

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА

Колесов В. П., Папина Т. С.

Обобщены данные по термохимии галогензамещенных этана. На основе критического анализа экспериментальных результатов, опубликованных по 1980 г. включительно (и частично в 1981 г.), рекомендованы наиболее надежные значения стандартных энтальпий образования 37 галогенэтанов. Методом наименьших квадратов вычислены константы расчетной схемы для оценки энтальпий образования еще не исследованных галогенэтанов. С использованием этих констант рассчитаны энтальпии образования 210 галогензамещенных этана, содержащих H, F, Cl и Br.

Библиография — 131 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	754
II. Единицы измерения, ключевые и вспомогательные величины	755
III. Методы определения энтальпий образования галогензамещенных этана	756
IV. Анализ экспериментальных данных и выбор рекомендуемых значений энтальпий образования	758
V. Оценка энтальпий образования галогензамещенных этана	769
VI. Заключение	773

I. ВВЕДЕНИЕ

Галогенорганические соединения находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Изучение термохимических свойств этих веществ имеет большое практическое и теоретическое значение [1, 2]. Термохимии галогензамещенных метана, а также фторорганических соединений с числом атомов углерода, большим или равным трем, посвящены работы [3, 4], в которых приведен анализ имеющегося экспериментального материала и даны рекомендации для оценки стандартных энтальпий образования еще не исследованных соединений. По термохимии галогензамещенных этана подобных работ не опубликовано.

Однако галогензамещенные этана занимают очень важное место в современной химии и технологии. Они применяются как хладагенты, аэрозольные пропелленты, ингибиторы пламени, растворители и т. д. Некоторые из них находят применение в медицине в качестве эффективных анестетиков. Многие представители галогензамещенных этана являются конечными или промежуточными продуктами многотоннажного производства ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$, CH_3CHF_2 , $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ и др. [5]). В связи с этим детальный анализ современного состояния термохимии галогензамещенных этана весьма актуален. Его практическая ценность определяется прежде всего необходимостью иметь надежные термохимические данные для расчетов технологических процессов. Теоретический интерес представляет изучение влияния вида и числа атомов-заместителей на энергетические свойства молекул, близких по составу и строению.

Экспериментальные данные по энтальпиям образования галогензамещенных этана немногочисленны и нередко противоречивы. При общем числе галогензамещенных этана, равном 630, в изданных в последние годы справочниках [6—9] можно найти энтальпии образования всего лишь для 30 соединений этого класса. К тому же для некоторых из них (например, для $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{BrCHFCl}$) расхождения в значениях ΔH° , принятых по разным источникам, доходят до 50—60 кДж/моль.

За последние годы по энтальпиям образования галогенэтанов опубликовано много новых данных, еще не вошедших в справочные издания. Так, определены энтальпии образования девяти ранее не исследованных

соединений: $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Br}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$, CH_3CHClBr , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}$, CF_3CHClBr , $\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{I}$. Заново измерены энтальпии образования нескольких веществ, для которых прежние данные были противоречивы ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, $\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$). При этих измерениях выявлены и устранены существенные ошибки в результатах предыдущих работ. Новые определения энтальпий образования некоторых галогенэтанов ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_3CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$) позволили уточнить прежние рекомендации.

Кроме того, значения ΔH°_f для целого ряда галогенэтанов должны быть пересчитаны и существенно изменены вследствие того, что при их расчете используются величины ΔH°_f соединений, для которых в последние годы получены принципиально новые данные. Например, новое определение энтальпии образования трифторхлорэтилена [10] привело к резкому изменению значений ΔH°_f для CH_2FCHF_2 и $\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$, которые рассчитаны на основе данных по энтальпиям гидрогенизации [11] и бромирования [12] $\text{CF}_2=\text{CFCl}$. Некоторые величины энтальпий образования веществ в газообразном состоянии уточнены благодаря новым определениям энтальпий испарения.

Появление за последние годы большого числа новых экспериментальных значений ΔH°_f делает своевременным и необходимым пересмотр совокупности данных по энтальпиям образования галогензамещенных этана. В настоящей работе дан обзор современного состояния термодинамики галогензамещенных этана. Кратко охарактеризованы методы экспериментального определения и возможности приближенного расчета энтальпий образования галогенэтанов. Рассмотрены и проанализированы все имеющиеся в литературе данные по определению ΔH°_f галогенэтанов, опубликованные по 1980 г. включительно (и частично в 1981 г.). На основании этого анализа рекомендованы наиболее надежные значения ΔH°_f для 37 соединений. На базе отобранных экспериментальных величин ΔH°_f галогенэтанов, содержащих атомы H, F, Cl и Br, по методу Бернштейна [13, 14] рассчитаны энтальпии образования всех 210 возможных фторхлорбромзамещенных этана. Недостаточное число экспериментальных данных по энтальпиям образования иодзамещенных этана не позволяет в настоящее время провести подобный расчет для всех галогензамещенных этана, включая иодпроизводные.

II. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ, КЛЮЧЕВЫЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

В соответствии с международной системой единиц «СИ» все термодинамические величины в настоящей статье выражены в Дж. Пересчет исходных и справочных данных, выраженных в ккал, был сделан на основании соотношения 1 кал = 4,1840 Дж [15]. Значения атомных весов приняты по данным [16]. Для вычисления энтальпий образования галогензамещенных этана были использованы следующие величины ΔH°_f , кДж/моль [17], входящие в единую систему ключевых величин, принятую Комитетом по численным данным для науки и техники (КОДАТА):

Соединение	CO_2 (г)	H_2O (ж)	F^- (aq)	Cl^- (aq)	Br_2 (г)
ΔH°_f	$-393,51 \pm 0,13$	$-285,830 \pm 0,042$	$-335,35 \pm 0,65$	$-167,08 \pm 0,088$	$30,91 \pm 0,11$
Соединение	I_2 (г)	HCl (г)	HBr (г)	HI (г)	
ΔH°_f	$62,421 \pm 0,08$	$-92,31 \pm 0,13$	$-36,38 \pm 0,17$	$26,36 \pm 0,8$	

Все значения ΔH°_f , указанные в настоящей статье по данным справочников или оригинальных работ, пересчитаны на основе этих ключевых величин. Энтальпии разбавления растворов HF были взяты из работы [18], растворов HCl — из таблиц [19]. Теплоемкости индивидуальных веществ (за исключением особо отмеченных случаев) были взяты из справочника [7], теплоемкости растворов — из [20].

При расчете энтальпий реакций исходя из констант равновесия были использованы значения термодинамических функций, приведенные в [21]. Для расчета ΔH°_f некоторых галогенэтанов, кроме указанных выше

ключевых величин, необходимы еще энтальпии образования этилена или его галогензамещенных.

Энтальпия образования трифторхлорэтилена, $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}(\text{г})) = -515,1 \pm 3,4$ кДж/моль, была взята из недавно выполненной работы [10]; основания для ее выбора приведены ниже (в гл. III). Энтальпия образования бромистого винила, $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}(\text{г})) = 79,3 \pm 1,9$ кДж/моль, взята из справочника [9], где она рекомендована на основании измеренной в работе [22] энтальпии гидрогенизации $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ до C_2H_6 . Энтальпии образования всех остальных галогензамещенных этилена взяты из справочника [21]. В справочниках [9, 21] все рекомендованные значения рассчитаны на основе той же системы ключевых величин, которая принята в настоящей статье, поэтому их использование не нарушает взаимной согласованности значений энтальпий образования. Величины $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})) = 52,4 \pm 0,5$ и $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{F}_4(\text{г})) = -659,5 \pm 2,5$ кДж/моль рекомендованы в [21] на основе надежных экспериментальных данных нескольких авторов. Величина $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}(\text{г})) = 23,0 \pm 2,1$ кДж/моль принята на основании измерения энтальпии полимеризации $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (ж) [23], энтальпии образования полимера [24] и энтальпии испарения $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, приведенной в [7]. Значение $\Delta H^\circ_f(1,1-\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{г})) = 2,3 \pm 1,4$ кДж/моль основано на прецизионных калориметрических измерениях энтальпии сгорания в работах [24, 25] и энтальпии испарения в [26].

Энтальпии образования *цис*- и *транс*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{г})$ найдены в [21] путем согласования данных по энтальпиям образования жидких изомеров [27], энтальпиям испарения, измеренным в нескольких работах, и по исследованию равновесия *цис-транс*-изомеризации [28—30]. В результате получены значения ΔH°_f для *цис*- и *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{г})$, соответственно равные $4,1 \pm 1,0$ и $6,1 \pm 1,0$ кДж/моль. Энтальпии образования три- и тетрахлорэтиленов рассчитаны в [21] из данных [27] по измерению энтальпий их сгорания в жидком состоянии с использованием энтальпий испарения, измеренных калориметрически в работе [31]: $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{HCl}_3(\text{г})) = -4,1 \pm 1,2$ и $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{г})) = -11,0 \pm 2,1$ кДж/моль. Величина $\Delta H^\circ_f(1,1-\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2(\text{г})) = -338 \pm 11$ кДж/моль рекомендована на основании измеренной в работе [11] энтальпии гидрогенизации 1,1- $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ до 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ в газовой фазе и энтальпии образования 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2(\text{г})$, определенной Колесовым и сотр. [32].

Из указанных величин ΔH°_f галогенэтиленов наиболее надежными являются ΔH°_f для C_2H_4 , C_2F_4 , 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$. Большинство других величин ΔH°_f галогенэтиленов определено с относительно невысокой точностью, поэтому использование их для расчета ΔH°_f галогенэтаноов вносит значительную дополнительную погрешность и, как правило, нежелательно.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА

Все описанные в литературе экспериментальные методы определения энтальпий образования галогензамещенных этана, за очень редким исключением, можно разделить на две большие группы: калориметрические измерения и определение констант равновесия. Наиболее важные результаты для этого круга веществ получены, безусловно, калориметрическими методами, среди которых самым универсальным является метод сжигания в калориметрической бомбе. При его использовании для определения ΔH°_f галогенорганических соединений, особенно с высоким содержанием галогенов, возникают осложнения, обусловленные низкой удельной энергией сгорания веществ, сложным составом и высокой коррозионной активностью продуктов сгорания, протеканием побочных реакций. Эти осложнения частично можно преодолеть путем использования специальной аппаратуры (например, калориметров с вращающимися бомбами, футерованными платиной) вспомогательных веществ, восстановителей, тщательного анализа продуктов сгорания и т. д. Но все это, несомненно, усложняет методику и неблагоприятно влияет на точ-

ность измерений [33, 34]. Кроме того, ввиду низкой удельной энергии сгорания многих галогенэтаноов приходится предъявлять повышенные требования к чистоте исследуемых образцов.

