	66,5	0,2
92	диметилазелат	71,7	71,4	0,3
<hr/>				
галогеналканы				
<hr/>				
93	1-фтороктан	47,9	47,9	0,0
94	1-хлорбутан	31,2	30,7	0,5
95	1-хлороктан	51,1	50,3	0,8
96	2-хлор-2-метилпропан	26,1	25,2	0,9
97	дихлорметан	23,8	25,1	-1,3
98	1,2-дихлорэтан	29,0	30,0	-1,0
99	1,3-дихлорпропан	34,5	34,9	-0,4
100	1,4-дихлорбутан	41,4	39,8	1,6
101	1,6-дихлоргексан	50,2	49,7	0,5
102	1,1-дихлорпропан	32,5	30,9	1,6
103	1,2-дихлорпропан	32,8	32,3	0,5
104	2,2-дихлорпропан	28,7	27,6	1,1

Продолжение таблицы 3.5

105	1,2-дихлорбутан	36,6	37,2	-0,6
106	1,3-дихлорбутан	37,5	37,2	0,3
107	хлороформ	28,2	28,9	-0,7
108	1,1,1-трихлорэтан	30,1	29,9	0,2
109	тетрахлорметан	31,3	32,3	-1,0
110	1,1,2,2-тетрахлорэтан	40,1	40,3	-0,2
111	хлорциклогексан	39,9	40,0	-0,1
112	1-бромпропан	29,6	28,9	0,7
113	1-бромбутан	34,3	33,8	0,5
114	1-бромпентан	39,1	38,7	0,4
115	1-бромгексан	43,7	43,6	0,1
116	1-бромгептан	48,4	48,5	-0,1
117	1-бромоктан	53,6	53,4	0,2
118	1-бромдодекан	73,0	73,1	-0,1
119	2-бромпропан	27,5	26,5	1,0
120	2-бромбутан	32,0	31,4	0,6
121	2-бром-2-метилпропан	29,2	29,2	0,0
122	1,2-дибромэтан	36,3	36,3	0,0
123	1,3-дибромпропан	41,1	41,2	-0,1
124	1,4-дибромбутан	46,1	46,1	0,0
125	1,2-дибромпропан	38,2	38,8	-0,6
126	1,2-дибромбутан	42,6	43,7	-1,1
127	1,3-дибромбутан	44,0	43,7	0,3
128	1-иодпропан	32,7	32,7	0,0
129	1-иодбутан	37,7	37,6	0,1
130	1-иодпентан	42,7	42,5	0,2
131	1-иодгексан	47,5	47,4	0,1
132	2-иодпропан	31,0	30,9	0,1
133	2-иодбутан	35,8	35,8	0,0
134	1-иод-2-метилпропан	36,2	36,3	-0,1
135	2-иод-2-метилпропан	33,5	33,5	0,0
136	дииодметан	38,9	39,0	-0,1
137	1,2-дииодэтан	42,4	43,9	-1,5
<hr/>				
амины				
138	1-пропиламин	25,0	25,1	-0,1
139	1-бутиламин	30,0	30,0	0,0
140	1-пентиламин	34,6	34,9	-0,3
141	1-гексиламин	39,1	39,8	-0,7
142	1-гептиламин	45,0	44,7	0,3
143	1-октиламин	49,9	49,6	0,3
144	1-дециламин	60,1	59,5	0,6
145	диэтиламин	29,0	28,5	0,5
146	дипропиламин	37,9	38,3	-0,4

Окончание таблицы 3.5

147	дибутиламин	48,5	48,1	0,4
148	этилбутиламин	37,6	38,2	-0,6
простые эфиры				
149	диэтиловый эфир	25,6	26,3	-0,7
150	бутил метиловый эфир	31,3	31,2	0,1
151	бутил этиловый эфир	35,6	36,2	-0,6
152	дипропиловый эфир	34,7	36,2	-1,5
153	гептил метиловый эфир	46,1	46,0	0,1
154	дибутиловый эфир	43,9	46,0	-2,1
155	метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	28,8	27,7	1,1
156	<i>трет</i> -бутил этиловый эфир (ж)	32,6	32,5	0,1
157	диизопропиловый эфир	32,1	33,5	-1,4
158	диметоксиметан	26,7	26,3	0,4
159	1,2-диметоксиэтан	31,7	31,2	0,5
160	1,2-диэтоксиэтан	39,7	41,0	-1,3
161	тетрагидрофуран	29,4	27,3	2,1
162	1,3-диоксолан	28,0	26,5	1,5
163	1,4-диоксан	31,2	32,1	-0,9
164	2,5,8-триоксононан	45,9	45,9	0,0
серосодержащие соединения				
165	бутантиол	34,3	34,3	0,0
166	тетрагидротиофен	35,9	35,9	0,0
167	сульфофан	67,6	67,6	0,0
нитроалканы				
168	1-нитропропан	38,0	38,25	-0,25
169	1-нитробутан	43,4	43,16	0,24

$$^a \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} (\text{рассч.}) - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} (\text{эксп.})$$

Как можно заметить, рассчитанные по уравнению (3.7) энтальпии сольватации самых различных функциональных производных хорошо согласуются с экспериментальными данными. Анализ рассчитанных и экспериментальных энтальпий сольватации замещённых алифатических углеводородов в *n*-гептане показал, что, в случае спиртов, кетонов, сложных и простых эфиров, величина вклада функциональной группы не зависит от положения в углеродной цепи. Однако, при расчете сольватации галогенпроизводных соединений возникла систематическая ошибка в переоценке энтальпии сольватации, что в случае тетрахлорметана приводила

к разнице между рассчитанной и экспериментальной энтальпиями сольватации в $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При разделении вкладов галогенов, находящихся при различных углеводородных фрагментах ($-\text{CH}_2-$; $>\text{CH}-$; $>\text{C}<$) погрешность определения вкладов уменьшилась, а также заметно уменьшилась разница между рассчитанной и экспериментальной энтальпией сольватации галогенпроизводных (разница для тетрахлорметана составила $1,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). К сожалению, проверить влияет ли структура углеводородного радикала на величины вкладов других функциональных групп ($-\text{CN}$; $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$) в энтальпию сольватации в *n*-гептане не удалось в рамках настоящей работы. Требуемые для этих целей соединения являются коммерчески недоступными, а термодимические данные по ним недостаточно хорошо представлены в литературе.

Таким образом, положения аддитивной схемы, взятые в основу расчёта энтальпий сольватации в *n*-гептане, были доказаны на основе экспериментальных энтальпий сольватации 314 соединений в *n*-гептане. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных энтальпий сольватации показало, что схема расчёта является успешной, а точность полученных величин сравнима с экспериментально определяемой величиной. Найденные в работе групповые вклады в энтальпию сольватации в *n*-гептане приведены в таблице 3.6.

Всего было найдено 34 групповых вклада, значения в круглых скобках рядом с величиной вклада в таблице 3.6 соответствуют количеству соединений, использованных для расчета вклада структурного параметра. Величины, приведённые в квадратных скобках, были получены исходя из энтальпий сольватации одного соединения. Стандартные ошибки в определении вкладов в энтальпию сольватации функциональной группы приведены в столбце 4 таблицы 3.6.

Таблица 3.6 – Групповые вклады (в кДж·моль⁻¹) в энтальпию сольватации алифатических соединений в *n*-гептане при 298,15 К.

	Групповой вклад	Величина группового вклада	Стандартная ошибка
1	2	3	4
<i>1. Углеводородные группы</i>			
Первичный <i>sp</i> ³ углерод	–CH ₃	–5,83 (194)	0,13
Вторичный <i>sp</i> ³ углерод	–CH ₂ –	–4,91 (141)	0,03
Третичный <i>sp</i> ³ углерод	>CH–	–2,67 (58)	0,24
Четвертичный <i>sp</i> ³ углерод	>C<	+0,47 (35)	0,40
Вторичный <i>sp</i> ² углерод	=CH ₂	–4,59 (22)	0,24
Третичный <i>sp</i> ² углерод	=CH–	–4,88 (35)	0,15
Четвертичный <i>sp</i> ² углерод	=C<	–4,05 (19)	0,34
<i>2. Циклические углеводородные группы</i>			
Вторичный <i>sp</i> ³ углерод	–C _c H ₂ –	–5,61 (43)	0,05
Третичный <i>sp</i> ³ углерод	>C _c H–	–3,19 (27)	0,17
Четвертичный <i>sp</i> ³ углерод	>C _c <	+0,47 (6)	0,44
Третичный <i>sp</i> ² углерод	=C _c H–	–5,12 (9)	0,21
Четвертичный <i>sp</i> ² углерод	=C _c <	–5,09 (3)	0,61
<i>3. Функциональные группы</i>			
Гидроксильная (спирты)	–OH	–8,19 (22)	0,22
Карбонильная	>C=O	–9,91 (16)	0,30
Альдегидная	–C(=O)–H	–10,73 (10)	0,32
Оксигруппа	–O–	–4,85 (16)	0,15
Сложноэфирная	–C(=O)–O–	–12,68 (32)	0,13
Нитрильная	–CN	–13,57 (13)	0,31
Аминогруппа (Первичная)	–NH ₂	–9,44 (7)	0,36
Аминогруппа (Вторичная)	–NH–	–6,97 (4)	0,48
Нитрогруппа	–NO ₂	–22,6 (2)	0,7
Тиольная	–SH	[–14,03]	
Сульфонильная	>SO ₂	[–45,16]	
Сульфидная	>S	[–13,49]	
Фтор	–F (–CH ₂ –)	[–7,71]	
Хлор	–Cl (–CH ₂ –)	–10,10 (10)	0,15
	–Cl (>CH–)	–8,74 (7)	0,13
	–Cl (>C<)	–8,18 (4)	0,13
Бром	–Br (–CH ₂ –)	–13,23 (13)	0,16
	–Br (>CH–)	–12,20 (5)	0,34
	–Br (>C<)	[–12,22]	
Йод	–I (–CH ₂ –)	–17,04 (7)	0,24
	–I (>CH–)	–16,59 (2)	0,51
	–I (>C<)	[–16,46]	

Как можно заметить из таблицы 3.6, вклады в энтальпию сольватации галогенов увеличиваются по абсолютной величине при переходе от галогена

при первичном атоме sp^3 углерода к галогену при третичном атоме sp^3 углерода.

Для всех групповых вкладов стандартная ошибка их определения существенно меньше, чем абсолютное значение группового вклада. Исключениями являются структурные параметры четвертичного sp^3 углерода ($>C<$ и $>C_c<$). Попытка увеличить количество соединений, содержащих $>C<$ фрагмент, не привело к значительному повышению точности его определения.

3.3. Применение разработанной схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане для определения энтальпий испарения/сублимации при 298,15 К

В разделе 3.2 была разработана и проверена аддитивная схема расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане. В настоящем разделе, предложенная схема расчета энтальпий сольватации будет использована для определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К. Для этого, согласно уравнению (3.1), необходимо измерить энтальпию растворения в *n*-гептане при 298,15 К. Как было показано в разделе 3.2.2.1, энтальпия растворения жидких гомологов может быть оценена по зависимости энтальпии растворения от длины алкильного хвоста. Полученные таким образом, энтальпии испарения/сублимации будут проверены путем сравнения с данными, представленными в литературе, либо с данными других классических методов, полученными в настоящей работе.

3.3.1. Определение энтальпий испарения/сублимации сложных эфиров при 298,15 К

Как было показано ранее в разделе 3.2.2.1, энтальпии растворения изомерных сложных эфиров мало зависят от положения функциональной группы. Полученная в настоящей работе зависимость энтальпии растворения от числа атомов углерода в гомологических рядах (уравнение (3.4)) была

использована для расчёта энтальпии растворения сложных эфиров в *n*-гептане. Оценённые таким образом энтальпии растворения, в совокупности с рассчитанной энтальпией сольватации сложных эфиров в *n*-гептане по уравнению (3.7), были использованы для определения энтальпий испарения 20 сложных эфиров для которых известны литературные данные. Кроме того, были рассчитаны энтальпии испарения 21 сложного эфира, которые ранее не были изучены классическими методами исследования. В таблице 3.7 приведено сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения/сублимации при 298,15 К.

Таблица 3.7 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения/сублимации сложных эфиров при 298,15 К [103].

Вещество	M^a	$\frac{T^b}{K}$	$\frac{\Delta_{\text{исп/субл}} H(298,15 \text{ К})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	Лит.
метилбутаноат (ж)		246-375	39,7±0,3	[104]
	К		39,28±0,22	[105]
	КГХ		39,75±0,25	[106]
	К		40,1±0,4	[107]
		349-384	40,6±0,3	[108]
	КГХ		39,3±0,5	[109]
		317-360	40,6±0,2	[110]
		293-313	39,4±0,2	[111]
	Т	274-303	40,3±0,5	[31]
	Э	316-375	40,1±0,1	[112]
Э	354-412	40,92±0,07	[113]	
	КР		40,0±0,5 ^б	Средняя
			39,5 ^с	Эта работа
метилгексаноат (ж)	К		48,04±0,12	[114]
	КГХ		48,74±0,33	[106]
	КГХ	313-353	48,2±1,3	[33]
	КГХ	313-363	47,9±1,3	[33]
	С	298-333	48,5±0,4	[111]
	Т	280–331	48,4±0,2	[31]
			48,3±0,3 ^б	Средняя
	КР		48,2 ^с	Эта работа
метилоктаноат (ж)		306-349	57,7±0,3	[115]
	К		56,4±0,5	[114]

Продолжение таблицы 3.7

	КГХ		57,32+0,42	[106]
	С	313-348	57,7+0,2	[111]
			57,3+0,6 ⁶	Средняя
	КР		57,4 ²	Эта работа
пентилбутаноат (ж)	КГХ		53,6+0,6	[116]
	КР		57,4 ²	Эта работа
гексилпропаноат (ж)	Т	278-333	57,1+0,2	[117]
	КР		57,4 ²	Эта работа
гептилацетат (ж)	Э	387-478	59,6+0,3	[118]
	Т	276-306	57,1+0,2	[119]
			58,4+1,8 ⁶	Средняя
	КР		57,4 ²	Эта работа
метилнонаноат (ж)	К		62,0+0,4	[114]
	КГХ		61,97+0,46	[106]
	С	308-350	61,5+0,4	[111]
			61,8+0,3 ⁶	Средняя
	КР		62,0 ²	Эта работа
этилоктаноат (ж)	Э	382-412	59,5+1,3	[120]
	КР		62,0 ²	Эта работа
октилацетат (ж)	Т	274-309	60,7+0,4	[117]
	КР		62,0 ²	Эта работа
гептилбутаноат (ж)	КГХ		65,1+1,1	[116]
	КР		66,7 ²	Эта работа
октилпропаноат (ж)	Т	293-348	66,4+0,2	[117]
	КР		66,7 ²	Эта работа
этилдеcanoат (ж)	Э	404-440	(67,4+1,3)	[120]
	МК	293-323	70,3+1,0	[121]
	К	305	70,7+0,8	[121]
	КГХ		70,5+0,8	[116]
			70,5+0,2 ⁶	Средняя
	КР		71,5 ²	Эта работа
децилацетат (ж)	Э	389-530	(75,5+0,4)	[118]
	КГХ	299-312	73,4+1,5	[122]
	КГХ		71,4+0,2	[123]
	Т	284-321	70,2+0,3	[119]
			71,7+1,6 ⁶	Средняя
	КР		71,5 ²	Эта работа
ундецилацетат (ж)	КГХ		76,8+0,2	[123]
	Т	288-329	75,1+0,3	[119]
			76,0+1,2 ⁶	Средняя
	КР		76,2 ²	Эта работа
додэцилацетат (ж)	КГХ		81,4+0,2	[123]
	Т	288-333	79,6+0,3	[119]

		Продолжение таблицы 3.7	
		80,5+1,3 ⁶	Средняя
		81,1 ²	Эта работа
тридецилацетат (ж)	КР КГХ		[123]
	КР	86,2+0,2	Эта работа
метилоктадеканонат (ж)	442-479	(99,2+4,5)	[124]
	427-484	(102,9+0,5)	[125]
	КГХ	106,2+0,2	[126]
		105,9+1,4	[111]
	КГХ	106,1+2,5	[127]
	ТГА 323-383	106,9+0,5	[128]
	КГХ	107,9+4,2	[129]
		106,6+0,8 ⁶	Средняя
	КР	105,1 ²	Эта работа
метилоктадеканонат (кр)	МК 305	158,7+2,5	[130]
	Р	170,1+3,7	Эта работа
	КР	172,7 ²	Эта работа
диметилуксалат (ж)	293-436	(52,6+0,4)	[104]
	347-528	55,2+0,3	[131]
	Т 330–365	54,7+0,3	[132]
		55,0+0,4 ⁶	Средняя
	КР	55,9 ²	Эта работа
диметилглутарат (ж)	Э	66,1	[133]
	Т	65,74+0,36	[132]
		65,9+0,3 ⁶	Средняя
	КР	65,8 ²	Эта работа
диметилсебацинат (ж)	Т 304–374	86,4+0,3	[132]
	КР	88,0 ²	Эта работа
пропилпентанонат (ж)	КР	52,8 ²	Эта работа
этилгептанонат (ж)	КР	56,5 ²	Эта работа
пропилгексанонат (ж)	КР	57,4 ²	Эта работа
бутилпентанонат (ж)	КР	57,4 ²	Эта работа
пропилгептанонат (ж)	КР	62,1 ²	Эта работа
бутилгексанонат (ж)	КР	62,1 ²	Эта работа
пентилпентанонат (ж)	КР	61,4 ²	Эта работа
гестилбутноат (ж)	КР	62,1 ²	Эта работа
гептилпропанонат (ж)	КР	62,1 ²	Эта работа
этилнонанонат (ж)	КР	66,7 ²	Эта работа
пропилоктанонат (ж)	КР	66,7 ²	Эта работа
бутилгептанонат (ж)	КР	66,7 ²	Эта работа
пентилгексанонат (ж)	КР	66,7 ²	Эта работа
гексилпентанонат (ж)	КР	66,7 ²	Эта работа
пропилнонанонат (ж)	КР	71,5 ²	Эта работа

Окончание таблицы 3.7

бутилоктаноат (ж)	КР	71,5 ^е	Эта работа
пентилгептаноат (ж)	КР	71,5 ^е	Эта работа
гестилгексаноат (ж)	КР	71,5 ^е	Эта работа
гептилпентаноат (ж)	КР	71,5 ^е	Эта работа
октилбутаноат (ж)	КР	71,5 ^е	Эта работа
нонилпропаноат (ж)	КР	71,5 ^е	Эта работа

^а Методы: К – Калориметрия; КГХ – Корреляционная газовая хроматография; Т – Транспирация (метод переноса); Э – Эбуллиометрия; КР – калориметрия растворения; С – Статический метод; МК – Метод Кнудсена (эффузии массы); ТГА – Термогравиметрический метод анализа; Р – Рассчитанная энтальпия сублимации из энтальпий плавления и испарения при 298,15 К; КР – калориметрия растворения.

^б Температурный диапазон эксперимента

^в Средняя энтальпия испарения из приведенных литературных величин. Величины в круглых скобках не были использованы для определения средних энтальпий испарения. Ошибка соответствует стандартному отклонению.

^г Энтальпия испарения была рассчитана по уравнению (3.1).

Согласно данным из таблицы 3.7, энтальпии испарения/сублимации сложных эфиров, рассчитанные по уравнению (3.1), хорошо согласуются с литературными данными для большинства соединений. Только в случае пентилбутаноата разница между литературной ($53,6 \pm 0,6$ кДж·моль⁻¹ [116]) и рассчитанной величиной ($57,4$ кДж·моль⁻¹) существенно больше экспериментальной погрешности. Такое различие, по нашему мнению, связано с тем, что величина энтальпии испарения пентилбутаноата, оценённая методом корреляционной газовой хроматографии является заниженной. Так, энтальпии испарения других сложных эфиров с тем же числом атомов углерода (метилоктаноат, гексилпропаноат и гептилацетат) близки к величине 57 кДж·моль⁻¹ (Таблица 3.7). Следует отметить, что энтальпия сублимации метилоктадеканоата, измеренная Дэвисом и Кибеттом [130] ($158,7 \pm 2,5$ кДж·моль⁻¹), не согласуется со значением, полученным в настоящем исследовании ($172,7 \pm 0,6$ кДж·моль⁻¹). В то же время энтальпия сублимации метилоктадеканоата, рассчитанная как сумма энтальпий плавления, и испарения при 298,15 К ($170,1 \pm 3,7$ кДж·моль⁻¹) хорошо согласуется с величиной, рассчитанной по уравнению 3.1.

Таким образом, было показано, что энтальпии испарения сложных эфиров могут быть с высокой точностью оценены из энтальпий растворения и энтальпий сольватации, рассчитанных по уравнениям (3.4) и (3.7), соответственно.

3.3.2. Определение энтальпий испарения простых эфиров при 298,15 К

В разделе 3.2.3 для определения вклада в энтальпию сольватации в *n*-гептане –*O*– группы, были использованы экспериментальные энтальпии сольватации алифатических линейных простых эфиров, полиэфиров и циклических эфиров (тетрагидрофуран, 1,3-диоксолан и 1,4-диоксан). Было найдено, что вклад –*O*– группы в энтальпию сольватации в циклических и ациклических соединениях существенно не отличается.

Определение энтальпий испарения простых эфиров при 298,15 К является тяжёлой задачей, что подтверждается большим разбросом в литературных данных этого класса соединений. Для части соединений, существуют рекомендованные сотрудниками института стандартов и технологий (NIST, США) величины энтальпий испарения при 298,15 К [134]. Для остальных соединений, в литературных источниках часто приводятся противоречивые данные. Так например, энтальпия испарения 1,3-диоксана ($35,6 \pm 0,8$ кДж·моль⁻¹), измеренная в работе [135] существенно отличается от величины, полученной в работе [136] ($39,09 \pm 0,05$ кДж·моль⁻¹). Таким образом, применение альтернативного метода получения данных по энтальпиям испарения при 298,15 К для простых эфиров является актуальной задачей. Для определения энтальпий испарения простых эфиров при 298,15 К по уравнению (3.1) были использованы, рассчитанные по уравнению (3.7), энтальпии сольватации *n*-гептане. Энтальпии растворения для ациклических моноэфиров были оценены по уравнению (3.4). Для расчёта энтальпии испарения полиэфиров и циклических эфиров были использованы экспериментальные энтальпии растворения в *n*-гептане (Таблица П2). Сопоставление

рассчитанных и экспериментальных энтальпий испарения простых эфиров приведено в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий испарения простых эфиров при 298,15 К.

Вещество	М ^а	$\frac{\Delta_{\text{исп}} H (298,15 \text{ К})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	Лит.
диметиловый эфир (ж)		18,6	[134]
	А	20,6±0,9	[134]
	КР	18,4 ^б	Эта работа
метил этиловый эфир (ж)		24,3	[134]
	А	23,7±0,9	[134]
	КР	23,0 ^б	Эта работа
пропил метиловый эфир (ж)		27,6±0,5	[134]
	А	28,6±0,9	[134]
	КР	27,6 ^б	Эта работа
пропил этиловый эфир (ж)		31,3±0,5	[134]
	А	31,7±1,0	[134]
	КР	32,2 ^б	Эта работа
бутил гексиловый эфир (ж)	К	53,2±0,1	[137]
	КР	55,4 ^б	Эта работа
		54,83	[79]
дипентиловый эфир (ж)	КР	55,4 ^б	Эта работа
		61,9±0,5	[134]
	А	63,0±1,4	[134]
децил метиловый эфир (ж)	КР	60,7 ^б	Эта работа
		58,2±0,1	[137]
	А	63,0±1,4	[134]
гептил бутиловый эфир (ж)	КР	60,7 ^б	Эта работа
	К	58,8±0,1	[137]
	А	63,0±1,4	[134]
пропил октиловый эфир (ж)	КР	60,7 ^б	Эта работа
	К	58,8±0,1	[137]
	А	63,0±1,4	[134]
тетрагидропиран (ж)	КР	34,9±0,8	[135]
		35,3 ^б	Эта работа
		35,6±0,8	[135]
1,3-диоксан (ж)	С	39,09±0,05	[136]
	КР	39,8 ^б	Эта работа
		39,8 ^б	Эта работа

^а Методы: А – аддитивный метод расчёта; К – калориметрия; КР – калориметрия растворения; С – Статический метод.

^б Энтальпия испарения была рассчитана по уравнению (3.1).

Из данных в таблице 3.8 следует, что рассчитанные по уравнению (3.1) величины энтальпий испарения простых эфиров хорошо согласуются с литературными данными. Для более легколетучих эфиров в литературе имеется множество данных по энтальпиям испарения, поэтому нами было проведено сопоставление только с рекомендованными для термодимических расчётов величинами [134]. В работе [134], авторы приводят аддитивную схему расчёта энтальпий испарения кислородсодержащих соединений. Рассчитанные по этой методике величины также приведены в таблице 3.8. Как видно из таблицы 3.8, рассчитанные энтальпии испарения в настоящей работе и в работе [134] для эфиров хорошо совпадают друг с другом (разница не более $1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Только в случае, диметилового эфира разница между рассчитанными величинами составляет более $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Однако следует отметить, что рассчитанная в настоящей работе энтальпия испарения диметилового эфира ($18,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) полностью согласуется с рекомендованной в работе Веревкина экспериментальной величиной ($18,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [134]). Кроме того, следует отметить, что при увеличении длины молекулы, разница между энтальпиями испарения, рассчитанными по предложенной в работе [134] методике и экспериментальными величинами возрастает. Как было показано в разделе 3.1 настоящей работы, разница между рассчитанной по аддитивной схеме энтальпией испарения и экспериментальными данными может быть объяснена неаддитивностью вклада метиленового фрагмента в различных классах алифатических соединений. Эта разница возрастает с увеличением длины молекулы, так как число таких метиленовых фрагментов неизбежно растёт. Так, например, различие между энтальпией испарения децил метилового эфира и его изомеров, рассчитанных по методике в работе [134] и экспериментальными величинами, достигает $5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В то же время, как видно из таблицы 3.8, применение аддитивной схемы расчёта энтальпии сольватации и уравнения (3.1) для расчёта энтальпий испарения этих же соединений позволяет получить хорошо согласующиеся с экспериментальными величинами данные.

Энтальпия испарения 1,3-диоксана, рассчитанная по уравнению (3.1) ($39,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) согласуется с величиной, измеренной в работе ($39,09 \pm 0,05 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [136] и сильно отличается с величиной ($35,6 \pm 0,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), полученной в работе [135]. Таким образом можно сделать вывод, о том, что полученная в работе [135] величина энтальпии испарения является ненадёжной.

Таким образом, разработанный в диссертационной работе способ определения энтальпий испарения и сублимации при $298,15 \text{ К}$, позволил провести проверку достоверности представленных в литературе энтальпий испарения простых эфиров.

3.3.3. Определение энтальпий испарения кетонов при $298,15 \text{ К}$

В разделе 3.2 на основе экспериментальных данных по энтальпиям сольватации 16 кетонов в *n*-гептане был найден вклад карбонильной группы в энтальпию сольватации в *n*-гептане. Для остальных линейных кетонов в литературе отсутствуют данные по энтальпиям испарения. В настоящей работе были получены новые данные по энтальпиям испарения 11 кетонов методом калориметрии растворения. Для этого были использованы экспериментальные данные по энтальпиям растворения и расчётные величины энтальпий сольватации в *n*-гептане. Энтальпии растворения 4-октанона и 5-деканона в *n*-гептане были получены по зависимости энтальпии растворения от длины алкильного хвоста (уравнение (3.4)). Для того, чтобы проверить рассчитанные величины, энтальпии испарения изомерных ундеканонов были измерены в настоящей работе методом переноса (раздел 2.2). Сопоставление рассчитанных и экспериментальных энтальпий испарения кетонов приведено в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Энтальпии растворения, сольватации и испарения кетонов при 298,15 К.

Соединение	$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/n\text{-гептан}}$	$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}}$	$\Delta_{\text{исп}} H^{A_i} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	
	кДж·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	расч. ^д	эксп.
3-гептанон	4,79 ^а	41,2	46,0	
3-октанон	4,52 ^а	46,1	50,6	
4-октанон	5,2 ^б	46,1	51,3	
3-нонанон	4,95 ^а	51,0	56,0	
4-нонанон	4,62 ^а	51,0	55,6	
3-деканон	4,02 ^а	55,9	59,9	
4-деканон	4,07 ^а	55,9	60,0	
5-деканон	4,5 ^б	55,9	60,4	
2-ундеканон	4,44 ^а	60,9	65,3	66,3±1,5 ^е 65,6±0,4 ^з
3-ундеканон	3,89 ^а	60,9	64,8	65,4±0,3 ^з
4-ундеканон	3,4 ^а	60,9	64,3	65,4±0,5 ^з
5-ундеканон	3,83 ^а	60,9	64,7	65,1±0,1 ^з
6-ундеканон	3,28 ^а	60,9	64,2	62,6±1,2 ^е 65,2±0,3 ^з

^а Экспериментальные энтальпии растворения (Таблица П2).

^б Энтальпии растворения были рассчитаны по уравнению (3.4).

^е Средняя литературная величина энтальпии испарения из Таблицы П6.

^з Энтальпии испарения были измерены в настоящей работе методом переноса (раздел 2,2).

^д Энтальпия испарения была рассчитана по уравнению (3.1)

Как видно из таблицы 3.9, энтальпия испарения 2-ундеканона, определённая методом калориметрии растворения находится в полном соответствии с литературными данными. Для 6-ундеканона средняя величина энтальпии испарения, найденная методом корреляционной газовой хроматографии в работах [33, 75] не согласуются с величиной, полученной методом калориметрии растворения. В то же время, полученные в настоящей работе энтальпии испарения ундеканонов методом переноса согласуются с рассчитанными величинами в пределах 1 кДж·моль⁻¹.

3.3.4. Определение энтальпий испарения/сублимации галогеналканов при 298,15 К

Галогеналканы являются одними из самых распространённых классов алифатических соединений и имеют огромный практический интерес. Однако, термохимия фазовых переходов галогеналканов малоизучена. Поэтому в настоящей работе было проведено обширное экспериментальное изучение этого класса алифатических соединений [138]. Энтальпии испарения галогеналканов были рассчитаны по уравнению (3.1). Энтальпии сольватации галогеналканов в *n*-гептане были рассчитаны по аддитивной схеме, по уравнению (3.7). Энтальпии растворения 1-бромалканов и 1-иодалканов были получены по зависимости энтальпии растворения в *n*-гептане этих классов соединений от числа атомов углерода в молекуле (уравнение 3.4). Для других галогеналканов были использованы экспериментальные энтальпии растворения в *n*-гептане из данных таблицы П2. В настоящей работе энтальпии испарения галогеналканов также были получены методом транспирации и методом корреляционной газовой хроматографии. Сопоставление энтальпий испарения/сублимации рассчитанных по уравнению (3.1) и экспериментальных данных приведено в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Сопоставление рассчитанных и экспериментальных энтальпий испарения/сублимации галогеналканов при 298,15 К.

Соединение	M^a	$\frac{T^b}{K}$	$\frac{\Delta_{исп/субл} H(298,15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	Лит.
1-бромнонан (ж)	КР		$60,1 \pm 0,3^e$	Эта работа
	КГХ		$60,6 \pm 1,9$	Эта работа
1-бромдекан (ж)	КР		$65,1 \pm 0,3^e$	Эта работа
	КГХ		$65,0 \pm 2,0$	Эта работа
1-бромундекан (ж)	КР		$69,8 \pm 0,4^e$	Эта работа
	КГХ		$70,1 \pm 2,1$	Эта работа
1-бромтридекан (ж)	КР		$79,8 \pm 0,4^e$	Эта работа
	КГХ		$79,7 \pm 2,2$	Эта работа
1-бромтетрадекан (ж)	КР		$84,9 \pm 0,4^e$	Эта работа
	КГХ		$84,8 \pm 2,3$	Эта работа

Продолжение таблицы 3.10

1-бромпентадекан (ж)	КР		89,4±0,5 ^е	Эта работа
	КГХ		89,7±2,4	Эта работа
1-бромгексадекан (ж)	КР		93,7±0,7 ^е	Эта работа
	К		94,4±1,5	[139]
1,4-дибромпентан (ж)	КР		54,2±0,5 ^е	Эта работа
	КГХ		51,9±1,8	Эта работа
1,5-дибромпентан (ж)	КР		57,9±0,4 ^е	Эта работа
	КГХ		57,9±1,9	Эта работа
	Т	293-321	57,5±0,6	Эта работа
1,6-дибромгексан (ж)	КР		62,1±0,4 ^е	Эта работа
	КГХ		62,2±2,0	Эта работа
	Т	303-348	61,6±0,3	Эта работа
1,8-дибромоктан (ж)	КР		71,1±0,4 ^е	Эта работа
	КГХ		71,6±2,1	Эта работа
	Т	323-355	72,3±0,8	Эта работа
1,9-дибромнонан (ж)	КР		75,6±0,4 ^е	Эта работа
	КГХ		76,2±2,2	Эта работа
	Т	338-371	76,9±0,4	Эта работа
1,10-дибромдекан (ж)	КР		81,2±1,1 ^е	Эта работа
	КГХ		81,0±2,3	Эта работа
1,11-дибромундекан (ж)	КР		86,1±1,2 ^е	Эта работа
	КГХ		85,8±2,3	Эта работа
1,12-дибромдодекан (ж)	КР		90,9±1,2 ^е	Эта работа
	КГХ		90,1±2,4	Эта работа
1,12-дибромдодекан (кр)	КР		135,1±0,5 ^е	Эта работа
1-иодэтан (ж)			32,5±0,2	[140]
			31,86±0,07	[104]
	К		31,93±0,02	[141]
	КГХ		31,71±1,28	[33]
	КР		30,4±0,3 ^е	Эта работа
1-иодгептан (ж)	КР		54,5±0,3	Эта работа
			55,0	[142]
1-иоднонан (ж)	КР		63,9±0,5 ^е	Эта работа
			72,9±1,0	[104]
			65,0	[142]
1,2-дииодэтан (ж)	КР		49,8±0,8	Эта работа
	КГХ		49,8	[143]
1,3-дииодпропан (ж)	КР		57,1±0,5 ^е	Эта работа
	КГХ		54,1±0,6	[143]
1,4-дииодбутан (ж)	КР		62,1±0,5 ^е	Эта работа
	КГХ		59,0±0,6	[143]

^е Методы: КР – калориметрия растворения; КГХ – Корреляционная газовая хроматография; К – Калориметрия; Т – Транспирация (метод переноса);

^b Температурный диапазон эксперимента

^c Энтальпия испарения была рассчитана по уравнению (3.1).

Из измеренных в настоящей работе температурных зависимостей давления насыщенного пара 1,5-дибромпентана, 1,6-дибромгексана, 1,8-дибромоктана и 1,9-дибромнонана (см. раздел 2.2) были рассчитаны их энтальпии испарения при 298,15 К согласно процедуре, приведенной в разделе 3.2.2.2. Как видно из данных в таблице 3.10, энтальпии испарения, полученные методом транспирации, хорошо согласуются с рассчитанными по уравнению (3.1) величинами.

Кроме того, энтальпии испарения моно- и ди-бромалканов были оценены с помощью метода корреляционной газовой хроматографии (раздел 2.4). Согласно этому методу, существует корреляция между энтальпией сольватации вещества в фазе колонки хроматографа и энтальпией испарения этого же соединения при 298,15 К [33]. Эта корреляция определяется по данным энтальпий испарения хорошо изученных соединений, которые называются стандартными. Стандартные соединения подбираются таким образом, чтобы их физико-химические свойства были схожи с объектами исследования. В настоящей работе для изучения энтальпий испарения моно- и ди-бромалканов методом корреляционной газовой хроматографии в качестве стандартных веществ были использованы другие бромалканы, для которых в литературе представлены достоверные данные по энтальпиям испарения. Полученная в настоящей работе корреляция между энтальпией сольватации стандартных соединений в фазе колонки ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\text{ФК}}$) и их энтальпиями испарения ($\Delta_{\text{исп}} H$) при 298,15 К представлена на рисунке 3.6.

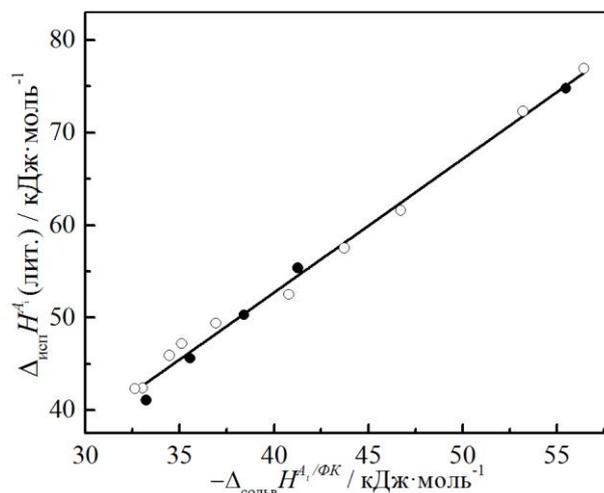


Рисунок 3.6 Сопоставление энтальпий сольватации бромалканов в фазе колонки хроматографа при 470,65 К и энтальпий испарения при 298,15 К.

Представленная на рисунке 3.6 зависимость может быть выражена уравнением (3.9):

$$\Delta_{\text{исп}} H(298,15 \text{ К}) = (-1,44 \pm 0,03) \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\text{ФК}}(470,65 \text{ К}) - (5,06 \pm 1,37) \quad (3.9)$$

Энтальпии сольватации изучаемых соединений в фазе колонки ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\text{ФК}}$) приведены в таблице П4. Согласно рисунку 3.6, существуют общая зависимость между энтальпией сольватации моно- и ди-бромалканов в фазе колонки газового хроматографа и их энтальпией испарения при 298,15 К. Полученные по уравнению (3.9) энтальпии испарения бромалканов были сопоставлены в таблице 3.10 с величинами, полученными в настоящей работе другими методами, а также литературными данными.

Сопоставление рассчитанных по уравнению (3.1) и экспериментальных величин энтальпий испарения/сублимации показало, что разница между ними составляет в большинстве случаев составляет не более 1 кДж·моль⁻¹. Только в случае 1,3-ди-иодпропана и 1,4-ди-иодбутана наблюдались расхождения около 3 кДж·моль⁻¹. Энтальпия испарения 1-иоднонана в литературе была определена дважды, измеренные в этих работах величины 72,9±1,0 кДж·моль⁻¹ [104] и 65,0 кДж·моль⁻¹ [142] довольно сильно различаются между собой. Полученная в настоящей работе величина 63,9 кДж·моль⁻¹ близка к величине, представленной в работе [142].

3.3.5. Определение энтальпий сублимации высших спиртов при 298,15 К

Первичные спирты с числом атомов углерода больше 13, являются кристаллическими веществами при 298,15 К. Измеренные в настоящей работе энтальпии растворения первичных спиртов от 1-тридеканола до 1-октадеканола в *n*-гептане, в совокупности с энтальпией сольватации этих соединений в *n*-гептане, позволили определить их энтальпии сублимации при 298,15 К. Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий сублимации высших спиртов представлено в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Сопоставление рассчитанных и литературных величин энтальпий сублимации высших спиртов при 298,15 К.

Вещество	М ^а	$\frac{T}{K}^b$	$\frac{\Delta_{\text{субл}} H(298,15 \text{ К})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	Лит.
1-тридеканол	КГХ+ДСК		139,3±0,6	[144]
	КР		137,1+1,7 ^с	Эта работа
1-тетрадеканол	МК	293-307	144,0+2,4	[145]
	КГХ+ДСК		147,3+2,6	[144]
	КР		143,7+1,6 ^с	Эта работа
1-пентадеканол	КГХ+ДСК		156,7+3,4	[144]
	КР		154,1+1,7 ^с	Эта работа
1-гексадеканол	МК	308-320	168,5+2,5	[145]
	КГХ+ДСК		164,2+1,4	[144]
	КР		161,8+1,7 ^с	Эта работа
1-гептадеканол	КГХ+ДСК		173,4+3,1	[144]
	КР		170,7+1,9 ^с	Эта работа
1-октадеканол	МК	320-329	189,4+2,4	[145]
	КГХ+ДСК		183,4+1,6	[144]
	КР		178,0+1,9 ^с	Эта работа

^а Методы: КР – калориметрия растворения; КГХ – Корреляционная газовая хроматография; ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия; МК – Метод Кнудсена.

