**ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И СУБЛИМАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ПРИ 298.15 К: ПРИМЕНЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИИ РАСТВОРЕНИЯ**

Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н., Нагриманов Р.Н., Новиков В.Б.,   
Веревкин С.П.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская д.18. E-mail: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru*

Ароматические углеводороды и их галогенпроизводные являются важными реагентами в нефтехимическом синтезе. Для того, чтобы иметь возможность контролировать процессы их разделения, а также их поведение в окружающей среде необходимо знание термохимических данных фазовых переходов исследуемых молекул. На сегодняшний день существует большое количество методов по определению энтальпий парообразования и сублимации ароматических соединений. Однако все эти методы нельзя назвать универсальными. Многие из них хорошо применимы к изучению легколетучих веществ, но лишь только некоторые можно использовать для определения термохимических данных труднолетучих органических соединений. Кроме того, практически все существующие методы основаны на изучение процесса перехода вещества из конденсированного состояния в пар, который сопровождается нагреванием вещества до высоких температур. Это приводит к необходимости перевода термохимических данных к стандартной температуре 298.15 К, что является достаточно сложной задачей. Также использование высоких температур не позволяет изучать термически нестабильные и взрывоопасные вещества. К настоящему моменту в литературе накоплен большой массив данных по энтальпиям парообразования и сублимации ароматических соединений. Однако, даже для самых простых молекул значения термодинамических функций фазовых переходов, полученные разными методами, отличаются очень существенно. Для некоторых соединений в литературе эти данные отсутствуют или имеется всего лишь одно значение, которое требует подтверждения.

В настоящей работе мы разработали и применили новый метод для определения энтальпий парообразования и сублимации ароматических соединений и их галогенпроизводных [1]. В его основе лежат данные, полученные с помощью калориметрии растворения. В отличие от существующих подходов в нашем методе изучается переход вещества из состояния идеального газа в раствор, то есть сольватация.

Хорошо известно, что энтальпии растворения вещества А в растворителе S, энтальпии сольватации этого же вещества в том же растворителе и его энтальпии парообразования и сублимации связаны общими соотношениями:

 (1)

 (2)

Уравнение (1) справедливо для жидких при стандартной температуре 298.15 К веществ. Уравнение (2) применимо к твердым веществам. В соответствии с уравнениями (1) и (2) для определения энтальпий парообразования и сублимации необходимо знать энтальпии растворения и сольватации. Значения () могут быть измерены с помощью метода калориметрии растворения. Для определения энтальпий сольватации ароматических углеводородов и их галогенпроизводных нами было получено соотношение (3) [2]:

 (3)

где  - энтальпия сольватация исследуемого ароматического углеводорода или его галогенпроизводного в бензоле;  - молекулярная рефракция исследуемого вещества А.

В данной работе мы изучили термохимию фазовых переходов различных ароматических и полиароматических углеводородов, имеющих разную структуру и количество циклов, а так их галогенпроизводных, содержащих в качестве заместителей в бензольном кольце атомы хлора, брома и йода. Нами были измерены энтальпии растворения исследуемых веществ в бензоле при 298.15 К и предельном разбавлении. С помощью экспериментально полученных и литературных данных по плотности и показателю преломления были определены молекулярные рефракции ароматических углеводородов и их галогенпроизводных. Используя уравнения (1)-(3) нами были получены энтальпии парообразования и сублимации исследуемых веществ. Для проверки предложенного метода для некоторых соединений значения  и  были определены с помощью традиционных методов транспирации, термогравиметрии и кварцевых микровесов. Сопоставительный анализ данных полученных предложенным в данной работе подходом и рекомендованных значений, измеренных существующими в литературе методами, показал их хорошее согласие. Следовательно, калориметрия растворения является новым способом для быстрой оценки термохимических данных фазовых переходов для ароматических углеводородов. Кроме того, этот метод может быть использован для соединений не устойчивых к нагреванию.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, V.B. Novikov, D.H. Zaitsau, S.P. Verevkin. *Thermochim. Acta*. **589** (2014) 164.

2. Б.Н. Соломонов, А.И. Коновалов, В.Б. Новиков, В.В. Горбачук, С.А. Неклюдов. *ЖОХ*. **55** (1985) 1889.