Но, несмотря на указанные осложнения, метод сжигания в бомбе обладает рядом ценных преимуществ (прежде всего, отработанность и всесторонняя проверка аппаратуры и методики, высокая точность калориметрических измерений, возможность проведения тщательного анализа продуктов сгорания, как в газовой, так и в конденсированной фазах). Важное значение имеет и то обстоятельство, что методика определения энергий сгорания в калориметрах с вращающейся бомбой была существенно усовершенствована в последние годы.

В лаборатории термохимии МГУ модернизация методики проводилась в направлении повышения точности измерения температуры и термостатирования, тщательного изучения процессов, протекающих в бомбе, и частично за счет использования новых, более точных методов анализа продуктов сгорания. Изменения, внесенные в методику, описаны в работах [35, 36].

Усовершенствование методики определения энергий сгорания в калориметрах с вращающейся бомбой дало возможность применить ее для исследования новых групп галогенэтаноов: соединений, содержащих разные атомы галогеноов (например, CF_3CHClBr , $\text{CF}_2\text{BrCHFCl}$), газообразных и легколетучих фреонов ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$) и т. д.

Определение энергий сгорания газообразных галогенэтаноов в калориметрической бомбе связано с дополнительными осложнениями, так как обычно не весь газ вступает в реакцию, и количество сгоревшего вещества можно определить только по результатам анализа продуктов сгорания [37]. Более точные результаты дает метод сжигания газов в калориметре с горелкой при давлении, близком к атмосферному [38, 39]. Однако этот метод применим только к соединениям с низким содержанием галогена, в основном к монохлоралканам [38]. К настоящему времени большая часть данных по энтальпиям сгорания газообразных галогенэтаноов получена путем сжигания в бомбе.

Весьма ценной для исследования галогенэтаноов является разработанная в последнее время методика сжигания газообразных при комнатной температуре веществ в сжиженном состоянии в калориметрической бомбе [10, 36]. Принципиальное ее достоинство — практически полное сгорание исследуемых объектов. Для сжижения и сжигания таких веществ использован специально сконструированный тигель-контейнер. Методика отработана в серии калориметрических опытов по определению энергии сгорания трифторхлорэтилена [10]. В работе [10] получено значение $\Delta H^\circ_f(\text{CF}_2=\text{CFCl}(\text{r})) = -515,1 \pm 3,4$ кДж/моль. Прежние определения этой величины через измерение энтальпий реакций со щелочными металлами дали сильно расходящиеся результаты: $-502,3$ [40], $-549,1$ [41] и $-565,5$ [42] кДж/моль. Надежность значения $\Delta H^\circ_f(\text{CF}_2=\text{CFCl}(\text{r}))$, полученного в [10], подтверждается близостью величин, найденных двумя другими способами: на основании измеренной в [43] энтальпии сгорания $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ с использованием данных [44] по энтальпии хлорирования трифторхлорэтилена ($\Delta H^\circ_f(\text{CF}_2=\text{CFCl}(\text{r})) = -522,0 \pm 3,4$ кДж/моль), а также измеренной в [45] энтальпии сгорания $\text{CF}_2\text{BrCHFCl}$ и определенной в [46] энтальпии гидробromирования трифторхлорэтилена ($\Delta H^\circ_f(\text{CF}_2=\text{CFCl}(\text{r})) = -509,5 \pm 5,6$ кДж/моль). Разработанная в работе [10] методика открывает широкие возможности для исследования термохимических свойств веществ, которые в газообразном состоянии не сгорают в бомбе нацело.

Для расчета ΔH°_f галогенэтаноов нередко используются результаты измерения энтальпий каталитического галогенирования, гидрогалогенирования и гидрогенизации этилена и его галогенпроизводных в газовой фазе. Целый ряд таких измерений выполнен Лахером и сотр. [11, 12, 22, 44, 46—50] в специально сконструированном изотермическом калориметре компенсационного типа. В этих работах достигнута довольно высокая воспроизводимость результатов опытов (обычно $\sim 0,5\text{—}1,0$ кДж/

/моль). Однако в некоторых случаях наблюдались и существенные систематические расхождения с данными, полученными другими методами, в связи с чем было высказано предположение о недостаточной инертности использованного катализатора [39]. Расчет значений ΔH_f° галогенэтанов из данных Лахера и сотр., как правило, требует знания величин ΔH_f° других галогенорганических соединений (например, галогензамещенных этилена).

Для определения энтальпий образования газообразных фторхлоруглеродов (в том числе фторхлорэтанов) неоднократно использовался метод измерения энтальпий реакций этих соединений со щелочным металлом [3, 40—42]. Реакции иницируются электрической дугой, энергия которой подлежит точному измерению. Данный метод по точности уступает определению теплот сгорания, что объясняется сложностью состава образующихся продуктов и необходимостью введения многочисленных поправок [3]. Иногда ΔH_f° галогенэтанов определяли путем измерения энтальпий реакций, осуществимых только для отдельных соединений. Так, для определения ΔH_f° (C_2F_6) была измерена энтальпия реакции гексафторэтана с трифторидом азота [51]. Другие случаи рассмотрены в гл. IV.