^б Температурный диапазон эксперимента

^с Энтальпия сублимации рассчитана по уравнению (3.1).

Ранее энтальпии сублимации высших спиртов были изучены в двух работах [144, 145]. Николс и др. [144] оценили энтальпии сублимации первичных спиртов из данных по энтальпиям испарения, полученных с использованием метода корреляционной газовой хроматографии, и энтальпий

плавления, измеренных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. В другой работе, Дэвис и Кибетт [145] использовали метод потери массы Кнудсена для измерения температурных зависимостей давления насыщенного пара алифатических спиртов. Обработка экспериментальных величин по давлению пара изученных соединений позволило по уравнению (3.5) определить их энтальпии сублимации. Как видно из таблицы 3.11, энтальпии сублимации спиртов, полученные с помощью калориметрии растворения в настоящей работе, хорошо согласуются с литературными данными. Единственное исключение наблюдалось для 1-октадеканола, для которого энтальпия сублимации, измеренная Дэвисом и Кибеттом [145], была значительно выше, чем представленная в работе Николса [144].

3.3.6. Определение энтальпий испарения высших спиртов при 298,15 К

В разделе 3.3.4 были определены энтальпии сублимации твердых спиртов при 298,15 К. Для определения энтальпий испарения этих же соединений с помощью уравнения (3.1) необходимо знать энтальпию растворения гипотетического жидкого спирта, который является кристаллическим веществом при 298,15 К. Полученные в разделе 3.2.2.1 соотношения между энтальпией растворения жидких алифатических соединений и числом атомов углерода в гомологических рядах позволяют оценить энтальпии растворения такого гипотетически жидкого спирта. Полученные таким образом энтальпии растворения гипотетически жидких при 298,15 К соединений, а также энтальпии сольватации этих соединений в *n*-гептане, рассчитанных по уравнению (3.7) были использованы для расчёта энтальпий испарения первичных спиртов. Сопоставление рассчитанных в настоящей работе и литературных величин энтальпий испарения представлено в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Сопоставление энтальпий испарения высших спиртов при 298,15 К.

Вещество	M^a	$\frac{T^b}{K}$	$\frac{\Delta_{исп} H(298,15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	Лит.
1-тридеканол	Т	307-347	95,8±1,4	[146]
	С	313-428	92,3±0,8	[147]
	КГХ		94,7±0,4	[144]
	КР		93,9±1,5 ^е	Эта работа
1-тетрадеканол	МК	313-326	107,3±3,6	[145]
	Т	312-346	97,9±1,2	[146]
	С	333-438	94,8±0,8	[147]
	ДТА	424-569	95,3±2,0	[148]
	К		102,2±2,3	[114]
	КГХ		98,9±2,5	[144]
	Э	479-519	94,2±2,2	[149]
	КР		98,6±1,5 ^е	Эта работа
1-пентадеканол	Т	319-358	101,3±1,0	[146]
	КГХ		103,5±3,3	[144]
	С	343-453	100,9±1,2	[147]
	КР		103,3±1,6 ^е	Эта работа
1-гексадеканол	КГХ		107,7±2,4	[144]
	МК	323-335	114,5±5,2	[145]
	Т	328-362	108,4±1,4	[146]
	С	343-463	106,3±1,4	[147]
	ДТА	445-598	105,1±2,2	[148]
	Э	498-569	105,3±0,8	[150]
	КР		108,0±1,7 ^е	Эта работа
1-гептадеканол	КГХ		112,5±0,5	[144]
	Т	344-386	109,9±1,4	[151]
	ССК	343-426	109,9±0,8	[151]
	КР		112,7±1,8 ^е	Эта работа
1-октадеканол	КГХ		116,8±1,2	[144]
	МК	334-356	121,7±4,6	[145]
	Э	495-574	115,4±2,2	[150]
	Т	346-419	115,0±1,4	[151]
	ССК	345-420	115,3±1,0	[151]
	КР		117,4±1,9 ^е	Эта работа
1-эйкозанол	КГХ		125,9±0,8	[144]
	МК	339-358	128,5±6,0	[145]
	КР		126,8±1,5 ^е	Эта работа
1-докозанол	КГХ		135,9±0,8	[144]

Окончание таблицы 3.12

МК	344-359	126,7±3,8	[145]
КР		136,3±1,5 ^б	Эта работа

^а Методы: К – Калориметрия; КГХ – Корреляционная газовая хроматография; Т – Транспирация (метод переноса); Э – Эбуллиометрия; КР – калориметрия растворения; С – Статический метод; МК – Метод Кнудсена (эффузии массы); ТГА – Термогравиметрический метод анализа, ССК – сверхбыстрая сканирующая калориметрия.

^б Температурный диапазон эксперимента

^в Энтальпия испарения рассчитана по уравнению (3.1).

Полученные в настоящей работе величины энтальпий испарения 1-тридеканола, 1-пентадеканола, 1-гептадеканола, 1-октадеканола, 1-эйкозанола и 1-докозанола хорошо согласуются со средними значениями энтальпий испарения представленных в литературе. Следует отметить, что энтальпии испарения спиртов (кроме 1-эйкозанола), полученные в работе [145], не согласуются с другими данными. Для 1-тетрадеканола величина энтальпии испарения, оценённая по уравнению (3.1), хорошо согласуется с энтальпиями испарения, полученными с помощью метода транспирации [146] и корреляционной газовой хроматографией [144]. Для 1-гексадеканола три опубликованных экспериментальных значения энтальпии испарения ($107,7 \pm 2,4$ [150], $108,4 \pm 1,4$ [146] и $106,3 \pm 1,4$ [147] кДж·моль⁻¹) хорошо согласуются с величиной, полученной в настоящей работе ($108,0 \pm 1,7$ кДж·моль⁻¹).

Таким образом, было показано, что разработанная схема расчёта энтальпий сольватации, а также соотношения между энтальпией растворения и длиной алкильной цепи в гомологических рядах (уравнение 3.4) позволяют определять и энтальпии испарения и энтальпии сублимации для соединений, с самым разнообразным строением при 298,15 К. Погрешность полученных таким образом величин, не уступает классическим методам определения. Высокая точность и экспрессность разработанного способа определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений, позволяют использовать его как альтернативу или дополнение к существующим методам определения энтальпий фазовых переходов.

3.4. Применение найденного в работе соотношения между энтальпией растворения жидких соединений и длиной алкильной цепи для определения энтальпий плавления алифатических соединений при 298,15 К

Ранее в работах Соломонова и соавторов [152] была предложена методика для определения энтальпий плавления органических соединений при 298,15 К ($\Delta_{\text{пл}}H^{A_i}(298,15 \text{ К})$) по уравнению:

$$\Delta_{\text{пл}}H^{A_i}(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{раст}}H^{A_i/S}(\text{кр}, 298,15 \text{ К}) - \Delta_{\text{раст}}H^{A_i/S}(\text{ж}, 298,15 \text{ К}) \quad (3.10),$$

где $\Delta_{\text{раст}}H^{A_i/S}(\text{кр}, 298,15 \text{ К})$ – это экспериментально определяемая энтальпия растворения кристаллического вещества, $\Delta_{\text{раст}}H^{A_i/S}(\text{ж}, 298,15 \text{ К})$ – энтальпия растворения квазиравновесного жидкого состояния соединения.

В работе [82] квазиравновесной жидкостью называется гипотетическое состояние жидкости ниже $T_{\text{пл}}$, устойчивое к кристаллизации и не претерпевающее стеклообразный переход при глубоком переохлаждении. В работе [82] было показано, что при выборе растворителя близкого по физико-химическим свойствам к растворяемому соединению вклад энтальпии растворения квазиравновесной жидкости равен 1 ± 1 кДж·моль⁻¹. В случае ароматических соединений таким растворителем является бензол [82]. В случае алифатических соединений, как было показано в разделе 3.2, энтальпии растворения жидких углеводородов в *n*-гептане равна нулю в пределах 0.5 кДж·моль⁻¹. Для функциональных производных алифатических соединений были найдены соотношения между энтальпией растворения жидких соединений и числом атомов углерода гомолога, что позволяет экстраполировать уравнение (3.4) для соединений, которые являются кристаллическими при 298,15 К. Полученные таким образом энтальпии растворения квазиравновесных жидкостей были использованы для определения энтальпий плавления 10 алифатических соединений при 298,15 К по уравнению (3.10).

В таблице 3.13 приведено сопоставление между рассчитанными по уравнению (3.10) и литературными величинами энтальпий плавления при 298,15 К.

Согласно данным в таблице 3.13, полученная по уравнению (3.10) энтальпия плавления для большинства соединений при 298,15 К согласуется с экспериментальной величиной в пределах 1,5 кДж·моль⁻¹. Наибольшее отклонение между экспериментальными и рассчитанными величинами наблюдается для 1-додециламина (1,9 кДж·моль⁻¹). Однако, даже в этом случае, отклонение лежит в пределах экспериментальной погрешности определения энтальпий плавления.

Таким образом, использование соотношений между энтальпией растворения и числом атомов углерода в гомологических рядах позволяет определять энтальпии плавления алифатических соединений при 298,15 К.

Таблица 3.13 – Сопоставление энтальпий плавления алифатических соединений при 298,15 К рассчитанные по уравнению (3.10) с литературными данными.

Соединение (A _i)	$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/n\text{-гептан}} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		$\Delta_{\text{пл}} H^{A_i} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	
	кр. ^a	ж. ^b	рассч. ^c	лит. ^e
метилоктадеканонат	69,8±0,3	2,2±0,4	67,6±0,5	67,5±4,2
диметилноксалаат	37,2±0,3	18,9±0,5	18,3±0,6	20,0
1-тридеканол	66,4±0,9	22,3±0,3	44,1±0,9	44,3±0,4
1-тетрадеканол	68,2±0,2	22,3±0,3	45,9±0,4	45,8±1,0
1-пентадеканол	73,9±0,5	22,2±0,3	51,7±0,6	52,0±0,5
1-гексадеканол	76,9±0,4	22,2±0,3	54,7±0,5	54,5±0,8
1-гептадеканол	81,1±0,7	22,1±0,3	59,0±0,8	60,4±1,2
1-октадеканол	83,7±0,4	22,1±0,3	61,6±0,5	62,6±1,6
1-додециламин	50,1±0,6	4,7±0,3	44,9±0,7	43,0±1,5
1,12- дибромдодекан	49,7±0,1	4,7±0,4	45,0±0,4	45,0±1,5

^a Экспериментальная энтальпия растворения (Таблица П2).

^b Рассчитанная по формуле 3.4 энтальпия растворения квазиравновесной жидкости

^c Рассчитанная по формуле 3.10 энтальпия плавления.

^e Средняя величина энтальпии плавления из представленных в литературе (Таблица П8).

3.5. Применение разработанной схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане для определения энтальпий образования при 298,15 К

Энтальпия образования вещества в конденсированной фазе является важной фундаментальной величиной, которая используется во многих термодинамических расчётах. Она может быть получена экспериментально из данных по калориметрии сгорания. При этом, для гигроскопичных, взрывоопасных веществ, применение метода калориметрии сгорания сильно ограничено [153].

Энтальпия образования в конденсированной фазе ($\Delta_{\text{обр}}H^{A_i}(\text{ж/тв})$) связана с энтальпией образования в газовой фазе ($\Delta_{\text{обр}}H^{A_i}(\text{газ})$) через энтальпию испарения/сублимации ($\Delta_{\text{исп/субл}}H^{A_i}$) по уравнению (3.11):

$$\Delta_{\text{обр}}H^{A_i}(\text{ж/тв}) = \Delta_{\text{обр}}H^{A_i}(\text{газ}) - \Delta_{\text{исп/субл}}H^{A_i} \quad (3.11)$$

Уравнение (3.11) часто применяется для определения энтальпий образования соединений, для которых применение метода калориметрии сгорания затруднено из-за недостатков метода обозначенных ранее. При этом, уравнение (3.11) содержит вклад энтальпии испарения/сублимации, который, как было показано ранее в настоящей работе, может быть с высокой точностью определён по уравнению (3.1) и аддитивной схемы расчёта энтальпий сольватации (уравнение (3.9)). Таким образом, энтальпия образования в конденсированном состоянии может быть рассчитана по уравнению (3.12):

$$\Delta_{\text{обр}}H^{A_i}(\text{ж/тв}) = \Delta_{\text{обр}}H^{A_i}(\text{газ}) - \Delta_{\text{раст}}H^{A_i/S} + \Delta_{\text{сольв}}H^{A_i/S} \quad (3.12)$$

Вклад энтальпии сольватации в выбранном растворителе в уравнении (3.12) может быть рассчитан с помощью различных подходов. Как было показано в разделе 3.2.3, для алифатических соединений энтальпия сольватации в *n*-гептане может быть рассчитана по аддитивной схеме. В случае ароматических соединений энтальпия сольватации в *n*-гептане может быть найдена, например, из линейного соотношения между энтальпией

сольватации и мольной рефракцией [1]. В настоящей работе линейное соотношение между энтальпией сольватации в *n*-гептане и мольной рефракцией (MR^{A_i}) было получено на основе экспериментальных энтальпий сольватации 79 соединений самого различного строения (Таблица П9). Полученная зависимость может быть представлена в виде:

$$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = (1,019 \pm 0,009) \cdot MR^{A_i} + (5,81 \pm 0,37) \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) не может быть использовано для соединений, содержащих сильно полярную группу и несколько полярных групп [1]. Для таких случаев следует использовать разработанную в разделе 3.2.3 процедуру. Однако в ряде случаев уравнение (3.13) может быть полезно, поскольку это соотношение выполняется для структурно более разнообразных соединений (вода, бензол, фуран и др.). Рассчитанные таким образом энтальпии сольватации, в совокупности с экспериментальными энтальпиями растворения и рассчитанными из квантово-химических расчётов энтальпиями образования в газовой фазе были использованы для расчёта энтальпии образования в конденсированном состоянии по уравнению (3.12). Сопоставление рассчитанных по уравнению (3.12) энтальпий образования в конденсированной фазе и литературных данных представлено в таблице 3.14.

Как видно из таблицы 3.14, рассчитанные и экспериментальные энтальпии образования в конденсированном состоянии хорошо согласуются между собой. Только в случае ацетата, 1-метоксибутана и фурана, отклонения между рассчитанными и экспериментальными величинами составляет более 3 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, разработанная схема расчёта энтальпий сольватации была успешно применена для определения энтальпий образования алифатических соединений в конденсированном состоянии при 298,15 К.

Таблица 3.14 – Сопоставление рассчитанных и литературных энтальпий образования в конденсированной фазе при 298,15 К.

Соединение	$\Delta_{\text{обр}}H^{\text{A}_i}$ (ж/тв, рассч.)	$\Delta_{\text{обр}}H^{\text{A}_i}$ (ж/тв, лит.)	Δ^a
вода (ж)	-285,4	-285,83±0,04 [154]	0,4
метанол (ж)	-239,8	-239,2±0,4 ^b	-0,6
ацетонитрил (ж)	39,5	40,6±0,4 ^b	-1,1
этанол (ж)	-278,8	-276,9 [134]	-1,9
пропаналь (ж)	-221,3	-221,5±0,8 [134]	0,2
пропанон (ж)	-248,5	-247,9 [134]	-0,6
1-пропанол (ж)	-302,7	-303,8±2,2 [134]	1,1
метилацетат (ж)	-441,7	-445,9 [134]	4,2
фуран (ж)	-65,9	-62,3 [155]	-3,6
1-пропиламин (ж)	-104,3	-101,5±0,4 [155]	-2,8
бутаналь (ж)	-245,1	-245,4±0,8 [134]	0,3
бутиронитрил (ж)	-8,1	-5,8±1,0 [156]	-2,3
бутанон (ж)	-274,0	-273,2±2,3 [134]	-0,8
1-бутанол (ж)	-326,9	-328,8±3,1 [134]	1,9
циклопентан (ж)	-107,3	-105,6±0,3 ^b	-1,7
1,2-диметоксиэтан (ж)	-379,4	-378,1±2,1 ^b	-1,3
1-бутиламин (ж)	-128,5	-127,7±1,2 [157]	-0,8
пентаналь (ж)	-269,5	-270,9±7,8 [134]	1,4
бензол (ж)	46,2	49,0±0,9 [158]	-2,8
1-пентанол (ж)	-352,2	-352,0±1,2 [134]	-0,2
бутил метиловый эфир (ж)	-293,9	-290,5±1,3 [159]	-3,4
циклогексан (ж)	-158,9	-157,2±0,9 ^b	-1,7
1-гексанол (ж)	-378,3	-378,5±2,0 [134]	0,2
метилпентаноат (ж)	-514,1	-514,2±0,6 [134]	0,1
дипропиловый эфир (ж)	-331,7	-328,8±0,9 [160]	-2,9
циклогептан (ж)	-158,7	-158,2±0,7 ^b	-0,5
анизол (ж)	-116,3	-117,4±3,7 ^b	1,1
1,2-диэтоксиэтан (ж)	-453,9	-452,5±1,5 ^b	-1,4
2,5,8-триоксононан (ж)	-554,2	-556,4±0,9 [161]	2,2
флуорантен (кр)	189,4	190,2±2,8 [158]	-0,8

^a $\Delta_{\text{обр}}H^{\text{A}_i}$ (ж/тв, эксп.) - $\Delta_{\text{обр}}H^{\text{A}_i}$ (ж/тв, рассч.).

^b Средняя энтальпия образования из данных представленных в таблице П10

3.6. Разработка способа определения энтальпий испарения

алифатических соединений с использованием линейного соотношения между энтальпией испарения и энтальпией сольватации в *n*-гептане

Экспериментальное определение энтальпий растворения алифатических соединений может быть затруднено в случае изучения труднорастворимых, легколетучих и гигроскопичных соединений. В этих случаях, определение энтальпий испарения при 298,15 К возможно с использованием найденного в настоящей работе соотношения между энтальпией сольватации алифатических соединений в *n*-гептане и энтальпией испарения:

$$\Delta_{\text{исп}} H^{A_i} = a \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}} + b \quad (3.14)$$

На рисунке 3.7 приведен пример такой зависимости для моногалогеналканов и дигалогеналканов.

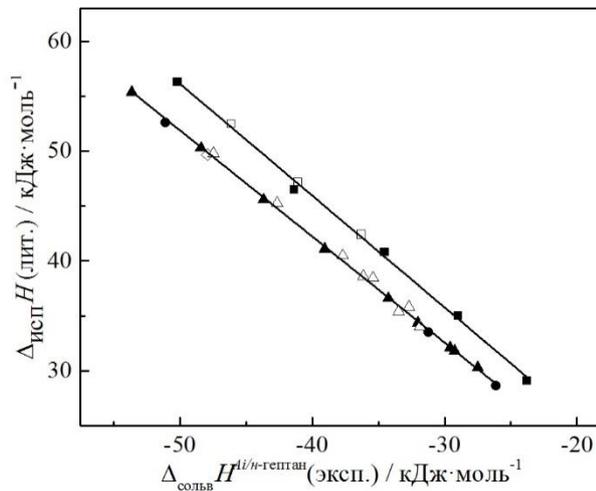


Рисунок 3.7 – Сопоставление энтальпий испарения и сольватации галогеналканов (\diamond -моно-фторалканы, Δ -моно-хлоралканы, \blacktriangle -моно-бромалканы, \bullet -моно-иодалканы, \square -ди- α,ω -хлоралканы, \blacksquare -ди- α,ω -бромалканы).

Как видно из рисунка 3.7, существует общая зависимость между энтальпией испарения и сольватацией в *n*-гептане для различных моногалогеналканов. Для дигалогеналканов также существует общая линейная зависимость. Аналогичные зависимости были получены для других классов алифатических соединений, параметры уравнения (3.14) приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Параметры уравнения (3.14) для различных классов алифатических соединений.

Класс соединений	Параметры уравнений		SD ^a	N ^b
	<i>a</i>	<i>b</i>		
моногалогеналканы	-0,97 ± 0,01	3,5 ± 0,4	0,3	21
дигалогеналканы	-1,02 ± 0,02	5,2 ± 0,8	0,4	8
спирты	-0,97 ± 0,01	23,7 ± 0,4	0,7	19
кетоны и альдегиды	-0,92 ± 0,01	9,1 ± 0,6	0,6	20
нитрилы (первичные)	-0,91 ± 0,01	13,1 ± 0,7	0,8	11
простые эфиры	-0,96 ± 0,01	2,6 ± 0,3	0,2	9
сложные эфиры	-0,94 ± 0,01	7,3 ± 0,4	0,7	24
амины (первичные)	-0,96 ± 0,01	7,3 ± 0,4	0,3	7
ди- α,ω -метиловые сложные эфиры	-0,81 ± 0,02	24,0 ± 1,6	0,7	6

^a Стандартное отклонение

^b Число соединений, использованных для нахождения корреляции.

Как можно заметить из таблицы 3.15, для изученных классов соединений погрешность определения энтальпий испарения при 298,15 К по уравнению (3.14) не превышает 0,7 кДж·моль⁻¹. Далее применим предложенный способ для определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К, которые не были использованы для нахождения корреляций. В таблица 3.16 проведён сопоставительный анализ между рассчитанными по уравнению (3.14) энтальпиями испарения и литературными величинами, которые были пересчитаны к 298,15 К.

Таблица 3.16 – Сопоставление литературных и рассчитанных по уравнению (3.14) энтальпий испарения при 298,15.

№	Соединение (A _i)	$\frac{\Delta_{\text{исп}} H^{A_i}}{\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$ (лит.)	$\frac{\Delta_{\text{исп}} H^{A_i}}{\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$ (рассч.)	Δ
1	1-нонанол	74,7±0,3 [146]	75,6	-0,9
2	1-тридеканол	94,7±0,4 [144]	94,7	0,0
3	1-тетрадеканол	98,9±2,5 [144]	99,4	-0,5
4	1-пентадеканол	103,5±3,3 [144]	104,2	-0,7
5	1-гексадеканол	108,8 [146]	109,0	-0,2
6	1-гептадеканол	112,5±0,5 [144]	113,8	-1,3

Продолжение таблицы 3.16

7	1-эйкозанол	125,9±0,8 [144]	128,1	-2,2
8	1-докозанол	135,9±0,8 [144]	137,7	-1,8
9	2-пентанол	53,6 [33]	54,8	-1,2
10	2-этил-1-гексанол	68,5±0,2 [162]	69,2	-0,7
11	3-метил-1-пентанол	61,7±0,2 [146]	59,9	1,8
12	2-метил-2-пентанол	58,3 [146]	57,8	0,5
13	2-октанол	67,9±0,3 [163]	69,5	-1,6
14	3-октанол	67,9±0,3 [163]	69,5	-1,6
15	4-октанол	67,2±0,5 [163]	69,5	-2,3
16	2-нонанол	72,9±0,6 [163]	74,3	-1,4
17	4-нонанол	71,5±0,3 [163]	74,3	-2,8
18	5-нонанол	71,4±0,4 [163]	74,3	-2,9
19	ундеканаль	64,6±0,5 [164]	64,6	0,0
20	додеканаль	68,3±0,9 [164]	69,0	-0,7
21	тридеканаль	73,3±0,4 [164]	73,3	0,0
22	тетрадеканаль	77,4±0,4 [164]	77,6	-0,2
23	2-додеканон	71,8±0,6 [165]	69,3	2,5
24	2-пентадеканон	85,4±1,7 [105]	82,6	2,8
25	пентадеканонитрил	88,1±0,3 [166]	88,4	-0,3
26	гексадеканонитрил	93,3±0,3 [166]	92,7	0,6
27	гептадеканонитрил	98,9±0,4 [166]	97,1	1,8
28	фторэтан	21,0 [167]	21,5	-0,5
29	хлорэтан	24,4 [168]	23,9	0,5
30	1-хлоргептан	47,7±0,1 [141]	47,8	-0,1
31	1-иод-3-метилбутан	43,2±0,1 [169]	43,7	-0,5
32	2-хлорбутан	31,6 [141]	30,8	0,8
33	1-хлор-3-метилбутан	36,3 [170]	37,0	-0,7
34	1-хлордекан	64,0±0,2 [171]	62,2	1,8
35	бромэтан	27,0±0,1 [172]	26,9	0,1
36	1-тетрадециламин	85,5±2,8 [173]	83,2	2,3
37	диметиловый эфир	18,6 [68]	18,4	0,2
38	метил этиловый эфир	24,3 [68]	23,1	1,2
39	пропил метиловый эфир	27,6±0,5 [68]	27,8	-0,2
40	пропил этиловый эфир	31,3±0,5 [68]	32,6	-1,3
41	бутил гексиловый эфир	53,2±0,1 [137]	55,5	-2,3
42	дипентиловый эфир	54,8 [79]	55,5	-0,6
43	децил метиловый эфир	61,9±0,5 [68]	60,1	1,8
44	бутил гептиловый эфир	58,2±0,1 [137]	60,1	-1,9
45	пропил октиловый эфир	58,8±0,1 [137]	60,1	-1,3
46	2-метоксипропан	26,4±0,1 [174]	26,4	0,0
47	2-метил-2-метоксибутан	34,0 [68]	33,7	0,3
48	метилбутаноат	40,0±0,5 ^a	39,4	0,6

Окончание таблицы 3.16

49	метилгексаноат	48,3+0,3 ^a	48,6	-0,3
50	метилоктаноат	57,3+0,6 ^a	57,8	-0,5
51	гексилпропаноат	57,1+0,2 [117]	57,8	-0,7
52	гептилацетат	58,4+1,8 ^a	57,8	0,6
53	метилнонаноат	61,8+0,3 ^a	62,4	-0,6
54	этилоктаноат	61,6±3,5 [68]	62,4	-0,8
55	октилацетат	60,7+0,4 [117]	62,4	-1,7
56	метилнонаноат	61,8+0,3 ^a	62,4	-0,6
57	октилацетат	60,7+0,4 [117]	62,4	-1,7
58	гептилбутаноат	65,1+1,1 [115]	67,0	-1,9
59	октилпропаноат	66,4+0,2 [117]	67,0	-0,6
60	этилдеканат	70,6±3,2 [68]	71,6	-1,0
61	децилацетат	71,7+1,6 ^a	71,6	0,1
62	ундецилацетат	76,0+1,2 ^a	76,2	-0,2
63	додэцилацетат	80,5+1,3 ^a	80,9	-0,4
64	тридецилацетат	86,2+0,2 [123]	85,5	0,7
65	метилоктадеканат	106,6+0,8 ^a	105,1	1,5
66	диметилуксалат	55,0+0,4 ^a	53,9	1,1
67	диметилглутарат	65,9+0,3 ^a	65,8	0,1
68	диметилсебацат	86,4+0,3 [132]	85,6	0,8

^a Данные из таблицы 3.7

С помощью уравнения (3.14) были рассчитаны энтальпии испарения 68 алифатических соединений самого различного строения. Из сопоставления с литературными величинами было найдено, что среднее отклонение между экспериментальными и рассчитанными величинами составляет $1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что согласуется с ошибкой экспериментальных методов исследования.

Таким образом, был предложен способ определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К основанный на линейной зависимости между энтальпией сольватации алифатических соединений в *n*-гептане и энтальпией испарения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе аддитивной схемы расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в *n*-гептане и применении калориметрии растворения был предложен способ определения энтальпий испарения/сублимации алифатических соединений при 298,15 К. Этот способ был проверен на 58 алифатических соединениях, для которых энтальпии фазовых переходов были изучены ранее. Стандартное отклонение между рассчитанными и экспериментальными данными составляет 1,0 кДж·моль⁻¹.
2. Разработанный способ был применён для определения энтальпий испарения 46 алифатических соединений, которые не были изучены ранее. Рассчитанные величины согласуются в пределах 1,7 кДж·моль⁻¹ с экспериментальными энтальпиями испарения, полученными в настоящей работе методами транспирации и корреляционной газовой хроматографией.
3. Было показано, что ранее предложенный метод калориметрии растворения может быть использован для определения энтальпий образования в конденсированном состоянии алифатических соединений при 298,15 К. Стандартное отклонение между данными, полученными с помощью метода калориметрии растворения и литературными величинами составляет 1,5 кДж·моль⁻¹.
4. Предложен способ определения энтальпий плавления кристаллических алифатических соединений при 298,15 К, основанный на степенных зависимостях энтальпий растворения жидких гомологов в *n*-гептане от длины их алкильной цепи. Стандартное отклонение между рассчитанными и экспериментальными данными, составляет 1,1 кДж·моль⁻¹.
5. Разработан способ определения энтальпий испарения алифатических соединений при 298,15 К, основанный на соотношениях между энтальпиями испарения и сольватации в *n*-гептане. Показано, что стандартное отклонение между рассчитанными и экспериментальными энтальпиями испарения алифатических соединений составляет 1,3 кДж·моль⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соломонов Б. Н. Сольватация органических соединений в циклогексане. Новый метод оценки энтальпии парообразования веществ / Б. Н. Соломонов, И. С. Антипин, В. Б. Новиков, А. И. Коновалов // Журн. общ. хим. – 1982. – V. 52, № 12. – P. 2681-2688.
2. Соломонов Б. Н. Сольватация органических соединений в неполярных средах / Б. Н. Соломонов, И. С. Антипин, В. В. Горбачук, А. И. Коновалов // Докл. АН СССР. – 1979. – V. 247. – P. 405-408.
3. Соломонов Б. Н. Сольватация органических соединений. Молекулярная рефракция, дипольный момент и энтальпия сольватации / Б. Н. Соломонов, А. И. Коновалов, В. Б. Новиков, А. Н. Ведерников, М. Д. Борисов, В. В. Горбачук, И. С. Антипин // Журн. общ. хим. – 1984. – V. 54, № 7. – P. 1622-1632.
4. Nagrimanov R. N. Non-additivity in the solvation enthalpies of NH-containing compounds and estimation of their sublimation enthalpies at 298K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, T. M. Nasyrova, B. N. Solomonov // J. Mol. Liq. – 2017. – V. 246. – P. 119-123.
5. Nagrimanov R. N. Non-additivity in the solvation enthalpies of substituted phenols and estimation of their enthalpies of vaporization/sublimation at 298.15K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, B. N. Solomonov // J. Mol. Liq. – 2016. – V. 221. – P. 914-918.
6. Solomonov B. N. Additive scheme for calculation of solvation enthalpies of heterocyclic aromatic compounds. Sublimation/vaporization enthalpy at 298.15K / B. N. Solomonov, R. N. Nagrimanov, T. A. Mukhametzyanov // Thermochim. Acta. – 2016. – V. 633. – P. 37-47.
7. Solomonov B. N. New method for determination of vaporization and sublimation enthalpy of aromatic compounds at 298.15K using solution calorimetry technique and group-additivity scheme / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, A. V. Buzyurov, Y. V. Fedorova, T. A. Mukhametzyanov // Thermochim. Acta. – 2015. – V. 622. – P. 88-96.

8. Solomonov B. N. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15K / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* – 2014. – V. 589. – P. 164-173.
9. Solomonov B. N. Enthalpies of Vaporization and Sublimation of the Halogen-Substituted Aromatic Hydrocarbons at 298.15 K: Application of Solution Calorimetry Approach / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, M. A. Ziganshin, A. V. Gerasimov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – V. 60, № 3. – P. 748-761.
10. Скуратов С. М. Термохимия / С. М. Скуратов, Е. П. Колесов Е.П., А. Ф. Воробьев. – М.: Изд-во МГУ, 1966. – Т.2 – 434 с.
11. Лебедев Ю. А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара / Ю. А. Лебедев, Е.А. Мирошниченко. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
12. Santos L. M. N. B. F. Measurement of enthalpies of sublimation by drop method in a Calvet type calorimeter: design and test of a new system / L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, O. O. P. Fernandes, M. A. V. Ribeiro da Silva // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V. 415, № 1. – P. 15-20.
13. Verevkin, S. P. 2 Phase changes in purecomponent systems: Liquids and gases / S. P. Verevkin // *Measurements of the thermodynamic properties of multiple phase. Experimental Thermodynamics* / R. D. Weir, T. W. D. Loos. – Amsterdam, 2005. – P. 5-30.
14. Zaitsau D. H. Vapor pressures and vaporization enthalpies of 5-nonanone, linalool and 6-methyl-5-hepten-2-one. Data evaluation / D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin, A. Y. Sazonova // *Fluid Phase Equilibr.* – 2015. – V. 386. – P. 140-148.
15. Verevkin, S. P. 1 - Development of direct and indirect methods for the determination of vaporization enthalpies of extremely low-volatile compounds / S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, C. Schick, F. Heym // *Handbook of thermal analysis and calorimetry* / S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick. – Amsterdam, 2018. – P. 1- 46.

16. Berg R. F. Correcting “Static” Measurements of Vapor Pressure for Time Dependence Due to Diffusion and Decomposition / R. F. Berg // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – V. 60, № 12. – P. 3496-3505.
17. Edwards J. W. Thermodynamic properties of ferrocene. Part 2.—Vapour pressure and latent heat of sublimation at 25°C by the effusion and thermistor manometer methods / J. W. Edwards, G. L. Kington // *Trans. Far. Soc.* – 1962. – V. 58, № 0. – P. 1323-1333.
18. Rogalski M. Ebulliometers modified for the accurate determination of vapour—liquid equilibrium / M. Rogalski, S. Malanowski // *Fluid Phase Equilibr.* – 1980. – V. 5, № 1. – P. 97-112.
19. Ambrose D. The ebulliometric method of vapour-pressure measurement: vapour pressures of benzene, hexafluorobenzene, and naphthalene / D. Ambrose, M. B. Ewing, N. B. Ghiassee, J. C. Sanchez Ochoa // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990. – V. 22, № 6. – P. 589-605.
20. Malanowski S. Experimental methods for vapour-liquid equilibria. Part I. Circulation methods / S. Malanowski // *Fluid Phase Equilibr.* – 1982. – V. 8, № 2. – P. 197-219.
21. Варущенко Р. М. Давление насыщенного пара, энтальпии и энтропии испарения / Р. М. Варущенко, О. Л. Лосева, А. И. Дружинина, Э. Ф. Зорина // *Журн. физ. хим.* – 1988. – V. 62. – P. 1776–1780.
22. Osborn A. G. Vapor Pressure Relations of 36 Sulfur Compounds Present in Petroleum / A. G. Osborn, D. R. Douslin // *J. Chem. Eng. Data.* – 1966. – V. 11, № 4. – P. 502-509.
23. Chirico R. D. The vapor pressure of n-alkanes revisited. New high-precision vapor pressure data on n-decane, n-eicosane, and n-octacosane / R. D. Chirico, A. Nguyen, W. V. Steele, M. M. Strube, C. Tsonopoulos // *J. Chem. Eng. Data* – 1989. – V. 34, № 2. – P. 149-156.
24. Kaisersberger E. Measurement of low vapour pressures according to the Knudsen effusion method / E. Kaisersberger, W. Hädrich, W. D. Emmerich // *Thermochim. Acta.* – 1985. – V. 95, № 2. – P. 331-336.

25. Zaitsau D. The effect of the failure of isotropy of a gas in an effusion cell on the vapor pressure and enthalpy of sublimation for alkyl derivatives of carbamide / D. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Kozyro, V. M. Sevruc // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 406, № 1. – P. 17-28.
26. Liepmann H. W. Gaskinetics and gasdynamics of orifice flow / H. W. Liepmann // *J. Fluid Mech.* – 2006. – V. 10, № 1. – P. 65-79.
27. Wahlbeck P. G. VII. The Failure of Isotropy of a Gas in an Effusion Cell and the Transition Region / P. G. Wahlbeck, Effusion // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 55, № 4. – P. 1709-1715.
28. Ribeiro da Silva M. A. V. The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus / M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – V. 38, № 6. – P. 778-787.
29. Zaitsau D. H. Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids / D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110, № 22. – P. 7303-7306.
30. Mokbel I. A Gas Saturation Apparatus for Very Low Vapor or Sublimation Pressure Measurements (10^{-3} Pa): Vapor–Liquid Equilibria of n-Alkanes (n-C10, n-C24, n-C28) / I. Mokbel, A. Razzouk, A. Hajjaji, N. Msakni, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, № 5. – P. 1720-1725.
31. Verevkin S. P. Transpiration method: Vapor pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. – V. 266, № 1. – P. 64-75.
32. Chickos J. S. Sublimation Vapor Pressures as Evaluated by Correlation-Gas Chromatography / J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55, № 4. – P. 1558-1563.
33. Chickos J. S. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times / J.

- S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse // *Thermochim. Acta.* – 1995. – V. 249. – P. 41-62.
34. Wilson J. A. Vapor Pressures and Vaporization, Sublimation, and Fusion Enthalpies of Some Fatty Acids / J. A. Wilson, J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2013. – V. 58, № 2. – P. 322-333.
35. Lipkind D. The vaporization enthalpies and vapor pressures of a series of unsaturated fatty acid methyl esters by correlation gas chromatography / D. Lipkind, Y. Kapustin, P. Umnahanant, J. S. Chickos // *Thermochim. Acta.* – 2007. – V. 456, № 2. – P. 94-101.
36. Zafar A. The vapor pressure and vaporization enthalpy of squalene and squalane by correlation gas chromatography / A. Zafar, J. Chickos // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 135. – P. 192-197.
37. Zhuravlev E. Fast scanning power compensated differential scanning nanocalorimeter: 2. Heat capacity analysis / E. Zhuravlev, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2010. – V. 505, № 1. – P. 14-21.
38. Ahrenberg M. Determination of volatility of ionic liquids at the nanoscale by means of ultra-fast scanning calorimetry / M. Ahrenberg, M. Brinckmann, J. W. P. Schmelzer, M. Beck, C. Schmidt, O. Keßler, U. Kragl, S. P. Verevkin, C. Schick // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16, № 7. – P. 2971-2980.
39. Halford J. O. Standard Heat Capacities of Gaseous Methanol, Ethanol, Methane and Ethane at 279 K. by Thermal Conductivity / J. O. Halford, G. A. Miller // *J. Phys. Chem.* – 1957. – V. 61, № 11. – P. 1536-1539.
40. Sidgwick, N. V. *The Covalent Link in Chemistry* / N. V. Sidgwick. – Cornell University Press: Ithaca, NY, 1933; 104 c.
41. Shaw R. Heat capacities of liquids. Estimation of heat capacity at constant pressure and 25.deg., using additivity rules / R. Shaw // *J. Chem. Eng. Data.* – 1969. – V. 14, № 4. – P. 461-465.
42. Chickos J. S. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids / J. S. Chickos, S.

Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1993. – V. 4, № 4. – P. 271-278.

43. Chickos J. S. A group additivity approach for the estimation of heat capacities of organic liquids and solids at 298 K / J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1993. – V. 4, № 4. – P. 261-269.

44. Sokolov A. A. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic compounds / A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, M. I. Yagofarov, I. S. Balakhontsev, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibr.* – 2022. – V. 553. – P. 113304.

45. Clarke E. C. W. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants / E. C. W. Clarke, D. N. Glew // *Trans. Far. Soc.* – 1966. – V. 62, № 0. – P. 539-547.

46. Oonk H. A. J. Representation and assessment of vapour pressure data; a novel approach applied to crystalline 1-bromo-4-chlorobenzene, 1-chloro-4-iodobenzene, and 1-bromo-4-iodobenzene / H. A. J. Oonk, P. R. van der Linde, J. Huinink, J. G. Blok // *J. Chem. Thermodyn.* – 1998. – V. 30, № 7. – P. 897-907.

47. Zaitsau D. H. Fatty acids methyl esters: Complementary measurements and comprehensive analysis of vaporization thermodynamics / D. H. Zaitsau, A. A. Pimerzin, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 132. – P. 322-340.

48. 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.

49. Yagofarov M. I. Relationship between the heat capacity change on vaporization of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpy and its prediction as a function of temperature / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – V. 163. – P. 106586.

50. Paulechka Y. U. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide / Y. U. Paulechka, D. H.

Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan // *Thermochim. Acta.* – 2005. – V. 439, № 1. – P. 158-160.

