**Взаимосвязь между энтальпией плавления и изменением объёма при плавлении органических неэлектролитов**

***Соколов А.А.***

*Аспирант, 2 год обучения*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

*E-mail:* *AndASokolov@kpfu.ru*

Термохимия плавления органических неэлектролитов изучается на протяжении многих десятилетий [1]. Информация об энтальпиях плавления органических соединений и их температурных зависимостях необходима для решения как фундаментальных, так и прикладных вопросов. Недостатки существующих экспериментальных методов определения этих величин поднимают проблему разработки предсказательных подходов. Однако, несмотря на многолетнюю историю вопроса, на данный момент не развиты теоретические представления и не существует эмпирических схем, позволяющих с достаточной точностью предсказывать энтальпии плавления органических соединений по физико-химическим или структурным параметрам.

В настоящей работе рассматривается взаимосвязь между энтальпиями плавления и изменениями объёма при плавлении как при температуре плавления, так и при 298 К.

Было обнаружено, что при температуре плавления энтальпия плавления несамоассоциированных алифатических и ароматических соединений пропорциональна разности между молярными объёмами жидкости и кристалла [2]. При этом коэффициент пропорциональности зависит от формы молекулы и увеличивается при переходе от сферических частиц к длинноцепочечным соединениям. Для количественного описания данной зависимости был введён параметр сферичности, определяющийся как отношение толщины молекулы к её длине (*sp*). Корреляция, связывающая отношение энтальпии плавления к изменению объёма при плавлении и параметр сферичности, описывается уравнением 1.

$∆H\_{пл}/∆V\_{пл}=1.08∙\left(1-sp\right)+0.35$ (1)

При 298 К для алифатических и ароматических соединений были выявлены разные по форме корреляции. В случае алифатических соединений сохраняется пропорциональность между энтальпией плавления и изменением объёма при плавлении (уравнение 2). Для ароматических же было обнаружено соотношение другого типа, связывающее отношение энтальпии плавления к энтальпии испарения и отношение изменения объёма при плавлении к объёму жидкости (уравнение 3) [2].

$∆H\_{пл}=1.36∙∆V\_{пл}$ (2)

$∆H\_{пл}/∆H\_{исп}=1.56∙∆V\_{пл}/V\left(ж\right)+0.119$ (3)

Также в работе были рассмотрены соотношения между изменениями энтальпии и объёма, сопровождающими фазовые переходы в соединениях, образующих жидкие или пластические кристаллы.

Найденные соотношения представляют интерес с точки зрения дальнейшего исследования механизма плавления. Кроме того, установленные зависимости можно использовать для построения фазовых диаграмм, создании систем для хранения тепловой энергии, расчёта энтальпий плавления и сублимации при 298 К.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-04412).*

**Литература**

1. Bondi A. A correlation of the entropy of fusion of molecular crystals with molecular structure // Chem. Rev. 1967. Vol. 67(5). P. 565-580.

2. Yagofarov, M. I., Sokolov, A. A., Solomonov, B. N. The relationships between enthalpy and volume changes of aromatic compounds on melting at Tm and 298.15 K // J. Chem. Thermodyn. 2024. Vol. 188. P. 107152.