Значительное число данных по энтальпиям образования галогензамещенных этана получено путем измерения констант равновесия. Энтальпия реакции связана с константой равновесия известным соотношением:

$$\Delta H_T^\circ = -RT \ln K_p + T\Delta S_T^\circ \quad (1)$$

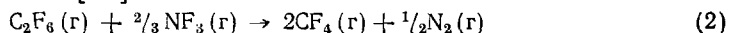
Измерив K_p при нескольких температурах и принимая ΔH_T° и ΔS_T° постоянными в изученном интервале температур, можно найти значения ΔH_T° из температурной зависимости $\ln K_p$ (метод II закона термодинамики). Если известны энтропии реагентов, возможен более точный расчет ΔH_T° путем прямой подстановки ΔS_T° в уравнение (1) (метод III закона термодинамики); при этом в принципе достаточно измерить константу равновесия при единственной температуре. Близость значений ΔH° , найденных по II и III законам термодинамики, обычно свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в экспериментальных данных. Необходимыми условиями получения надежных величин энтальпий реакций из исследования равновесий являются: точное измерение концентраций и (или) давлений реагентов, тщательный контроль за достижением равновесного состояния, а при расчетах по II закону — еще и достаточно широкий температурный интервал измерений. При высоком уровне эксперимента результаты определения энтальпий реакций методом измерения констант равновесия нередко не уступают по точности и надежности результатам калориметрических измерений.

IV. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ВЫБОР РЕКОМЕНДУЕМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

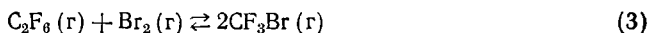
Этан. Библиография работ по определению ΔH° этана приведена в [7, 21]. Наиболее надежны измерения энтальпий сгорания газообразного этана в проточном калориметре, выполненные Россини [52] и Питтемом и Пилчером [53]. Количество сгоревшего этана определяли по анализу продуктов сгорания на содержание H_2O [52] и CO_2 [53]. Полученные значения ΔH_f° (C_2H_6 (г)) близки: $-84,73 \pm 0,48$ [52] и $-83,87 \pm 0,24$ кДж/моль [55], но различие между ними все же несколько выходит за пределы погрешностей. В работе [53] использован образец более высокой чистоты, чем в [52]. Однако в [52] тепловое значение калориметра определяли путем измерения электрической энергии, а в [53] — по теплоте сгорания водорода, что делает результаты [53] зависящими от последней величины; она была взята из работ Россини. Рекомендуется значение ΔH_f° (C_2H_6 (г)) $= -84,0 \pm 0,4$ кДж/моль, которое совпадает с принятым в [21] в результате совместной обработки данных [52, 53] и резуль-

готов работ [54—56], где измерены энтальпии образования и гидрирования этилена.

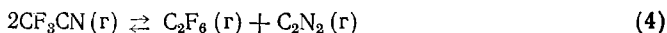
Гексафторэтан. Энтальпию образования гексафторэтана определяли разными методами: по измерению энтальпии реакции C_2F_6 с калием [41] или трифторидом азота [51]:



а также путем исследования равновесия реакций [57]



или [58]:

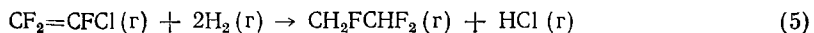


Результат, полученный в работе [41], сомнителен, так как в ней не охарактеризована чистота веществ и не введены все необходимые поправки на побочные процессы. Наиболее надежное значение получено в [21] путем согласования термодимических данных для реакций с участием C_2F_6 , CF_3Br , CF_3I , CF_3Cl , CHF_3 , в том числе реакций (2)—(4): $\Delta H_f^\circ(C_2F_6(g)) = -1344,0 \pm 4,0$ кДж/моль.

1,1-Дифторэтан. Энтальпия сгорания газообразного CH_3CHF_2 в калориметрической бомбе определена в работе [32]: $\Delta H_c^\circ = -1219,6 \pm \pm 8,4$ кДж/моль. Масс-спектрометрический анализ продуктов сгорания не обнаружил каких-либо фторпроизводных, кроме небольшого количества CH_3CHF_2 , не вступившего в реакцию. Расчет энтальпии образования с использованием принятых выше ключевых величин приводит к результату: $\Delta H_f^\circ(CH_3CHF_2(g)) = -497,0 \pm 8,5$ кДж/моль. Лахер и сотр. [11] измерили ΔH° гидрогенизации $CF_2=CCl_2$ с образованием CH_3CHF_2 . Однако эти данные уже были использованы для расчета $\Delta H_f^\circ(CF_2=CCl_2)$ (см. гл. II).