51. Liu Z.-Y. Estimation of heat of vaporization of pure liquid at its normal boiling temperature / Z.-Y. Liu // *Chem. Eng. Commun.* – 2001. – V. 184, № 1. – P. 221-228.

52. Benkouider A. M. Estimation of the enthalpy of vaporization of organic components as a function of temperature using a new group contribution method / A. M. Benkouider, R. Kessas, S. Guella, A. Yahiaoui, F. Bagui // *J. Mol. Liq.* – 2014. – V. 194. – P. 48-56.

53. Cachadiña I. New corresponding states model for the estimation of the vaporization enthalpy of fluids / I. Cachadiña, A. Mulero // *Fluid Phase Equilibr.* – 2009. – V. 287, № 1. – P. 33-38.

54. Vetere A. New correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds / A. Vetere // *Chem. Eng. J.* – 1979. – V. 17, № 2. – P. 157-162.

55. Bondi A. Heat of Sublimation of Molecular Crystals: A Catalog of Molecular Structure Increments // *J. Chem. Eng. Data.* – 1963. – V. 8, № 3. – P. 371-381.

56. Naef R. Calculation of Five Thermodynamic Molecular Descriptors by Means of a General Computer Algorithm Based on the Group-Additivity Method: Standard Enthalpies of Vaporization, Sublimation and Solvation, and Entropy of Fusion of Ordinary Organic Molecules and Total Phase-Change Entropy of Liquid Crystals / R. Naef, W. E. Acree // *Molecules.* – 2017. – V. 22, № 7. – P. 1059.

57. 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.

58. Benson S. W. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties / S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh // *Chem. Rev.* – 1969. – V. 69, № 3. – P. 279-324.

59. Lovering E. G. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids: part II. extension to compounds containing sulphur and oxygen / E. G. Lovering, K. J. Laidler // *Can. J Chem.* – 1960. – V. 38, № 12. – P. 2367-2372.
60. Laidler K. J. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids / K. J. Laidler // *Can. J. Chem.* – 1956. – V. 34, № 5. – P. 626-648.
61. Lovering E. G. A system of molecular thermochemistry for organic gases and liquids: part III. extension to aromatic and cyclic compounds / E. G. Lovering, O. B. M. Nor // *Can. J. Chem.* – 1962. – V. 40, № 2. – P. 199-204.
62. Santos R. C. A Review on Prediction Methods for Molar Enthalpies of Vaporization of Hydrocarbons: The ELBA Method as the Best Answer / R. C. Santos, J. P. Leal // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2012. – V. 41, № 4. – P. 043101.
63. Leal J. P. Additive Methods for Prediction of Thermochemical Properties. The Laidler Method Revisited. 1. Hydrocarbons / J. P. Leal // *J. Phys Chem. Ref. Data.* – 2006. – V. 35, № 1. – P. 55-76.
64. Chen F. A group contribution method for estimating heat of vaporization at 298 K / F. Chen // *Chem. Eng. Sci.* – 1991. – V. 46, № 4. – P. 1063-1068.
65. Svoboda V. Extension of the group contribution method for the calculation of the heat of vaporization / V. Svoboda, P. Dočkalová // *Fluid Phase Equilibr.* – 1990. – V. 54. – P. 293-299.
66. Gharagheizi F. A group contribution model for determining the vaporization enthalpy of organic compounds at the standard reference temperature of 298K / F. Gharagheizi, P. Ilani-Kashkouli, W. E. Acree, A. H. Mohammadi, D. Ramjugernath // *Fluid Phase Equilibr.* – 2013. – V. 360. – P. 279-292.
67. Kolská Z. Estimation of the Enthalpy of Vaporization and the Entropy of Vaporization for Pure Organic Compounds at 298.15 K and at Normal Boiling Temperature by a Group Contribution Method / Z. Kolská, V. Růžička, R. Gani // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44, № 22. – P. 8436-8454.
68. Verevkin S. P. New Group-Contribution Approach to Thermochemical Properties of Organic Compounds: Hydrocarbons and Oxygen-Containing

- Compounds / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, V. Diky, C. D. Muzny, R. D. Chirico, M. Frenkel // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2013. – V. 42, № 3. – P. 033102.
69. Verevkin S. P. Improved Benson Increments for the Estimation of Standard Enthalpies of Formation and Enthalpies of Vaporization of Alkyl Ethers, Acetals, Ketals, and Ortho Esters / S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2002. – V. 47, № 5. – P. 1071-1097.
70. Fletcher S. E. Heats of combustion and molecular structure. Part VII. 1 : 3-Dioxa- and 1 : 3 : 5-trioxa-cycloalkenes / S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, H. D. Springall // *J. Chem. Soc. (Resumed).* – 1959. – P. 580-584.
71. Emel'yanenko V. N. Measurement and Prediction of Thermochemical Properties: Improved Increments for the Estimation of Enthalpies of Sublimation and Standard Enthalpies of Formation of Alkyl Derivatives of Urea / V. N. Emel'yanenko, G. J. Kabo, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, № 1. – P. 79-87.
72. 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.
73. McNaught A. D. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") / A. D. McNaught A. Wilkinson. – Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1997, 1622 c.
74. Fuchs R. Enthalpies of interaction of nonpolar solutes with nonpolar solvents. The role of solute polarizability and molar volume in solvation / R. Fuchs, E. J. Chambers, W. K. Stephenson // *Can. J. Chem.* – 1987. – V. 65, № 11. – P. 2624-2627.
75. Saluja P. P. S. Enthalpies of interaction of aliphatic ketones with polar and nonpolar solvents / P. P. S. Saluja, L. A. Peacock, R. Fuchs // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101, № 8. – P. 1958-1962.

76. Fuchs R. Enthalpies of transfer of aromatic molecules from the vapor state to polar and nonpolar solvents / R. Fuchs, T. M. Young, R. F. Rodewald // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96, № 14. – P. 4705-4706.
77. Spencer J. N. Amide interactions in aqueous and organic medium / J. N. Spencer, S. K. Berger, C. R. Powell, B. D. Henning, G. S. Furman, W. M. Loffredo, E. M. Rydberg, R. A. Neubert, C. E. Shoop, D. N. Blauch // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85, № 9. – P. 1236-1241.
78. Spencer J. N. Enthalpies of solution and transfer enthalpies. An analysis of the pure base calorimetric method for the determination of hydrogen bond enthalpies / J. N. Spencer, J. E. Gleim, C. H. Blevins, R. C. Garrett, F. J. Mayer // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 83, № 10. – P. 1249-1255.
79. Varfolomeev M. A. Modified solution calorimetry approach for determination of vaporization and sublimation enthalpies of branched-chain aliphatic and alkyl aromatic compounds at T=298.15K / M. A. Varfolomeev, V. B. Novikov, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2015. – V. 91. – P. 204-210.
80. Solomonov B. N. Enthalpies of vaporization and sublimation of the halogen-substituted aromatic hydrocarbons at 298.15 k: Application of solution calorimetry approach / B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, R. N. Nagrimanov, V. B. Novikov, M. A. Ziganshin, A. V. Gerasimov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – V. 60, № 3. – P. 748-761.
81. Соломонов Б. Н. Новый подход к анализу энтальпий сольватации органических соединений – неэлектролитов // Б. Н. Соломонов, А. И. Коновалов // *Ж. Общ. Хим.* . – 1985. – V. 55, № 11. – P. 2529-2546.
82. Emel'yanenko V. N. Adamantanes: Benchmarking of thermochemical properties / V. N. Emel'yanenko, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2016. – V. 101. – P. 130-138.
83. Emel'yanenko V. N. Benchmark Thermodynamic Properties of Methyl- and Methoxybenzamides: Comprehensive Experimental and Theoretical Study / V. N.

Emel'yanenko, K. V. Zaitseva, R. N. Nagrimanov, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. – V. 120, № 42. – P. 8419-8429.

84. Acree Jr. W. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2015. Part 1. C1 – C10 / Jr. W. Acree, J. S. Chickos // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2016. – V. 45, № 3. – P. 033101.

85. Iogansen A. V. Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(\text{XH})$ vibration in infrared spectra / A. V. Iogansen // *Spectrochim. Acta A* – 1999, V. 55. – P.1585-1612.

86. Plyasunova N. V. Group Contribution Values for the Thermodynamic Functions of Hydration at 298.15 K, 0.1 MPa. 2. Aliphatic Thiols, Alkyl Sulfides, and Polysulfides / N. V. Plyasunova, A. V. Plyasunov, E. L. Shock // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V. 50. – P. 246-253.

87. Plyasunov A. V. Group Contribution Values for the Thermodynamic Functions of Hydration at 298.15 K, 0.1 MPa. 3. Aliphatic Monoethers, Diethers, and Polyethers / A. V. Plyasunov, N. V. Plyasunova, E. L. Shock // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51. – P. 276-290.

88. Plyasunov A. V. Thermodynamic functions of hydration of hydrocarbons at 298.15 K and 0.1 MPa / A. V. Plyasunov, E. L. Shock // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2000. – V. 64. – P. 439-468.

89. Bernazzani L. Group contributions to enthalpies of solvation in octan-1-ol and di-n-butyl ether / L. Bernazzani, P. Gianni, V. Mollica, P. Pizzolla // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V. 418. – P. 109-116.

90. Kinchin A. N. Application of the group-additive method to calculating the enthalpies of solvation of organic compounds in cyclohexane / A. N. Kinchin, A. M. Kolker // *Rus. J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 78. – P. 569-570.

91. Cabani S. Group contributions to the thermodynamic properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution / S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, L. Lepori // *J. Sol. Chem.* – 1981. – V. 10. – P. 563-595.

92. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии / Б. В. Иоффе . – Л.: Химия. – 1983. – 352 с.
93. Nagrimanov R. N. Thermochemical properties of mono- and di-cyano-aromatic compounds at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, A. V. Buzyurov, A. G. Kurshev, M. A. Ziganshin, D. H. Zaitsau, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* – 2018. – V. 668. – P. 152-158.
94. Hallén D. Enthalpies and heat capacities for n-alkan-1-ols in H₂O and D₂O / D. Hallén, S. O. Nilsson, W. Rothschild, I. Wadsö // *J. Chem. Thermodyn.* – 1986. – V. 18, № 5. – P. 429-442.
95. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2018. – V. 8, № 1. – P. e1327.
96. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, № 7. – P. 5648-5652.
97. Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7, № 18. – P. 3297-3305.
98. Grimme S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32, № 7. – P. 1456-1465.
99. Riplinger C. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method / C. Riplinger, F. Neese // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138, № 3. – P. 034106.
100. Paulechka E. Efficient DLPNO–CCSD(T)-Based Estimation of Formation Enthalpies for C-, H-, O-, and N-Containing Closed-Shell Compounds Validated Against Critically Evaluated Experimental Data / E. Paulechka, A. Kazakov // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – V. 121, № 22. – P. 4379-4387.
101. Solomonov B. N. A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation / B. N. Solomonov, V. B. Novikov, M. A. Varfolomeev, N. M. Mileshko // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – V. 18, № 1. – P. 49-61.

102. Nagrimanov R. N. Additive scheme of solvation enthalpy for linear, cyclic and branched-chain aliphatic compounds at 298.15K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, B. N. Solomonov // *J. Mol. Liq.* – 2019. – V. 292. – P. 111365.
103. Samatov A. A. Vaporization/sublimation enthalpies of mono- and dimethyl-esters estimated by solution calorimetry method / A. A. Samatov, R. N. Nagrimanov, E. A. Miroshnichenko, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* – 2020. – V. 685. – P. 178529.
104. Stull D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds / D. R. Stull // *Ind. Eng. Chem.* – 1947. – V. 39, № 4. – P. 517-540.
105. Sunner S. Enthalpies of vaporization at 298.15 K for some 2-alkanones and methyl alkanoates / S. Sunner, C. Svensson, A. S. Zelepuga // *The Journal of Chemical Thermodynamics.* – 1979. – V. 11, № 5. – P. 491-495.
106. Fuchs R. Heats of vaporization of esters by the gas chromatography–calorimetry method / R. Fuchs, L. A. Peacock // *Can. J. Chem.* – 1980. – V. 58, № 24. – P. 2796-2799.
107. Della Gatta G. Enthalpies of solvation in cyclohexane and in water for homologous aliphatic ketones and esters / G. Della Gatta, L. Stradella, P. Venturello // *J. Solution Chem.* – 1981. – V. 10, № 3. – P. 209-220.
108. Ortega J. Isobaric vapor-liquid equilibrium of methyl butanoate with ethanol and 1-propanol binary systems / J. Ortega, P. Susial, C. De Alfonso // *J. Chem. Eng. Data.* – 1990. – V. 35, № 2. – P. 216-219.
109. Verevkin S. P. Determination of Vaporization Enthalpies of the Branched Esters from Correlation Gas Chromatography and Transpiration Methods / S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* – 1999. – V. 44, № 6. – P. 1240-1244.
110. Constantinescu D. Isothermal vapour–liquid equilibria and excess molar volumes in the binary ethanol + methyl propanoate or methyl butanoate systems / D. Constantinescu, I. Wichterle // *Fluid Phase Equilibr.* – 2002. – V. 203, № 1. – P. 71-82.

111. van Genderen A. C. G. Liquid–vapour equilibria of the methyl esters of alkanolic acids: vapour pressures as a function of temperature and standard thermodynamic function changes / A. C. G. van Genderen, J. C. van Miltenburg, J. G. Blok, M. J. van Bommel, P. J. van Ekeren, G. J. K. van den Berg, H. A. J. Oonk // *Fluid Phase Equilibr.* – 2002. – V. 202, № 1. – P. 109-120.
112. Agafonova L. E. Phase equilibria and the thermodynamic properties of methyl and ethyl esters of carboxylic acids. 1. Methyl n-butanoate and ethyl propanoate / L. E. Agafonova, R. M. Varushchenko, A. I. Druzhinina, O. V. Polyakova // *J. Chem. Thermodyn.* – 2012. – V. 47. – P. 120-129.
113. Rios R. Measurements and Correlations of the Isobaric Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures and Excess Properties for Mixtures Containing an Alkyl (Methyl, Ethyl) Butanoate with an Alkane (Heptane, Nonane) at 101.3 kPa / R. Rios, J. Ortega, L. Fernandez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. – V. 57, № 11. – P. 3210-3224.
114. Mansson M. Enthalpies of vaporization of some 1-substituted n-alkanes / M. Mansson, P. Sellers, G. Stridh, S. Sunner // *J. Chem. Thermodyn.* – 1977. – V. 9, № 1. – P. 91-97.
115. Scott T. A. Vapor pressures and distillation of methyl esters of some fatty acids / T. A. Scott, D. Macmillan, E. H. Melvin // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – V. 44, № 1. – P. 172-175.
116. Kozlovskiy M. Vapor pressures and vaporization enthalpies of a series of esters used in flavors by correlation gas chromatography / M. Kozlovskiy, C. Gobble, J. Chickos // *J. Chem. Thermodyn.* – 2015. – V. 86. – P. 65-74.
117. Samarov A. A. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of aliphatic esters / A. A. Samarov, A. G. Nazmutdinov, S. P. Verevkin // *Fluid Phase Equilibr.* – 2012. – V. 334. – P. 70-75.
118. Meyer E. F. Cohesive energies in polar organic liquids. 4. n-Alkyl acetates / E. F. Meyer, M. J. Awe, R. E. Wagner // *J. Chem. Eng. Data.* – 1980. – V. 25, № 4. – P. 371-374.

119. Krasnykh E. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates / E. Krasnykh, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – V. 38. – P. 717-723.
120. Wiberg K. B. 2. Enthalpies of hydrolysis, reduction, and formation of the C4-C13 monocyclic lactones. Strain energies and conformations / K. B. Wiberg, R. F. Waldron, Lactones // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, № 20. – P. 7697-7705.
121. Zaitsau D. H. Thermodynamics of Ethyl Decanoate / D. H. Zaitsau, Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, A. V. Yermalayeu, A. G. Kabo, M. R. Ivanets // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – V. 54, № 11. – P. 3026-3033.
122. Olsson A.-M. Determination of the vapor pressures of moth sex pheromone components by a gas chromatographic method / A.-M. Olsson, J. Jonsson, B. Thelin, T. Liljefors // *J. Chem. Ecol.* – 1983. – V. 9, № 3. – P. 375-385.
123. Koutek B. Gas chromatographic determination of vapour pressures of pheromone-like compounds IV. Acetates, a reinvestigation / B. Koutek, M. Hoskovec, P. Vrkočová, L. Felzl // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 759, № 1. – P. 93-109.
124. Bonhorst C. W. Esters of Naturally Occurring Fatty Acids - Physical Properties of Methyl, Propyl, and Isopropyl Esters of C6 to C18 Saturated Fatty Acids / C. W. Bonhorst, P. M. Althouse, H. O. Triebold // *Ind. Eng. Chem.* – 1948. – V. 40, № 12. – P. 2379-2384.
125. Rose A. Vapor-Liquid Equilibria for the Methyl Oleate and Methyl Stearate Binary System / A. Rose, V. N. Schrodtt // *J. Chem. Eng. Data.* – 1964. – V. 9, № 1. – P. 12-16.
126. Krop H. B. Determination of environmentally relevant physical-chemical properties of some fatty acid esters / H. B. Krop, M. J. M. v. Velzen, J. R. Parsons, H. A. J. Govers // *J. Am. Oil Chem.' Soc.* – 1997. – V. 74, № 3. – P. 309-315.
127. Chickos J. S. The vaporization enthalpies and vapor pressures of fatty acid methyl esters C18, C21 to C23, and C25 to C29 by correlation – gas chromatography / J. S. Chickos, H. Zhao, G. Nichols // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V. 424, № 1. – P. 111-121.

128. Verevkin S. P., Ralys R. V., Zaitsau D. H., Emel'yanenko V. N., Schick C. Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds / S. P. Verevkin, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, C. Schick // *Thermochim. Acta.* – 2012. – V. 538. – P. 55-62.
129. Gobble C. A Comparison of Results by Correlation Gas Chromatography with Another Gas Chromatographic Retention Time Technique. The Effects of Retention Time Coincidence on Vaporization Enthalpy and Vapor Pressure / C. Gobble, J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – V. 60, № 9. – P. 2739-2748.
130. Davies M. Sublimation heats of long-chain methyl esters / M. Davies, B. Kybett // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – V. 61, № 0. – P. 1893-1896.
131. Askonas C. F. Vapor pressure determination of eight oxygenated compounds / C. F. Askonas, T. E. Daubert // *J. Chem. Eng. Data.* – 1988. – V. 33, № 3. – P. 225-229.
132. Verevkin S. P. Vapor Pressures, Enthalpies of Vaporization, and Critical Parameters of a Series of Linear Aliphatic Dimethyl Esters of Dicarboxylic Acids / S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, E. D. Nikitin, A. P. Popov, E. L. Krasnykh // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, № 5. – P. 1896-1905.
133. Vlasov O. N. Saturated vapor pressures of dimethyl adipate, glutarate, and succinate and liquidvapor equilibriums of their binary solutions / O. N. Vlasov, V. A. Granzhan, L. M. Savenko // *Zh. Prikl. Khim.* – 1963. – V. 36. – P. 2311–2313.
134. Verevkin S. P. New group-contribution approach to thermochemical properties of organic compounds: Hydrocarbons and oxygen-containing compounds / S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, V. Diky, C. D. Muzny, R. D. Chirico, M. Frenkel // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2013. – V. 42, № 3. – P. 033102.
135. Snelson A. Heats of combustion: sec-propanol, 1, 4-dioxan, 1, 3-dioxan and tetrahydropyran / A. Snelson, H. Skinner // *Trans. Far. Soc.* – 1961. – V. 57. – P. 2125-2131.

136. Bystrom K., Enthalpies of formation of some cyclic 1, 3-and 1, 4-di-and polyethers: thermochemical strain in the O-C-O and O-C-C-O groups / K. Bystrom, M. Mansson // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1982. № 5. – P. 565-569.
137. Kusano K. Micro conduction calorimeters to measure enthalpies of vaporization / K. Kusano // *Thermochim. Acta.* – 1985. – V. 88, № 1. – P. 109-120.
138. Nagrimanov R. N. Additive scheme of solvation enthalpy for halogenated aliphatic hydrocarbons at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, B. N. Solomonov // *Thermochim. Acta.* – 2022. – V. 710. – P. 179155.
139. Weber L. A. Vapor Pressure of Pentafluorodimethyl Ether / L. A. Weber, D. R. Defibaugh // *J. Chem. Eng. Data.* – 1996. – V. 41, № 3. – P. 382-385.
140. Smyth C. P. Molecular orientation and the partial vapor pressures of binary mixtures. i. systems composed of normal liquids / C. P. Smyth, E. W. Engel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1929. – V. 51, № 9. – P. 2646-2660.
141. Wadso I. Heats of Vaporization of Organic Compounds. II. Chlorides, Bromides, and Iodides / I. Wadso // *Acta. Chem. Scand.* – 1968. – V. 22. – P. 2438-2444.
142. Bolotnikov M. F. Enthalpies of vaporization of a series of the 1-iodoalkanes / M. F. Bolotnikov, Y. A. Neruchev // *Fluid Phase Equilibr.* – 2006. – V. 243, № 1. – P. 121-125.
143. Carson A. S. The enthalpies of formation of iodoethane, 1,2-diiodoethane, 1,3-diiodopropane, and 1,4-diiodobutane / A. S. Carson, P. G. Laye, J. B. Pedley, A. M. Welsby, J. S. Chickos, S. Hosseini // *J. Chem. Thermodyn.* – 1994. – V. 26, № 10. – P. 1103-1109.
144. Nichols G. Evaluation of the Vaporization, Fusion, and Sublimation Enthalpies of the 1-Alkanols: The Vaporization Enthalpy of 1-, 6-, 7-, and 9-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Eicosanol, 1-Docosanol, 1-Hexacosanol, and Cholesterol at $T = 298.15$ K by Correlation Gas Chromatography / G. Nichols, S. Kweskin, M. Frericks, S. Reiter, G. Wang, J. Orf, B. Carvallo, D. Hillesheim, J. S. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, № 2. – P. 475-482.

145. Davies M. Sublimation and vaporization heats of long-chain alcohols / M. Davies, B. Kybett // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – V. 61, № 0. – P. 1608-1617.
146. Kulikov D. Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols: Experimental results and values predicted by the ERAS-model / D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz // *Fluid Phase Equilibr.* – 2001. – V. 192. – P. 187–207.
147. N'Guimbi J. Tensions de vapeur d'alcools primaires dans le domaine 0,3 Pa á 1,5 kPa / J. N'Guimbi, H. Kasehgari, I. Mokbel, J. Jose // *Thermochim. Acta.* – 1992. – V. 196, № 2. – P. 367-377.
148. Kemme H. R. Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols / H. R. Kemme, S. I. Kreps // *J. Chem. Eng. Data.* – 1969. – V. 14, № 1. – P. 98-102.
149. Čenský M. Vapor pressure of selected aliphatic alcohols by ebulliometry. Part 1 / M. Čenský, V. Roháč, K. Růžička, M. Fulem, K. Aim // *Fluid Phase Equilibr.* – 2010. – V. 298, № 2. – P. 192-198.
150. Ambrose D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols / D. Ambrose, C. H. S. Sprake // *J. Chem. Thermodyn.* – 1970. – V. 2, № 5. – P. 631-645.
151. Nagrimanov R. N. Long-chain linear alcohols: Reconciliation of phase transition enthalpies / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, T. M. Nasyrova, A. V. Buzyurov, T. A. Mukhametzyanov, C. Schick, B. N. Solomonov, S. P. Verevkin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2020. – V. 146. – P. 106103.
152. Yagofarov M. I. New aspects of relationship between the enthalpies of fusion of aromatic compounds at the melting temperatures and the enthalpies of solution in benzene at 298.15K. Part I / M. I. Yagofarov, R. N. Nagrimanov, M. A. Ziganshin, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2018. – V. 116. – P. 152-158.
153. Nagrimanov R. N. Improving the method of solution calorimetry for evaluation of the enthalpies of phase transitions and condensed state enthalpies of formation / R. N. Nagrimanov, A. A. Samatov, D. H. Zaitsau, B. N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – V. 128. – P. 141-147.

154. Cox J. D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J. D. Cox, D. D. Wagman, V.A. Medvedev. – Hemisphere Publishing Corp. New York. – 1989.
155. Guthrie G. B. Thermodynamic Properties of Furan / G. B. Guthrie, D. W. Scott, W. N. Hubbard, C. Katz, J. P. McCullough, M. E. Gross, K. D. Williamson, G. Waddington // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74, № 18. – P. 4662-4669.
156. Smith N. K. Enthalpies of combustion and formation of propylamine, isopropylamine, and tert-butylamine / N. K. Smith, W. D. Good // J. Chem. Eng. Data. – 1967. – V. 12, № 4. – P. 572-574.
157. Evans F. W. The heats of combustion of organic compounds of nitrogen. Part 3.-Butylamines, and the cis-dimer of nitrosoisobutane / F. W. Evans, D. M. Fairbrother, H. A. Skinner // T. Faraday Soc. – 1959. – V. 55, № 0. – P. 399-403.
158. Roux M. V. Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2008. – V. 37, № 4. – P. 1855-1996.
159. Fenwick J. O. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds 41. Enthalpies of formation of eight ethers / J. O. Fenwick, D. Harrop, A. J. Head // J. Chem. Thermodyn. – 1975. – V. 7, № 10. – P. 943-954.
160. Colomina M. Heats of combustion of four dialkylethers / M. Colomina, A. S. Pell, H. A. Skinner, D. J. Coleman // T. Faraday Soc. – 1965. – V. 61, № 0. – P. 2641-2645.
161. Gutner N. M. Thermochemical study of aliphatic ethers / N. M. Gutner, N. D. Lebedeva, S. L. Dobyichin, N. N. Kiseleva // J. Appl. Chem. USSR. – 1980. – V. 53. – P. 1523-1525.
162. Roganov G. N. Measurement and Prediction of Thermochemical Properties. Improved Benson-Type Increments for the Estimation of Enthalpies of Vaporization and Standard Enthalpies of Formation of Aliphatic Alcohols / G. N. Roganov, P. N. Pisarev, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – V. 50, № 4. – P. 1114-1124.

163. Verevkin S. P. Vapour pressures and heat capacity measurements on the C7–C9 secondary aliphatic alcohols / S. P. Verevkin, C. Schick // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – V. 39, № 5. – P. 758-766.
164. Verevkin S. P. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear aliphatic aldehydes / S. P. Verevkin, E. L. Krasnykh, T. V. Vasil'tsova, B. Koutek, J. Doub'sky, A. Heintz // *Fluid Phase Equilibr.* – 2003. – V. 206, № 1. – P. 331-339.
165. Sellers P. Enthalpies of combustion and formation of 2-nonanone and 2-dodecanone / P. Sellers // *J. Chem. Thermodyn.* – 1977. – V. 9, № 2. – P. 139-142.
166. Emel'yanenko V. N. Vapour pressures and enthalpies of vapourization of a series of the linear aliphatic nitriles / V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doub'sky // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – V. 37, № 1. – P. 73-81.
167. Kul I. Vapor–liquid equilibria for CF₃OCF₂H/fluorinated ethane and CF₃SF₅/fluorinated ethane mixtures as potential R22 alternatives / I. Kul, D. D. DesMarteau, A. L. Beyerlein // *Fluid Phase Equilibr.* – 2001. – V. 185, № 1. – P. 241-253.
168. Griffiths E. The latent heat of some refrigerants / E. Griffiths, J. H. Awbery // *Proc. Phys. Soc.* – 1932. – V. 44, № 2. – P. 121-131.
169. Fulem M. Vapor Pressure of Selected Organic Iodides / M. Fulem, K. Růžička, P. Morávek, J. Pangrác, E. Hulicius, B. Kozyrkin, V. Shatunov // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55, № 11. – P. 4780-4784.
170. Tekáč V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies for six monochlorinated alkanes / V. Tekáč, V. Majer, V. Svoboda, V. Hynek // *J. Chem. Thermodyn.* – 1981. – V. 13, № 7. – P. 659-662.
171. Puri S. Determination of Vaporization Enthalpies of Polychlorinated Biphenyls by Correlation Gas Chromatography / S. Puri, J. S. Chickos, W. J. Welsh // *Anal. Chem.* – 2001. – V. 73, № 7. – P. 1480-1484.
172. Svoboda V. Heats of vaporization of alkyl bromides / V. Svoboda, V. Majer, F. Veselý, J. Pick // *Collect. Czech. Chem. Commun.* . – 1977. – V. 42. – P. 1755-1760.

173. Gobble C. The Vaporization Enthalpies and Vapor Pressures of Some Primary Amines of Pharmaceutical Importance by Correlation Gas Chromatography / C. Gobble, N. Rath, J. Chickos // *J. Chem. Eng. Data.* – 2013. – V. 58, № 9. – P. 2600-2609.
174. Majer V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies for a group of aliphatic ethers / V. Majer, Z. Wagner, V. Svoboda, V. Čadek // *J. Chem. Thermodyn.* – 1980. – V. 12, № 4. – P. 387-391.
175. Nilsson S. O. Enthalpies of solution of water in benzene and in some n-alkanes / S. O. Nilsson // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1986. – V. 18, № 9. – P. 877-884.
176. Pfeffer T. Calorimetric measurement of the partial molar excess enthalpy at infinite dilution $h_{iE,\infty}$ and its meaning for the calculation of the concentration and temperature dependence of the molar excess enthalpy h_E / T. Pfeffer, B. Löwen, S. Schulz // *Fluid Phase Equilibr.* – 1995. – V. 106, № 1. – P. 139-167.
177. Stephenson W. K. Enthalpies of interaction of hydroxylic solutes with organic solvents / W. K. Stephenson, R. Fuchs // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63, № 9. – P. 2535-2539.
178. Stephenson W. K. Enthalpies of interaction of ketones with organic solvents / W. K. Stephenson, R. Fuchs // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63, № 2. – P. 336-341.
179. Hamam S. E. M. Excess enthalpies of some binary mixtures: (a C5-alkanol + n-heptane) at 298.15 K / S. E. M. Hamam, M. K. Kumaran, G. C. Benson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1984. – V. 16. – P. 1013-1017.
180. Hanson D. O. Relation of Binary Heats of Mixing and Distribution of Ketone between Phases in some Ketone-Water-Solvent Ternaries / D. O. Hanson, M. Van Winkle // *J. Chem. Eng. Data.* – 1960. – V. 5, № 1. – P. 30-34.
181. Соломонов Б. Н. Свободные энергии сольватации органических соединений в насыщенных углеводородах / Б. Н. Соломонов, В. В. Горбачук, А. И. Коновалов // *Ж. Общ. Хим.* – 1982. – V. 52, № 12. – P. 2688-2693.
182. Akamatsu Y., Ogawa H., Murakami S. Molar excess enthalpies, molar excess volumes and molar isentropic compressions of mixtures of 2-propanone with

heptane, benzene and trichloromethane at 298.15 K / Y. Akamatsu, H. Ogawa, S. Murakami // *Thermochim. Acta.* – 1987. – V. 113. – P. 141-150.

183. Kiyohara O. Thermodynamic properties of binary mixtures containing ketones III. Excess enthalpies of n-alkanes + some aliphatic ketones / O. Kiyohara, Y. P. Handa, G. C. Benson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – V. 11, № 5. – P. 453-460.

184. Fuchs R. Excess Properties of Binary Mixtures Composed of a Polar Component and an Alkane / R. Fuchs, L. Krenzer, J. Gaube // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88, № 7. – P. 642-649.

185. Legido J. L. Excess enthalpies of five examples of (2-hexanone + an n-alkane) and five of (2-hexanone + an n-alkanol) at 298.15 K / J. L. Legido, R. Bravo, M. I. Paz Andrade, L. Romani, F. Sarmiento, J. Ortega // *J. Chem. Thermodyn.* – 1986. – V. 18, № 1. – P. 21-26.

186. Urdaneta O. Thermodynamic properties of binary mixtures containing ketones V. Excess enthalpies of an isomeric heptanone + n-heptane / O. Urdaneta, Y. P. Handa, G. C. Benson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – V. 11, № 9. – P. 857-860.

187. López M. Excess molar enthalpies for $\{x_1\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} + x_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 + (1-x_1-x_2)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_u\text{CH}_3\}$ ($u = 5, 6$) at the temperature 298.15 K / M. López, J. L. Legido, E. Jiménez, L. Romani, E. Carballo, M. I. Paz Andrade // *J. Chem. Thermodyn.* – 1993. – V. 25, № 3. – P. 321-330.

188. Tine M. R. Enthalpies of solution at infinite dilution for linear and branched aliphatic-aldehydes in heptane - calorimetric measurements compared with disquac predictions / M. R. Tine, G. Della Gatta, H. V. Kehiaian // *Fluid Phase Equilibr.* – 1990. – V. 54. – P. 277-291.

189. Nagata I. Heats of mixing for binary systems and data reduction based on a triplet model of guggenheim / I. Nagata, M. Nagashima, K. Kazuma, M. Nakagawa // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1975. – V. 8, № 4. – P. 261-265.

190. Vidal M. Thermodynamic properties of (an ethyl ester + and n-alkane). IX. H_m^E and V_m^E for $\{x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_u\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + (1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_v + 1\text{CH}_3\}$ with

$u= 0$ to 5 , and $v= 1$ to 7 / M. Vidal, J. Ortega, J. Plácido // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – V. 29, № 1. – P. 47-74.

191. Navarro J. M. Excess enthalpies of (propyl ethanoate or ethyl propanoate + an n-alkane) at 298.15 K / J. M. Navarro, M. Pintos, R. Bravo, M. I. Paz Andrade // *J. Chem. Thermodyn.* – 1984. – V. 16, № 2. – P. 105-109.

192. Ortega J. Thermodynamic properties of (a propyl ester+an n-alkane). XII. Excess molar enthalpies and excess molar volumes for $\{x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_u-1\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3+(1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2v+1}\text{CH}_3\}$ with $u=(1$ to $3)$, and $v=(1$ to $7)$ / J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido // *J. Chem. Thermodyn.* – 1999. – V. 31, № 8. – P. 1025-1044.

193. Negadi L. Isothermal Vapor–Liquid Equilibria and Excess Enthalpies of (Propyl Ethanoate + Heptane), (Propyl Ethanoate + Cyclohexane), and (Propyl Ethanoate + 1-Hexene) / L. Negadi, A. Belabbaci, A. Ait Kaci, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, № 1. – P. 47-55.

194. Pias L. Excess molar enthalpies of butyl acetate +_an n-alkane at 298.15 K / L. Pias, M. I. Paz-Andrade, F. Sarmiento, E. Rodriguez-Nuñez, J. Fernandez // *Fluid Phase Equilib.* – 1986. – V. 28, № 2. – P. 183-189.

195. Toledo-Marante F. J. Thermodynamic properties of (a butyl ester + an n-alkane). XIII. H_m^E and V_m^E for $\{x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_u-1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3+(1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2v+1}\text{CH}_3\}$, where $u= 1$ to 3 and $v= 1$ to 7 / F. J. Toledo-Marante, J. Ortega, M. Chaar, M. Vidal // *J. Chem. Thermodyn.* – 2000. – V. 32, № 8. – P. 1013-1036.

196. Chaar M. Thermodynamic properties of (a pentyl ester + an-alkane). XIV. The H_m^E and V_m^E for (an ester + an-alkane) / M. Chaar, J. Ortega, F. J. Toledo-Marante, C. González // *J. Chem. Thermodyn.* – 2001. – V. 33, № 6. – P. 689-710.

197. Lorenzana M. T. Thermodynamic properties of (a propyl ester + an n-alkane) at 298.15 K I. $\{xC_2H_5CO_2C_3H_7 + (1 - x)C_nH_{2n+2}\}$, ($n = 6$ to 10) / M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pias, J. Ortega, M. I. Paz Andrade // *J. Chem. Thermodyn.* – 1989. – V. 21, № 10. – P. 1017-1022.

198. Lorenzana M. T. Thermodynamic properties of (a propyl ester + an n-alkane) at 298.15 K II. $\{x\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7 + (1 - x)\text{n-C}_m\text{H}_{2m + 2}\}$, ($m = 6$ to 10) / M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990. – V. 22, № 3. – P. 263-268.
199. Ortega J. Excess molar enthalpies at the temperature 298.15 K of (a methyl n-alkanoate + pentane or heptane) / J. Ortega // *J. Chem. Thermodyn.* – 1992. – V. 24, № 11. – P. 1121-1125.
200. Luo B. Excess enthalpies for (diethyl ether + n-alkane) at 298.15 K / B. Luo, G. C. Benson, B. C. Y. Lu // *J. Chem. Thermodyn.* – 1988. – V. 20, № 3. – P. 267-271.
201. Marongiu B. Thermodynamics of binary mixtures containing ethers or acetals. 1. Excess enthalpies of linear ethers or acetals + heptane or + cyclohexane mixtures / B. Marongiu, S. Dernini, L. Lepori, E. Matteoli, H. V. Kehiaian // *J. Chem. Eng. Data.* – 1988. – V. 33, № 2. – P. 118-122.
202. Wang L. Excess enthalpies for (n-butyl methyl ether + n-alkane) at 298.15 K / L. Wang, G. C. Benson, B. C. Y. Lu // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990. – V. 22, № 2. – P. 173-179.
203. Kehiaian H. V. Enthalpy of mixing of ethers with hydrocarbons at 25 and its analysis in terms of molecular surface interactions / H. V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewicz // *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* – 1971. – V. 68. – P. 922–934.
204. Kimura F. Excess enthalpies and heat capacities for (di-n-propylether + n-heptane) / F. Kimura, P. J. D'Arcy, G. C. Benson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – V. 15, № 6. – P. 511-516.
205. Aguilar F. Excess enthalpies of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), 1-butanol, and heptane at $T=298.15\text{K}$ and 313.15K / F. Aguilar, F. E. M. Alaoui, J. J. Segovia, M. A. Villamañán, E. A. Montero // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – V. 42, № 1. – P. 28-37.
206. Villamanan M. A. Excess enthalpies of some binary mixtures n-alkane + aliphatic ether, n-alkane + hydroxy ether, aliphatic ether + hydroxy ether / M. A.

- Villamanan, C. Casanova, A. H. Roux, J. P. E. Grolier // *J. Chem. Eng. Data.* – 1982. – V. 27, № 1. – P. 89-91.
207. Benson G. C. Excess enthalpies of dibutyl ether + n-alkane mixtures at 298.15 K / G. C. Benson, B. Luo, B. C. Y. Lu // *Can. J. Chem.* – 1988. – V. 66, № 4. – P. 531-534.
208. Tusel-Langer E. Excess enthalpies of mixtures containing n-heptane, methanol and methyl tert-butyl ether (MTBE) / E. Tusel-Langer, J. M. Garcia Alonso, M. A. Villamañan Olfos, R. N. Lichtenthaler // *J. Sol. Chem.* – 1991. – V. 20, № 1. – P. 153-163.
209. Mato M. Excess enthalpies of ternary mixture consisting of tert -butyl methyl ether, ethanol and heptane / M. Mato, P. Verdes, M. Illobre, J. Legido, M. Paz Andrade // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2008. – V. 92, № 1. – P. 185-189.
210. Peng D. Y. Excess enthalpies and (vapour + liquid) equilibrium for (oxygenated additive +n-alkane) / D. Y. Peng, Z. Wang, G. C. Benson, B. C. Y. Lu // *J. Chem. Thermodyn.* – 2001. – V. 33, № 1. – P. 83-93.
211. Segovia J. J. Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter / J. J. Segovia, M. Carmen Martín, D. Vega-Maza, C. R. Chamorro, M. A. Villamañán // *J. Chem. Thermodyn.* – 2009. – V. 41, № 6. – P. 759-763.
212. Oba M. Excess enthalpies and volumes for N,N-dimethylacetamide + n-alcohols at 298.15 K / M. Oba, S. Murakami, R. Fujishiro // *J. Chem. Thermodyn.* – 1977. – V. 9, № 5. – P. 407-414.
213. Rezanova E. N. Excess Enthalpies and Volumes of Ternary Mixtures Containing 1-Propanol or 1-Butanol, an Ether (Diisopropyl Ether or Dibutyl Ether), and Heptane / E. N. Rezanova, K. Kammerer, R. N. Lichtenthaler // *J. Chem. Eng. Data.* – 2000. – V. 45, № 1. – P. 124-130.
214. Wang Z. Excess enthalpies of the ternary mixtures: diisopropyl ether+n-octane+(n-heptane or n-dodecane) at 298.15 K / Z. Wang, Y. Horikawa, G. C. Benson, B. C. Y. Lu // *Fluid Phase Equilib.* – 2001. – V. 181, № 1. – P. 215-224.

215. Piñeiro Á. Excess volumes and isobaric heat capacities of diisopropyl ether with several alkanols at 298.15K: Application of the symmetrical extended real associated solution model / Á. Piñeiro // *Fluid Phase Equilibr.* – 2004. – V. 216, № 2. – P. 245-256.
216. Wang L. Excess enthalpies of binary mixtures of di-n-pentyl ether with n-alkanes at 298.15 K / L. Wang, G. C. Benson, B. C.-Y. Lu // *Fluid Phase Equilibr.* – 1989. – V. 46, № 2. – P. 211-221.
217. Inglese A. Thermodynamics of binary mixtures containing cyclic ethers I. Excess enthalpies of oxolane, 1,3-dioxolane, oxane, 1,3-dioxane, and 1,4-dioxane with n-alkanes / A. Inglese, E. Wilhelm, J. P. E. Grolier, H. V. Kehiaian // *J. Chem. Thermodyn.* – 1980. – V. 12, № 3. – P. 217-222.
218. Castro I. Excess enthalpies of (tetrahydrofuran or tetrahydropyran + an n-alkane) at the temperature 298.15 K / I. Castro, M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo, M. I. P. Andrade // *J. Chem. Thermodyn.* – 1994. – V. 26, № 1. – P. 29-33.
219. Keller M. Thermodynamics of the ternary mixture propan-1-ol + tetrahydrofuran + n-heptane at 298.15 K. Experimental results and ERAS model calculations of GE, HE and VE / M. Keller, S. Schnabel, A. Heintz // *Fluid Phase Equilibr.* – 1995. – V. 110, № 1. – P. 231-265.
220. Wang Z. Excess enthalpies of the ternary mixtures: {tetrahydrofuran+(2,2,4-trimethylpentane or heptane)+methylcyclohexane} at the temperature 298.15K / Z. Wang, G. C. Benson, B. C. Y. Lu // *J. Chem. Thermodyn.* – 2002. – V. 34, № 12. – P. 2073-2082.
221. Meyer R. J. Excess enthalpies of binary mixtures of a cyclic acetal + a solvent at 298.15 K / R. J. Meyer, G. L. Giusti, M. F. Meyer // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – V. 11, № 8. – P. 713-718.
222. Calvo E. Heat Capacities, Excess Enthalpies, and Volumes of Mixtures Containing Cyclic Ethers. 1. Binary Systems 1,4-Dioxane + n-Alkanes / E. Calvo, P. Brocos, R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo, A. H. Roux, G. Roux-Desgranges // *J. Chem. Eng. Data.* – 1998. – V. 43, № 1. – P. 105-111.

223. Marongiu B. Thermodynamics of binary mixtures containing alkanenitriles. 1. Excess enthalpies of some n-alkanenitrile + n-alkane or + cyclohexane mixtures / B. Marongiu, S. Porcedda // *J. Chem. Eng. Data.* – 1990. – V. 35, № 2. – P. 172-174.
224. McLure I. A. Excess functions for (n-alkanenitrile + n-alkane) liquid mixtures 2. Excess enthalpies at 298.15 K for propanenitrile and n-butanenitrile with some C5 to C14n-alkanes / I. A. McLure, A. Trejo Rodriguez // *J. Chem. Thermodyn.* – 1982. – V. 14, № 5. – P. 439-445.
225. Matteoli E. Thermodynamic study of heptane + amine mixtures: I. Excess and solvation enthalpies at 298.15 K / E. Matteoli, L. Lepori, A. Spanedda // *Fluid Phase Equilibr.* – 2003. – V. 212, № 1. – P. 41-52.
226. Bayles J. W. Thermodynamics of some binary liquid mixtures containing aliphatic amines / J. W. Bayles, T. M. Letcher // *J. Chem. Eng. Data.* – 1971. – V. 16, № 3. – P. 266-271.
227. Friend D. G. Establishing benchmarks for the Second Industrial Fluids Simulation Challenge / D. G. Friend, D. J. Frurip, E. W. Lemmon, R. E. Morrison, J. D. Olson, L. C. Wilson // *Fluid Phase Equilibr.* – 2005. – V. 236, № 1. – P. 15-24.
228. Allred G. C. Excess Properties for 1-Butanethiol + Heptane, + Cyclohexane, + Benzene, and + Toluene. 2. Excess Molar Enthalpies at 283.15, 298.15, and 333.15 K / G. C. Allred, J. W. Beets, W. R. Parrish // *J. Chem. Eng. Data.* – 1995. – V. 40, № 5. – P. 1062-1066.
229. Grolier J.-P. E. Enthalpies of mixing of organic chlorides with hydrocarbons / J.-P. E. Grolier, K. Sosnkowska-Kehiaian, H. V. Kehiaian // *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* – 1973. – V. 70. – P. 367-373.
230. Sedov I. A. tert-Butyl chloride as a probe of the solvophobic effects / I. A. Sedov, M. A. Stolov, B. N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibr.* – 2014. – V. 382. – P. 164-168.
231. Bissell T. G. Enthalpies and volumes of mixing of alkanes with carbon tetrachloride, chloroform, and methylene chloride at 25 °C / T. G. Bissell, G. E. Okafor, A. G. Williamson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1971. – V. 3, № 3. – P. 393-399.

232. Nigam R. K. Thermodynamic and spectroscopic evidence in binary mixtures of nonelectrolytes / R. K. Nigam, S. Aggarwal // *Fluid Phase Equilib.* – 1986. – V. 26, № 2. – P. 181-200.
233. Kiselev V. D. Heats of Solution of Liquid Solutes in Various Solvents / V. D. Kiselev, I. I. Shakirova, L. N. Potapova, H. A. Kashaeva, D. A. Kornilov // *Dataset Papers in Chemistry*. – 2013. – V. 2013. – P. 823638.
234. Marongiu B. Thermodynamic study of 1,1,2,2-tetrachloroethane+hydrocarbon mixtures: I. Excess and solvation enthalpies / B. Marongiu, E. Pusceddu, S. Porcedda, L. Lepori, E. Matteoli // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – V. 250, № 1. – P. 105-115.
235. Lundberg G. W. Thermodynamics of Solutions XI. Heats of Mixing of Hydrocarbons / G. W. Lundberg // *J. Chem. Eng. Data*. – 1964. – V. 9, № 2. – P. 193-198.
236. Stephenson W. K. Enthalpies of interaction of nitrogen base solutes with organic solvents / W. K. Stephenson, R. Fuchs // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63, № 9. – P. 2540-2544.
237. Battler J. R. Excess enthalpies between 293 and 323 K for constituent binaries of ternary mixtures exhibiting partial miscibility / J. R. Battler, R. L. Rowley // *J. Chem. Thermodyn.* – 1985. – V. 17, № 8. – P. 719-732.
238. Wilhelm E. Enthalpy of mixing of chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, and 1,3-dichlorobenzene with some n-alkanes / E. Wilhelm, A. Inglese, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* – 1978. – V. 82, № 4. – P. 384-388.
239. Marongiu B. Excess enthalpies of chloroalkylbenzene+n-heptane or +cyclohexane mixtures / B. Marongiu, A. Piras, S. Porcedda, E. Tuveri // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2008. – V. 91, № 1. – P. 37-46.
240. Sugiura T. Thermodynamic properties of solvation of aromatic compounds in cyclohexane, heptane, benzene, 1,4-dioxane, and chloroform at 298.15K / T. Sugiura, H. Ogawa // *J. Chem. Thermodyn.* – 2009. – V. 41, № 11. – P. 1297-1302.

241. Marongiu B. The effect of the molecular shape on the enthalpic behaviour of liquid mixtures: cyclic hydrocarbons in heptane and tetrachloromethane / B. Marongiu, S. Porcedda, L. Lepori, E. Matteoli // *Fluid Phase Equilibr.* – 1995. – V. 108, № 1-2. – P. 167-183.
242. Fuchs R. Enthalpies of transfer of alkane solutes from vapor state to organic solvents / R. Fuchs, W. K. Stephenson // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63, № 2. – P. 349-352.
243. Kimura F. Excess enthalpies of binary mixtures of n-heptane with hexane isomers / F. Kimura, G. C. Benson, C. J. Halpin // *Fluid Phase Equilibr.* – 1983. – V. 11, № 3. – P. 245-250.
244. Hamam S. E. M. Excess enthalpies of binary mixtures of 2,4-dimethylpentane with n-hexane, n-heptane, n-octane and n-dodecane / Excess enthalpies of binary mixtures of n-heptane with hexane isomers // *J. Chem. Eng. Data.* – 1985. – V. 30, № 2. – P. 222-224.
245. Peng D. Y. Excess Enthalpies of 2,2,4-Trimethylpentane + n-Alkane Binary Mixtures at 298.15 K / D. Y. Peng, Y. Horikawa, Z. Wang, G. C. Benson, B. C. Y. Lu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – V. 46, № 2. – P. 237-238.
246. Wang Z. Excess Enthalpies of Binary Mixtures of 1-Hexene with Some n-Alkanes at 298.15 K / Z. Wang, G. C. Benson, B. C. Y. Lu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – V. 49, № 2. – P. 311-312.
247. Guenzel K. Mischungsenthalpien binärer Systeme mit Olefinen und Diolefinen / K. Guenzel, H.J. Bittrich // *Z. Phys. Chem. (Leipzig).* – 1977. – V. 258, № 6. – P. 1073-1080.
248. Konicek J. Design and Testing of a Vaporisation Calorimeter. Enthalpies of Vaporisation of Some Alkyl Cyanides / J. Konicek // *Acta Chem. Scand.* – 1973. – V. 27. – P. 1496-1502.
249. Fuchs R. Heats of vaporization of some monosubstituted cyclopropane, cyclobutane, and cyclopentane derivatives. Some observations on the enthalpies of isodesmic ring opening reactions of cyclobutane derivatives / R. Fuchs, J. H. Hallman // *Can. J. Chem.* – 1983. – V. 61, № 3. – P. 503-505.

250. Good W. D. The enthalpies of formation of ethylcyclobutane, methylenecyclobutane, and 1,1-dimethylcyclopropane / W. D. Good, R. T. Moore, A. G. Osborn, D. R. Douslin // *J. Chem. Thermodyn.* – 1974. – V. 6, № 3. – P. 303-310.
251. Willingham C. B. Vapor pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons / C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F.D. Rossini // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1945. – V. 35. – P. 219-244.
252. Osborne N. S. Measurements of heat of vaporization and heat capacity of a number of hydrocarbons / N. S. Osborne, D. C. Ginnings // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1947. – V. 39. – P. 453-477.
253. McCullough J. P. Thermodynamics of Cyclopentane, Methylcyclopentane and 1,cis-3-Dimethylcyclopentane: Verification of the Concept of Pseudorotation / J. P. McCullough, R. E. Pennington, J. C. Smith, I. A. Hossenlopp, G. Waddington // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81, № 22. – P. 5880-5883.
254. Sapei E. Phase equilibria of binary systems of 3-methylthiophene with four different hydrocarbons / E. Sapei, P. Uusi-Kyyny, K. I. Keskinen, V. Alopaeus // *Fluid Phase Equilib.* – 2010. – V. 288, № 1. – P. 155-160.
255. Spitzer R. The Heat Capacity of Gaseous Cyclopentane, Cyclohexane and Methylcyclohexane / R. Spitzer, K. S. Pitzer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – V. 68, № 12. – P. 2537-2538.
256. Fuchs R. Heats of vaporization of monoalkylcyclohexanes by the gas chromatography – calorimetry method / R. Fuchs, L. A. Peacock // *Can. J. Chem.* – 1978. – V. 56, № 19. – P. 2493-2498.
257. Majer V. Temperature dependence of heats of vaporization of saturated hydrocarbons C5-C8; Experimental data and an estimation method / V. Majer, V. Svoboda, S. Hala, J. Pick // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1979. – V. 44. – P. 637-651.
258. Palczewska-Tulińska M. Maximum-likelihood evaluation of antoine equation constants for vapor pressures of morpholine, n-heptane, cyclohexane and

- methylcyclohexane / M. Palczewska-Tulińska, J. Choliński, A. Szafranski, D. Wyrzykowska-Stankiewicz // *Fluid Phase Equilib.* – 1983. – V. 11, № 3. – P. 233-243.
259. Eubank P. T. Enthalpies for toluene and methylcyclohexane in the fluid state / P. T. Eubank, L. E. Cediol, J. C. Holste, K. R. Hall // *J. Chem. Eng. Data.* – 1984. – V. 29, № 4. – P. 389-393.
260. Wu H. S. Vapor-liquid equilibria of hydrocarbons and fuel oxygenates / H. S. Wu, K. A. Pividal, S. I. Sandler // *J. Chem. Eng. Data.* – 1991. – V. 36, № 4. – P. 418-421.
261. Xing Y. Measurement on vapor pressure, density and viscosity for binary mixtures of JP-10 and methylcyclohexane / Y. Xing, X. Yang, W. Fang, Y. Guo, R. Lin // *Fluid Phase Equilib.* – 2011. – V. 305, № 2. – P. 192-196.
262. Forziati A. F. Vapor Pressures and Boiling Points of Sixty API-NBS Hydrocarbons / A. F. Forziati, W. R. Norris, R. F.D. // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1949. – V. 43. – P. 555–563.
263. Svoboda V. Determination of heats of vaporization and some other thermodynamic quantities for four alkylparaffins / V. Svoboda, V. Charvatova, V. Majer, J. Pick // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1981. – V. 46. – P. 2983-2988.
264. Chickos J. S. Enthalpies of vaporization of some highly branched hydrocarbons / J. S. Chickos, D. G. Hesse, S. Hosseini, J. F. Liebman, G. David Mendenhall, S. P. Verevkin, K. Rakus, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt // *J. Chem. Thermodyn.* – 1995. – V. 27, № 6. – P. 693-705.
265. McCullough J. P. The Heats of Vaporization and Vapor Heat Capacities of Some Dimethylcyclohexanes¹ / J. P. McCullough, W. B. Person, R. Spitzer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73, № 9. – P. 4069-4071.
266. Osborn A. G. Vapor-pressure relations for 15 hydrocarbons / A. G. Osborn, D. R. Douslin // *J. Chem. Eng. Data.* – 1974. – V. 19, № 2. – P. 114-117.
267. Hossenlopp I. A. Vapor heat capacities and enthalpies of vaporization of four aromatic and/or cycloalkane hydrocarbons / I. A. Hossenlopp, D. W. Scott // *J. Chem. Thermodyn.* – 1981. – V. 13, № 5. – P. 423-428.

268. Finke H. L. Thermodynamic Properties of n-Propyl-, n-Butyl-, and n-Decyl-Substituted Cyclohexane from 10 to 370°K / H. L. Finke, J. F. Messerly, S. S. Todd // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69, № 6. – P. 2094-2100.
269. Bazyleva A. B. Thermodynamic Properties of Adamantane Revisited / A. B. Bazyleva, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, M. B. Charapennikau, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, V. Diky // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115, № 33. – P. 10064-10072.
270. Lister M. W. Heats of Organic Reactions. X. Heats of Bromination of Cyclic Olefins / M. W. Lister // *Journal of the American Chemical Society.* – 1941. – V. 63, № 1. – P. 143-149.
271. Forziati A. F. Refractive Index, Boiling Point, and Vapor Pressure of Eight Monoolefin (I-Alkene), Six Pentadiene, and Two Cyclomonoolefin Hydrocarbons / A. F. Forziati, D. L. Camin, F. D. Rossini // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1950. – V. 45. – P. 406-410.
272. Svoboda V. Enthalpy data of liquids. II. The dependence of heats of vaporization of methanol, propanol, butanol, cyclohexane, cyclohexene, and benzene on temperature / V. Svoboda, F. Vesely, R. Holub, J. Pick // *Collect. Czech. Chem. Commun.* . – 1973. – V. 38. – P. 3539-3543.
273. Letcher T. M. Vapour pressures and densities of some unsaturated C₆ acyclic and cyclic hydrocarbons between 300 and 320 K / T. M. Letcher, F. Marsicano // *J. Chem. Thermodyn.* – 1974. – V. 6, № 5. – P. 509-514.
274. Meyer E. F. High-precision vapor-pressure data for eight organic compounds / E. F. Meyer, R. D. Hotz // *J. Chem. Eng. Data.* – 1973. – V. 18, № 4. – P. 359-362.
275. Segura H. Isobaric Phase Equilibria in the Binary Systems Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether + 1-hexene and + Cyclohexene at 94.00 kPa / H. Segura, E. Lam, R. Reich, J. Wisniak // *Phys. Chem. Liq.* – 2001. – V. 39, № 1. – P. 43-54.
276. Steyer F. VLE and LLE Data for the System Cyclohexane + Cyclohexene + Water + Cyclohexanol / F. Steyer, K. Sundmacher // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – V. 49, № 6. – P. 1675-1681.

277. Marrufo B. Isobaric vapor–liquid equilibrium for binary mixtures of 1-hexene+n-hexane and cyclohexane+cyclohexene at 30, 60 and 101.3kPa / B. Marrufo, A. Aucejo, M. Sanchotello, S. Loras // *Fluid Phase Equilib.* – 2009. – V. 279, № 1. – P. 11-16.
278. Camin D. L. Physical Properties of 16 Selected C7 and C8 Alkene Hydrocarbons / D. L. Camin, F. D. Rossini // *J. Chem. Eng. Data.* – 1960. – V. 5, № 3. – P. 368-372.
279. Verevkin S. P. Determination of Vaporization Enthalpies of Selected Linear and Branched C7, C8, C9, C11, and C12 Monoolefin Hydrocarbons from Transpiration and Correlation Gas-Chromatography Methods / S. P. Verevkin, D. Wandschneider, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2000. – V. 45, № 4. – P. 618-625.
280. Fuchs R. Heats of vaporization and gaseous heats of formation of some five- and six-membered ring alkenes / R. Fuchs, L. A. Peacock // *Can. J. Chem.* – 1979. – V. 57, № 17. – P. 2302-2304.
281. Rose A.B. Experimental Measurement of Vapor-Liquid Equilibria for Octanol-Decanol and Decanol-Dodecanol Binaries / A. Rose, B. Papahronis, E. Williams // *Ind. Eng. Chem. Chem Eng. Data Series.* – 1958. – V. 3, № 2. – P. 216-219.
282. Geiseler G. Dampfdruck- und Schwingungsverhalten der stellungsisomeren n-Octanole und hydroxydeuterierten n-Octanole / G. Geiseler, J. Fruwert, R. Hüttig // *Chem. Ber.* – 1966. – V. 99, № 5. – P. 1594-1601.
283. Gundry H. A. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds 21. Enthalpies of combustion of benzoic acid, pentan-1-ol, octan-1-ol, and hexadecan-1-ol / H. A. Gundry, D. Harrop, A. J. Head, G. B. Lewis // *J. Chem. Thermodyn.* – 1969. – V. 1, № 3. – P. 321-332.
284. Kulikov D. A. Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols: Experimental results and values predicted by the ERAS-model / D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz // *Fluid Phase Equilib.* – 2001. – V. 192, № 1. – P. 187-207.

285. Nasirzadeh K. Vapor Pressure Determination of the Aliphatic C5 to C8 1-Alcohols / K. Nasirzadeh, R. Neueder, W. Kunz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, № 1. – P. 7-10.
286. Svensson C. Enthalpies of vaporization of 1-decanol and 1-dodecanol and their influence on the CH₂-increment for the enthalpies of formation / C. Svensson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – V. 11, № 6. – P. 593-596.
287. Kulikov D. Determination of Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the Aliphatic Branched C5 and C6 Alcohols / D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – V. 46, № 6. – P. 1593-1600.
288. Berman N. S. The thermodynamic properties of 2-butanol / N. S. Berman, J. J. McKetta // *J. Phys. Chem.* – 1962. – V. 66, № 8. – P. 1444-1448.
289. McCurdy K. G. Heats of vaporization of a series of aliphatic alcohols / K. G. McCurdy, K. J. Laidler // *Can. J. Chem.* – 1963. – V. 41, № 8. – P. 1867-1871.
290. Biddiscombe D. P. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part VIII. Purification and vapour pressures of the propyl and butyl alcohols / D. P. Biddiscombe, R. R. Collerson, R. Handley, E. F. G. Herington, J. F. Martin, C. H. S. Sprake // *J. Chem. Soc. (Resumed).* – 1963, № 0. – P. 1954-1957.
291. Ambrose D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part IX. The critical properties and vapour pressures, above five atmospheres, of six aliphatic alcohols / D. Ambrose, R. Townsend // *J. Chem. Soc. (Resumed).* – 1963, № 0. – P. 3614-3625.
292. Wadso I. Heats of Vaporization for a Number of Organic Compounds at 25 degrees C. / I. Wadso // *Acta. Chem. Scand.* – 1966. – V. 20. – P. 544-552.
293. Brown I. The thermodynamic properties of solutions of normal and branched alcohols in benzene and n-hexane / I. Brown, W. Fock, F. Smith // *J. Chem. Thermodyn.* – 1969. – V. 1, № 3. – P. 273-291.
294. Polák J. Enthalpies of vaporization of some aliphatic alcohols / J. Polák, G. C. Benson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1971. – V. 3, № 2. – P. 235-242.
295. Brazhnikov M. M. Saturated Vapor Pressure of Some Secondary Alcohols and Calculation of Heats of Vaporization / M. M. Brazhnikov, D. N. Andreevskii, A. I.

- Sachek, A. D. Peshchenko // *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*. – 1975. – V. 48. – P. 2181–2185.
296. Cabani S. Thermodynamic study of dilute aqueous solutions of organic compounds. Part 4.—Cyclic and straight chain secondary alcohols / S. Cabani, G. Conti, V. Mollica, L. Lepori // *J. Chem. Soc., Far. Trans. 1: Phys. Chem. in Cond. Phases*. – 1975. – V. 71, № 0. – P. 1943-1952.
297. Sachek A. I. / A. I. Sachek, A. D. Peshchenko, V. S. Markovnik, O. V. Ral'ko, D. N. Andreevskii, A. A. Leont'eva // *Termodin. Org. Soedin.* – 1982. – P. 94-98.
298. Nasirzadeh K.. Vapor-Pressure Measurements of Liquid Solutions at Different Temperatures: Apparatus for Use over an Extended Temperature Range and Some New Data / K. Nasirzadeh, D. Zimin, R. Neueder, W. Kunz // *J. Chem. Eng. Data*. – 2004. – V. 49, № 3. – P. 607-612.
299. Martínez N. F. Isobaric vapour–liquid equilibria for the binary systems 4-methyl-2-pentanone+1-butanol and+2-butanol at 20 and 101.3kPa / N. F. Martínez, E. Lladosa, M. C. Burguet, J. B. Montón, M. Yazimon // *Fluid Phase Equilibr.* – 2009. – V. 277, № 1. – P. 49-54.
300. Gierycz P. Vapor–Liquid Equilibria in Binary Systems Formed by Cyclohexane with Alcohols / P. Gierycz, A. Kosowski, R. Swietlik // *J. Chem. Eng. Data*. – 2009. – V. 54, № 11. – P. 2996-3001.
301. Kara Zaitri L. Liquid–vapor equilibria of binary systems containing alcohols (1-butanol, or 2-butanol or 1-hexanol) present in the production by chemical process of 2,5-dimethyl furan from biomass / L. Kara Zaitri, L. Negadi, I. Mokbel, N. Msakni, J. Jose // *Fuel*. – 2012. – V. 95. – P. 438-445.
302. Parks G. S. Vapor pressure data for isopropyl alcohol and tertiary butyl alcohol / G. S. Parks, B. Barton// *J. Am. Chem. Soc.* – 1928. – V. 50, № 1. – P. 24-26.
303. Beynon E. T. The thermodynamic properties of 2-methyl-2-propanol // *J. Phys. Chem.* – 1963. – V. 67, № 12. – P. 2761-2765.
304. Aucejo A. M. Isobaric vapor–liquid equilibrium for binary mixtures of 2-methylpentane+ethanol and +2-methyl-2-propanol / A. Aucejo, S. Loras, R. Muñoz, L. M. Ordoñez // *Fluid Phase Equilibr.* – 1999. – V. 156, № 1. – P. 173-183.

305. Ortega J. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria and Excess Quantities for Binary Mixtures of an Ethyl Ester + tert-Butanol and a New Approach to VLE Data Processing/ J. Ortega, F. Espiau, M. Postigo // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 48, № 4. – P. 916-924.
306. Malanowski S. K. Vapor–Liquid Equilibrium for Benzaldehyde with 1-Methylethylbenzene and for 2-Methyl-propan-2-ol with 2,4,4-Trimethyl-1-pentene / S. K. Malanowski // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, № 1. – P. 239-243.
307. Ulbig P. Extension of the UNIVAP group contribution method: enthalpies of vaporization of special alcohols in the temperature range from 313 to 358 K / P. Ulbig, M. Klüppel, S. Schulz // *Thermochim. Acta.* – 1996. – V. 271. – P. 9-21.
308. Wiberg K. B. Enthalpies of hydration of alkenes. 4. Formation of acyclic tert-alcohols / K. B. Wiberg, S. Hao // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56, № 17. – P. 5108-5110.
309. Hovorka F. Thermodynamic Properties of the Hexyl Alcohols. V. 2,2-Dimethylbutanol-1 and 2-Ethylbutanol-1 / F. Hovorka, H. P. Lankelma, W. R. Smith // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – V. 62, № 9. – P. 2372-2374.
310. Thomas L. H. Vapor pressures and molar entropies of vaporization of monohydric alcohols / L. H. Thomas, R. Meatyard, H. Smith, G. H. Davies // *J. Chem. Eng. Data.* – 1979. – V. 24, № 3. – P. 159-161.
311. Hovorka F. Thermodynamic Properties of the Hexyl Alcohols. II. Hexanols-1, -2, -3 and 2-Methylpentanol-1 and -4 / F. Hovorka, H. P. Lankelma, S. C. Stanford // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60, № 4. – P. 820-827.
312. Ambrose D. Vapour pressures and critical temperatures and critical pressures of C5 and C6 cyclic alcohols and ketones / D. Ambrose, N. B. Ghassee // *J. Chem. Thermodyn.* – 1987. – V. 19, № 9. – P. 903-909.
313. Ambrose D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXVIII. Vapour pressures of some aliphatic ketones / D. Ambrose, J. H. Ellender, E. B. Lees, C. H. S. Sprake, R. Townsend // *J. Chem. Thermodyn.* – 1975. – V. 7, № 5. – P. 453-472.

314. Collerson R. R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XV. Purification and vapour pressures of some ketones and ethers / R. R. Collerson, J. F. Counsell, R. Handley, J. F. Martin, C. H. S. Sprake // *J. Chem. Soc. (Resumed)*. – 1965. № 0. – P. 3697-3700.
315. Hales J. L. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 18.—Vapour heat capacities and heats of vaporization of ethyl ketone, ethyl propyl ketone, methyl isopropyl ketone, and methyl phenyl ether / J. L. Hales, E. B. Lees, D. J. Ruxton // *Trans. Far. Soc.* – 1967. – V. 63, № 0. – P. 1876-1879.
316. Uchytilová V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies for seven aliphatic ketones / V. Uchytilová, V. Majer, V. Svoboda, V. Hynek // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – V. 15, № 9. – P. 853-858.
317. Baglai A. K. Physical properties of compounds used in vitamin synthesis / A. K. Baglai, L. L. Gurarii, G. G. Kuleshov // *J. Chem. Eng. Data.* – 1988. – V. 33, № 4. – P. 512-518.
318. Wolf G. Thermochemische Untersuchungen an cyclischen Ketonen / G. Wolf // *Helvetica Chimica Acta.* – 1972. – V. 55, № 5. – P. 1446-1459.
319. Markovnik V. S. Temperature dependence of vapor pressure of some oxygen-containing compounds / V. S. Markovnik, O. V. Shvaro, A. I. Sachek, A. D. Peshchenko // *Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Technol.* – 1983. – V. 26. – P. 698-702.
320. Svoboda V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies of hexan-2-one, 2-methylpentan-4-one, 2,2-dimethylbutan-3-one, 2,6-dimethylheptan-4-one, and cyclohexanone / V. Svoboda, V. Kubeš, P. Basařová // *J. Chem. Thermodyn.* – 1992. – V. 24, № 3. – P. 333-336.
321. Aucejo A. Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the cyclohexanone + N-methylacetamide system / A. Aucejo, J. B. Monton, R. Munoz, M. Sanchotello // *J. Chem. Eng. Data.* – 1993. – V. 38, № 1. – P. 160-162.
322. Teodorescu M. Isothermal (vapour+liquid) equilibria for the binary (cyclopentanone or cyclohexanone with 1,1,2,2-tetrachloroethane) systems at

- temperatures of (343.15, 353.15, and 363.15)K / M. Teodorescu, A. Barhala, D. Dragoescu // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – V. 38, № 11. – P. 1432-1437.
323. Markovnik V. S. Temperature dependance of the vapor pressures of some aldehydes / V. S. Markovnik, A. I. Sachek, A. D. Peshchenko, O. V. Shvaro, D. N. Andreevskii // *Termodin. Org. Soedin.* – 1979. – P. 107–110.
324. Palczewska-Tulińska M. Vapor Pressures of Hexanal, 2-Methylcyclohexanone, and 2-Cyclohexen-1-one / M. Palczewska-Tulińska, P. Oracz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, № 2. – P. 639-641.
325. Meneses D. A. Vapor pressure data for ethyl-2-methylbutyrate, hexanal and (E)-2-hexenal at a pressure range of (25 to 190)kPa / D. A. Meneses, A. Bejarano, J. C. de la Fuente // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – V. 74. – P. 16-21.
326. D'yakova G. N. / G. N. D'yakova, G. L. Korichev, A. D. Korkhova, T. F. Vasil'eva, I. A. Vasil'ev // *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad).* – 1981. – V. 54. – P. 1644-1646.
327. Varughese B. Vapor pressure of pivalaldehyde / B. Varughese, J. T. Sommerfeld // *J. Chem. Eng. Data.* – 1989. – V. 34, № 1. – P. 25-26.
328. Kahlenberg L. On an Improved Method of Determining Latent Heat of Evaporation, and on the Latent Heat of Evaporation of Pyridine, Acetonitrile, and Benzonitrile / L. Kahlenberg // *J. Phys. Chem.* – 1900. – V. 5, № 4. – P. 215-232.
329. Putnam W. E., McEachern D. M., Kilpatrick J. E. Entropy and Related Thermodynamic Properties of Acetonitrile (Methyl Cyanide) / W. E. Putnam, D. M. McEachern, J. E. Kilpatrick // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42, № 2. – P. 749-755.
330. Kushchenko V. V. / V. V. Kushchenko, K. P. Mishchenko // *Zh. Prikl. Khim.* – 1968. – V. 41. – P. 646–648.
331. Howard P. B. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. IV. Alkyl Nitriles. / P. B. Howard, I. Wadso // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – V. 24. – P. 145-149.
332. Baldt J. H. Thermochemistry of strained-ring bridgehead nitriles and esters / J. H. Baldt, H. K. K. Hall // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93, № 1. – P. 140-145.

333. Meyer E. F. Cohesive energies in polar organic liquids. II. n-Alkane nitriles and the 1-chloro alkanes / E. F. Meyer, T. A. Renner, K. S. Stec // *J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 75, № 5. – P. 642-648.
334. An X.W. Enthalpies of combustion and formation of acetonitrile / X.W. An, M. Mansson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – V. 15, № 3. – P. 287-293.
335. Antosik M. K. Vapor–Liquid Equilibrium for Acetonitrile + Propanenitrile and 1-Pentanamine + 1-Methoxy-2-propanol / M. Antosik, M. Galka, S. K. Malanowski // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – V. 49, № 1. – P. 11-17.
336. Ewing M. B. Vapor Pressures of Acetonitrile Determined by Comparative Ebulliometry / M. B. Ewing, J. C. S. Ochoa // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – V. 49, № 3. – P. 486-491.
337. Heim G. Vapor tensions and latent heat of vaporization of some normal nitriles / G. Heim // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1933. – V. 42. – P. 467-482.
338. Dreisbach R. R. Vapor Pressure–Temperature Data on Some Organic Compounds / R. R. Dreisbach, S. A. Shrader // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – V. 41, № 12. – P. 2879-2880.
339. Weber L. A. Entropy and Related Thermodynamic Properties of Propionitrile / L. A. Weber, J. E. Kilpatrick // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 36, № 3. – P. 829-834.
340. Fuchs R. Thermochemistry of conjugation of simple cyclopropane derivatives / R. Fuchs, J. H. Hallman, M. O. Perlman // *Can. J. Chem.* – 1982. – V. 60, № 14. – P. 1832-1835.
341. Garriga R. Excess Gibbs Free Energies at Eight Temperatures and Excess Enthalpies and Volumes at $T = 298.15$ K for Butanenitrile + 2-Butanol / R. Garriga, F. Sánchez, P. Pérez, M. Gracia // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – V. 42, № 1. – P. 78-83.
342. Konicek J. Thermochemie der Nitrile I. Über die Bildungswärmen aliphatischer Nitrile / J. Konicek, M. Prochazka, V. Krestanova, M. Smisek // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1969. – V. 34. – P. 2249-2257.
343. Ralston A. W. Boiling Points of n-Alkyl Nitriles / A. W. Ralston, W. M. Selby, W. O. Pool // *Ind. Eng. Chem.* – 1941. – V. 33, № 5. – P. 682-683.

344. Lebedeva N. D. / N. D. Lebedeva, Y. A. Katin, Russ. // Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) – 1973. – V. 47. – P. 922–923.
345. Stridh G. C. Enthalpies of combustion, vaporization, and formation of some alkanenitriles, and the CH₂-increment in the alkanenitrile series / G. Stridh, S. Sunner // J. Chem. Thermodyn. – 1977. – V. 9, № 10. – P. 1005-1010.
346. Schmitt M. Phase Equilibria for Hexyl Acetate Reactive Distillation / M. Schmitt, H. Hasse // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – V. 50, № 5. – P. 1677-1683.
347. Svoboda V. Heats of vaporization of alkyl esters of formic, acetic and propionic acid / V. Svoboda, V. Uchytlová, M. V., J. Pick // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1980. – V. 45. – P. 3233-3240.
348. Ríos R. Improvements in the Experimentation and the Representation of Thermodynamic Properties (iso-p VLE and yE) of Alkyl Propanoate + Alkane Binaries / R. Ríos, J. Ortega, L. Fernández, I. de Nuez, J. Wisniak // J. Chem. Eng. Data. – 2014. – V. 59, № 1. – P. 125-142.
349. Mathews J. H. The accurate measurement of heats of vaporization of liquids / J. H. Mathews // J. Am. Chem. Soc. – 1926. – V. 48, № 3. – P. 562-576.
350. Fárková J. Vapour pressures of some ethyl and propyl esters of fatty acids / J. Fárková, I. Wichterle // Fluid Phase Equilibr. – 1993. – V. 90, № 1. – P. 143-148.
351. Ortega J. Vapor-Liquid Equilibria of Propyl Propanoate with 1-Alkanols at 101.32 kPa of Pressure / J. Ortega, S. Galvan // J. Chem. Eng. Data. – 1994. – V. 39, № 4. – P. 907-910.
352. González C. Experimental Determination of Densities and Isobaric Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures Formed by a Propyl Alkanoate (Methanoate to Butanoate) + An Alkan-2-ol (C₃, C₄) / C. González, J. Ortega, P. Hernández, S. Galván // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – V. 44, № 4. – P. 772-783.
353. Usanovich M. / M. Usanovich, A. I. Dembitskii // Zh. Obshch. Khim. – 1959. – V. 29. – P. 1771–1781.
354. Gonzalez E. Densities and Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Butyl Esters (Methanoate to Butanoate) with Ethanol at 101.32 kPa / E. Gonzalez, J. Ortega // J. Chem. Eng. Data. – 1995. – V. 40, № 6. – P. 1178-1183.

355. Ortega J. Vapor–Liquid Equilibria at 101.32 kPa and Excess Properties of Binary Mixtures of Butyl Esters + tert-Butyl Alcohol / J. Ortega, F. Espiau, M. Postigo // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V. 50, № 2. – P. 444-454.
356. Nilsson S. O. Thermodynamic properties of some mono-, di-, and tri-esters enthalpies of solution in water at 288.15 to 318.15 K and enthalpies of vaporization and heat capacities at 298.15 K / S. O. Nilsson, I. Wadsö // *J. Chem. Thermodyn.* – 1986. – V. 18, № 7. – P. 673-681.
357. Hernández P. Vapor–Liquid Equilibria and Densities for Ethyl Esters (Ethanoate to Butanoate) and Alkan-2-ol (C3–C4) at 101.32 kPa / P. Hernández, J. Ortega // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – V. 42, № 6. – P. 1090-1100.
358. Ortega J. Vapor-Liquid Equilibria and Densities for Propyl Butanoate + Normal Alcohols at 101.32 kPa / J. Ortega, S. Galvan // *J. Chem. Eng. Data.* – 1995. – V. 40, № 3. – P. 699-703.
359. Agafonova L. E. Heat capacity, saturation vapor pressure, and thermodynamic functions of ethyl esters of C3–C5 and C18 carboxylic acids / L. E. Agafonova, R. M. Varushchenko, A. I. Druzhinina, O. V. Polyakova, Y. S. Kolesov // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 85, № 9. – P. 1516.
360. Benziane M. Experimental Vapor Pressures of Five Saturated Fatty Acid Ethyl Ester (FAEE) Components of Biodiesel / M. Benziane, K. Khimeche, I. Mokbel, T. Sawaya, A. Dahmani, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data.* – 2011. – V. 56, № 12. – P. 4736-4740.
361. Postigo M. A. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the Binary Systems Benzene + Methyl Ethanoate, Benzene + Butyl Ethanoate, and Benzene + Methyl Heptanoate at 101.31 kPa / M. A. Postigo, A. B. Mariano, A. F. Jara, N. Zurakoski // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – V. 54, № 5. – P. 1575-1579.
362. Sahraoui L. Experimental vapor pressures (from 1Pa to 100kPa) of six saturated Fatty Acid Methyl Esters (FAMES): Methyl hexanoate, methyl octanoate, methyl decanoate, methyl dodecanoate, methyl tetradecanoate and methyl hexadecanoate / L. Sahraoui, K. Khimeche, A. Dahmani, I. Mokbel, J. Jose // *J. Chem. Thermodyn.* – 2016. – V. 102. – P. 270-275.

363. Althouse P. M. Physical Constants of Methyl Esters of Commonly Occurring Fatty Acids Vapor Pressure / P. M. Althouse, H. O. Triebold // *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* – 1944. – V. 16, № 10. – P. 605-606.
364. Bureau N. Vapour pressure measurements and prediction for heavy esters / N. Bureau, J. Jose, I. Mokbel, J. C. de Hemptinne // *J. Chem. Thermodyn.* – 2001. – V. 33, № 11. – P. 1485-1498.
365. Baccanari D. P. Heats of sublimation and vaporization at 25° of long-chain fatty acids and methyl esters / D. P. Baccanari, J. A. Novinski, Y.-C. Pan, M. M. Yevitz, H. A. Swain // *Trans. Faraday Soc.* – 1968. – V. 64, № 0. – P. 1201-1205.
366. Chickos J. S. The sublimation enthalpy of dimethyl oxalate / J. S. Chickos, R. Sabbah, S. Hosseini, J. F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1996. – V. 7, № 5. – P. 391-395.
367. Verevkin S. P. Geminale Substituenteneffekte Teil 5. Standardbildungsenthalpien von alkylsubstituierten Malonsäure- und α -Aminocarbonsäureestern / S. P. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt // *Thermochim. Acta.* – 1992. – V. 197, № 1. – P. 27-39.
368. Steele W. V. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for 1,4-Diisopropylbenzene, 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzene, Cyclohexanone Oxime, Dimethyl Malonate, Glutaric Acid, and Pimelic Acid / W. V. Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* – 2002. – V. 47, № 4. – P. 725-739.
369. Daubert T. E. Vapor pressure of 22 pure industrial chemicals / T. E. Daubert, J. W. Jalowka, V. Goren // *AIChE Symp. Ser.* – 1987. – V. 256, № 83. – P. 128-156.
370. Katayama H. Measurement and Estimation of Vapor Pressures of Dimethyl, Diethyl, Diisopropyl and Dibutyl Succinates at Reduced Pressure / H. Katayama // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1992. – V. 25, № 4. – P. 366-372.
371. Cidlinský J. Saturated vapour pressures of some ethers / J. Cidlinský, J. Polák // *Collect. Czech. Chem. Commun.* . – 1969. – V. 34. – P. 1317-1321.