1,1,1-Трифторэтан. В работе [59] измерена энтальпия сгорания газообразного 1,1,1-трифторэтана $\Delta H_c^\circ(CH_3CF_3(g)) = -1008,3 \pm 1,7$ кДж/моль. Поправка на приведение к стандартному состоянию в [59] не была введена; она рассчитана нами на основании сведений о калориметрических опытах, приведенных в [59], и оказалась равной 4 ± 2 кДж/моль. С учетом этой поправки получаем $\Delta H_f^\circ(CH_3CF_3(g)) = -748,7 \pm 3,2$ кДж/моль. Очень близкая величина ($\Delta H_f^\circ(CH_3CF_3(g)) = -747,3$ кДж/моль) получена в [60] путем расчета через энергию диссоциации связи C—C в 1,1,1-трифторэтаноле, найденную на основании кинетических данных для реакции дегидрофторирования CH_3CF_3 . Этот метод значительно уступает в точности использованному в [59].

1,1,2-Трифторэтан. Лахер и сотр. [11] измерили энтальпию гидрогенизации трифторхлорэтилена при 401 К:



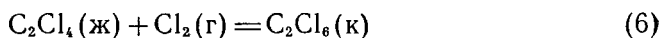
Найдено значение $\Delta H_{401}^\circ(5) = -271,6$ кДж. После пересчета к стандартной температуре получаем $\Delta H_{298}^\circ(5) = -268,2$ кДж, откуда $\Delta H_f^\circ(CH_2FCHF_2(g)) = -691 \pm 10$ кДж/моль. Погрешность оценена приближенно ввиду отсутствия в [11] необходимых сведений для ее расчета.

Гексахлорэтан. Бертло [61] определил энтальпию сгорания кристаллического гексахлорэтана по устаревшей методике, не обеспечивающей полноты восстановления хлора. Смит и сотр. [27] использовали методику «кварцевой спирали» и показали, что она дает возможность измерять теплоты сгорания хлорорганических веществ с точностью, близкой к точности измерений в калориметре с вращающейся бомбой. В [27] результаты, полученные ранее по этой методике, пересчитаны с введением ряда необходимых поправок. Однако существенным недостатком работы [27], снижающим надежность определений, является отсутствие характеристики чистоты исследованных объектов. Между тем влияние примесей на результат измерений ΔH_c° особенно велико в случае соединений с высоким содержанием хлора. Из данных [27]¹ для гексахлор-

¹ Все значения ΔH° для хлорэтанов, приведенные в [27], измерены при 292 К; в настоящей работе они пересчитаны к стандартной температуре. Теплоемкость C_2Cl_6 взята из [62], всех остальных веществ — из [7].

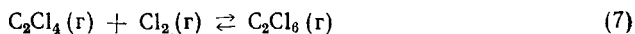
этана получаем значение $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6(\text{к, ромб.})) = -198,4 \pm 2$ кДж/моль. С учетом энтальпии сублимации ($\Delta H_{s,298}^\circ = 60,7 \pm 4,2$ кДж/моль [7, 21]) находим $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6(\text{г})) = -137,7 \pm 4,7$ кДж/моль. Точность определения энтальпии сублимации гексахлорэтана тоже невысока. Величина $\Delta H_{s,298}^\circ$ рассчитана в [7, 21] как сумма трех экспериментально измеренных величин: энтальпии испарения C_2Cl_6 (к, трикл.) и энтальпий плавления триклинной и ромбической модификаций. Таким образом, значение $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6(\text{г}))$, найденное из данных [27], нельзя считать надежным.

Автор работы [63] измерил энтальпию реакции хлорирования жидкого тетрахлорэтилена, а также энтальпию растворения C_2Cl_6 в C_2Cl_4 , откуда нашел для реакции



значение $\Delta H_{298}^\circ(6) = -155,2$ кДж. Этой величине соответствует значение $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6(\text{г})) = -145,2$ кДж/моль. Работа [63] не относится к прецизионным; медленное протекание реакции хлорирования вызвало необходимость введения довольно больших по величине поправок, которые не были определены с достаточной точностью. Поэтому результаты [63] можно считать лишь ориентировочными.

В работах [64—67] исследовано равновесие газовой фазы каталитической реакции:

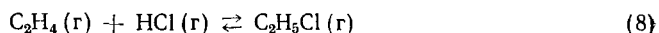


Из измеренной в [64, 65] константы равновесия при 776 К нами рассчитана по III закону термодинамики величина $\Delta H_{298}^\circ(7) = -127,0$ кДж, откуда $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6(\text{г})) = -138,0$ кДж/моль. В [66, 67] константы равновесия измерены при трех температурах в интервале 773—873 К и из температурной зависимости K_p найдена энтальпия реакции (7), равная $\Delta H_{823}^\circ(7) = -130,5$ кДж. Пересчет к стандартной температуре приводит к значению $\Delta H_{298}^\circ(7) = -136,9$ кДж. Расчет энтальпии реакции (7) по III закону термодинамики дает три близких значения: $-139,7$; $-140,0$ и $-140,1$ кДж. С использованием среднего из них, $\Delta H_{298}^\circ(7) = -139,9$ кДж, получаем величину $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6(\text{г})) = -150,9$ кДж/моль. Результаты расчета $\Delta H_{298}^\circ(7)$ двумя методами из данных [66, 67] хорошо согласуются. Однако для вычисления $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6)$ приходится использовать величину $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_4)$, определенную в работе [27], недостатки которой отмечены выше.

Таким образом, на основании имеющихся экспериментальных данных рекомендовать надежную величину $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{Cl}_6(\text{г}))$ затруднительно. Эта величина получена ниже (гл. VI) путем расчета.