372. Ambrose D. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XLIII. Vapour pressures of some ethers / D. Ambrose, J. H. Ellender, C. H. S. Sprake, R. Townsend // *J. Chem. Thermodyn.* – 1976. – V. 8, № 2. – P. 165-178.
373. Hani R. Isothermal (vapor+liquid) equilibria and excess enthalpy data of {1-hexene+methyl butyl ether (MBE)} and {1-hexene+methyl tert-butyl ether (MTBE)} binary systems at several temperatures / R. Hani, R. Solimando, L. Negadi, J. Jose, A. Ait Kaci // *J. Chem. Thermodyn.* – 2012. – V. 54. – P. 83-89.
374. Majer V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation / V. Majer, V. Svoboda // Blackwell Scientific Publications, Oxford. – 1985. – P. 300.
375. Kraehenbuehl M. A. Vapor Pressures of Methyl tert-Butyl Ether, Ethyl tert-Butyl Ether, Isopropyl tert-Butyl Ether, tert-Amyl Methyl Ether, and tert-Amyl Ethyl Ether / M. A. Kraehenbuehl, J. Gmehling // *J. Chem. Eng. Data.* – 1994. – V. 39, № 4. – P. 759-762.
376. Belaribi F. B. Equilibres liquide-vapeur isothermes de melanges binaires de la piperidine et de la N-methyl piperidine avec certains ethers / F. B. Belaribi, A. Ait-Kaci, J. Jose // *J. Therm. Anal.* – 1995. – V. 44, № 5. – P. 1177-1194.
377. Aucejo A. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium in the Systems 2-Methylpentane + Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether, + Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether, and + Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether / A. Aucejo, S. Loras, R. Muñoz, R. Reich, H. Segura // *J. Chem. Eng. Data.* – 1998. – V. 43, № 6. – P. 973-977.
378. Segura H. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria and Densities for the System Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether +2-Propanol / H. Segura, G. Galindo, R. Reich, J. Wisniak, S. Loras // *Phys. Chem. Liq.* – 2002. – V. 40, № 3. – P. 277-294.
379. Clará R. A. Viscosity, Vapor–Liquid Equilibrium, and Excess Molar Enthalpy of [Chloroform + Methyl tert-Butyl Ether] / R. A. Clará, A. C. Gómez Marigliano, D. Morales, H. N. Sólamo // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55, № 12. – P. 5862-5867.

380. Rarey J. Vapor–Liquid Equilibria and Vapor Pressure Data for the Systems Ethyl tert-Butyl Ether + Ethanol and Ethyl tert-Butyl Ether + Water / J. Rarey, S. Horstmann, J. Gmehling // *J. Chem. Eng. Data.* – 1999. – V. 44, № 3. – P. 532-538.
381. Reich R. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria in the Systems Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether + Hexane and + Heptane / R. Reich, M. Cartes, H. Segura, J. Wisniak // *Phys. Chem. Liq.* – 2000. – V. 38, № 2. – P. 217-232.
382. Kim Y. Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Systems 2-Propanol + 2-Ethoxy-2-methylpropane and Ethyl Ethanoate + 2-Ethoxy-2-methylpropane at 333 K and 2-Propanone + 2-Ethoxy-2-methylpropane at 323 K / Y. Kim, K. I. Keskinen, J. Aittamaa // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – V. 49, № 5. – P. 1273-1278.
383. Sapei E. Vapor–liquid equilibrium for binary system of diethyl sulfide+cyclohexane at 353.15 and 343.15K and diethyl sulfide+2-ethoxy-2-methylpropane at 343.15 and 333.15K / E. Sapei, A. Zaytseva, P. Uusi-Kyyny, K. I. Keskinen, J. Aittamaa // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – V. 252, № 1. – P. 130-136.
384. Montón J. B. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium in the Systems 2,3-Dimethylpentane + Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether, + Diisopropyl Ether and + Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether / J. B. Montón, J. de la Torre, M. C. Burguet, R. Muñoz, S. Loras // *J. Chem. Eng. Data.* – 1999. – V. 44, № 6. – P. 1158-1162.
385. Garriga R. Vapor Pressures at Several Temperatures and Excess Functions at 298.15 K of Butanone with Di-n-propyl Ether or Diisopropyl Ether / R. Garriga, A. C. Andrés, P. Pérez, M. Gracia // *J. Chem. Eng. Data.* – 1999. – V. 44, № 2. – P. 296-302.
386. Efimova A. A. The thermodynamics of vaporization of ethyl tert-butyl ether, isobutyl tert-butyl ether, and di-isopropyl ether / A. A. Efimova, L. L. Pashchenko, R. M. Varushchenko, E. Krasnyh, S. V. Levanova // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – V. 39, № 1. – P. 142-147.
387. Reddy P. Isothermal (vapour+liquid) equilibria for binary mixtures of diisopropyl ether with (methanol, or ethanol, or 1-butanol): Experimental data, correlations, and predictions / P. Reddy, T. P. Benecke // *J. Chem. Thermodyn.* – 2013. – V. 58. – P. 330-339.

388. Mejía A. Isobaric vapor–liquid equilibrium and isothermal surface tensions of 2,2'-oxybis[propane]+2,5-Dimethylfuran / A. Mejía, M. B. Oliveira, H. Segura, M. Cartes, J. A. P. Coutinho // *Fluid Phase Equilibr.* – 2013. – V. 345. – P. 60-67.
389. McEachern D. M. Entropy and Related Thermodynamic Properties of Dimethoxymethane / D. M. McEachern, J. E. Kilpatrick // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41, № 10. – P. 3127-3131.
390. Brazhnikov M. M. / M. M. Brazhnikov, A. D. Peshchenko, O. V. Ral'ko // *Zh. Prikl. Khim.* – 1976. – V. 49. – P. 1041-1044.
391. Albert M. Vapor–Liquid and Liquid–Liquid Equilibria in Binary and Ternary Mixtures of Water, Methanol, and Methylal / M. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – V. 46, № 4. – P. 897-903.
392. Scott D. W. Tetrahydrofuran: vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressure / D. W. Scott // *J. Chem. Thermodyn.* – 1970. – V. 2, № 6. – P. 833-837.
393. Hossenlopp I. A. Vapor heat capacities and enthalpies of vaporization of six organic compounds / I. A. Hossenlopp, D. W. Scott // *J. Chem. Thermodyn.* – 1981. – V. 13, № 5. – P. 405-414.
394. Loras S. Polyazeotropic Behavior in the Binary System 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane + Oxolane / S. Loras, A. Aucejo, J. B. Montón, J. Wisniak, H. Segura // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – V. 46, № 6. – P. 1351-1356.
395. Wu H. S. Vapor-liquid equilibrium of 1,3-dioxolane systems / H. S. Wu, S. I. Sandler // *J. Chem. Eng. Data.* – 1989. – V. 34, № 2. – P. 209-213.
396. Hovorka F. The System Dioxane and Water / F. Hovorka, R. A. Schaefer, D. Dreisbach // *J. Am. Chem. Soc.* – 1936. – V. 58, № 11. – P. 2264-2267.
397. Perry J. H. The Vapor Pressures of Methylene Chloride / J. H. Perry // *J. Phys. Chem.* – 1926. – V. 31, № 11. – P. 1737-1741.
398. Ganef J. M. Tensions de vapeur du système CH₃Cl–CH₂Cl₂ / J. M. Ganef, J. C. Jungers // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1948. – V. 57, № 1-3. – P. 82-87.

399. Mueller C. R. Equilibrium and Transport Properties of the Carbon Tetrachloride-Methylene Chloride System / C. R. Mueller, A. J. Ignatowski // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 32, № 5. – P. 1430-1434.
400. Boublík T. Heats of vaporization of simple non-spherical molecule compounds / T. Boublík, K. Aim // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1972. – V. 37. – P. 3513-3521.
401. Philippe R. Thermodynamic properties of dimethylsulfoxide + halomethane mixtures II. Vapour pressures and excess thermodynamic functions / R. Philippe, C. Jambon, P. Cléchet // *J. Chem. Thermodyn.* – 1973. – V. 5, № 3. – P. 431-444.
402. Majer V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies for a group of chlorinated hydrocarbons / V. Majer, L. Šváb, V. Svoboda // *J. Chem. Thermodyn.* – 1980. – V. 12, № 9. – P. 843-847.
403. Vrbka P. Limiting activity coefficient measurements in binary mixtures of dichloromethane and 1-alkanols (C1–C4) / P. Vrbka, V. Dohnal // *Fluid Phase Equilibr.* – 2016. – V. 411. – P. 59-65.
404. Pearce J. N. The Vapor Pressure of Ethylene Chloride between -30° and 100° / J. N. Pearce, P. E. Peters // *J. Phys. Chem.* – 1928. – V. 33, № 6. – P. 873-878.
405. Varushchenko R. M., Puchkov S. S., Druzhinina A. I. // *Zh. Fiz. Khim.* – 1982. – V. 56. – P. 2934–2937.
406. Gutsche B. Isothermal measurements of vapor-liquid equilibria for three n-alkane-chloroalkane mixtures / B. Gutsche, H. Knapp // *Fluid Phase Equilibr.* – 1982. – V. 8, № 3. – P. 285-300.
407. An X., Hu H. Enthalpies of vaporization of some multichloro-alkanes / X. An, H. Hu // *Acta Phys. -Chim. Sin.* – 1989. – V. 5, № 05. – P. 565-571.
408. Varushchenko R. M. Saturated vapor pressures and heats of evaporation of dichloroethane and dichloropropane isomers / R. M. Varushchenko, O. L. Loseva, A. I. Druzhinina // *Zh. Fiz. Khim.* – 1987. – V. 61. – P. 31-35.
409. Xu-Wu A. Study on the electrostatic interaction in organic chlorocompounds. Enthalpies of combustion and formation of 1,3- and 1,4-dichlorobutanes / A. Xu-Wu, H. Jun, H. // *Thermochim. Acta.* – 1990. – V. 169. – P. 331-337.

410. Nelson O. A. Vapor Pressures of Fumigants. V. α,β -Propylene Dichloride / O. A. Nelson, H. D. Young // *J. Am. Chem. Soc.* – 1933. – V. 55, № 6. – P. 2429-2431.
411. Steele W. V. Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line, Measurements for Cyclohexanol, 2-Cyclohexen-1-one, 1,2-Dichloropropane, 1,4-Di-tert-butylbenzene, (\pm)-2-Ethylhexanoic Acid, 2-(Methylamino)ethanol, Perfluoro-n-heptane, and Sulfolane / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – V. 42, № 6. – P. 1021-1036.
412. Варущенко Р. М. Энтальпии и энтропии испарения некоторых галогеналканов / Р. М. Варущенко, В. В. Писарев, Т. А. Котельникова // *Журн. физ. хим.* – 1978. – P. 2666-2668.
413. Pisarev V. V. / V. V. Pisarev, A. M. Rozhkov, R. M. Varushchenko, A. G. Sarkisov // *Zh. Fiz. Khim.* – 1975. – V. 49. – P. 2722.
414. Scatchard G. Vapor—Liquid Equilibrium. II. Chloroform—Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55° / G. Scatchard, C. L. Raymond // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60, № 6. – P. 1278-1287.
415. Rubin T. R. The Heat Capacity, Heat of Transition, Vaporization, Vapor Pressure and Entropy of 1,1,1-Trichloroethane / T. R. Rubin, B. H. Levedahl, D. M. Yost // *J. Am. Chem. Soc.* – 1944. – V. 66, № 2. – P. 279-282.
416. Laynez J. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. IX. Some Halogen Substituted Hydrocarbons and Esters / J. Laynez, I. Wadsö // *Acta. Chem. Scand.* – 1972. – V. 26. – P. 3148-3152.
417. Andon R. J. L. Thermodynamic properties of aliphatic halogen compounds. Part 2. Heat capacity of 1,1,1-trichloroethane / R. J. L. Andon, J. F. Counsell, D. A. Lee, J. F. Martin // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1973. – V. 69. – P. 1721-1726.
418. Ambrose D. Thermodynamic properties of aliphatic halogen compounds. Part 1.—Vapour pressure and critical properties of 1,1,1-trichloroethane / D. Ambrose, C. H. S. Sprake, R. Townsend // *J. Chem. Soc., Far. Trans. 1: Phys. Chem. Cond. Phases.* – 1973. – V. 69, № 0. – P. 839-841.

419. Rao Y. J. Integral isobaric heats of vaporization of benzene-chloroethane systems / Y. J. Rao, D. S. Viswanath // *J. Chem. Eng. Data.* – 1977. – V. 22, № 1. – P. 36-38.
420. Sundaram S. Thermodynamic properties of the system toluene — 1, 1, 1-trichloroethane / S. Sundaram, D. S. Viswanath // *Can. J. Chem. Eng.* – 1979. – V. 57, № 2. – P. 233-237.
421. Nelson O. A. Vapor Pressures of Fumigants / O. A. Nelson // *Ind. Eng. Chem.* – 1930. – V. 22, № 9. – P. 971-972.
422. Matthews J. B. The vapour pressures of certain liquids / J. B. Matthews, J. F. Sumner, E. A. Moelwyn-Hughes // *Trans. Far. Soc.* – 1950. – V. 46, № 0. – P. 797-803.
423. Sundaram S. Thermodynamic properties of toluene-1,1,2,2-tetrachloroethane / S. Sundaram, D. S. Viswanath // *J. Chem. Eng. Data.* – 1978. – V. 23, № 1. – P. 62-64.
424. Diky V. V. Thermodynamic properties of crystalline and liquid chlorocyclohexane and inversion of ring / V. V. Diky, G. J. Kabo, A. A. Kozyro, A. P. Krasulin, V. M. Sevruk // *J. Chem. Thermodyn.* – 1994. – V. 26, № 9. – P. 1001-1013.
425. An X.-W. Formation enthalpies and non-bonding interactions of hexachlorocyclohexanes / X.-W. An, D.-J. Guo // *Thermochim. Acta.* – 1995. – V. 253. – P. 235-242.
426. Sarraute S. Atmosphere/water partition of halocyclohexanes from vapour pressure and solubility data / S. Sarraute, I. Mokbel, M. F. Costa Gomes, V. Majer, J. Jose // *Atmos. Environ.* – 2008. – V. 42, № 19. – P. 4724-4734.
427. van Diemen A. J. G. Thermodynamic properties of 2-propanol + 2-bromopropane mixtures / A. J. G. van Diemen, C. J. M. Houtepen, H. N. Stein // *J. Chem. Thermodyn.* – 1974. – V. 6, № 8. – P. 805-814.
428. Call F. Determination of the vapour pressure of ethylene dibromide / F. Call // *J. Sci. Food and Agricult.* – 1957. – V. 8, № 2. – P. 81-85.

429. Svoboda V. Enthalpies of vaporization and cohesive energies of 1,1,2,2-tetrachloro-1,2-difluoroethane, 1,2-dibromoethane, 1-bromo-2-chloroethane, 1,3-dibromopropane, and 1,4-dibromo-2,3-dichloro-1,1,2,3,4,4-hexafluorobutane / V. Svoboda, V. Kubeš, P. Basařová // *J. Chem. Thermodyn.* – 1992. – V. 24, № 5. – P. 555-558.
430. Варущенко Р. М. Давление насыщенного пара и энтальпии испарения 1,2-димбром-*n*-алканов C₂-C₈ / Р. М. Варущенко, Г. А. Пучкова, А. И. Дружинина // *Журн. физ. хим.* . – 1993. – V. 67. – P. 897-900.
431. Gracia M. Vapour pressures of 1,2-dibromoethane + benzene at temperatures between 283.15 and 323.15 K / M. Gracia, P. Pérez, J. Valero // *Fluid Phase Equilibr.* – 1994. – V. 97. – P. 147-153.
432. Pisarev V. V. / V. V. Pisarev, A. M. Rozhkov, R. M. Varushchenko, A. G. Sarkisov // *Zh. Fiz. Khim.* – 1975. – V. 49. – P. 2464.
433. Kudchadker A. P. Vapor pressures and boiling points of selected halomethanes / A. P. Kudchadker, S. A. Kudchadker, R. P. Shukla, P. R. Patnaik // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1979. – V. 8, № 2. – P. 499-517.
434. Mooney R. B. XIV. –The Thermal Equilibrium between Ethylene, Iodine, and Ethylene Di-iodide / R. B. Mooney, E. B. Ludlam // *Proc. R. Soc. Edinburgh.* – 1929. – V. 49. – P. 160-169.
435. Majer V. Temperature dependence of heats of vaporization, saturated vapour pressures and cohesive energies for a group of amines / V. Majer, V. Svoboda, J. Koubek, J. Pick // *Collect. Czech. Chem. Commun.* . – 1979. – V. 44. – P. 3521-3528.
436. Wadso I. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. III. Amines. / I. Wadso // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – V. 23. – P. 2061-2064.
437. Wolff H. The association of normal and tertiary butylamine in mixtures with *n*-hexane according to isothermal vapour pressure measurements / H. Wolff, H. Landeck, H. P. Frerichs, E. Wolff // *Fluid Phase Equilibr.* – 1995. – V. 109, № 2. – P. 245-263.

438. Franks F. Calorimetric study of dilute aqueous solutions of dialkylamines: hydration of alkyl groups / F. Franks, B. Watson // *Trans. Far. Soc.* – 1969. – V. 65, № 0. – P. 2339-2349.
439. Resa J. M. Vapor–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing Diethylamine + Diisopropylamine, Diethylamine + Dipropylamine, and Chloroform + Diisopropylamine at 101.3 kPa, and Vapor Pressures of Dipropylamine / J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluce, J. Lanz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2000. – V. 45, № 5. – P. 867-871.
440. Petros L. Temperature dependence of heats of vaporization, saturated vapour pressures and cohesive energies of secondary amines / L. Petros, V. Majer, J. Koubek, V. Svoboda, J. Pick // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1979. – V. 44. – P. 3533-3540.
441. Thornton M. The vaporization enthalpy and vapor pressure of S (+)-methamphetamine at T=298.15K by correlation gas chromatography / M. Thornton, C. Gobble, J. Chickos // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – V. 73. – P. 51-56.
442. Holcomb D. E. Thermodynamic Properties of Nitroparaffins / D. E. Holcomb, C. L. Dorsey // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – V. 41, № 12. – P. 2788-2792.
443. Miroshnichenko E. A. Bond energies and the enthalpies of formation of mono- and polyradicals in nitroalkanes 3. Nitroalkanes C4–C7 / E. A. Miroshnichenko, T. S. Kon'kova, Y. O. Inozemtsev, Y. N. Matyushin // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60, № 1. – P. 36-41.
444. Verevkin S. P. Thermochemistry of nitro compounds. Experimental standard enthalpies of formation and improved group-additivity values / S. P. Verevkin // *Thermochim. Acta.* – 1997. – V. 307, № 1. – P. 17-25.
445. Scott D. W. 1-Butanethiol and 2-Thiapentane. Experimental Thermodynamic Studies between 12 and 500°K.; Thermodynamic Functions by a Refined Method of Increments / D. W. Scott, H. L. Finke, J. P. McCullough, J. F. Messerly, R. E. Pennington, I. A. Hossenlopp, G. Waddington // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79, № 5. – P. 1062-1068.

446. Hubbard W. N. Thiacyclopentane: Heat Capacity, Heats of Fusion and Vaporization, Vapor Pressure, Entropy, Heat of Formation and Thermodynamic Functions / W. N. Hubbard, H. L. Finke, D. W. Scott, J. P. McCullough, C. Katz, M. E. Gross, J. F. Messerly, R. E. Pennington, G. Waddington // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74, № 23. – P. 6025-6030.
447. White P. T. Vapor Pressure–Temperature Relationships of Sulfur Compounds Related to Petroleum / P. T. White, D. G. Barnard–Smith, F. A. Fidler // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – V. 44, № 6. – P. 1430-1438.
448. Davies J. V. Heats of Combustion and Formation of Thiolane and of the Thiolenes / J. V. Davies, S. Sunner // *Acta Chem. Scand.* – 1962. – V. 16. – P. 1870-1876.
449. Eon C. Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives / C. Eon, C. Pommier, G. Guiochon // *J. Chem. Eng. Data.* – 1971. – V. 16, № 4. – P. 408-410.
450. Al-Najjar H. Thermogravimetric determination of the heat of vaporization of some highly polar solvents / H. Al-Najjar, D. Al-Sammerrai // *J. Chem. Tech. Biotech.* – 1987. – V. 37, № 3. – P. 145-152.
451. Morais V. M. F. Surprises with strain energy and sulpholane (tetrahydrothiophene 1,1-dioxide): a combined experimental and theoretical investigation / V. M. F. Morais, M. A. R. Matos, M. S. Miranda, J. F. Liebman // *Mol. Phys.* – 2004. – V. 102, № 5. – P. 525-530.
452. Chirico R. D. Thermodynamic properties of pyridine—I. Vapor pressures, high-temperature heat capacities, densities, critical properties, derived thermodynamic functions, vibrational assignment, and derivation of recommended values / R. D. Chirico, W. V. Steele, A. Nguyen, T. D. Klots, S. E. Knipmeyer // *J. Chem. Thermodyn.* – 1996. – V. 28, № 8. – P. 797-818.
453. Wadso I. Calculation methods in reaction calorimetry / I. Wadso // *Science tools. The LKB instrument journal.* – 1966. – V. 13, № 3. – P. 33-39.
454. Vasil'tsova T. V. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. Activity Coefficients of Ethers and Alcohols in 1-Methyl-3-Ethyl-

Imidazolium Bis(Trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using the Transpiration Method / T. V. Vasiltsova, S. P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, R. Bogel-Lukasik, U. Domanska // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V. 50, № 1. – P. 142-148.

455. Oonk H. A. J. Vapour pressures of crystalline and liquid 1,4-dibromo- and 1,4-dichlorobenzene; lattice energies of 1,4-dihalobenzenes / H. A. J. Oonk, A. C. G. van Genderen, J. G. Blok, P. R. van der Linde // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2, № 24. – P. 5614-5618.

456. Boyd R. H. Thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons / R. H. Boyd, S. N. Sanwal, S. Shary-Tehrany, D. McNally // *J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 75, № 9. – P. 1264-1271.

457. Katayama H. Vapor pressure measurement of Tetralin at reduced pressures / H. Katayama, Y. Harada // *J. Chem. Eng. Data.* – 1984. – V. 29, № 4. – P. 373-375.

458. Natarajan G. Enthalpy of vaporization and vapor pressure of benzene, toluene, p-xylene, and tetralin between 1 and 16 bar / G. Natarajan, D. S. Viswanath // *J. Chem. Eng. Data.* – 1985. – V. 30, № 2. – P. 137-140.

459. Lee C. H. Vapor-liquid equilibria in the systems of n-decane/tetralin, n-hexadecane/tetralin, n-decane/1-methylnaphthalene, and 1-methylnaphthalene/tetralin / C. H. Lee, D. M. Dempsey, R. S. Mohamed, G. D. Holder // *J. Chem. Eng. Data.* – 1992. – V. 37, № 2. – P. 183-186.

460. Sabbah R. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis / R. Sabbah, X. W. An, J. S. Chickos, M. L. P. Leitao, M. V. Roux, L. A. Torres // *Thermochim. Acta.* – 1999. – V. 331, № 2. – P. 93-204.

461. Montgomery R. L. Enthalpies of combustion, vaporization, and formation of phenylbenzene, cyclohexylbenzene, and cyclohexylcyclohexane; enthalpy of hydrogenation of certain aromatic systems / R. L. Montgomery, F. D. Rossini, M. Mansson // *J. Chem. Eng. Data.* – 1978. – V. 23, № 2. – P. 125-129.

462. Douslin D. R. The Heat Capacities, Heats of Transition, Heats of Fusion and Entropies of Cyclopentane, Methylcyclopentane and Methylcyclohexane1 / D. R. Douslin, H. M. Huffman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – V. 68, № 2. – P. 173-176.

463. Wilhelm E. Molar heat capacity of binary liquid mixtures: 1,2-dichloroethane + cyclohexane and 1,2-dichloroethane + methylcyclohexane / E. Wilhelm, J. P. E. Grolier, M. H. K. Ghassemi // *Thermochim. Acta.* – 1979. – V. 28, № 1. – P. 59-69.
464. Gross M. E. Low-temperature Thermal Data for Some C₇H₁₄ Alkylcyclopentanes / M. E. Gross, G. D. Oliver, H. M. Huffman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75, № 12. – P. 2801-2804.
465. Huffman H. M. Low Temperature Thermal Data on Eight C₈H₁₆ Alkylcyclohexanes / H. M. Huffman, S. S. Todd, G. D. Oliver // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71, № 2. – P. 584-592.
466. Messerly J. F. Low-Temperature Thermodynamic Properties of n-Propyl-, n-Butyl-, and n-Decyl-Substituted Cyclopentanes / J. F. Messerly, S. S. Todd, H. L. Finke // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69, № 2. – P. 353-359.
467. Haida O. Calorimetric Study of the Glassy State. XI. Plural Glass Transition Phenomena of Cyclohexene / O. Haida, H. Suga, S. Seki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1977. – V. 50. – 802-809 c.
468. Huffman M. The Heat Capacities, Heats of Transition, Heats of Fusion and Entropies of Cyclopentene and Cyclohexene / H. M. Huffman, M. Eaton, G. D. Oliver // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – V. 70. – P. 2911-2914.
469. Vesely F. Heat capacities of 4-methyl-2-pentanone, 2,6-dimethyl-4-heptanone, 1-hexanol, 1-heptanol, and 1-octanol in the temperature range 298-318 K / F. Vesely, P. Barcal, M. Zabransky, V. Svoboda // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1989. – V. 54. – P. 602-607.
470. Costas M. Self-association of alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities and volumes of linear alcohols in hydrocarbons / M. Costas, D. Patterson // *J. Chem. Soc. Far. Trans. 1: Phys. Chem. Cond. Phases.* – 1985. – V. 81, № 3. – P. 635-654.
471. Okano T. Molar excess volumes, isentropic compressions, and isobaric heat capacities of methanol – isomeric butanol systems at 298.15 K / T. Okano, H. Ogawa, S. Murakami // *Can. J. Chem.* – 1988. – V. 66, № 4. – P. 713-717.

472. Cáceres-Alonso M. Steric effects on the self-association of branched and cyclic alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities of secondary and tertiary alcohols in hydrocarbons / M. Cáceres-Alonso, M. Costas, L. Andreoli-Ball, D. Patterson // *Can. J. Chem.* – 1988. – V. 66, № 4. – P. 989-998.
473. Benson G. C. Thermodynamic properties for (3,3-dimethylbutan-1-ol + n-hexane) at 298.15 K / G. C. Benson, M. K. Kumaran, C. J. Halpin, P. J. D'Arcy // *J. Chem. Thermodyn.* – 1986. – V. 18, № 11. – P. 1007-1014.
474. Benson G. C. Excess molar isobaric heat capacities of (2-methylpentan-1-ol + n-hexane) and (2-ethylbutan-1-ol + n-hexane) at 298.15 K / G. C. Benson, P. J. D'Arcy, M. K. Kumaran // *J. Chem. Thermodyn.* – 1985. – V. 17, № 6. – P. 501-504.
475. Benson G. C. Excess isobaric heat capacities of some binary mixtures: (a C5-alkanol + n-heptane) at 298.15 K / G. C. Benson, P. J. D'Arcy // *J. Chem. Thermodyn.* – 1986. – V. 18, № 5. – P. 493-498.
476. Oetting F. L. Absolute Entropies of the Methyl Alkyl Ketones at 298.15° K / F. L. Oetting // *J. Chem. Eng. Data.* – 1965. – V. 10, № 2. – P. 122-125.
477. Grolier J.-P. Thermodynamic properties of binary mixtures containing ketones. VIII. Heat capacities and volumes of some n-alkanone + n-alkane mixtures at 298.15 K / J.-P. Grolier, G. C. Benson // *Can. J. Chem.* – 1984. – V. 62 P. – P. 949-953.
478. Andon R. J. L. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XXIII. Low-temperature heat capacity and entropy of C6, C7, and C9 ketones / R. J. L. Andon, J. F. Counsell, E. B. Lees, J. F. Martin // *J. Chem. Soc. A: Inorg., Phys., Theor.* – 1970 – № 0. – P. 833-837.
479. Nakamura N. Calorimetric study on orientationally disordered crystals. Cyclohexene oxide and cyclohexanone / N. Nakamura, H. Suga, S. Seki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1980. – V. 53 – P. 2755-2761.
480. Васильев В. Г. Термодинамика гексаналя в области 0-330К / В. Г. Васильев, Т. А. Быкова, Б. В. Лебедев // *Журн. физ. хим.* – 1991. – V. 65. – P. 51-54.

481. White M. A. The thermodynamics of orientational disorder in a molecular solid: (CH₃)₃CCHO / M. A. White, A. Perrott // *Can. J. Chem.* – 1988. – V. 66, № 4. – P. 729-733.
482. Kolker A. M. Volumes and heat capacities of binary non-aqueous mixtures. Part 2. The systems acetonitrile-N,N-dimethylformamide and acetonitrile-hexamethylphosphoric triamide / A. M. Kolker, M. V. Kulikov, A. G. Krestov // *Thermochim. Acta.* – 1992. – V. 211. – P. 73-84.
483. Pintos M. Thermodynamics of alkanoate+alkane binary mixtures. Concentration dependence of excess heat capacities and volumes / M. Pintos, R. Bravo, M. C. Baluja, M. I. P. Andrade, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier // *Can. J. Chem.* – 1988. – V. 66, № 5. – P. 1179-1186.
484. Fuchs R. Heat capacities of some liquid aliphatic, alicyclic, and aromatic esters at 298.15 K / R. Fuchs // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – V. 11, № 10. – P. 959-961.
485. Villamanan M. A. Thermochemical behaviour of mixtures of n-alcohol + aliphatic ether: heat capacities and volumes at 298.15 K / M. A. Villamanan, C. Casanova, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier // *Thermochim. Acta.* – 1982. – V. 52, № 1. – P. 279-283.
486. Evans T. W. Tertiary alkyl ethers preparation and,properties / T. W. Evans, K. R. Edlund // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – V. 28, № 10. – P. 1186-1188.
487. Grolier J. P. E. Heat capacities and densities of mixtures of very polar substances 2. Mixtures containing N, N-dimethylformamide / J. P. E. Grolier, G. Roux-Desgranges, M. Berkane, E. Jiménez, E. Wilhelm // *J. Chem. Thermodyn.* – 1993. – V. 25, № 1. – P. 41-50.
488. Costas M. Heat capacities of water + organic-solvent mixtures / M. Costas, D. Patterson // *J. Chem. Soc., Far. Trans. 1: Phys. Chem. Cond. Phases.* – 1985. – V. 81, № 10. – P. 2381-2398.
489. Inglese A. Excess heat capacities and excess volumes of binary liquid mixtures of chloroform with cyclic ethers at 298.15 K / A. Inglese, M. Castagnolo, A. Dell'atti, A. de Giglio // *Thermochim. Acta.* – 1981. – V. 44, № 1. – P. 77-87.

490. Shehatta I. Heat capacity at constant pressure of some halogen compounds / I. Shehatta // *Thermochim. Acta.* – 1993. – V. 213. – P. 1-10.
491. Курбатов В. Я. Теплоемкости жидкостей. Теплоемкость и зависимость теплоемкостей от температуры галогенопроизводных ациклических углеводородов / В. Я. Курбатов // *Журн. общ. хим.* – 1948. – V. 18. – P. 372-389.
492. He J. Measurements of enthalpies of formation of 2-chlorobutane and 1,2-dichlorobutane in gaseous state / J. He, X. An, R. Hu // *Acta Chim. Sin.* – 1992. – V. 50. – P. 961-966.
493. Konicek J. Thermochemical properties of some carboxylic acids, amines and N-substituted amides in aqueous solution / J. Konicek, I. Wadso // *Acta Chem. Scand.* – 1971. – V. 25. – P. 1541-1551.
494. McCullough J. P. The Low-Temperature Thermodynamic Properties of Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, 2-Methylnaphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene, trans-Decahydronaphthalene and cis-Decahydronaphthalene / J. P. McCullough, H. L. Finke, J. F. Messerly, S. S. Todd, T. C. Kincheloe, G. Waddington // *J. Phys. Chem.* – 1957. – V. 61, № 8. – P. 1105-1116.
495. King A. M. The heats of crystallisation of methyl and ethyl esters of monobasic fatty acids / A. M. King, W. E. Garner // *J. Chem. Soc.* – 1936. № 0. – P. 1372-1376.
496. Nikolić R. New materials for solar thermal storage—solid/liquid transitions in fatty acid esters / R. Nikolić, M. Marinović-Cincović, S. Gadžurić, I. J. Zsigrai // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2003. – V. 79, № 3. – P. 285-292.
497. Acree W. E. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point temperature compilation / W. E. Acree // *Thermochim. Acta.* – 1991. – V. 189. – P. 37-56.
498. van Miltenburg J. C. Heat Capacities and Derived Thermodynamic Functions of 1-Dodecanol and 1-Tridecanol between 10 K and 370 K and Heat Capacities of 1-Pentadecanol and 1-Heptadecanol between 300 K and 380 K and Correlations for the Heat Capacity and the Entropy of Liquid n-Alcohols / J. C. van Miltenburg, G.

- J. K. van den Berg, M. Ramirez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 48, № 1. – P. 36-43.
499. Egorov V. M. Phase transitions in molecular crystals of n-alkane alcohols / V. M. Egorov, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova // *Phys. Solid State.* – 2008. – V. 50, № 1. – P. 126-132.
500. Eckert T. Zur Schmelzenthalpie und Schmelzentropie von Fettalkoholen. / T. Eckert, J. Müller // *Arch. Pharm.* – 1978. – V. 311, № 1. – P. 31-34.
501. Zeng J. L. Phase diagram of palmitic acid-tetradecanol mixtures obtained by DSC experiments / J. L. Zeng, Z. Cao, D. W. Yang, F. Xu, L. X. Sun, L. Zhang, X. F. Zhang // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2009. – V. 95, № 2. – P. 501-505.
502. Zuo J. Thermal properties of lauric acid/1-tetradecanol binary system for energy storage / J. Zuo, W. Li, L. Weng // *Appl. Therm. Eng.* – 2011. – V. 31. – P. 1352-1355.
503. Maximo G. J. On the solid–liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids / G. J. Maximo, N. D. D. Carareto, M. C. Costa, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, M. A. Krähenbühl, A. J. A. Meirelles // *Fluid Phase Equilib.* – 2014. – V. 366. – P. 88-98.
504. de Matos F. C. Binary solid–liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and triolein by differential scanning calorimetry / F. C. de Matos, M. C. da Costa, A. J. de Almeida Meirelles, E. A. C. Batista // *Fluid Phase Equilib.* – 2015. – V. 404. – P. 1-8.
505. Kakiuchi Y. Anomalous Specific Heat and Molecular Rotation in Normal Solid Alcohols / Y. Kakiuchi, T. Sakurai, T. Suzuki // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1950. – V. 5, № 5. – P. 369-375.
506. Kuchhal Y. K. Differential thermal analysis of n-long chain alcohols and corresponding alkoxy ethanols / Y. K. Kuchhal, R. N. Shukla, A. B. Biswas // *Thermochim. Acta.* – 1979. – V. 31, № 1. – P. 61-70.
507. Métivaud V. Hexadecane (C₁₆H₃₄) + 1-Hexadecanol (C₁₆H₃₃OH) Binary System: Crystal Structures of the Components and Experimental Phase Diagram. Application to Thermal Protection of Liquids / V. Métivaud, A. Lefèvre, L. Ventolà,

- P. Négrier, E. Moreno, T. Calvet, D. Mondieig, M. A. Cuevas-Diarte // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, № 12. – P. 3302-3310.
508. Xing J., Tan Z. C., Shi Q., Tong B., Wang S. X., Li Y. S. Heat capacity and thermodynamic properties of 1-hexadecanol / J. Xing, Z. C. Tan, Q. Shi, B. Tong, S. X. Wang, Y. S. Li // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2008. – V. 92, № 2. – P. 375-380.
509. Ventolà L. Polymorphism of N-Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, and 1-Eicosanol / L. Ventolà, M. Ramírez, T. Calvet, X. Solans, M. A. Cuevas-Diarte, P. Negrier, D. Mondieig, J. C. van Miltenburg, H. A. J. Oonk // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, № 2. – P. 508-517.
510. Chao J. Heats of Combustion, Formation, and Isomerization of Nineteen Alkanols / J. Chao, F. D. Rossini // *J. Chem. Eng. Data.* – 1965. – V. 10, № 4. – P. 374-379.
511. Green J. H. S. Revision of the values of the heats of formation of normal alcohols / J. H. S. Green // *Chem. Ind. (London).* – 1960. – V. 10. – P. 1215-1216.
512. Parks G. S. Thermal data on organic compounds I. The heat capacities and free energies of methyl, ethyl and normal-butyl alcohols / G. S. Parks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1925. – V. 47, № 2. – P. 338-345.
513. Richards T. W. The heats of combustion of benzene, toluene, aliphatic alcohols, cyclohexanol, and other carbon compounds / T. W. Richards, H. S. Davis // *J. Am. Chem. Soc.* – 1920. – V. 42, № 8. – P. 1599-1617.
514. Prosen E. J. Heats of formation and combustion of the normal alkylcyclopentanes and cyclohexanes and the increment per CH₂ group for several homologous series of hydrocarbons / E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini // *J. Res. NBS.* – 1946. – V. 37. – P. 51-56.
515. Kaarsemaker S., Coops J. Thermal quantities of some cycloparaffins. Part III. results of measurements / S. Kaarsemaker, J. Coops // *Recl. Trav. Chim. PAY-B.* – 1952. – V. 71, № 3. – P. 261-276.
516. Steele W. V. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Butyl Vinyl Ether, 1,2-Dimethoxyethane, Methyl Glycolate, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, trans-Azobenzene,

- Butyl Acrylate, Di-tert-butyl Ether, and Hexane-1,6-diol / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, N. K. Smith // *J. Chem. Eng. Data.* – 1996. – V. 41, № 6. – P. 1285-1302.
517. Loucks L. F. Thermochemistry of the methoxymethyl radical / L. F. Loucks, K. J. Laidler // *Can. J. Chem.* – 1967. – V. 45, № 22. – P. 2785-2793.
518. Moore G. E. Thermal Data on Organic Compounds. XX. Modern Combustion Data for Two Methylnonanes, Methyl Ethyl Ketone, Thiophene and Six Cycloparaffins / G. E. Moore, M. L. Renquist, G. S. Parks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – V. 62, № 6. – P. 1505-1507.
519. Kozina M. P. Heats of combustion of some bicyclanes / M. P. Kozina, S. M. Skuratov, S. M. Shtekher, I. E. Sosnina, M. B. Turova-Polyak // *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*. – 1961. – V. 35. – P. 1144-1146.
520. Lebedeva N. D. Heats of combustion of certain monosubstituted benzenes / N. D. Lebedeva, Y. A. Katin // *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*. – 1972. – V. 46. – P. 1088.
521. Mansson M. Non-bonded oxygen-oxygen interactions in straight-chain compounds / M. Mansson // *J. Chem. Thermodyn.* – 1969. – V. 1, № 2. – P. 141-151.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – Список веществ, использованных в работе.