Хлорэтан. Несколько авторов [39, 68—70] определили ΔH_c° газообразного хлорэтана в калориметре с горелкой. Работы [68, 69] представляют только исторический интерес. Уровень методики работы [70] невысок: калориметр был калиброван по теплоте сгорания известного объема водорода; велика доля балластной теплоты за счет сгорания водорода, в смеси с которым сжигали хлорэтан; отсутствует количественная характеристика чистоты реагентов. В [70] получено значение $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})) = -100 \pm 10$ кДж/моль. Наиболее надежны данные работы [39], в которой был использован чистый образец и проводился тщательный анализ продуктов сгорания. Авторы [39] получили $\Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})) = -1413,05 \pm 0,59$ кДж/моль, что соответствует величине $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})) = 112,2 \pm 0,7$ кДж/моль.

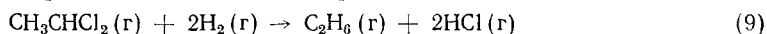
Близкие результаты получены из данных по исследованию равновесия реакции



в работах [71] (при 722—764 К) и [72] (при 448—528 К). В [71] получена по III закону термодинамики величина $\Delta H_{743}^\circ(8) = 74,98$ кДж, в [72] по II закону термодинамики найдено значение $\Delta H_{463}^\circ(8) = -72,97$ кДж. Отсюда, после пересчета к 298 К, находим значения $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г}))$, равные соответственно $-110,8 \pm 2$ и $-111,1 \pm 2$ кДж/

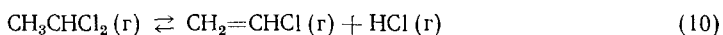
/моль. Более ранняя и менее точная работа [73] по изучению равновесия (8) дает результат $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})) = -96,0$ кДж/моль. Данные Лахера и сотр. [11, 48] по измерению энтальпии гидрогенизации хлорэтана при 521 К ($\Delta H_r = -71,80$ кДж/моль) после пересчета к стандартной температуре приводят к величине $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})) = 106,7$ кДж/моль. Рекомендуется величина, полученная в [39]: $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})) = -112,2 \pm 0,7$ кДж/моль.

1,1-Дихлорэтан. Работа [69], в которой измерена энтальпия сгорания CH_3CHCl_2 , имеет лишь исторический интерес. Из более поздних измерений ΔH_c° [27] следует $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHCl}_2(\text{ж})) = 158,3 \pm 0,9$ кДж/моль или (с учетом энтальпии испарения, равной $\Delta H_{\text{в},298}^\circ = 31,00 \pm 0,04$ кДж/моль [7]) $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHCl}_2(\text{г})) = -127,3 \pm 0,9$ кДж/моль. Лахер и сотр. [50] определили при 523 К значение ΔH реакции:

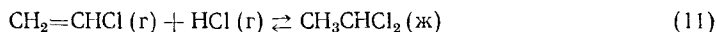


Из данных [50] находим $\Delta H_{298}^\circ(9) = -139,9 \pm 2,5$ кДж и $\Delta H_f^\circ \times (\text{CH}_3\text{CHCl}_2(\text{г})) = -128,8 \pm 2,6$ кДж/моль. Результаты работ [27] и [50] близки, тем не менее их трудно считать надежными. Так, знак ΔH изомеризации дихлорэтанов, который следует из значений $\Delta H_f^\circ \times (\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{г}))$ в [27, 50], противоречит найденному при прямом определении этой величины в работе [74] (см. ниже). Чистота образца CH_3CHCl_2 в [50] была невысокой (99% согласно хроматографическому анализу); не указан способ контроля однозначности реакции. В работе [27] вообще не приведено сведений о чистоте образца.

Более надежны данные, полученные авторами работы [75] при исследовании равновесий



и

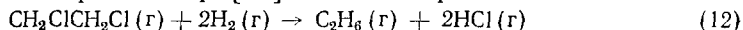


в интервалах 403—438 К и 293—323 К соответственно. Авторами [75] были рассчитаны по второму закону термодинамики значения $\Delta H_{420}^\circ(10) = 61,7$, $\Delta H_{308}^\circ(11) = -92,7$ кДж; $\Delta S_{420}^\circ(10) = 144,3$, $\Delta S_{308}^\circ(11) = -238,9$ Дж/моль·К. Пересчет к стандартной температуре дает $\Delta H_{298}^\circ(10) = 60,9$ кДж, откуда следует $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHCl}_2(\text{г})) = -130,2$ кДж/моль; величине $\Delta H_{298}^\circ(11)$ соответствует $\Delta H_f^\circ \times (\text{CH}_3\text{CHCl}_2(\text{г})) = -131,0$ кДж/моль. Близость значений ΔH_f° , полученных из величин ΔH для реакций (10) и (11), свидетельствует об отсутствии существенных систематических ошибок.

Другим подтверждением правильности результатов [75] является хорошее согласование экспериментальных значений $\Delta S^\circ(10)$ и $\Delta S^\circ(11)$ с рассчитанными из данных [7]: $\Delta S_{420}^\circ(10) = 148,4$ и $\Delta S_{298}^\circ(11) = -239,0$ Дж/моль·град. Рекомендуется среднее из полученных в [75] двух значений ΔH_f° , т. е. $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHCl}_2(\text{г})) = -130,6 \pm 3,0$ кДж/моль. Погрешность оценена по аналогии с результатами исследования равновесий в других работах тех же авторов.

1,2-Дихлорэтан. В работах [69, 76] определены значения ΔH_c° для 1,2-дихлорэтана, но точность их невысока. Данные [27] по энтальпии сгорания $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}(\text{ж}))$ приводят к величине $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \times (\text{ж})) = -158,9 \pm 0,8$ кДж/моль. С учетом энтальпии испарения $\Delta H_{\text{в},298}^\circ = 35,4 \pm 0,4$ кДж/моль [7], получаем $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}(\text{г})) = 123,5 \pm 0,9$ кДж/моль. Более поздние определения $\Delta H_c^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})$ в работах [24, 77] приводят к значениям $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}(\text{г}))$, равным $-129,5 \pm 1,6$ и $-134,1 \pm 1,2$ кДж/моль соответственно.

Из найденной Лахером и сотр. [50] энтальпии реакции



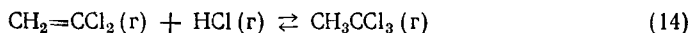
при 523 К после пересчета к стандартной температуре следует $\Delta H_{298}^\circ(12) = -142,1 \pm 2,5$ кДж и $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}(\text{г})) = -126,6 \pm 2,6$ кДж/моль. В работе [50], так же как и при гидрогенизации 1,1-дихлорэтана (см. выше), исследуемый образец был невысокой чистоты (99%) и не подтверждено отсутствие побочных реакций.

Авторы работы [78] определили ΔH° хлорирования этилена в газовой фазе при 355 К: $\Delta H_f^\circ = -182,6 \pm 0,6$ кДж/моль. После пересчета к 298 К их данные приводят к величине $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}(\text{г})) = -130,4 \pm \pm 0,8$ кДж/моль. Работы [24, 77, 78] выполнены по хорошо отработанным методикам и с достаточно чистыми образцами. Однако необходимо отметить, что результаты работ [24, 78] (так же, как и [27, 50]) находятся в противоречии с данными [74] по определению ΔH изомеризации:



(получено ΔH_{385}° (13) = $-9,6 \pm 1,4$ кДж). Последняя величина найдена путем совместной обработки результатов измерения K_p в жидкой и газовой фазах и является только ориентировочной. Тем не менее ее знак и приближенное значение необходимо учитывать при выборе величины ΔH_f° для 1,2-дихлорэтана. Из этих соображений следует отдать предпочтение данным работы [77], в которой определение ΔH_c° было выполнено по наиболее надежной методике — в калориметре с вращающейся бомбой, и принять $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}(\text{г})) = -134,1 \pm \pm 1,2$ кДж/моль.

1,1,1-Трихлорэтан. Энтальпия сгорания 1,1,1-трихлорэтана в калориметрах с вращающимися бомбами измерена авторами работ [25, 77, 79]. Как выяснено в работе [79], результат, полученный ранее ($\Delta H_f^\circ \times \times (\text{CH}_3\text{CCl}_3(\text{г})) = -138,3$ кДж/моль [77]), был ошибочным из-за недостаточной чистоты образца. В работах [25, 79] чистота образцов была весьма высокой (99,99 и 99,96 мол. % соответственно). Обе работы выполнены по тщательно обработанной методике. На основании значений ΔH_c° из [25, 79] с использованием величины $\Delta H_{v,298}^\circ(\text{CH}_3\text{CCl}_3) = 32,47 \pm \pm 0,07$ [80] получаем значения $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CCl}_3(\text{г}))$, равные $-142,1 \pm 1,4$ [25] и $-146,1 \pm 1,1$ кДж/моль [79]. В работе [79] было исследовано также равновесие



при 348—399 К и по III закону термодинамики получено ΔH_{298}° (14) = $-54,6 \pm 0,8$ кДж. Отсюда находим $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CCl}_3(\text{г})) = -144,6 \pm \pm 1,7$ кДж/моль.

Равновесие реакции гидрохлорирования 1,1-дихлорэтилена в хлорбензоле при 293—353 К изучено в работе [81]. Полученное значение $\Delta H_{323}^\circ = -56,9 \pm 2$ кДж/моль, из которого следует $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CCl}_3(\text{г})) = -141,0 \pm 2,4$ кДж/моль, уступает по точности данным [25, 79], так как энтальпии растворения $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ и CH_3CCl_3 в хлорбензоле не были учтены.

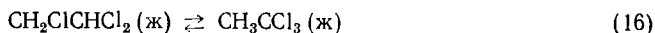
Рекомендуется среднее взвешенное из трех приведенных выше наиболее надежных результатов работ [25, 79]: $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CCl}_3(\text{г})) = -144,6 \pm 0,8$ кДж/моль.

1,1,2-Трихлорэтан. Автор работы [63] измерил энтальпию реакции



и получил ΔH_{298}° (15) = $-116,3$ кДж. Используя принятую выше величину $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})$, находим $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2(\text{ж})) = -193,5$ кДж/моль. В работе [63] вводились довольно большие поправки на растворение HCl , на испарение дихлорэтана и т. д., не измеренные с достаточной точностью; не контролировалось отсутствие побочных реакций. Поэтому результат [63] можно считать лишь ориентировочным.