Соединение	П ^а	М ^б	Соединение	П	Чистота
дихлорметан	T	0,995	1-иодгептан	T	0,98
1,2-дихлорэтан	SA	0,99	2-иодпропан	T	0,99
1,3-дихлорпропан	SA	0,99	2-иодбутан	T	0,98
1,4-дихлорбутан	SA	0,97	1-иод-2-метилпропан	SA	0,97
1,6-дихлоргексан	SA	0,98	2-иод-2-метилпропан	SA	0,97
1,1-дихлорпропан	SA	0,97	дииодметан	T	0,98
1,2-дихлорпропан	SA	0,99	1,2-дииодэтан	SA	0,99
2,2-дихлорпропан	SA	0,98	1,3-дииодпропан	SA	0,99
1,2-дихлорбутан	SA	0,98	1,4-дииодбутан	SA	0,99
1,3-дихлорбутан	SA	0,99	1-деканол	SA	0,98
хлороформ	SA	0,99	1-ундеканол	T	0,98
хлорциклогексан	SA	0,99	1-додеканол	T	0,99
1-бромпропан	SA	0,99	1-тридеканол	SA	0,97
1-бромбутан	T	0,98	1-тетрадеканол	Ac	0,99
1-бромпентан	SA	0,98	1-пентадеканол	SA	0,99
1-бромгексан	T	0,98	1-гексадеканол	SA	0,99
1-бромгептан	T	0,98	1-гептадеканол	Ac	0,97
1-бромоктан	T	0,98	1-октадеканол	SA	0,99
1-бромнонан	SA	0,99	адамантан	SA	0,990
1-бромдекан	T	0,98	2-пропанол	SA	0,995
1-бромундекан	Ac	0,98	2-бутанол	SA	0,995
1-бромдодекан	T	0,98	2-метил-1-пропанол	SA	0,995
1-бромтридекан	SA	0,98	2-метил-2-пропанол	SA	0,995
1-бромтетрадекан	T	0,97	3,3-диметил-1-бутанол	SA	0,980
1-бромпентадекан	T	0,98	2,3-диметил-2-бутанол	SA	0,980
2-бромпропан	T	0,99	2-этил-бутанол-1	SA	0,980
2-бромбутан	T	0,98	2-гексанол	SA	0,990
3-бромгексан	SA	0,97	2-метил-1-пентанол	SA	0,990
3-бромгептан	SA	0,97	2-метил-2-пентанол	SA	0,990
4-бромгептан	SA	0,97	4-метил-2-пентанол	SA	0,980
2-бром-2-метилпропан	SA	0,98	2-гексанон	SA	0,980
1,2-дибромэтан	SA	0,98	2-деканон	SA	0,970
1,3-дибромпропан	T	0,98	2-ундеканон	Ac	0,980
1,4-дибромбутан	T	0,98	3-ундеканон	Ac	0,980
1,5-дибромпентан	T	0,98	3-гексанон	Ac	0,980
1,6-дибромгексан	T	0,97	4-гептанон	T	0,970
1,8-дибромоктан	SA	0,98	5-нонанон	Ac	0,980
1,9-дибромнонан	SA	0,97	6-ундеканон	T	0,980
1,10-дибромдекан	SA	0,97	пропионитрил	Ac	0,990
1,11-дибромундекан	SA	0,98	пентаннитрил	SA	0,990
1,12-дибромдодекан	SA	0,96	гексаннитрил	T	0,970
1,2-дибромпропан	T	0,98	гептаннитрил	SA	0,980
1,2-дибромбутан	T	0,98	октаннитрил	SA	0,970
1,3-дибромбутан	SA	0,98	деканнитрил	T	0,980
1,4-дибромпентан	SA	0,97	тридеканнитрил	T	0,960
1-иодпропан	T	0,98	тетрадеканнитрил	SA	0,980
1-иодбутан	T	0,98	3-гептанон	Ac	0,980

1-иодпентан	T	0,98	3-октанон	Ac	0,980
1-иодгексан	T	0,97	3-нонанон	Ac	0,980
пентилацетат	SA	0,99	2,2,4,4,6,8,8-гептаметилнонан	Ac	0,980
гексилацетат	Ac	0,99	сквалан	SA	0,960
нонилацетат	T	0,97	бутилацетат	Ac	0,99
метилпентаноат	Ac	0,99	этанол	SA	0,999
метилгептаноат	SA	0,99	пропанон	SA	0,995
метилдеcanoат	Ac	0,99	пропанол	SA	0,995
метилтетрадеcanoат	Ac	0,99	метилацетат	SA	0,995
метилоктадеcanoат	SA	0,99	фуран	SA	0,99
диметилоксалат	Ac	0,99	бутиронитрил	SA	0,99
диметилмалонат	Ac	0,99	бутанон	T	0,99
диметилсукцинат	Ac	0,99	метилпропионат	SA	0,99
диметиладипат	Ac	0,99	1-бутанол	T	0,99
диметилпимелат	SA	0,99	1-бутиламин	SA	0,995
диметилсуберат	T	0,98	2-пентанон	Ac	0,99
диметилазелат	T	0,98	4-деканон	Ac	0,99
метанол	SA	0,998	1-хлорбутан	SA	0,995
бензол	SA	0,99	1-бром-4-хлорбензол	SA	0,99
1-пентанол	T	0,99	1-октанол	SA	0,99
хлорбензол	SA	0,995	1,4-дибромбензол	SA	0,98
1-гексанол	SA	0,99	2-нонанон	SA	0,99
3-деканон	T	0,99	нафталин	SA	0,997
1-гексиламин	SA	0,99	бифенил	SA	0,99
2-гептанон	SA	0,99	4-бромбифенил	SA	0,98
1,4-дихлорбензол	SA	0,99	флюорантен	SA	0,98
2-октанон	SA	0,98	1,2-дифенилбензол	SA	0,99
1,3-дифенилбензол	SA	0,99	1,2,3-трифенилбензол	SA	0,98
9-фенилантрацен	SA	0,98	4-нонанон	SA	0,99
4-ундеканон	T	0,98	нонаннитрил	SA	0,99
5-ундеканон	T	0,98	ундеканнитрил	SA	0,98
1-ундеканамин	SA	0,99	додеканнитрил	SA	0,99
1-додеканамин	SA	0,99	дипропиламин	SA	0,997
дибутиламин	SA	0,99	этилбутиламин	SA	0,99
тетрагидротиофен	SA	0,98	сульфолан	T	0,98
1-нитропропан	SA	0,99	1-нитробутан	T	0,98
1-нитропентан	T	0,99	<i>n</i> -гептан	E	0,999

^a Производители: SA – Sigma Aldrich; Ac – Acros Organics; E – Ecos-1; T – TCI chemicals.

^b Массовая доля основного вещества.

Таблица П2 – Энтальпии растворения изучаемых соединений в *n*-гептане при 298,15 К и 101,325 кПа.

№	Растворяемое вещество (A _i)	$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/n\text{-гептан}} / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Лит.
1	вода (ж)	34,4 ± 2,3	[175]
	спирты		
2	метанол (ж)	24,22 ± 0,16	Эта работа
3	этанол (ж)	25,2 ± 0,1	[176]
		23,60 ± 0,02	Эта работа
		24,4 ± 1,6	Среднее

4	1-пропанол (ж)	23,04 ± 0,08	Эта работа
5	1-бутанол (ж)	24,3 ± 0,7	[177]
		22,91 ± 0,08	Эта работа
		23,6 ± 1,4	Среднее
6	1-пентанол (ж)	22,8 ± 0,7	[177]
		22,64 ± 0,04	Эта работа
		22,7 ± 0,2	Среднее
7	1-гексанол (ж)	23,1 ± 0,1	Эта работа
8	1-останол (ж)	23,4 ± 0,4	[178]
		22,46 ± 0,04	Эта работа
		22,9 ± 0,9	Среднее
9	1-деканол (ж)	22,7 ± 0,3	Эта работа
10	1-ундеканол (ж)	22,14 ± 0,04	Эта работа
11	1-додеканол (ж)	22,2 ± 0,2	Эта работа
12	1-тридеканол (кр)	66,4 ± 0,9	Эта работа
13	1-тетрадеканол (кр)	68,2 ± 0,2	Эта работа
14	1-пентадеканол (кр)	73,9 ± 0,5	Эта работа
15	1-гексадеканол (кр)	76,9 ± 0,4	Эта работа
16	1-гептадеканол (кр)	81,1 ± 0,7	Эта работа
17	1-октадеканол (кр)	83,7 ± 0,4	Эта работа
18	2-пропанол (ж)	23,0 ± 0,2	Эта работа
19	2-бутанол (ж)	23,0 ± 0,1	Эта работа
20	2-метил-1-пропанол (ж)	22,0 ± 0,2	Эта работа
21	2-метил-2-пропанол (ж)	22,4 ± 0,2	Эта работа
22	3,3-диметил-1-бутанол (ж)	21,52 ± 0,03	Эта работа
23	2,3-диметил-2-бутанол (ж)	19,04 ± 0,02	Эта работа
24	2-этил-1-бутанол (ж)	22,4 ± 0,1	Эта работа
25	2-гексанол (ж)	22,2 ± 0,1	Эта работа
26	2-метил-1-пентанол (ж)	22,20 ± 0,04	Эта работа
27	2-метил-2-пентанол (ж)	19,94 ± 0,08	Эта работа
28	4-метил-2-пентанол (ж)	21,68 ± 0,02	Эта работа
29	циклопентанол (ж)	23,3 ± 1,6	[179]
	кетоны		
30	пропанон (ж)	(7,7 ± 0,6)	[180]
		9,7 ± 0,3	[178]
		9,2	[181]
		(8,4 ± 0,3)	[182]
		9,9	[176]
		9,74 ± 0,12	Эта работа
		9,6 ± 0,3	Среднее
31	бутанон (ж)	6,2 ± 0,3	[183]
		6,2 ± 0,5	[184]
		6,2 ± 0,5	[180]
		8,2 ± 0,3	[178]
		7,57 ± 0,02	Эта работа
		6,9 ± 0,8	Среднее
32	2-пентанон (ж)	5,4 ± 0,2	[183]
		6,84 ± 0,06	Эта работа
		6,1 ± 1,4	Среднее
33	2-гексанон (ж)	6,2 ± 0,2	[185]

		6,34 ± 0,02	Эта работа
		6,3 ± 0,1	Среднее
34	2-гептанон (ж)	(4,0 ± 0,2)	[186]
		6,4 ± 0,2	[178]
		6,14 ± 0,02	Эта работа
		6,3 ± 0,3	Среднее
35	2-октанон (ж)	6,07 ± 0,08	Эта работа
36	2-нонанон (ж)	6,5 ± 0,2	[178]
		5,95 ± 0,08	Эта работа
		6,2 ± 0,6	Среднее
37	2-деканон (ж)	5,15 ± 0,01	Эта работа
38	2-ундеканон (ж)	4,44 ± 0,02	Эта работа
39	3-пентанон (ж)	5,7 ± 0,1	[183]
		5,8 ± 0,1	[187]
		5,9 ± 0,2	Эта работа
		5,8 ± 0,1	Среднее
40	3-гексанон (ж)	5,80 ± 0,02	Эта работа
41	3-гептанон (ж)	4,79 ± 0,08	Эта работа
42	3-октанон (ж)	4,52 ± 0,02	Эта работа
43	3-нонанон (ж)	4,95 ± 0,03	Эта работа
44	3-деканон (ж)	4,02 ± 0,02	Эта работа
45	3-ундеканон (ж)	3,89 ± 0,01	Эта работа
46	4-гептанон (ж)	4,9 ± 0,2	[178]
		4,61 ± 0,01	Эта работа
		4,8 ± 0,2	Среднее
47	4-нонанон (ж)	4,62 ± 0,05	Эта работа
48	4-деканон (ж)	4,07 ± 0,01	Эта работа
49	4-ундеканон (ж)	3,40 ± 0,02	Эта работа
50	5-нонанон (ж)	4,8 ± 0,1	[178]
		4,71 ± 0,06	Эта работа
		4,76 ± 0,06	Среднее
51	5-ундеканон (ж)	3,83 ± 0,03	Эта работа
52	6-ундеканон (ж)	3,28 ± 0,01	Эта работа
53	2,2,4,4-тетраметилпентанон-3 (ж)	3,2 ± 0,1	[178]
54	циклогексанон (ж)	7,3 ± 0,2	[178]
	альдегиды		
55	пропаналь (ж)	9,4 ± 0,2	[188]
56	бутаналь (ж)	8,01 ± 0,04	[188]
57	пентаналь (ж)	6,95 ± 0,02	[188]
58	гексаналь (ж)	5,83 ± 0,02	[188]
59	гептаналь (ж)	5,71 ± 0,04	[188]
60	октаналь (ж)	5,54 ± 0,18	[188]
61	нонаналь (ж)	5,46 ± 0,02	[188]
62	деканаль (ж)	5,05 ± 0,14	[188]
63	2-метилпропаналь (ж)	6,0 ± 0,2	[188]
64	2,2-диметилпропаналь (ж)	5,88 ± 0,06	[188]
	сложные эфиры		
65	метилацетат (ж)	7,6 ± 0,3	[189]
		7,95 ± 0,02	Эта работа
		7,8 ± 0,4	Среднее

66	этилацетат (ж)	6,3 ± 0,2	[189]
		6,2 ± 0,1	[190]
		6,22 ± 0,09	Среднее
67	пропилацетат (ж)	4,88 ± 0,09	[191]
		5,1 ± 0,2	[192]
		4,9 ± 0,2	[193]
		4,91 ± 0,08	Среднее
68	бутилацетат (ж)	4,84 ± 0,08	[194]
		4,8 ± 0,1	[195]
		5,08 ± 0,01	Эта работа
		4,9 ± 0,2	Среднее
69	пентилацетат (ж)	4,31 ± 0,08	[196]
		4,48 ± 0,02	Эта работа
		4,4 ± 0,1	Среднее
70	гексилацетат (ж)	4,54 ± 0,01	Эта работа
71	нонилацетат (ж)	3,69 ± 0,01	Эта работа
72	метилпропионат (ж)	6,31 ± 0,02	Эта работа
73	этилпропионат (ж)	5,0 ± 0,2	[191]
		4,67 ± 0,06	[190]
		4,8 ± 0,2	Среднее
74	пропилпропионат (ж)	4,1 ± 0,1	[197]
		4,18 ± 0,08	[192]
		4,14 ± 0,06	Среднее
75	бутилпропионат (ж)	4,1 ± 0,1	[195]
76	пентилпропионат (ж)	3,36 ± 0,08	[196]
77	этилбутаноат (ж)	4,67 ± 0,06	[190]
78	пропилбутаноат (ж)	3,62 ± 0,06	[198]
		3,62 ± 0,09	[192]
		3,62 ± 0,05	Среднее
79	бутилбутаноат (ж)	3,32 ± 0,05	[195]
80	метилпентаноат (ж)	5,25 ± 0,01	Эта работа
81	этилпентаноат (ж)	3,78 ± 0,08	[190]
82	этилгексаноат (ж)	3,4 ± 0,1	[190]
83	метилгептаноат (ж)	4,12 ± 0,02	Эта работа
84	метилдеканоат (ж)	3,57 ± 0,01	Эта работа
85	метилундеканоат (ж)	2,9 ± 0,1	[199]
86	метилдодеканоат (ж)	2,8 ± 0,1	[199]
87	метилтридеканоат (ж)	2,7 ± 0,1	[199]
88	метилтетрадеканоат (ж)	2,5 ± 0,1	[199]
		3,25 ± 0,03	Эта работа
		2,9 ± 0,5	Среднее
89	метилпентадеканоат (ж)	2,4 ± 0,1	[199]
90	метилоктадеканоат (кр)	69,8 ± 0,3	Эта работа
91	диметиллоксалат (кр)	37,2 ± 0,3	Эта работа
92	диметилмалонат (ж)	17,2 ± 0,1	Эта работа
93	диметилсукцинат (ж)	14,37 ± 0,04	Эта работа
94	диметиладипат (ж)	12,49 ± 0,03	Эта работа
95	диметилпимелат (ж)	11,95 ± 0,04	Эта работа
96	диметилсуберат (ж)	11,45 ± 0,03	Эта работа
97	диметилазелат (ж)	10,63 ± 0,01	Эта работа

простые эфиры			
98	диэтиловый эфир (ж)	1,40 ± 0,03	[200]
		1,53 ± 0,03	[201]
		(2,85 ± 0,04)	[177]
		1,44 ± 0,02	Эта работа
		1,46 ± 0,07	Среднее
99	бутил метиловый эфир (ж)	1,24 ± 0,01	[202]
100	бутил этиловый эфир (ж)	0,86 ± 0,01	[201]
101	дипропиловый эфир (ж)	1,2 ± 0,1	[203]
		0,83 ± 0,01	[204]
		0,83 ± 0,01	[201]
		1,0 ± 0,2	Среднее
102	гептил метиловый эфир (ж)	0,79 ± 0,08	[178]
103	дибутиловый эфир (ж)	0,56 ± 0,01	[205]
		0,53 ± 0,01	[206]
		0,46 ± 0,01	[207]
		0,54 ± 0,01	[201]
		0,52 ± 0,04	Среднее
104	метил <i>трет</i> -бутиловый эфир (ж)	(5,6 ± 0,2)	[177]
		1,47 ± 0,03	[208]
		1,59 ± 0,09	[209]
		1,57 ± 0,04	Эта работа
		1,54 ± 0,06	Среднее
105	<i>трет</i> -бутил этиловый эфир (ж)	1,18 ± 0,03	[210]
		0,99 ± 0,01	[211]
		1,48 ± 0,01	Эта работа
		1,2 ± 0,2	Среднее
106	диизопропиловый эфир (ж)	0,97 ± 0,01	[212]
		0,98 ± 0,01	[213]
		1,00 ± 0,01	[214]
		0,78 ± 0,03	[215]
		1,19 ± 0,03	Эта работа
		1,0 ± 0,1	Среднее
107	дипентил эфир (ж)	0,28 ± 0,01	[201]
		0,49 ± 0,01	[216]
		0,4 ± 0,1	Среднее
108	диметоксиметан (ж)	3,22 ± 0,03	[201]
109	1,2-диметоксиэтан (ж)	4,95 ± 0,07	[201]
110	1,2-диэтоксииэтан (ж)	3,48 ± 0,03	[201]
111	2,5,8-триоксононан (ж)	6,7 ± 0,1	[201]
112	диэтоксиметан (ж)	2,37 ± 0,02	[201]
113	3,6,9-триоксиундекан (ж)	5,2 ± 0,1	[201]
114	тетрагидропуран (ж)	2,32 ± 0,02	[217]
		2,27 ± 0,04	[218]
		2,30 ± 0,04	Среднее
115	1,3-диоксан (ж)	7,4 ± 0,6	[217]
116	тетрагидрофуран (ж)	3,11 ± 0,04	[217]
		3,12 ± 0,02	[218]
		3,16 ± 0,06	[219]
		3,09 ± 0,01	[220]
		3,12 ± 0,03	Среднее

117	1,3-диоксолан (ж)	7,48 ± 0,05	[221]
		7,9 ± 0,3	[217]
		7,82 ± 0,06	[222]
		7,7 ± 0,2	Average
118	1,4-диоксан (ж)	7,2 ± 0,3	[217]
		7,15 ± 0,06	[222]
		7,18 ± 0,04	Среднее
нитрилы			
119	ацетонитрил (ж)	14,48 ± 0,07	[153]
120	пропионитрил (ж)	(8,4 ± 0,5)	[223]
		(9,3 ± 0,6)	[224]
		12,3 ± 0,1	Эта работа
		12,3 ± 0,1	Среднее
121	бутиронитрил (ж)	(5,6 ± 0,3)	[223]
		11,21 ± 0,04	Эта работа
		11,21 ± 0,04	Среднее
122	пентаннитрил (ж)	(6,7 ± 0,4)	[223]
		9,97 ± 0,08	Эта работа
		9,97 ± 0,08	Среднее
123	гексаннитрил (ж)	8,81 ± 0,08	Эта работа
124	гептаннитрил (ж)	8,69 ± 0,06	Эта работа
125	октаннитрил (ж)	7,54 ± 0,02	Эта работа
126	нонаннитрил (ж)	7,5 ± 0,1	Эта работа
127	деканнитрил (ж)	7,47 ± 0,08	Эта работа
128	ундеканнитрил (ж)	7,2 ± 0,1	Эта работа
129	додеканнитрил (ж)	7,15 ± 0,03	Эта работа
130	тридеканнитрил (ж)	7,10 ± 0,09	Эта работа
131	тетрадеканнитрил (ж)	7,0 ± 0,2	Эта работа
амины			
132	1-пропиламин (ж)	6,29 ± 0,03	[225]
133	1-бутиламин (ж)	5,8 ± 0,1	[226]
		5,87 ± 0,01	[225]
		(4,5 ± 0,1)	[227]
		5,72 ± 0,02	Эта работа
		5,80 ± 0,09	Среднее
134	1-пентиламин (ж)	6,03 ± 0,03	[225]
135	1-гексиламин (ж)	5,66 ± 0,03	[225]
		6,24 ± 0,02	Эта работа
		6,0 ± 0,6	Среднее
136	1-гептиламин (ж)	5,01 ± 0,01	[225]
137	1-октиламин (ж)	5,22 ± 0,03	[225]
138	1-дециламин (ж)	4,91 ± 0,04	[225]
139	1-ундециламин (ж)	4,65 ± 0,04	Эта работа
140	1-додециламин (кр)	49,6 ± 1,2	Эта работа
141	диэтиламин (ж)	2,7 ± 0,2	[226]
142	дипропиламин (ж)	2,16 ± 0,01	Эта работа
143	дибутиламин (ж)	1,68 ± 0,03	Эта работа
144	этилбутиламин (ж)	2,63 ± 0,03	Эта работа
серосодержащие соединения			
145	1-бутантиол (ж)	2,81 ± 0,02	[228]

146	тетрагидротиофен (ж)	$3,87 \pm 0,08$	Эта работа
147	сульфолан (ж)	$0,7 \pm 0,2$	Эта работа
	нитросоединения		
148	1-нитропропан (ж)	$5,61 \pm 0,02$	Эта работа
149	1-нитробутан (ж)	$4,65 \pm 0,02$	Эта работа
150	1-нитропентан (ж)	$4,71 \pm 0,02$	Эта работа
	галогеналканы		
151	1-фтороктан (ж)	$1,79 \pm 0,08$	[153]
152	1-хлорбутан (ж)	$2,22 \pm 0,08$	[229]
		2,22	[181]
		$2,37 \pm 0,01$	Эта работа
		$2,3 \pm 0,1$	Среднее
153	1-хлороктан (ж)	$1,51 \pm 0,08$	[178]
154	2-хлор-2-метилпропан (ж)	$2,47 \pm 0,05$	[230]
155	дихлорметан (ж)	$5,13 \pm 0,04$	Эта работа
		$5,4 \pm 0,3$	[231]
		$5,3 \pm 0,2$	Среднее
156	1,2-дихлорэтан (ж)	$6,25 \pm 0,01$	Эта работа
		$5,7 \pm 0,1$	[232]
		$6,0 \pm 0,4$	Среднее
157	1,3-дихлорпропан (ж)	$6,26 \pm 0,01$	Эта работа
158	1,4-дихлорбутан (ж)	$5,12 \pm 0,01$	Эта работа
159	1,6-дихлоргексан (ж)	$6,12 \pm 0,02$	Эта работа
160	1,1-дихлорпропан (ж)	$2,71 \pm 0,02$	Эта работа
161	1,2-дихлорпропан (ж)	$3,58 \pm 0,01$	Эта работа
162	2,2-дихлорпропан (ж)	$3,29 \pm 0,02$	Эта работа
163	1,2-дихлорбутан (ж)	$3,42 \pm 0,01$	Эта работа
164	1,3-дихлорбутан (ж)	$4,75 \pm 0,01$	Эта работа
165	хлороформ (ж)	$2,81 \pm 0,01$	Эта работа
		$2,95 \pm 0,01$	[231]
		$2,9 \pm 0,1$	Среднее
166	1,1,1-трихлорэтан (ж)	2,3	[233]
167	тетрахлорметан (ж)	$1,21 \pm 0,04$	[74]
168	1,1,2,2-тетрахлорэтан (ж)	$5,45 \pm 0,01$	[234]
169	хлорциклогексан (ж)	$2,60 \pm 0,02$	Эта работа
170	1-бромпропан (ж)	$2,50 \pm 0,02$	Эта работа
171	1-бромбутан (ж)	$2,34 \pm 0,01$	Эта работа
172	1-бромпентан (ж)	$2,02 \pm 0,01$	Эта работа
173	1-бромгексан (ж)	$1,93 \pm 0,01$	Эта работа
174	1-бромгептан (ж)	$1,89 \pm 0,01$	Эта работа
175	1-бромоктан (ж)	$1,79 \pm 0,05$	Эта работа
176	1-бромнонан (ж)	$1,79 \pm 0,03$	Эта работа
177	1-бромдекан (ж)	$1,82 \pm 0,02$	Эта работа
178	1-бромундекан (ж)	$1,60 \pm 0,01$	Эта работа
179	1-бромдодекан (ж)	$1,81 \pm 0,04$	Эта работа
180	1-бромтридекан (ж)	$1,82 \pm 0,04$	Эта работа
181	1-бромтетрадекан (ж)	$1,99 \pm 0,01$	Эта работа
182	1-бромпентадекан (ж)	$1,61 \pm 0,01$	Эта работа
183	2-бромпропан (ж)	$2,81 \pm 0,01$	Эта работа
184	2-бромбутан (ж)	$2,35 \pm 0,01$	Эта работа

185	2-бром-2-метилпропан (ж)	$2,57 \pm 0,01$	Эта работа
186	3-бромгексан (ж)	$1,89 \pm 0,01$	Эта работа
187	3-бромгептан (ж)	$1,51 \pm 0,01$	Эта работа
188	4-бромгептан (ж)	$1,71 \pm 0,05$	Эта работа
189	1,2-дибромэтан (ж)	$6,11 \pm 0,03$	Эта работа
190	1,3-дибромпропан (ж)	$6,11 \pm 0,05$	Эта работа
191	1,4-дибромбутан (ж)	$6,36 \pm 0,02$	Эта работа
192	1,5-дибромпентан (ж)	$6,89 \pm 0,03$	Эта работа
193	1,6-дибромгексан (ж)	$6,17 \pm 0,04$	Эта работа
194	1,8-дибромоктан (ж)	$5,35 \pm 0,05$	Эта работа
195	1,9-дибромнонан (ж)	$4,97 \pm 0,07$	Эта работа
196	1,10-дибромдекан (ж)	$4,71 \pm 0,04$	Эта работа
197	1,11-дибромундекан (ж)	$4,47 \pm 0,08$	Эта работа
198	1,12-дибромдодекан (кр)	$49,72 \pm 0,04$	Эта работа
199	1,2-дибромпропан (ж)	$4,08 \pm 0,02$	Эта работа
200	1,2-дибромбутан (ж)	$3,33 \pm 0,01$	Эта работа
201	1,3-дибромбутан (ж)	$5,38 \pm 0,01$	Эта работа
202	1,4-дибромпентан (ж)	$5,58 \pm 0,03$	Эта работа
203	1-иодпропан (ж)	$3,11 \pm 0,01$	Эта работа
204	1-иодбутан (ж)	$2,81 \pm 0,01$	Эта работа
205	1-иодпентан (ж)	$2,61 \pm 0,03$	Эта работа
206	1-иодгексан (ж)	$2,35 \pm 0,01$	Эта работа
207	1-иодгептан (ж)	$2,17 \pm 0,01$	Эта работа
208	2-иодпропан (ж)	$3,03 \pm 0,02$	Эта работа
209	2-иодбутан (ж)	$2,71 \pm 0,02$	Эта работа
210	1-иод-2-метилпропан (ж)	$2,44 \pm 0,11$	Эта работа
211	2-иод-2-метилпропан (ж)	$1,93 \pm 0,03$	Эта работа
212	дииодметан (ж)	$10,27 \pm 0,02$	Эта работа
213	1,2-дииодэтан (кр)	$23,52 \pm 0,21$	Эта работа
214	1,3-дииодпропан (ж)	$8,3 \pm 0,1$	Эта работа
215	1,4-дииодбутан (ж)	$8,42 \pm 0,04$	Эта работа
ароматические соединения			
216	бензол (ж)	$3,4 \pm 0,1$	[235]
		$3,3 \pm 0,2$	[226]
		$3,3 \pm 0,1$	[236]
		$(2,2 \pm 0,1)$	[237]
		$3,16 \pm 0,07$	Эта работа
		$3,3 \pm 0,1$	Среднее
217	фуран (ж)	$4,34 \pm 0,01$	Эта работа
218	хлорбензол (ж)	$2,2 \pm 0,1$	[226]
		$2,5 \pm 0,2$	[229]
		$2,76 \pm 0,03$	[238]
		3,77	[181]
		$2,86 \pm 0,06$	[239]
		$3,04 \pm 0,08$	Эта работа
		$2,9 \pm 0,4$	Среднее
219	1,4-дихлорбензол (кр)	$20,8 \pm 0,2$	Эта работа
220	1,4-дибромбензол (кр)	$24,0 \pm 0,2$	Эта работа
221	1-бром-4-хлорбензол (кр)	$21,47 \pm 0,02$	Эта работа
222	бифенил (кр)	$22,06 \pm 0,02$	[240]

		22,2 ± 0,1	Эта работа
		22,1 ± 0,1	Среднее
223	нафталин (кр)	22,28 ± 0,07	Эта работа
224	1,2-дифенилбензол (кр)	22,48 ± 0,04	[240]
		22,9 ± 0,1	Эта работа
		22,7 ± 0,9	Среднее
225	1,3-дифенилбензол (кр)	28,39 ± 0,1	[240]
		29,0 ± 0,1	Эта работа
		28,7 ± 0,6	Среднее
226	бициклогексил (ж)	0,14 ± 0,04	[241]
227	4-бромбифенил (кр)	24,3 ± 0,2	Эта работа
228	флуорантен (кр)	21,3 ± 0,1	Эта работа
229	9-фенилантрацен (кр)	22,9 ± 1,0	Эта работа
230	1,2,3-трифенилбензол (кр)	27,6 ± 0,3	Эта работа
	углеводороды		
231	адамантан (кр)	11,2 ± 0,1	Эта работа
232	2,2,4,4,6,8,8-гэпептаметилнонан (ж)	-0,14 ± 0,02	Эта работа
233	сквалан (ж)	-0,45 ± 0,03	Эта работа
234	<i>n</i> -пентан (ж)	0,08 ± 0,04	[242]
235	<i>n</i> -гексан (ж)	0,00 ± 0,04	[242]
236	<i>n</i> -гептан (ж)	0,00 ± 0,04	[242]
237	<i>n</i> -октан (ж)	0,00 ± 0,04	[242]
238	<i>n</i> -нонан (ж)	0,04 ± 0,04	[242]
239	<i>n</i> -декан (ж)	0,00 ± 0,04	[242]
240	<i>n</i> -додекан (ж)	0,13 ± 0,04	[242]
241	<i>n</i> -гексадекан (ж)	0,46 ± 0,04	[242]
242	циклопентан (ж)	0,3 ± 0,1	[241]
243	циклогексан (ж)	0,72 ± 0,04	[241]
244	циклогептан (ж)	0,72 ± 0,02	[241]
245	циклооктан (ж)	0,69 ± 0,02	[241]
246	циклодекан (ж)	0,29 ± 0,02	[241]
247	2-метилпентан (ж)	0,05 ± 0,01	[243]
248	3-метилпентан (ж)	0,00 ± 0,01	[243]
249	3-этилпентан (ж)	0,00 ± 0,01	[236]
250	2,2-диметилбутан (ж)	0,00 ± 0,01	[243]
251	2,3-диметилбутан (ж)	0,00 ± 0,01	[243]
252	2,4-диметилпентан (ж)	0,09 ± 0,01	[244]
253	2,2,4-триметилпентан (ж)	0,04 ± 0,01	[245]
254	2,2,4,4-тетраметилпентан (ж)	0,08 ± 0,08	[178]
255	декалин (ж)	0,26 ± 0,01	[235]
256	метилциклогексан (ж)	0,11 ± 0,01	[235]
257	1-гексен (ж)	0,23 ± 0,01	[246]
258	<i>цис</i> -2-гексен (ж)	0,29 ± 0,01	[246]
259	<i>транс</i> -2-гексен (ж)	0,26 ± 0,01	[246]
260	<i>транс</i> -3-гексен (ж)	0,28 ± 0,01	[246]
261	1-децен (ж)	0,12 ± 0,01	[246]
262	циклогексен (ж)	0,65 ± 0,05	[247]

Таблица ПЗ – Времена удерживания бромалканов и пропана в хроматографической колонке при различных температурах.

T/К	453,15	458,15	463,15	468,15	473,15	478,15	483,15	488,15
	t_r /мин							
пропан	2,075	2,058	2,045	2,030	2,017	2,004	1,991	1,977
1-бромпентан	2,196	2,17	2,144	2,121	2,1	2,08	2,061	2,042
1-бромгексан	2,269	2,236	2,205	2,175	2,149	2,123	2,099	2,077
1-бромгептан	2,387	2,338	2,295	2,256	2,22	2,187	2,156	2,128
1-бромоктан	2,554	2,483	2,422	2,367	2,317	2,273	2,233	2,196
1-бромнонан	2,796	2,69	2,599	2,519	2,448	2,385	2,33	2,281
1-бромдекан	3,174	3,007	2,869	2,752	2,65	2,559	2,482	2,412
1-бромундекан,	3,765	3,508	3,292	3,109	2,952	2,818	2,703	2,604
1-бромдодекан	4,635	4,225	3,89	3,612	3,38	3,178	3,012	2,867
1-бромтридекан	5,951	5,315	4,796	4,364	4,006	3,705	3,454	3,242
1-бромтетрадекан	7,962	6,948	6,131	5,463	4,917	4,457	4,089	3,773
1-бромпентадекан	10,93	9,348	8,076	7,055	6,218	5,533	4,973	4,511
3-бромгексан	2,228	2,198	2,171	2,145	2,121	2,098	2,077	2,057
3-бромгептан	2,322	2,282	2,245	2,212	2,181	2,152	2,125	2,101
4-бромгептан	2,302	2,264	2,23	2,198	2,168	2,14	2,115	2,091
1,2-дибромэтан	2,187	2,163	2,139	2,117	2,096	2,076	2,056	2,038
1,3-дибромпропан	2,296	2,259	2,221	2,194	2,165	2,138	2,114	2,091
1,4-дибромбутан	2,554	2,486	2,426	2,372	2,323	2,279	2,24	2,204
1,5-дибромпентан	2,713	2,622	2,542	2,471	2,409	2,353	2,304	2,253
1,6-дибромгексан	3,072	2,930	2,807	2,699	2,608	2,526	2,455	2,385
1,8-дибромоктан	4,434	4,077	3,776	3,523	3,311	3,128	2,973	2,832
1,9-дибромнонан	5,654	5,088	4,619	4,230	3,907	3,632	3,400	3,198
1,10-дибромдекан	7,479	6,588	5,861	5,259	4,767	4,349	4,007	3,708
1,11-дибромундекан	10,24	8,83	7,696	6,767	6,014	5,382	4,866	4,433
1,12-дибромдодекан	14,176	12,004	10,268	8,861	7,734	6,801	6,042	5,417
1,2-дибромпропан	2,231	2,202	2,175	2,149	2,126	2,103	2,082	2,062
1,2-дибромбутан	2,312	2,278	2,243	2,211	2,181	2,153	2,126	2,102
1,3-дибромбутан	2,343	2,301	2,262	2,227	2,195	2,165	2,136	2,111
1,4-дибромпентан	2,554	2,486	2,426	2,372	2,323	2,279	2,240	2,204

Таблица П4 – Параметры уравнения (1.4) в методе корреляционной газовой хроматографии.

	-a/K	b	$\frac{-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/\Phi K}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{исп}} H^{A_i} (\text{расч.})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
1-бромпентан	3998,1±69	10,93±0,14	33,24±0,57	42,8±1,8
1-бромгексан	4277±48	11,07±0,10	35,56±0,40	46,1±1,8
1-бромгептан	4619,4±23	11,36±0,05	38,41±0,20	50,3±1,8
1-бромоктан	4965,3±19	11,69±0,04	41,28±0,16	54,4±1,9
1-бромнонан	5484,8±21	12,43±0,04	45,60±0,17	60,6±1,9
1-бромдекан	5849,0±24	12,81±0,05	48,63±0,20	65,0±2,0
1-бромундекан	6281,1±22	13,34±0,04	52,22±0,18	70,1±2,1
1-бромдодекан	6673,5±29	13,79±0,06	55,48±0,24	74,8±2,2
1-бромтридекан	7083,1±22	14,28±0,04	58,89±0,18	79,7±2,2
1-бромтетрадекан	7504,3±28	14,79±0,06	62,39±0,24	84,8±2,3
1-бромпентадекан	7911,8±25	15,28±0,05	65,78±0,20	89,7±2,4
3-бромгексан	4191,4±50	11,12±0,11	34,85±0,40	45,1±1,8
3-бромгептан	4426,1±42	11,16±0,09	36,8±0,35	47,9±1,8
4-бромгептан	4419,7±38	11,23±0,08	36,75±0,30	47,9±1,8
1,2-диброметан	3974,6±85	10,94±0,18	33,04±0,70	42,5±1,8
1,3-дибромпропан	4222,3±81	10,83±0,17	35,10±0,70	45,5±1,9
1,4-дибромбутан	4907,1±39	11,77±0,08	40,8±0,30	53,7±1,9
1,5-дибромпентан	5261,5±30	12,06±0,06	43,74±0,25	57,9±1,9
1,6-дибромгексан	5620,1±20	12,40±0,04	46,73±0,20	62,2±2,0
1,8-дибромоктан	6400,0±15	13,27±0,03	53,21±0,12	71,6±2,1
1,9-дибромнонан	6788,1±18	13,71±0,03	56,44±0,15	76,2±2,2
1,10-дибромдекан	7186,4±19	14,18±0,04	59,75±0,16	81,0±2,3
1,11-дибромундекан	7591,3±22	14,66±0,05	63,11±0,18	85,8±2,3
1,12-дибромдодекан	7952,0±28	15,06±0,06	66,11±0,23	90,1±2,4
1,2-дибромпропан	3925,5±47	10,52±0,1	32,63±0,39	41,9±1,7
1,2-дибромбутан	4145,3±64	10,57±0,13	34,46±0,5	44,6±1,8
1,3-дибромбутан	4441,7±38	11,12±0,08	36,93±0,32	48,1±1,8
1,4-дибромпентан	4755,8±28	11,23±0,06	39,54±0,23	51,9±1,8

Таблица П5 – Результаты квантово-химических расчётов энтальпий образования в газовой фазе при 298,15 К. (1 Hartree = 2625.499638 кДж·моль⁻¹)

Вещество	$\frac{E_{tot}}{Hartree}$	ZPVE	$\Delta_0^{298,15} H_m^o$	$\sum n_i h_i$	$\frac{\Delta_{обр} H_m^o (газ)^a}{кДж \cdot моль^{-1}}$
		кДж·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹		
вода (ж)	-76,361235	53,88	9,92	-200181,23	-241,4
метанол (ж)	-115,5895036	130,09	11,34	-303137,38	-201,4
ацетонитрил (ж)	-132,5645906	115,47	12,00	-347991,91	71,1
этанол (ж)	-154,8455	203,13	13,92	-406093,53	-236,2
пропаналь (ж)	-192,884483	214,60	15,65	-505998,08	-189,8
пропанон (ж)	-192,8943101	212,51	16,78	-505998,08	-216,6
1-пропанол (ж)	-194,0963389	275,89	18,33	-509049,68	-256,0
метилацетат (ж)	-268,0578418	228,38	19,75	-703127,71	-409,9
фуран (ж)	-229,7007179	178,74	12,31	-602851,03	-37,1
1-пропиламин (ж)	-174,2333158	308,41	17,53	-457051,26	-72,3
бутаналь (ж)	-232,135271	287,35	18,99	-608954,23	-210,5
бутиронитрил (ж)	-211,0667184	262,08	19,28	-553904,21	30,0
бутанон (ж)	-232,1463236	285,69	21,08	-608954,23	-239,1
1-бутанол (ж)	-233,3468984	348,73	22,76	-612005,83	-274,9
циклопентан (ж)	-196,2418318	358,14	16,32	-514780,75	-77,6
1,2-диметоксиэтан (ж)	-308,4614647	359,64	26,22	-809135,46	-344,1
1-бутиламин (ж)	-213,4846241	380,90	23,11	-560007,41	-92,4
пентаналь (ж)	-271,385898	359,92	22,50	-711910,38	-230,8
бензол (ж)	-231,8686705	256,72	14,14	-608582,10	81,8
1-пентанол (ж)	-272,597941	420,98	26,44	-714961,98	-296,4
1-метоксибутан (ж)	-272,5836299	419,94	27,41	-714961,98	-258,9
циклогексан (ж)	-235,5027701	433,75	17,69	-617736,90	-124,1
1-гексанол (ж)	-311,8490132	493,35	30,63	-817918,13	-317,4
метилпентаноат (ж)	-385,8107707	447,46	31,49	-1011996,16	-470,9
1-пропоксипропан (ж)	-311,8393259	492,35	30,89	-817918,13	-292,7
циклогептан (ж)	-274,7447028	507,33	22,20	-720693,05	-119,5
анизол (ж)	-346,2581732	339,75	21,70	-908667,88	-71,4
1,2-диэтоксидэтан (ж)	-386,9730985	503,72	35,88	-1015047,76	-410,4
2,5,8-триоксононан (ж)	-462,0981844	516,35	38,95	-1212177,39	-505,9
флуорантен (кр)	-614,7403107	529,08	29,89	-1613730,80	289,3

^a Энтальпия образования, полученная по процедуре Паулечка и соав.[100]:

$$\Delta_{обр} H_m^o (газ) = E_{tot} + ZPVE + \Delta_0^{298,15} H_m^o - \Delta n_i h_i,$$

где E_{tot} – общая электронная энергия, ZPVE – колебательная энергия при нулевой точке, $\Delta_0^{298,15} H_m^o$ – изменение энтальпии от 0 К до 298,15 К, n_i – число атомов в молекуле, а h_i – соответствующий вклад: $h_C = -99904.56$ кДж·моль⁻¹, $h_H = -1525.80$ кДж·моль⁻¹, $h_O = -197129.63$ кДж·моль⁻¹, $h_N = -143605.41$ кДж·моль⁻¹.

Таблица П6 –Экспериментальные энтальпии испарения/сублимации, доступные в литературе.

№	Соединение	M^a	T (К) ^б	$\frac{\Delta_{\text{исп/субл}} H(298,15 \text{ К})^c}{\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$	Лит.
1	вода (ж)			44,0 ± 0,1	[248]
	углеводороды				
2	2-метилбутан (ж)			24,8	[68] ²
3	2-метилпентан (ж)			29,9	[68] ²
4	3-метилпентан (ж)			30,3	[68] ²
5	3-этилпентан (ж)			35,1	[68] ²
6	2-метилгексан (ж)			34,7	[68] ²
7	3-метилгексан (ж)			34,8	[68] ²
8	2-метилгептан (ж)			39,7	[68] ²
9	3-метилгептан (ж)			39,8	[68] ²
10	2-метилоктан (ж)			44,9	[79] ²
11	3-метилоктан (ж)			44,9	[79] ²
12	2,3-диметилбутан (ж)			29,1	[68] ²
13	2,3-диметилпентан (ж)			34,2	[68] ²
14	2,4-диметилпентан (ж)			33,3	[68] ²
15	2,3-диметилгексан (ж)			38,9	[68] ²
16	2,4-диметилгексан (ж)			37,8	[68] ²
17	2,5-диметилгексан (ж)			37,8	[68] ²
18	3,4-диметилгексан (ж)			39,1	[68] ²
19	2,3-диметилгептан (ж)			43,6	[79] ²
20	2,4-диметилгептан (ж)			42,9	[79] ²
21	2,5-диметилгептан (ж)			43,3	[79] ²
22	3,4-диметилгептан (ж)			43,6	[79] ²
23	3,5-диметилгептан (ж)			43,3	[79] ²
24	2,2-диметилпропан (ж)			21,8	[68] ²
25	2,2-диметилбутан (ж)			27,6	[68] ²
26	2,2-диметилпентан (ж)			32,4	[68] ²
27	3,3-диметилпентан (ж)			33,0	[68] ²
28	2,2-диметилгексан (ж)			37,2	[68] ²
29	3,3-диметилгексан (ж)			37,5	[79] ²
30	2,2-диметилгептан (ж)			42,3	[79] ²
31	3,3-диметилгептан (ж)			42,6	[79] ²
32	4,4-диметилгептан (ж)			42,1	[79] ²
33	бутан (ж)			20,9	[68] ²
34	пентан (ж)			26,4	[68] ²
35	гексан (ж)			31,4	[68] ²
36	2,2,3-триметилбутан (ж)			32,1	[68] ²
37	октан (ж)			41,6	[68] ²
38	4-метилгептан (ж)			39,7	[68] ²
39	2,2,3-триметилпентан (ж)			37,6	[68] ²
40	2,2,4-триметилпентан (ж)			35,2	[68] ²
41	2,3,3-триметилпентан (ж)			37,6	[68] ²
42	2,3,4-триметилпентан (ж)			37,8	[68] ²

43	нонан (ж)	46,5	[68] ²
44	2,2,3-триметилгексан (ж)	41,4	[68] ²
45	2,2,4-триметилгексан (ж)	39,8	[68] ²
46	2,2,5-триметилгексан (ж)	40,2	[68] ²
47	2,3,5-триметилгексан (ж)	41,5	[68] ²
48	2,4,4-триметилгексан (ж)	40,3	[68] ²
49	2,2,3,4-тетраметилпентан (ж)	40,3	[68] ²
50	2,2,4,4-тетраметилпентан (ж)	38,5	[68] ²
51	декан (ж)	51,4	[68] ²
52	2-метилнонан (ж)	49,6	[68] ²
53	5-метилнонан (ж)	50,2	[68] ²
54	ундекан (ж)	56,3	[68] ²
55	додекан (ж)	61,4	[68] ²
56	гексадекан (ж)	81,0	[68] ²
57	2,2,3,3-тетраметилпентан (ж)	41,5	[68] ²
58	2,3,3,4-тетраметилпентан (ж)	41,7	[68] ²
59	2,6-диметилоктан (ж)	46,2	[68] ²
60	пропен (ж)	14,1	[68] ²
61	1-бутен (ж)	20,1	[68] ²
62	<i>цис</i> -2-бутен (ж)	22,1	[68] ²
63	<i>транс</i> -2-бутен (ж)	21,3	[68] ²
64	2-метилпропен (ж)	20,2	[68] ²
65	1-пентен (ж)	25,4	[68] ²
66	<i>цис</i> -2-пентен (ж)	26,8	[68] ²
67	<i>транс</i> -2-пентен (ж)	26,7	[68] ²
68	2-метил-1-бутен (ж)	25,9	[68] ²
69	3-метил-1-бутен (ж)	23,7	[68] ²
70	2-метил-2-бутен (ж)	27,0	[68] ²
71	1,5-гексадиен (ж)	29,5	[68] ²
72	<i>цис</i> -2-гексен (ж)	31,7	[68] ²
73	<i>транс</i> -2-гексен (ж)	31,5	[68] ²
74	<i>цис</i> -3-гексен (ж)	31,2	[68] ²
75	<i>транс</i> -3-гексен (ж)	31,6	[68] ²
76	2-метил-1-пентен (ж)	30,4	[68] ²
77	3-метил-1-пентен (ж)	28,6	[68] ²
78	2-метил-2-пентен (ж)	31,6	[68] ²
79	<i>цис</i> -3-метил-2-пентен (ж)	32,1	[68] ²
80	<i>транс</i> -3-метил-2-пентен (ж)	31,4	[68] ²
81	<i>цис</i> -4-метил-2-пентен (ж)	29,4	[68] ²
82	<i>транс</i> -4-метил-2-пентен (ж)	30,0	[68] ²
83	2-этил-1-бутен (ж)	31,1	[68] ²
84	2,3-диметил-1-бутен (ж)	29,1	[68] ²
85	3,3-диметил-1-бутен (ж)	26,5	[68] ²
86	2,3-диметил-2-бутен (ж)	32,5	[68] ²
87	<i>цис</i> -2-гептен (ж)	35,5	[68] ²
88	<i>цис</i> -3-метил-3-гексен (ж)	36,3	[68] ²
89	<i>транс</i> -3-метил-3-гексен (ж)	35,7	[68] ²
90	2,4-диметил-1-пентен (ж)	33,0	[68] ²
91	4,4-диметил-1-пентен (ж)	31,1	[68] ²
92	2,4-диметил-2-пентен (ж)	34,1	[68] ²

93	<i>цис</i> -4,4-диметил-2-пентен (ж)			32,5	[68] ^е		
94	<i>транс</i> -4,4-диметил-2-пентен (ж)			32,8	[68] ^е		
95	3-метил-2-этил-1-бутен (ж)			34,3	[68] ^е		
96	2,3,3-триметил-1-бутен (ж)			32,1	[68] ^е		
97	1-октен (ж)			40,5	[68] ^е		
98	<i>цис</i> -2,2-диметил-3-гексен (ж)			36,7	[68] ^е		
99	3-этил-2-метил-1-пентен (ж)			34,3	[68] ^е		
100	2,4,4-триметил-1-пентен (ж)			35,7	[68] ^е		
101	2,4,4-триметил-2-пентен (ж)			37,2	[68] ^е		
102	1-децен (ж)			50,4	[68] ^е		
103	<i>транс</i> -2,2,5,5-тетраметил-3-гексен (ж)			42,0	[68] ^е		
104	1-додецен (ж)			60,1	[68] ^е		
105	1-гексадецен (ж)			79,6	[68] ^е		
106	циклопентан (ж)			28,9 ± 0,3	[153] ^е		
107	циклогексан (ж)			33,3 ± 0,2	[153] ^е		
108	циклогептан (ж)			39,4 ± 0,9	[153] ^е		
109	циклооктан (ж)			45,2 ± 1,5	[153] ^е		
110	этилциклобутан (ж)	К Э	298	31,2 ± 0,2	[249]		
				32,6 ± 0,8	[250]		
				31,9 ± 1,0 ^д			
111	метилциклопентан (ж)	Д К К К К	295-345 304,09 325,98 344,97 300-345	32,41 ± 0,07	[251]		
				31,7 ± 0,1	[252]		
				31,64 ± 0,02	[253]		
				31,59 ± 0,02	[253]		
				31,50 ± 0,02	[253]		
				32,4 ± 0,2	[254]		
31,9 ± 0,4 ^д							
112	метилциклогексан (ж)	Д	298-375 374	36,3 ± 0,1	[251]		
				36,2 ± 0,2	[255]		
		КГХ		35,4 ± 0,3	[256]		
				35,38 ± 0,02	[257]		
				35,46 ± 0,02	[257]		
				35,54 ± 0,02	[257]		
				35,69 ± 0,02	[257]		
				Э	315-373	36,3 ± 0,1	[258]
						35,3,15	[259]
						373,15	[259]
						393,15	[259]
						413,15	[259]
		Д		433,15	[259]		
				453,15	[259]		
				473,15	[259]		
493,15	[259]						
36,9 ± 0,3	[260]						
Э	322-373	36,6 ± 0,2	[254]				
		36,7 ± 0,5	[261]				
			35,4 ± 1,1 ^д				
113	1,1-диметилциклопентан (ж)		288-361	34,54 ± 0,09	[262]		

114	<i>цис</i> -1,2-диметилциклопентан (ж)		298-373	$36,6 \pm 0,1$	[262]	
115	<i>транс</i> -1,2-диметилциклопентан (ж)		299-365	$35,4 \pm 0,1$	[262]	
116	<i>цис</i> -1,3-диметилциклопентан (ж)		299-365	$35,4 \pm 0,1$	[262]	
		К	322,62	$34,311 \pm 0,004$	[253]	
		К	341,82	$34,369 \pm 0,004$	[253]	
		К	363,93	$34,383 \pm 0,004$	[253]	
				$34,6 \pm 0,5^{\circ}$		
117	<i>транс</i> -1,3-диметилциклопентан (ж)		291-364	$35,1 \pm 0,1$	[262]	
118	этилциклопентан (ж)		301-377	$37,3 \pm 0,1$	[262]	
		К	313,15	$36,50 \pm 0,07$	[263]	
		К	328,15	$36,56 \pm 0,07$	[263]	
		К	343,15	$36,62 \pm 0,07$	[263]	
		К	358,15	$36,62 \pm 0,07$	[263]	
		К	368,15	$36,71 \pm 0,07$	[263]	
				$36,7 \pm 0,3^{\circ}$		
119	1,1-диметилциклогексан (ж)	Д	313-393	$39,2 \pm 0,1$	[262]	
		Т		$38,8 \pm 0,3$	[264]	
				$39,0 \pm 0,3^{\circ}$		
120	<i>цис</i> -1,2-диметилциклогексан (ж)	Д	322-403	$41,3 \pm 0,1$	[251]	
		К		$39,7 \pm 0,1$	[252]	
		К		369,9	$40,24 \pm 0,02$	[265]
		К		386,9	$40,41 \pm 0,04$	[265]
				$40,4 \pm 0,7^{\circ}$		
121	<i>транс</i> -1,2-диметилциклогексан (ж)	Д	316-397	$39,9 \pm 0,1$	[251]	
		К		$38,4 \pm 0,1$	[252]	
		С		373,3	$39,23 \pm 0,02$	[265]
		С		387,3	$39,26 \pm 0,03$	[265]
				$39,2 \pm 0,6^{\circ}$		
122	<i>цис</i> -1,3-диметилциклогексан (ж)	Д	318-398	$40,6 \pm 0,1$	[251]	
		К		$38,2 \pm 0,1$	[252]	
		К		361,15	$39,04 \pm 0,04$	[253]
		К		384,95	$38,94 \pm 0,08$	[253]
				$39,2 \pm 1,0^{\circ}$		
123	<i>транс</i> -1,3-диметилциклогексан (ж)	Д	314-394	$39,7 \pm 0,1$	[251]	
		К		$39,2 \pm 0,1$	[252]	
				$39,5 \pm 0,4^{\circ}$		
124	<i>цис</i> -1,4-диметилциклогексан (ж)	Д	318-398	$40,5 \pm 0,1$	[251]	
		К		$39,0 \pm 0,1$	[252]	
				$39,8 \pm 1,1^{\circ}$		
125	<i>транс</i> -1,4-диметилциклогексан (ж)	Д	313-393	$39,3 \pm 0,1$	[251]	
		К		$37,9 \pm 0,1$	[252]	
		К		340,65	$38,42 \pm 0,04$	[265]
		К		357,15	$38,45 \pm 0,04$	[265]
		К		376,45	$38,62 \pm 0,04$	[265]
				$38,5 \pm 0,5^{\circ}$		
126	этилциклогексан (ж)	Д	324-405	$41,9 \pm 0,1$	[251]	
		К		$40,5 \pm 0,1$	[252]	

		КГХ		40,0 ± 0,4	[256]
		К	313,15	40,73	[263]
		К	328,15	40,84	[263]
		К	343,15	40,85	[263]
		К	358,15	40,94	[263]
		К	368,15	40,92	[263]
				40,8 ± 0,5 ^o	
127	изо-пропилциклопентан (ж)	Д	320-400	41,1 ± 0,1	[251]
		К		39,5 ± 0,1	[252]
				40,3 ± 1,1 ^o	
128	1-этил-1-метилциклопентан (ж)	Д	316-395	40,3 ± 0,2	[262]
		Д	238-288	38,3 ± 0,2	[266]
		Э	325-435	40,9 ± 0,2	[266]
		К	332,0	39,26 ± 0,01	[267]
		К	342,3	39,37 ± 0,01	[267]
		К	350,1	39,47 ± 0,01	[267]
		К	370,8	39,66 ± 0,01	[267]
		К	384,4	39,77 ± 0,01	[267]
		К	394,7	39,86 ± 0,01	[267]
		К	410,4	39,90 ± 0,01	[267]
		К	422,4	39,90 ± 0,01	[267]
				39,7 ± 0,7 ^o	
129	цис-1-этил-2-метилциклопентан (ж)	Д	322-402	41,7 ± 0,2	[262]
		Д	238-288	39,5 ± 0,2	[266]
				40,6 ± 1,6 ^o	
130	1,1,2-триметилциклопентан (ж)	Д	309-387	38,7 ± 0,1	[262]
131	1,1,3-триметилциклопентан (ж)	Д	302-379	37,3 ± 0,1	[262]
132	транс-1,2-цис-4-триметилциклопентан (ж)	Д	306-383	38,2 ± 0,2	[262]
133	бутилциклопентан (ж)	К	328,15	45,99 ± 0,09	[263]
		К	343,15	46,03 ± 0,09	[263]
		К	358,15	46,06 ± 0,08	[263]
		К	368,15	46,06 ± 0,08	[263]
				46,0 ± 0,1 ^o	
134	пропилциклогексан (ж)	К		45,1 ± 0,1	[252]
		Д	345-430	47,1 ± 0,2	[262]
				45,15	[268]
		КГХ		44,7 ± 0,4	[256]
				45,5 ± 1,1 ^o	
135	бутилциклогексан (ж)	Д	366-455	(52,7 ± 0,4)	[262]
				50,03	[268]
		КГХ		49,4 ± 0,3	[256]
				49,7 ± 0,4 ^o	
136	изо-бутилциклогексан (ж)	Д	357-445	50,8 ± 0,9	[262]
137	адамантан (ж)			59,1 ± 0,1	[269]
138	циклогексен (ж)		228-291	33,1 ± 0,7	[270]
			285-357	33,98 ± 0,05	[271]
		К	313	33,4 ± 0,1	[272]
		К	323	33,4 ± 0,1	[272]

		К	333	33,4 ± 0,1	[272]
		К	343	33,4 ± 0,1	[272]
		К	353	33,4 ± 0,1	[272]
			305-322	34,2 ± 0,2	[273]
			310-364	34,16 ± 0,08	[274]
			312-356	34,12 ± 0,07	[275]
			310-356	34,3 ± 0,1	[276]
			313-338	33,59 ± 0,04	[277]
				33,7 ± 0,4 ^o	
139	1-метил-1-циклогексен (ж)	Д	309-383	38,58 ± 0,09	[278]
		КГХ		37,46 ± 0,24	[279]
				38,0 ± 0,8 ^o	
140	4-метил-1-циклогексен (ж)	Т		36,3 ± 0,6	[279]
141	циклопентен (ж)		230-292	28,2 ± 0,3	[270]
			284-318	28,65 ± 0,04	[271]
				28,4 ± 0,3 ^o	
142	1-метилциклопентен (ж)	КГХ		32,6 ± 0,3	[280]
143	3-метилциклопентен (ж)	КГХ		31,0 ± 0,3	[280]
144	1-этилциклопентен (ж)	КГХ		38,5 ± 0,3	[280]
145	циклогептен (ж)		251-312	37,5 ± 0,4	[270]
146	циклооктен (ж)		273-333	42,2 ± 0,5	[270]
	спирты				
147	метанол (ж)			37,97 ± 0,04	[153] ^e
148	этанол (ж)			42,4	[68] ^e
149	1-пропанол (ж)			47,7	[68] ^e
150	1-бутанол (ж)			52,6	[68] ^e
151	1-пентанол (ж)			57,2	[68] ^e
152	1-гексанол (ж)			61,6	[68] ^e
153	1-октанол (ж)		365-427	68,1 ± 0,1	[281]
		МК	275	(61,9 ± 1,3)	[145]
			293-353	71,4 ± 0,1	[282]
				71,17 ± 0,42	[283]
		К		70,98 ± 0,42	[114]
		КГХ		71,62	[33]
		Т		70,1 ± 0,3	[284]
		С	358-463	67,4 ± 0,1	[285]
		Э	397-465	66,8 ± 0,1	[149]
				69,7 ± 1,4 ^o	
154	1-деканол (ж)		364-461	(77,4 ± 0,7)	[281]
		МК	311	79,2 ± 0,8	[145]
		ДТА	378-504	(76,0 ± 0,8)	[148]
		Э	400-528	(74,8 ± 0,1)	[150]
		К		81,5 ± 0,75	[114]
		К	323,15	80,9 ± 0,8	[286]
			283-388	80,7 ± 0,9	[147]
		КГХ		81,74 ± 1,3	[33]
		Т	281-333	80,8 ± 0,5	[287]
				80,8 ± 0,9 ^o	
155	1-ундеканол (ж)			84,4	[68] ^e
156	1-додеканол (ж)			90,4	[68] ^e
157	2-пропанол (ж)			45,6	[68] ^e

158	2-бутанол (ж)	К	339,91	47,9 ± 0,1	[288]
		К	355,20	46,8 ± 0,1	[288]
		К	365,10	46,1 ± 0,1	[288]
		К	372,49	45,4 ± 0,1	[288]
		К		48,5 ± 0,2	[289]
		Э	345-380	47,85 ± 0,09	[290]
			422-536	46,8 ± 0,3	[291]
		К		49,66 ± 0,08	[292]
			322-372	48,4 ± 0,2	[293]
		Э	340-380	47,9 ± 0,1	[150]
		К		49,74 ± 0,02	[294]
		К	308,15	49,45 ± 0,02	[294]
		К	318,15	49,10 ± 0,02	[294]
		К	333,15	48,31 ± 0,02	[294]
		Э	318-371	46,52 ± 0,09	[295]
		С		49,8 ± 0,1	[296]
		Э	306-373	48,7 ± 0,2	[297]
			298-363	48,4 ± 0,1	[298]
			319-379	48,07 ± 0,06	[299]
		Э	314-373	49,6 ± 0,2	[300]
	313-392	48,2 ± 0,5	[301]		
		48,2 ± 1,2 ^o			
159	2-метил-1-пропанол (ж)		51,3	[68] ^o	
160	2-метил-2-пропанол (ж)		293-363	46,0 ± 0,2	[302]
			376-445	44,1 ± 0,1	[291]
		К		44,9 ± 0,2	[289]
		К	330,15	44,59 ± 0,02	[303]
		К	339,65	44,69 ± 0,04	[303]
		К	345,65	43,58 ± 0,03	[303]
		К	348,65	43,38 ± 0,01	[303]
		К	358,65	43,06 ± 0,07	[303]
		К		46,61 ± 0,08	[292]
			312-355	46,0 ± 0,1	[293]
		Э	329-362	45,48 ± 0,08	[150]
		К		46,94 ± 0,02	[294]
		К	308,15	46,46 ± 0,02	[294]
		К	318,15	45,97 ± 0,02	[294]
		К	333,15	45,06 ± 0,02	[294]
		Э	306-357	46,0 ± 0,1	[297]
		КТХ		45,35 ± 1,3	[33]
			320-358	45,9 ± 0,1	[304]
			332-368	45,0 ± 0,2	[305]
Э	305-355	46,3 ± 0,2	[306]		
		45,3 ± 1,1 ^o			
161	3,3-диметил-1-бутанол (ж)	К	327,56	60,8 ± 0,3	[307]
		К	342,79	58,65 ± 0,06	[307]
		К	357,93	56,67 ± 0,01	[307]
		Т	276-312	58,0 ± 0,4	[287]
				58,5 ± 1,7 ^o	
162	2,3-диметил-2-бутанол (ж)	Э	303-339	52,3 ± 0,3	[308]
163	2-этил-1-бутанол (ж)		298-426	(52,3 ± 1,6)	[309]

			262-295	63,8 ± 1,8	[310]
			275-313	60,4 ± 0,2	[287]
				62,1 ± 2,4 ^o	
164	2-гексанол (ж)			58,8	[68] ^e
165	2-метил-1-пентанол (ж)		298-423	(53,6 ± 1,2)	[311]
			261-294	63,7 ± 1,8	[310]
		T	275-313	59,5 ± 0,3	[287]
				61,6 ± 3,0 ^o	
166	2-метил-2-пентанол (ж)			54,6	[68] ^e
167	4-метил-2-пентанол (ж)			56,9	[68] ^e
168	циклопентанол (ж)	КГХ	323-373	57,1 ± 1,3	[33]
		Э	346-437	(53,6 ± 0,3)	[312]
			279-314	56,7 ± 0,2	[296]
		К	298,15	57,5 ± 0,3	[292]
				57,1 ± 0,4 ^o	
кетоны					
169	пропанон (ж)			31,3	[68] ^e
170	бутанон (ж)			34,3	[68] ^e
171	2-пентанон (ж)			38,3	[68] ^e
172	2-гексанон (ж)			43,2	[68] ^e
173	2-гептанон (ж)		292-423	(56,1 ± 0,8)	[104]
				48,0	[313]
		К		47,24 ± 0,05	[105]
		КГХ		47,4 ± 0,3	[75]
		К		46,10 ± 0,65	[107]
		КГХ		46,11	[33]
				47,0 ± 0,8 ^o	
174	2-октанон (ж)		296-446	54,0 ± 0,8	[104]
				51,8	[313]
		КГХ		52,0 ± 0,6	[75]
		КГХ		52,57	[33]
				52,6 ± 1,0 ^o	
175	2-нонанон (ж)			56,2	[68] ^e
176	2-деканон (ж)		317-484	59,9 ± 1,2	[104]
		КГХ		60,9 ± 0,5	[75]
				60,4 ± 0,7 ^o	
177	2-ундеканон (ж)		341-497	(72,2 ± 1,3)	[104]
			393-538	(70,1 ± 0,3)	[313]
		К		67,00 ± 0,41	[105]
		КГХ		65,5 ± 0,3	[75]
				66,3 ± 1,5 ^o	
178	3-пентанон (ж)	Э	329-384	39,56 ± 0,08	[314]
		К	375,11	38,09 ± 0,02	[315]
		К	353,70	38,25 ± 0,03	[315]
		К	335,01	38,37 ± 0,02	[315]
			329-384	39,55 ± 0,08	[313]
		КГХ		38,7 ± 0,3	[75]
		К		38,6 ± 0,3	[107]
		К		38,5 ± 0,1	[316]
		К	313,15	38,47 ± 0,09	[316]
		К	328,15	38,43 ± 0,09	[316]

	К	343,15	38,45 ± 0,09	[316]
	К	358,15	38,23 ± 0,09	[316]
		290-375	38,1 ± 0,3	[317]
			38,6 ± 0,5 ^o	
179	3-гексанон (ж)	Э	348-406	43,6 ± 0,1 [314]
		К	396,65	41,95 ± 0,01 [315]
		К	374,07	42,11 ± 0,01 [315]
		К	354,38	42,16 ± 0,03 [315]
			348-406	43,5 ± 0,1 [313]
	КГХ			42,3 ± 0,3 [75]
	К			42,5 ± 0,1 [316]
	К	313,15		42,4 ± 0,1 [316]
	К	328,15		42,4 ± 0,1 [316]
	К	343,15		42,4 ± 0,1 [316]
				42,5 ± 0,6 ^o
180	4-гептанон (ж)		296-417	(60,2 ± 0,2) [104]
				46,7 [313]
	КГХ			46,2 ± 0,4 [75]
	КГХ			47,84 [33]
				46,9 ± 1,0 ^o
181	5-нонанон (ж)		357-485	(57,4 ± 0,2) [313]
	КГХ			54,9 ± 0,4 [75]
	С	284-337		54,91 ± 0,05 [14]
	Т	274-319		54,7 ± 0,5 [14]
				54,8 ± 0,1 ^o
182	6-ундеканон (ж)	КГХ		63,5 ± 0,5 [75]
		КГХ		61,76 ± 1,3 [33]
				62,6 ± 1,2 ^o
183	2,2,4,4- тетраметилпентанон-3 (ж)			45,2 [68] ^e
184	циклогексанон (ж)			44,9 ± 0,6 [318]
			362-438	46,2 ± 0,2 [274]
			296-446	45,93 ± 0,08 [319]
	Э	345-458		46,3 ± 0,1 [312]
	К	308,15		44,97 [320]
	К	313,15		44,89 [320]
	К	323,15		44,80 [320]
	К	328,15		44,80 [320]
	К	343,50		44,75 [320]
	К	348,15		44,64 [320]
	К	358,15		44,83 [320]
		318-428		46,09 ± 0,09 [321]
	КГХ			46,67 ± 1,3 [33]
		343-427		46,4 ± 0,1 [322]
				45,4 ± 0,8 ^o
альдегиды				
185	пропаналь (ж)			29,7 [68] ^e
186	бутаналь (ж)			33,2 [68] ^e
187	пентаналь (ж)			37,9 [68] ^e
188	гексаналь (ж)		315-401	43,5 ± 0,1 [323]
		Т		42,5 ± 0,4 [164]

		322-402	43,8 ± 0,2	[324]
		358-425	44,3 ± 0,1	[325]
			43,5 ± 0,4 ^o	
189	гептаналь (ж)		46,9	[68] ^e
190	октаналь (ж)	Э	51,34 ± 0,16	[326]
		КГХ	(53,8 ± 1,3)	[33]
		Т	51,0 ± 0,3	[164]
			51,2 ± 0,2 ^o	
191	нонаналь (ж)		56,31 ± 0,21	[326]
		КГХ	(58,91)	[33]
		Т	55,3 ± 0,3	[164]
			55,8 ± 0,7 ^o	
192	деканаль (ж)		60,39 ± 0,21	[326]
		325-481	(64,7 ± 1,2)	[104]
		Т	59,5 ± 0,4	[164]
			59,9 ± 0,6 ^o	
193	2-метилпропаналь (ж)		32,1	[68] ^e
194	2,2-диметилпропаналь (ж)	307-335	35,7 ± 1,0	[327]
	нитрилы			
195	ацетонитрил (ж)	С	353	(31,7)
		К		33,2 ± 0,2
		С	273-323	34,0 ± 0,1
		К		32,94
			299-342	35,1 ± 0,5
		Э	315-355	34,40 ± 0,05
		К		32,99 ± 0,06
		Э	302-353	34,43 ± 0,04
		Э	277-535	(36,2 ± 0,4)
				33,9 ± 0,6 ^o
196	пропионитрил (ж)	С	293-393	36,7 ± 0,1
			308-370	36,8 ± 0,6
			283-297	36,0 ± 0,2
		К		36,03 ± 0,02
			308-362	37,7 ± 0,3
			309-353	36,9 ± 0,1
				36,7 ± 0,6 ^o
197	бутиронитрил (ж)	Э	303-393	40,16 ± 0,09
		К		39,33
		Э	333-401	40,4 ± 0,1
		К		39,22
		С	278-323	39,8 ± 0,2
				39,8 ± 0,5 ^o
198	пентаннитрил (ж)	С	293-439	44,1 ± 0,2
			342-414	44,3 ± 0,3
		К		44,27
		К		43,6 ± 0,1
				44,1 ± 0,3 ^o
199	гексаннитрил (ж)	С	293-452	47,7 ± 0,1
				[166, 337]

		365-436	49,1 ± 0,3	[338]
	К		47,91 ± 0,1	[331]
		343-441	49,1 ± 0,2	[333]
	Э	371-441	49,5 ± 0,2	[274]
			48,7 ± 0,8 ^д	
200	гептаннитрил (ж)	С 314-472	51,3 ± 0,3	[166, 337]
		Э 317-438	(49,1 ± 0,3)	[343]
		294-457	50,2 ± 1,0	[104]
	Э		51,9 ± 0,8	[166, 344]
	Т	280-307	51,9 ± 0,3	[166]
			51,3 ± 0,8 ^д	
201	октаннитрил (ж)	С 293-477	57,2 ± 0,3	[166, 337]
		Э 321-460	(53,6 ± 0,5)	[343]
		316-477	58,4 ± 0,4	[104]
		374-479	58,7 ± 0,3	[333]
	К		56,8 ± 0,27	[345]
	Т	283-310	55,7 ± 0,2	[166]
			57,4 ± 1,2 ^д	
202	нонаннитрил (ж)	Э 314-480	58,1 ± 0,7	[343]
	Т	285-323	62,0 ± 0,3	[166]
			60,1 ± 2,8 ^д	
203	деканнитрил (ж)		381-518	(69,0 ± 0,3) [333]
	К		66,84 ± 0,37	[345]
	Т	295-326	66,1 ± 0,4	[166]
			66,5 ± 0,5 ^д	
204	ундеканнитрил (ж)	К	71,14 ± 0,14	[345]
	Т	290-340	71,8 ± 0,3	[166]
			71,5 ± 0,5 ^д	
205	додеканнитрил (ж)		393-462	77,5 ± 0,3 [333]
			440-555	(80,6 ± 0,5) [333]
	К		76,12 ± 0,14	[345]
	Т	298-367	74,9 ± 0,2	[166]
			76,2 ± 1,3	
206	тридеканнитрил (ж)	Т	301-363	80,3 ± 0,4 [166]
207	тетрадеканнитрил (ж)	К		85,3 ± 0,5 [345]
	Т	327-369	84,2 ± 0,2	[166]
			84,8 ± 0,8 ^д	
сложные эфиры				
208	метилацетат (ж)		32,4 ± 0,5	[68] ^е
209	этилацетат (ж)		35,6 ± 0,5	[68] ^е
210	пропилацетат (ж)		39,7 ± 0,5	[68] ^е
211	бутилацетат (ж)		44,7 ± 0,5	[68] ^е
212	пентилацетат (ж)		48,4 ± 0,5	[68] ^е
213	гексилацетат (ж)	Э 325-459	54,1 ± 0,2	[118]
		398-440	54,8 ± 0,2	[346]
	Т		(51,9 ± 0,3)	[119]
			54,5 ± 0,5 ^д	
214	нонилацетат (ж)		66,2 ± 0,2	[119]

215	метилпропионат (ж)		К		$35,82 \pm 0,09$	[105]
			КГХ		$36,32 \pm 0,25$	[106]
			К		35,85	[347]
			К		$36,02 \pm 0,65$	[107]
			КГХ		(28,25)	[33]
			Э	335-387	$37,1 \pm 0,1$	[348]
			КГХ		$35,70 \pm 1,2$ $36,1 \pm 0,4^d$	[116]
216	этилпропионат (ж)				$39,1 \pm 0,5$	[68] ^e
217	пропилпропионат (ж)		К	393,77	$42,22 \pm 0,01$	[349]
				259-396	$42,5 \pm 0,4$	[104]
			К	313,15	$43,18 \pm 0,08$	[347]
			К	328,15	$43,20 \pm 0,08$	[347]
			К	343,15	$43,11 \pm 0,08$	[347]
			К	358,15	$43,00 \pm 0,08$	[347]
				336-394	$43,9 \pm 0,1$	[350]
				378-405	$44,17 \pm 0,05$	[351]
			Э	366-412	$44,63 \pm 0,03$ $43,3 \pm 0,8^d$	[352]
218	бутилпропионат (ж)		К	418,02	$48,49 \pm 0,04$	[349]
			Э	305-366	($50,8 \pm 0,2$)	[353]
			Э	403-431	$49,37 \pm 0,09$	[354]
			Э	387-418	$48,5 \pm 0,1$ $48,8 \pm 0,5^d$	[355]
219	пентилпропионат (ж)				$52,2 \pm 0,1$	[117]
220	этилбутаноат (ж)			254-394	($40,8 \pm 0,4$)	[104]
			К		$42,0 \pm 0,1$	[292]
			К		$42,68 \pm 0,1$	[356]
			Э	310-336	$43,7 \pm 1,3$	[120]
				332-393	$43,66 \pm 0,06$	[350]
				374-407	$44,37 \pm 0,06$	[357]
			Э	377-433	$44,98 \pm 0,06$ $43,6 \pm 1,0^d$	[113]
221	пропилбутаноат (ж)			271-415	($45,9 \pm 0,7$)	[104]
				354-416	$48,1 \pm 0,2$	[350]
				389-429	$48,16 \pm 0,08$	[358]
					$48,12 \pm 0,02^d$	
222	бутилбутаноат (ж)		Э	425-449	$53,83 \pm 0,06$	[354]
				405-457	$53,4 \pm 0,1$ $53,6 \pm 0,3^d$	[355]
223	метилпентаноат (ж)				$43,3 \pm 0,5$	[68] ^e
224	этилпентаноат (ж)		К		$47,01 \pm 0,1$	[356]
				330-418	$48,4 \pm 0,1$ $47,7 \pm 1,0^d$	[359]
225	этилгексаноат (ж)		К		$51,72 \pm 0,1$	[356]
			Э	345-374	$51,6 \pm 1,3$	[120]
			Т		$50,55 \pm 0,37$	[109]
				253-462	$53,2 \pm 0,3$	[360]
			КГХ		$51,5 \pm 1,3$ $51,7 \pm 0,9^d$	[116]
226	метилгептаноат (ж)		К		($51,62 \pm 0,48$)	[114]

	КГХ		$53,05 \pm 0,42$	[106]
	К		$53,07 \pm 0,12$	[106]
	КГХ	313-353	$53,53 \pm 1,3$	[33]
	КГХ	433-473	$53,72 \pm 1,3$	[33]
	КГХ	313-363	$53,37 \pm 1,3$	[33]
			$(51,80 \pm 0,13)$	[111]
	Т		$53,19 \pm 0,16$	[31]
		421-444	$(57,7 \pm 1,1)$	[361]
			$53,3 \pm 0,3^{\circ}$	
227	метилдеcanoат (ж)	324-370	$67,5 \pm 0,2$	[115]
	К		$66,75 \pm 0,57$	[114]
	КГХ		$66,27 \pm 0,50$	[106]
	КГХ		$66,9 \pm 0,2$	[126]
			$66,10 \pm 0,17$	[111]
		292-432	$67,9 \pm 0,6$	[362]
			$66,9 \pm 0,7^{\circ}$	
228	метилундеcanoат (ж)		$71,4 \pm 0,3$	[114]
	КГХ		$70,58 \pm 1,3$	[33]
			$70,82 \pm 0,35$	[111]
			$70,9 \pm 0,4^{\circ}$	
229	метилдодеcanoат (ж)	373-439	$(75,0 \pm 2,1)$	[363]
		336-409	$78,1 \pm 0,3$	[115]
	К		$77,17 \pm 0,56$	[114]
	КГХ		$76,53 \pm 0,71$	[106]
	КГХ		$76,8 \pm 0,2$	[126]
		295-452	$76,7 \pm 0,3$	[364]
		332-357	$77,3 \pm 0,6$	[111]
		322-442	$77,3 \pm 0,6$	[362]
			$77,1 \pm 0,5^{\circ}$	
230	метилтридеcanoат (ж)		$82,68 \pm 0,84$	[114]
	КГХ		$81,30 \pm 0,71$	[106]
		338-355	$79,4 \pm 1,6$	[111]
			$81,1 \pm 1,6^{\circ}$	
231	метилтетрадеcanoат (ж)	364-417	$87,9 \pm 1,0$	[115]
	К		$86,98 \pm 0,94$	[114]
	КГХ		$86,23 \pm 0,96$	[106]
	КГХ		$86,6 \pm 0,2$	[126]
		345-359	$(84,2 \pm 1,4)$	[111]
		332-452	$86,56 \pm 0,8$	[362]
			$86,9 \pm 0,6^{\circ}$	
232	метилпентадеcanoат (ж)	299	$88,0 \pm 1,3$	[365]
	К		$93,49 \pm 0,94$	[114]
	КГХ		$91,55 \pm 0,92$	[106]
	КГХ		$88,75 \pm 1,3$	[33]
		343-359	$(86,2 \pm 1,7)$	[111]
			$90,4 \pm 2,5^{\circ}$	
233	диметилоксалат (кр)		$74,5 \pm 0,7$	[366]
	КГХ		$74,9 \pm 0,6$	[366]
	+ДСК		$75,3 \pm 1,6$	[366]
			$74,9 \pm 0,4^{\circ}$	

234	диметилмалонат (ж)		374-620	(63,1 ± 0,9)	[131]
		T		(61,8 ± 0,8)	[367]
			351-461	57,40 ± 0,04	[368]
		T		57,5 ± 0,3	[132]
				57,45 ± 0,07 ^o	
235	диметилсукцинат (ж)	Э	366-459	60,9 ± 0,4	[369]
			342-469	61,8 ± 0,3	[370]
		T		61,0 ± 0,3	[132]
				61,2 ± 0,5 ^o	
236	диметиладипат (ж)	T	293-344	67,14 ± 0,3	[132]
		T	294-373	69,0 ± 0,2	[132]
				68,1 ± 1,3 ^o	
237	диметилпимелат (ж)			73,5 ± 0,4	[132]
238	диметилсуберат (ж)			78,1 ± 0,2	[132]
239	диметилазелат (ж)			82,3 ± 0,4	[132]
простые эфиры					
240	диэтиловый эфир(ж)			27,1	[68] ^e
241	бутил метиловый эфир (ж)	Э	296-342	33,3 ± 0,1	[371]
		К		32,46 ± 0,12	[159]
			265-366	33,2 ± 0,1	[372]
		К		32,4	[174]
		С	263-333	32,6 ± 0,2	[373]
				32,8 ± 0,4 ^o	
242	бутил этиловый эфир (ж)		311-364	37,4 ± 0,1	[371]
		К		36,32 ± 0,09	[174]
		К	313,15	36,31 ± 0,09	[174]
		К	328,15	36,41 ± 0,09	[174]
		К	343,15	36,39 ± 0,09	[174]
		К	358,15	36,28 ± 0,09	[174]
				36,5 ± 0,4 ^o	
243	дипропиловый эфир (ж)			35,7 ± 0,5	[68] ^e
244	гептил метиловый эфир (ж)			46,9 ± 0,4	[374]
245	дибутиловый эфир (ж)			44,4 ± 0,5	[68] ^e
246	метил <i>трет</i> -бутиловый эфир (ж)	К		30,39 ± 0,09	[159]
			288-351	30,8 ± 0,1	[372]
		К	298,15	29,81 ± 0,07	[174]
		К	313,15	29,75 ± 0,07	[174]
		К	328,15	29,69 ± 0,07	[174]
		К	343,15	29,52 ± 0,07	[174]
		Д	287-326	30,8 ± 0,1	[260]
		Э	301-411	(32,2 ± 0,2)	[375]
			298-322	30,71 ± 0,05	[376]
			315-365	(31,9 ± 0,1)	[377]
			299-328	30,81 ± 0,06	[378]
	286-326	30,84 ± 0,06	[379]		
		30,3 ± 0,6 ^o			
247	<i>трет</i> -бутил этиловый эфир (ж)	Э	305-345	33,91 ± 0,07	[375]
			278-346	33,37 ± 0,06	[380]
			307-345	33,81 ± 0,08	[381]
			345-312	34,0 ± 0,3	[382]
			312-345	34,2 ± 0,1	[383]

			$33,8 \pm 0,3^d$	
248	диизопропиловый эфир (ж)	296-340	$33,10 \pm 0,07$	[371]
		284-365	$33,2 \pm 0,1$	[372]
	К	298,15	$(32,12 \pm 0,08)$	[174]
	К	313,15	$(32,09 \pm 0,08)$	[174]
	К	328,15	$(32,15 \pm 0,08)$	[174]
	К	343,15	$(32,01 \pm 0,08)$	[174]
	К	358,15	$(31,82 \pm 0,08)$	[174]
		306-349	$33,30 \pm 0,09$	[384]
		278-323	$32,71 \pm 0,06$	[385]
	Э	308-340	$33,24 \pm 0,09$	[386]
		305-338	$32,9 \pm 0,2$	[387]
		307-341	$33,0 \pm 0,1$	[388]
			$33,1 \pm 0,2^d$	
249	диметоксиметан (ж)	К	28,9	[389]
		281-299	$29,5 \pm 0,1$	[389]
		296-315	$30,6 \pm 0,1$	[390]
		317-356	$30,6 \pm 0,1$	[391]
			$29,9 \pm 0,8^d$	
250	1,2-диметоксиэтан (ж)		$36,6 \pm 0,5^a$	[153] ^c
251	1,2-диэтоксиэтан (ж)		$43,2 \pm 0,2$	[153] ^c
252	тетрагидрофуран (ж)	296-373	$32,70 \pm 0,07$	[392]
	К		$32,00 \pm 0,03$	[393]
		290-339	$32,68 \pm 0,04$	[394]
			$32,5 \pm 0,4^d$	
253	1,3-диоксолан (ж)		$35,6 \pm 0,4$	[70]
		304-347	$35,69 \pm 0,02$	[395]
			$35,65 \pm 0,06^d$	
254	1,4-диоксан (ж)	283-353	$38,2 \pm 0,5$	[396]
			$38,64 \pm 0,05$	[136]
			$38,4 \pm 0,3^d$	
	галогеналканы			
255	1-фтороктан (ж)		$49,7 \pm 0,4$	[153] ^c
256	1-хлорбутан (ж)		$33,5 \pm 0,1$	[153] ^c
257	1-хлороктан (ж)		$52,6 \pm 1,5$	[153] ^c
258	2-хлор-2-метилпропан (ж)	254-324	$28,1 \pm 0,4$	[104]
	К		$28,98 \pm 0,06$	[141]
	КГХ		$28,6 \pm 1,3$	[33]
			$28,6 \pm 0,4^d$	
259	дихлорметан (ж)	196-311	$(30,6 \pm 0,2)$	[397]
		233-313	$28,8 \pm 0,2$	[398]
		303-313	$29,59 \pm 0,04$	[399]
	Э	264-311	$29,56 \pm 0,01$	[400]
		293-308	$29,44 \pm 0,08$	[401]
	К	298,15	$28,85 \pm 0,07$	[402]
	К	313,15	$28,60 \pm 0,07$	[402]
	К	328,15	$28,39 \pm 0,07$	[402]
		285-298	$29,57 \pm 0,01$	[403]
			$29,1 \pm 0,5^d$	
260	1,2-дихлорэтан (ж)	355,4	$34,55 \pm 0,01$	[349]
		248-372	$34,9 \pm 0,2$	[404]

		К		35,15 ± 0,01	[141]
		К	298,15	35,17 ± 0,09	[402]
		К	313,15	35,04 ± 0,09	[402]
		К	328,15	34,89 ± 0,08	[402]
		К	343,15	34,71 ± 0,08	[402]
		К	358,15	34,55 ± 0,08	[402]
		Э	298-356	35,49 ± 0,02	[405]
			301-357	35,50 ± 0,02	[406]
		К		35,12 ± 0,05	[407]
		КГХ		34,4 ± 0,6	[143]
				34,96 ± 0,4 ^o	
261	1,3-дихлорпропан (ж)	К		40,75 ± 0,04	[141]
		К		40,6 ± 0,1	[407]
		КГХ		41,0 ± 0,6	[143]
			330-393	41,04 ± 0,50	[408]
				40,8 ± 0,2 ^o	
262	1,4-дихлорбутан (ж)	К		46,36 ± 0,03	[407]
		К		46,37 ± 0,02	[409]
		КГХ		46,7 ± 0,6	[143]
				46,5 ± 0,2 ^o	
263	1,6-дихлоргексан (ж)			56,3	[21]
264	1,1-дихлорпропан (ж)		312-362	35,20 ± 0,44	[408]
265	1,2-дихлорпропан (ж)		288-372	35,7 ± 0,3	[410]
			317-369	36,7 ± 0,2	[338]
		К		36,14 ± 0,05	[407]
		Э	302-368	36,67 ± 0,05	[405]
		Э	293-406	36,8 ± 0,1	[411]
				36,4 ± 0,5 ^o	
266	2,2-дихлорпропан (ж)		295-341	32,03 ± 0,37	[408]
267	1,2-дихлорбутан (ж)		249-396	(37,9 ± 0,4)	[104]
		К		39,6 ± 0,1	[412]
		Э		40,2 ± 0,5	[413]
		К		40,16 ± 0,12	[407]
				40,0 ± 0,3 ^o	
268	1,3-дихлорбутан (ж)	Э		42,1 ± 0,6	[412]
		С		42,30 ± 0,05	[409]
				42,2 ± 0,1 ^o	
269	хлороформ (ж)		333,3	30,78 ± 0,02	[349]
			308-333	31,8 ± 0,1	[414]
			215-334	31,9 ± 0,2	[104]
		К	298,15	31,14 ± 0,08	[402]
		К	313,15	30,96 ± 0,08	[402]
		К	328,15	30,76 ± 0,08	[402]
		К	343,15	30,55 ± 0,08	[402]
				31,1 ± 0,5 ^o	
270	1,1,1-трихлорэтан (ж)		267-290	32,3 ± 0,5	[415]
				32,47 ± 0,06	[416]
		К	347,233	32,07 ± 0,02	[417]
		К	334,658	32,18 ± 0,01	[417]
		К	315,464	32,31 ± 0,01	[417]
			295-371	33,09 ± 0,07	[418]

			32,3 ± 0,5	[413]
		347,2	(34,6 ± 0,3)	[419]
		335-377	(33,6 ± 0,5)	[420]
	К	298,15	32,53 ± 0,08	[402]
	К	313,15	32,48 ± 0,08	[402]
	К	328,15	32,34 ± 0,08	[402]
	К	343,15	32,24 ± 0,08	[402]
	К	358,15	32,13 ± 0,08	[402]
			32,4 ± 0,3 ^o	
271	тетрахлорметан (ж)		32,5 ± 0,2	[153] ^c
272	1,1,2,2-тетрахлорэтан (ж)	304-419	46,1 ± 0,4	[421]
		298-403	(47,4 ± 0,7)	[422]
	К		45,78 ± 0,16	[416]
		419,4	45,2 ± 0,4	[419]
		377-419	45,4 ± 0,1	[423]
	К	313,15	45,4 ± 0,1	[402]
	К	328,15	45,4 ± 0,1	[402]
	К	343,15	45,2 ± 0,1	[402]
	К	358,15	45,1 ± 0,1	[402]
	Э	343-419	45,75 ± 0,08	[322]
			45,5 ± 0,3 ^o	
273	хлорциклогексан (ж)	К	42,92 ± 0,62	[424]
		К	42,66 ± 0,03	[425]
		КГХ	41,82 ± 1,28	[33]
		С	42,35 ± 0,08	[426]
			42,5 ± 0,6 ^o	
274	1-бромпропан (ж)	220-344	32,47 ± 0,08	[104]
	К		31,88 ± 0,08	[292]
	Э	302-343	32,66 ± 0,05	[172]
	К	322,25	32,16 ± 0,03	[172]
	К	331,75	32,05 ± 0,03	[172]
	К	339,15	31,97 ± 0,03	[172]
	К	352,35	31,76 ± 0,03	[172]
			32,1 ± 0,3 ^o	
275	1-бромбутан (ж)	К	36,7 ± 0,1	[292]
	Э	338-373	(37,6 ± 0,1)	[172]
	К	322,25	36,85 ± 0,04	[172]
	К	331,75	36,72 ± 0,04	[172]
	К	339,15	36,66 ± 0,04	[172]
	К	352,35	36,59 ± 0,04	[172]
	К	366,35	36,57 ± 0,04	[172]
	КГХ		36,4 ± 1,3	[33]
			36,6 ± 0,1 ^o	
276	1-бромпентан (ж)	К	41,1 ± 0,1	[292]
	КГХ		40,9 ± 1,3	[33]
			41,1 ± 0,1 ^o	
277	1-бромгексан (ж)	К	45,6 ± 0,1	[292]
	КГХ		45,5 ± 1,3	[33]
			45,6 ± 0,1 ^o	
278	1-бромгептан (ж)	К	50,4 ± 0,2	[292]
	КГХ		50,2 ± 1,3	[33]

			$50,3 \pm 0,2^{\circ}$	
279	1-бромоктан (ж)	К	$55,77 \pm 0,25$	[114]
		КГХ	$55,05 \pm 1,3$	[33]
			$55,4 \pm 0,5^{\circ}$	
280	1-бромдодекан (ж)	К	$74,77 \pm 0,38$	[114]
281	2-бромпропан (ж)		211-333	$30,2 \pm 0,1$ [104]
		К		$30,17 \pm 0,08$ [292]
			297-333	$31,0 \pm 0,2$ [427]
		Э	299-331	$30,79 \pm 0,04$ [172]
		К	304,55	$30,12 \pm 0,03$ [172]
		К	317,95	$30,06 \pm 0,03$ [172]
		К	329,75	$29,99 \pm 0,03$ [172]
		К	337,65	$29,81 \pm 0,03$ [172]
		КГХ		$30,63 \pm 1,3$ [33]
				$30,3 \pm 0,4^{\circ}$
282	2-бромбутан (ж)	К	$34,35 \pm 0,08$	[292]
283	2-бром-2-метилпропан (ж)			$31,81 \pm 0,12$ [141]
284	1,2-дибромэтан (ж)		277-404	$(38,77 \pm 1,22)$ [104]
			325-404	$(40,3 \pm 2,0)$ [338]
		С	273-298	$(42,55 \pm 2,51)$ [428]
			273-293	$(43,04 \pm 2,48)$ [428]
		К		$41,73 \pm 0,02$ [141]
		К	308,15	$42,16 \pm 0,1$ [429]
		К	315,15	$42,43 \pm 0,1$ [429]
		К	323,15	$42,75 \pm 0,1$ [429]
		К	330,15	$42,93 \pm 0,1$ [429]
		К	338,15	$43,17 \pm 0,1$ [429]
		Э	325-403	$41,71 \pm 0,04$ [430]
			283-323	$42,2 \pm 0,4$ [431]
				$42,4 \pm 0,5^{\circ}$
285	1,3-дибромпропан (ж)		282-440	$46,2 \pm 0,4$ [104]
		К	308,15	$47,78 \pm 0,1$ [429]
		К	315,15	$47,60 \pm 0,1$ [429]
		К	323,15	$47,43 \pm 0,1$ [429]
		К	330,15	$47,19 \pm 0,1$ [429]
		К	338,15	$46,94 \pm 0,1$ [429]
		КГХ		$47,6 \pm 0,6$ [143]
				$47,2 \pm 0,5^{\circ}$
286	1,4-дибромбутан (ж)		305-470	$52,3 \pm 0,6$ [104]
		КГХ		$52,6 \pm 0,6$ [143]
				$52,5 \pm 0,2^{\circ}$
287	1,2-дибромпропан (ж)		266-414	$42,8 \pm 0,4$ [104]
				$41,67 \pm 0,08$ [412]
				$42,4 \pm 0,5$ [432]
				$42,3 \pm 0,6^{\circ}$
288	1,2-дибромбутан (ж)		273-333	$45,86 \pm 0,04$ [270]
			280-439	$45,7 \pm 0,5$ [104]
				$46,1 \pm 0,7$ [432]
				$45,9 \pm 0,2^{\circ}$
289	1,3-дибромбутан (ж)	Э		$49,4 \pm 0,9$ [412]
290	1-иодпропан (ж)		237-376	$35,4 \pm 0,3$ [104]

		К		$36,25 \pm 0,04$	[141]
				$35,8 \pm 0,6^{\circ}$	
291	1-иодбутан (ж)	К		$40,63 \pm 0,04$	[141]
		КГХ		$40,33 \pm 1,28$	[33]
				$40,5 \pm 0,2^{\circ}$	
292	1-иодпентан (ж)			$45,27 \pm 0,02$	[141]
				$(44,39 \pm 1,28)$	[33]
				$45,27 \pm 0,02^{\circ}$	
293	1-иодгексан (ж)	К		$49,75 \pm 0,08$	[141]
		С	258-308	$49,94 \pm 0,01$	[169]
				$49,8 \pm 0,1^{\circ}$	
294	2-иодпропан (ж)		230-363	$34,0 \pm 0,2$	[104]
		К		$34,06 \pm 0,06$	[141]
		КГХ		$34,01 \pm 1,28$	[33]
				$34,02 \pm 0,03^{\circ}$	
295	2-иодбутан (ж)	К		$38,46 \pm 0,06$	[141]
		КГХ		$38,82 \pm 1,28$	[33]
				$38,46 \pm 0,06^{\circ}$	
296	1-иод-2-метилпропан (ж)		256-393	$(41,3 \pm 0,4)$	[104]
		К		$38,83 \pm 0,02$	[141]
		С	258-303	$38,44 \pm 0,05$	[169]
				$38,6 \pm 0,3^{\circ}$	
297	2-иод-2-метилпропан (ж)	К		$35,41 \pm 0,06$	[141]
		КГХ		$(37,0 \pm 1,28)$	[33]
				$35,41 \pm 0,06^{\circ}$	
298	дииодметан (ж)			$49,4 \pm 0,4$	[433]
		К		49,0	[74]
		КГХ		$(45,6 \pm 0,6)$	[143]
				$49,2 \pm 0,3^{\circ}$	
299	1,2-дииодэтан (кр)		288-328	65,9	[434]
300	1-иодэтан (ж)		303-333	$(32,5 \pm 0,2)$	[140]
			218-345	$31,86 \pm 0,07$	[104]
		К		$31,93 \pm 0,02$	[141]
		КГХ		$31,71 \pm 1,28$	[33]
	амины				
301	1-пропиламин (ж)			$31,3 \pm 0,2$	[435]
302	1-бутиламин (ж)	С		$35,71 \pm 0,06$	[436]
		К		$35,74 \pm 0,03$	[435]
		К		$35,66 \pm 0,16$	[137]
		КГХ		35,62	[33]
			283-373	$36,1 \pm 0,1$	[437]
			298-343	$36,1 \pm 0,1$	[436]
				$35,8 \pm 0,2^{\circ}$	
303	1-пентиламин (ж)	К	368	40,7	[328]
		К		$40,08 \pm 0,06$	[436]
		Э	322-377	$40,9 \pm 0,1$	[335]
				$40,6 \pm 0,5^{\circ}$	
304	1-гексиламин (ж)	К		$45,10 \pm 0,06$	[436]
		КГХ		45,01	[33]
				$45,1 \pm 0,1^{\circ}$	
305	1-гептиламин (ж)			$50,0 \pm 0,2$	[173]

306	1-октиламин (ж)			$55,1 \pm 0,5$	[173]
307	1-дециламин (ж)			$65,0 \pm 0,2$	[173]
308	диэтиламин (ж)			$32,7 \pm 0,2$	[438]
		К		$31,2 \pm 0,1$	[436]
		К		$31,3 \pm 0,1$	[435]
				$31,7 \pm 0,8^{\circ}$	
309	дипропиламин (ж)			$40,15 \pm 0,28$	[438]
		С		$40,04 \pm 0,06$	[436]
			321-382	$(42,4 \pm 0,2)$	[439]
				$40,09 \pm 0,08^{\circ}$	
310	дибутиламин (ж)		273-333	$(45,7 \pm 0,3)$	[438]
		С		$49,4 \pm 0,1$	[436]
		С	343	$50,1 \pm 0,1$	[440]
		С	358	$50,3 \pm 0,1$	[440]
		КГХ		$50,8 \pm 4,1$	[441]
				$50,2 \pm 0,6^{\circ}$	
311	этилбутиламин (ж)	К		$40,2 \pm 0,1$	[440]
нитросоединения					
312	1-нитропропан (ж)		283-403	$43,23 \pm 0,07$	[442]
		КГХ		43,9	[33]
				$43,6 \pm 0,5^{\circ}$	
313	1-нитробутан (ж)		283-423	$48,0 \pm 0,1$	[442]
				$48,1 \pm 0,4$	[443]
		С		$48,05 \pm 0,07^{\circ}$	
314	1-нитропентан (ж)	Т		$50,3 \pm 0,2$	[444]
		К		$51,0 \pm 0,4$	[443]
				$50,7 \pm 0,5^{\circ}$	
серосодержащие соединения					
315	1-бутантиол (ж)	К	330-371	36,4	[445]
		Э	324-408	$37,7 \pm 0,1$	[22]
				$37,1 \pm 0,9^{\circ}$	
316	тетрагидротиофен (ж)	Э	344-433	$40,4 \pm 0,1$	[446]
			349,86	$39,39 \pm 0,04$	[446]
			370,16	$39,38 \pm 0,04$	[446]
			394,28	$39,22 \pm 0,04$	[446]
		Э	331-402	$40,14 \pm 0,04$	[447]
		С		$(37,7 \pm 0,4)$	[448]
			333-373	$40,0 \pm 0,4$	[449]
				$39,8 \pm 0,5^{\circ}$	
317	сульфолан (ж)	ТГА	373-453	(64,64)	[450]
		Э	423-542	$67,6 \pm 0,1$	[411]
		К		$69,1 \pm 1,4$	[451]
				$68,4 \pm 1,0^{\circ}$	
ароматические соединения					
318	фуран (ж)			27,7	[374]
319	пиридин (ж)			$40,2 \pm 0,1$	[452] ^с
320	бензол (ж)			$34,8 \pm 0,9$	[153] ^с
321	хлорбензол (ж)			$41,0 \pm 0,1$	[453]
322	анизол (ж)			$46,6 \pm 0,2$	[454] ^с
323	1,4-дихлорбензол (кр)			$64,8 \pm 0,2$	[455] ^с
324	1-бром-4-хлорбензол (кр)			$68,7 \pm 0,2$	[9] ^с

325	1,2,3,4-тетрагидронафталин (ж)	Э	311-480	54,4 ± 0,4 55,2 ± 1,3	[104] [456]
		К	330-437	55,0 ± 0,1	[457]
			464-579	53,8 (58,0 ± 0,9) 54,6 ± 0,6 ^д	[458] [459]
326	1,4-дибромбензол (кр)			74,5 ± 1,1	[9] ^с
327	нафталин (кр)			72,6 ± 0,6	[460]
328	бифенил (кр)			82,1 ± 2,1	[158]
329	бициклогексил (ж)			58,0 ± 0,2	[461]
330	4-бромбифенил (кр)			91,0 ± 0,6	[9] ^с
331	флуорантен (кр)			100,5 ± 1,4	[8] ^с
332	1,2-дифенилбензол (кр)			103,0 ± 1,4	[8] ^с
333	1,3-дифенилбензол (кр)			118,2 ± 1,4	[8] ^с
334	9-фенилантрацен (кр)			120,3 ± 0,8	[8] ^с
335	1,2,3-трифенилбензол (кр)			136,8 ± 1,5	[8] ^с

^а Методы: К – Калориметрия; КГХ – Корреляционная газовая хроматография; Т – Транспирация (метод переноса); Э – Эбуллиометрия; КР – калориметрия растворения; С – Статический метод; МК – Метод Кнудсена (эффузии массы); ТГА – Термогравиметрический метод анализа, Д – Данные получены из температурной зависимости давления насыщенного пара.

^б Температурный диапазон эксперимента.

^в Энтальпии испарения/сублимации были пересчитаны от средней температуры эксперимента (T_m) к 298,15 К по уравнению (1.6) с использованием разности теплоёмкостей приведенных в Таблице П 7.

^с Критически проанализированная величина энтальпий испарения/сублимации.

^д Критически проанализированная средняя энтальпия испарения/сублимации при 298,15 К. Величины, приведенные в круглых скобках, не были использованы для определения средней величины.

Таблица П7 – Разность теплоёмкостей между конденсированной и газовой фазой изучаемых соединений.

Соединение	C_p (ж/кр)	$\Delta_{ж/кр}^s C_p^b$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
метилциклопентан (ж)	159,0 [462]	51,9
метилциклогексан (ж)	184,8 [463]	58,6
1,1-диметилциклопентан (ж)	187,4 [464]	59,3
<i>цис</i> -1,2-диметилциклопентан (ж)	190,7 [464]	60,2
<i>транс</i> -1,2-диметилциклопентан (ж)	192,3 ^а	60,6
<i>цис</i> -1,3-диметилциклопентан (ж)	192,3 ^а	60,6
<i>транс</i> -1,3-диметилциклопентан (ж)	192,3 ^а	60,6
этилциклопентан (ж)	191,0 ^а	60,2
1,1-диметилциклогексан (ж)	209,2 [465]	65,0
<i>цис</i> -1,2-диметилциклогексан (ж)	214,6 ^а	66,4
<i>транс</i> -1,2-диметилциклогексан (ж)	209,4 [465]	65,0
<i>цис</i> -1,3-диметилциклогексан (ж)	209,4 [465]	65,0
<i>транс</i> -1,3-диметилциклогексан (ж)	212,8 [465]	65,9
<i>цис</i> -1,4-диметилциклогексан (ж)	212,1 [465]	65,7

<i>транс</i> -1,4-диметилциклогексан (ж)	210,3 [465]	65,2
этилциклогексан (ж)	211,8 [465]	65,6
изо-пропилциклопентан (ж)	216,4 ^a	66,8
1-этил-1-метилциклопентан (ж)	223,3 ^a	68,6
<i>цис</i> -1-этил-2-метилциклопентан (ж)	224,2 ^a	68,9
1,1,2-триметилциклопентан (ж)	221,0 ^a	68,0
1,1,3-триметилциклопентан (ж)	221,0 ^a	68,0
<i>транс</i> -1,2- <i>цис</i> -4-триметилциклопентан (ж)	218,3 ^a	67,3
бутилциклопентан (ж)	245,4 [466]	74,4
пропилциклогексан (ж)	242,0 [268]	73,5
бутилциклогексан (ж)	271,0 [268]	81,0
изо-бутилциклогексан (ж)	274,2 ^a	81,9
циклогексен (ж)	148,4 [467]	49,2
1-метил-1-циклогексен (ж)	181,5 ^a	57,8
циклопентен (ж)	122,4 [468]	42,4
циклогептен (ж)	173,1 ^a	55,6
циклооктен (ж)	199,0 ^a	62,3
1-октанол (ж)	304,0 [469]	89,6
1-деканол (ж)	370,0 [470]	106,8
2-бутанол (ж)	198,0 [471]	62,1
2-метил-2-пропанол (ж)	215,4 [472]	66,6
3,3-диметил-1-бутанол (ж)	236,1 [473]	72,0
2,3-диметил-2-бутанол (ж)	234,7 ^a	71,6
2-этил-1-бутанол (ж)	252,8 [474]	76,3
2-метил-1-пентанол (ж)	249,2 [474]	75,4
циклопентанол (ж)	181,5 [475]	57,8
2-гептанон (ж)	246,8 ^a	74,7
2-октанон (ж)	273,3 [476]	81,6
2-деканон (ж)	344,6 ^a	100,2
2-ундеканон (ж)	376,5 ^a	108,5
3-пентанон (ж)	190,3 [477]	60,1
3-гексанон (ж)	216,9 [478]	67,0
4-гептанон (ж)	246,8 ^a	74,7
5-нонанон (ж)	303,6 [478]	89,5
циклогексанон (ж)	177,2 [479]	56,7
гексаналь (ж)	210,4 [480]	65,3
деканаль (ж)	347,3 ^a	100,9
2,2-диметилпропаналь (ж)	192,8 [481]	60,7
ацетонитрил (ж)	91,8 [482]	34,4
пропионитрил (ж)	116,7 ^a	40,9
бутиронитрил (ж)	148,6 ^a	49,2
пентаннитрил (ж)	180,5 ^a	57,5
гексаннитрил (ж)	212,4 ^a	65,8
гептаннитрил (ж)	244,3 ^a	74,1
октаннитрил (ж)	276,2 ^a	82,4
нонаннитрил (ж)	308,1 ^a	90,7
деканнитрил (ж)	340,0 ^a	99,0
ундеканнитрил (ж)	371,9 ^a	107,3
додеканнитрил (ж)	403,8 ^a	115,6
тридеканнитрил (ж)	435,7 ^a	123,9

тетрадеканнитрил (ж)	467,6 ^a	132,2
гексил ацетат (ж)	293,2 ^a	86,8
метил пропионат (ж)	171,2 [483]	55,1
пропил пропионат (ж)	226,7 [347]	69,5
бутил пропионат (ж)	261,3 ^a	78,5
этил бутаноат (ж)	228 [484]	69,9
пропил бутаноат (ж)	261,3 ^a	78,5
бутил бутаноат (ж)	293,2 ^a	86,8
этил пентаноат (ж)	261,3 ^a	78,5
этил гексаноат (ж)	293,2 ^a	86,8
метил гептаноат (ж)	293,2 ^a	86,8
метил деканоат (ж)	388,9 ^a	111,7
метил додеканоат (ж)	452,7 ^a	128,3
метил тридеканоат (ж)	484,6 ^a	136,6
метил тетрадеканоат (ж)	505,4 [484]	142,0
метил пентадеканоат (ж)	548,4 ^a	153,2
диметил оксалат (тв)	197,6 ^a	62,0
диметил малонат (ж)	229,5 ^a	70,3
диметил сукцинат (ж)	261,4 ^a	78,5
метил бутиловый эфир (ж)	192,5 [485]	60,6
этил бутиловый эфир (ж)	225,4 ^a	69,2
метил <i>трет</i> -бутиловый эфир (ж)	187,8 [159]	57,0
этил <i>трет</i> -бутиловый эфир (ж)	218 [486]	67,3
диизопропиловый эфир (ж)	216,7 [487]	66,9
диметоксиметан (ж)	161,4 [389]	52,5
тетрагидрофуран (ж)	124,1 [488]	42,8
1,3-диоксолан (ж)	120,8 [489]	42,0
1,4-диоксан (ж)	149,7 [487]	49,5
2-хлор-2-метилпропан (ж)	162,0 [490]	52,7
дихлорметан (ж)	100,9 [490]	36,8
1,2-дихлорэтан (ж)	129,4 [490]	44,2
1,2-дихлорпропан (ж)	154,4 [491]	50,7
1,2-дихлорбутан (ж)	195,6 [492]	61,4
хлороформ (ж)	113,2[490]	40,0
1,1,1-трихлорэтан (ж)	144,4 [417]	48,1
1,1,2,2-тетрахлорэтан (ж)	165,3 [491]	53,6
хлорциклогексан (ж)	180,9 ^a	57,6
1-бромпропан (ж)	134,6 [490]	45,6
1-бромбутан (ж)	162,2 [490]	52,8
2-бромпропан (ж)	135,6 [490]	45,8
1,2-дибромэтан (ж)	134,7 [490]	45,6
1,3-дибромпропан (ж)	163,7 [490]	53,1
1,4-дибромбутан (ж)	191,2 [490]	60,3
1,2-дибромпропан (ж)	172,8 [491]	55,5
1,2-дибромбутан (ж)	190,1 ^a	60,0
1-иодпропан (ж)	136,2 [490]	46,0
1-иодбутан (ж)	164,5 [490]	53,4
1-иодгексан (ж)	222,5 [490]	68,4
2-иодпропан (ж)	137,3 [490]	46,3
1-иод-2-метилпропан (ж)	165,5 [490]	53,6

1,2-диодэтан (тв)	112,8 [490]	17,7
1-иодэтан (ж)	109,7 [490]	39,1
бутиламин (ж)	188,0 [493]	59,5
пентиламин (ж)	218,0 [493]	67,3
дипропиламин (ж)	248,4 ^a	75,2
дибутиламин (ж)	312,2 ^a	91,8
нитропропан (ж)	162,8 ^a	52,9
нитробутан (ж)	194,7 ^a	61,2
1-бутантиол (ж)	172,3 [445]	55,4
тетрагидротиофен (ж)	140,2 [446]	47,0
сульфолан (ж)	175,0 ^a	56,1
1,2,3,4-тетрагидронафталин (ж)	217,4 [494]	67,1

^a Теплоёмкость рассчитана аддитивной схеме Чикоса [43].

^b Разность теплоёмкостей между конденсированной и газовой фазой, рассчитанная по процедуре Чикоса [42].

Таблица П8 – Компиляция энтальпий плавления алифатических соединений.

Соединение	M ^a	$\frac{T_m}{K}$ ^b	$\frac{\Delta_{\text{плав}} H(T_m)}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^b	$\frac{\Delta_{\text{плав}} H(298,15 \text{ K})}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ ^c	Лит.
метилоктадеканол		310	64,4	64,3	[495]
	ДСК	311	71,1	70,5	[496]
				67,5±4,2^d	
диметилноксалан		327,6	21,07	20,0	[497]
1-тридеканол	АК	304,7	44,8±0,1	44,3±0,2	[498]
	ДСК	318,3	45,7±1,0	44,2±1,1	[499]
				44,3±0,4^d	
1-тетрадеканол	ДСК	311,2	45,7±0,9	44,6±1,0	[500]
	ДСК	308,0	47,3±1,0	46,5±1,0	[501]
	ДСК	309,8	47,8±1,0	46,9±1,0	[502]
	ДСК	311,4	47,6±1,0	46,5±1,1	[503]
	ДСК	311,1	45,8±0,9	44,7±1,0	[504]
				45,8±1,0^d	
1-пентадеканол	АК	316,9	53,6 ± 0,1	52,0±0,5	[498]
1-гексадеканол	АК	322,3	57,1±0,8	54,9±1,0	[505]
	ДСК	322,4	53,5±1,0	51,3±1,2	[500]
	ДТА	323,7	55,2±1,0	52,9±1,2	[506]
	ДСК	321,6	57,3±2,4	55,2±2,5	[507]
	ДСК	322,2	57,7±0,1	55,6±0,6	[508]
				54,5±0,8^d	
1-гептадеканол	ДСК	326,6	62,2±1,1	59,5±1,4	[509]
	АК	327,3	63,1±0,1	60,3±0,8	[498]
	ДСК	325,3	63,4±0,6	60,9±1,0	[144]
				60,4±1,2^d	
1-октадеканол	ДСК	332,2	65,9±1,3	62,6±1,6	[500]
1,12-дибромдодекан				45,0±1,5 ^e	
1-додециламин				43,0±1,5 ^ж	

^a Методы: АК – Адиабатическая калориметрия, ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия; ДТА – Дифференциальный термический анализ.

^b Температура плавления.

^c Сумма энтальпии плавления, измеренная при температуре плавления (T_m) и суммы всех полиморфных переходов.

² Энтальпия плавления, пересчитанная к 298,15 К согласно процедуре [42].

^d Средняя энтальпия плавления.

^e Энтальпия плавления была найдена из энтальпий сублимации и испарения (Таблица 3.10).

^{жс} Энтальпия плавления была найдена из энтальпий сублимации и испарения, полученных с помощью метода калориметрии растворения.

Таблица П9. Молекулярная рефракция и энтальпия сольватации соединений в *n*-гептане при 298,15 К

Вещество (A_i)	MR ^a см ³ ·моль ⁻¹	$-\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/n\text{-гептан}}$ ^b кДж·моль ⁻¹
вода (ж)	3,72	9,6±2,3
метанол (ж)	8,23	13,8±0,1
ацетонитрил (ж)	11,1	19,4±0,8
этанол (ж)	12,9	17,9
пропаналь (ж)	16,0	20,3±0,5
пропанон (ж)	16,2	21,6
1-пропанол (ж)	17,5	24,6±0,5
ацетат (ж)	17,6	24,6±0,6
фуран (ж)	18,4	23,4
диметоксиметан (ж)	19,1	26,5±0,8
1-пропиламин (ж)	19,5	25,0±0,1
бутаналь (ж)	20,4	25,2±0,7
бутиронитрил (ж)	20,6	28,8±2,0
бутанон (ж)	20,8	27,4±1,3
метилпропионат (ж)	22,1	29,8±0,5
1-бутанол (ж)	22,2	29,0±1,3
диэтиловый эфир (ж)	22,6	25,6
циклопентан (ж)	23,1	28,6±0,1
1,2-диметоксиэтан (ж)	24,1	31,9±0,5
1-бутиламин (ж)	24,1	30,0±0,2
пиридин (ж)	24,1	31,9±0,3
2-пентанон (ж)	25,2	32,2±1,1
пентаналь (ж)	25,4	31,0±0,5
1-хлорбутан (ж)	25,4	31,2±0,1
бензол (ж)	26,2	31,5±0,9
тетрахлорметан (ж)	26,3	31,3±0,1
1-пентанол (ж)	26,8	34,5±1,7
бутил метиловый эфир (ж)	27,0	31,3±0,4

циклогексан (ж)	27,7	32,5±0,4
1-бромбутан (ж)	28,2	34,4±0,5
1-пентанамин (ж)	28,4	34,6±0,5
1-бутантиол (ж)	28,4	34,3±0,9
диэтоксиметан (ж)	28,6	33,3±0,2
гексаналь (ж)	30,1	36,7±0,4
хлорбензол (ж)	31,1	38,1±0,5
1-гексанол (ж)	31,5	38,6±1,2
метилпентаноат (ж)	31,5	38,1±0,5
дипропиловый эфир (ж)	31,8	34,9±0,5
циклогептан (ж)	32,1	38,7±0,8
анизол (ж)	32,9	41,0±0,3
1-гексиламин (ж)	33,4	39,1±0,4
1,2-диэтоксиэтан (ж)	33,6	39,7±0,5
2-гептанон (ж)	34,6	40,7±0,8
4-гептанон (ж)	34,4	42,0±0,8
гептаналь (ж)	34,8	41,2±5,0
2,5,8-триоксанонан (ж)	35,2	42,3±1,3
1,4-дихлорбензол (кр)	36,3	44,0±0,3
циклооктан (ж)	36,7	44,5±1,3
1-гептиламин (ж)	38,1	45,0±0,2
1-фтороктан (ж)	39,1	47,9±0,2
2-октанон (ж)	39,2	46,5±1,0
1-бром-4-хлорбензол (кр)	39,3	47,2±0,2
октаналь (ж)	39,4	45,5±0,3
1-октанол (ж)	40,7	46,8±2,1
дибутиловый эфир (ж)	41,0	44,0±0,5
гептил метиловый эфир (ж)	41,0	46,1±0,2
1-октиламин (ж)	42,7	49,9±0,5
1,2,3,4-тетрагидронафталин (ж)	42,9	52,3±0,6
1,4-дибромбензол (кр)	42,9	50,5±1,1
нонаналь (ж)	43,8	49,8±0,3
2-нонанон (ж)	43,9	50,0±0,9
5-нонанон (ж)	43,8	51,0±0,6
нафталин (кр)	44,0	50,3±0,6
1-хлороктан (ж)	44,1	51,1±1,3
3,6,9-триоксиундекан (ж)	44,5	53,3±2,7
деканаль (ж)	47,4	54,5±0,4
1-дециламин (ж)	51,8	60,1±0,2
бифенил (кр)	52,4	60,0±2,1
бициклогексил (ж)	53,2	57,9±0,2
4-бромбифенил (кр)	61,3	66,7±0,6
флуорантен (кр)	71,5	79,2±2,8
1,2-дифенилбензол (кр)	76,9	80,3±2,9

1,3-дифенилбензол (кр)	79,4	89,5±2,9
9-фенилантрацен (кр)	89,2	97,4±1,9
1,2,3-трифенилбензол (кр)	102,5	109,2±3,0

^a Величины мольных рефракций взяты из работы [153].

^b Величины энтальпий сольватации были рассчитаны из средних величин энтальпий растворения и энтальпий испарения/сублимации (Таблицы П3 и П6).

Таблица П10. Компиляция энтальпий образования в конденсированном состоянии.

Соединение	$\Delta_{\text{обр}} H_m^\circ$ (кр/ж)	Лит.
метанол (ж)	-239,5±0,2	[510]
	-238,9±3,6	[511]
	(-250,6)	[512]
	(-251,3±5,0)	[513]
	-239,2±0,6^a	
ацетонитрил (ж)	40,6±0,8	[334]
	40,6±1,0	[334]
	(31,4)	[332]
	40,6^a	
циклопентан (ж)	-105,6±1,8	[255]
	-105,9	[514]
	-105,3	[515]
	-105,6±0,3^a	
1,2-диметоксиметан (ж)	-379,56±0,64	[516]
	-376,6	[517]
	-378,1±3,0^a	
циклогексан (ж)	-157,7±1,8	[255]
	-156,2	[514]
	-157,7	[518]
	-157,2±1,0^a	
циклогептан (ж)	-157,9±2,3	[255]
	-159,0	[519]
	-157,8	[515]
	-158,2±0,8^a	
анизол (ж)	-114,8±1,2	[159]
	-120,0±1,6	[520]
	-117,4±5,2^a	
1,2-диэтоксиэтан (ж)	-453,5±1,2	[161]
	-451,4±1,0	[521]
	-452,5±2,1^a	

^a Средняя энтальпия образования в конденсированном состоянии. Величины, приведенные в круглых скобках, не были использованы для определения средней величины.