Авторы работы [82] исследовали равновесие гидрохлорирования *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов в растворе тетрахлорэтана. Из этих данных без учета теплот растворения получаем для $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2(\text{ж}))$ значения $-179,9$ и $-181,9$ кДж/моль. Более надежным является результат, основанный на изучении равновесия изомеризации



при 373—473 К [82]. Расчет по II закону термодинамики была получена величина ΔH_{423}° (16) = $8,4 \pm 1,7$ кДж. Отсюда, приняв $\Delta C_p(\text{ж}) =$

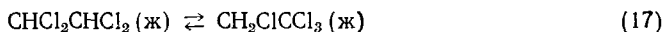
$=\Delta C_p(\text{г})=3,8$ Дж/моль·град [17]², ввиду отсутствия данных по $C_p(\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2(\text{ж}))$, находим $\Delta H_{298}^0(16)=7,9\pm 1,7$ кДж и $\Delta H_f^0 \times (\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2(\text{ж})) = -185,0\pm 1,9$ кДж/моль. С учетом энтальпии испарения $\Delta H_{\text{в},298}^0=40,28\pm 0,06$ кДж/моль [80], имеем $\Delta H_f^0 \times (\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2(\text{г})) = -144,7\pm 1,9$ кДж/моль.

1,1,1,2-Тетрахлорэтан. Энтальпия сгорания жидкого $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ (чистота 99,95 моль.%) измерена [83] в калориметре с вращающейся бомбой из тантала; получено значение $\Delta H_c^0(\text{CH}_2\text{ClCCl}_3(\text{ж})) = -973,90\pm 1,28$ кДж/моль. Эти данные приводят к величине $\Delta H_f^0 \times (\text{CH}_2\text{ClCCl}_3(\text{ж})) = -193,45\pm 1,35$ кДж/моль; принимая во внимание значение $\Delta H_{\text{в},298}^0=41,1\pm 0,2$ кДж/моль [83], находим $\Delta H_f^0 \times (\text{CH}_2\text{ClCCl}_3(\text{г})) = -152,3\pm 1,4$ кДж/моль.

Из температурной зависимости констант равновесия реакции дегидрохлорирования 1,1,1,2-тетрахлорэтана в растворе авторы работы [84] получили $\Delta H_{333}^0=45,4\pm 0,4$ кДж/моль. Отсюда находим $\Delta H_{\text{г},298}^0=44,0\pm 0,4$ кДж/моль и $\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{ClCCl}_3(\text{г})) = -133,3$ кДж/моль. Этот результат уступает в точности данным работы [83].

1,1,2,2-Тетрахлорэтан. В работе [27] определена энтальпия сгорания 1,1,2,2-тетрахлорэтана $\Delta H_c^0 = -970,0\pm 1,4$ кДж/моль. Из этих данных получаем $\Delta H_f^0(\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2(\text{ж})) = 193,0\pm 1,5$ кДж/моль или (с учетом энтальпии испарения $\Delta H_{\text{в},298}^0=45,78\pm 0,16$ кДж/моль [80]) $\Delta H_f^0 \times (\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2(\text{г})) = -147,2\pm 1,5$ кДж/моль. Измерение автором работы [63] значения ΔH^0 хлорирования *цис*-дихлорэтилена приводит к близкой величине: $\Delta H_f^0(\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2(\text{г})) = -148,2$ кДж/моль.

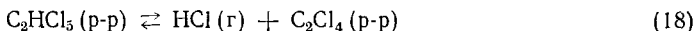
Более надежны результаты работы [67], в которой измерены константы равновесия реакции изомеризации



при трех температурах в интервале 453—493 К и вычислена по II закону термодинамики энтальпия реакции (17); получено $\Delta H_{473}^0(17) = 10,0\pm 2,6$ кДж. Приняв для пересчета к 298 К значение $\Delta C_p(\text{ж}) = \Delta C_p(\text{г}) = 2,1$ Дж/моль·К [7] (в связи с отсутствием данных по теплоемкости $(\text{CH}_2\text{ClCCl}_3(\text{ж}))$), получаем $\Delta H_{298}^0(17) = 9,7\pm 2,6$ кДж/моль. Вместе с приведенной выше величиной $\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{ClCCl}_3(\text{ж}))$ это дает значение $\Delta H_f^0(\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2(\text{ж})) = -203,1\pm 3,0$ кДж/моль или $\Delta H_f^0 \times (\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2(\text{г})) = -157,3\pm 3,0$ кДж/моль.

Пентахлорэтан. Измеренная в [27] энтальпия сгорания пентахлорэтана $\Delta H_c^0 = -858,9\pm 2,5$ кДж/моль приводит к значению $\Delta H_f^0 \times (\text{C}_2\text{HCl}_5(\text{ж})) = -183,5\pm 2,6$ кДж/моль. Из полученной в [63] энтальпии хлорирования трихлорэтилена $\Delta H_{\text{г}} = -150,6$ кДж/моль следует $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{HCl}_5(\text{ж})) = -188,7$ кДж/моль.

Авторы работ [67, 85] определили константы равновесия каталитической реакции



при 363—383 К и нашли по II закону термодинамики значение $\Delta H_{373}^0(18) = 45,1\pm 4,5$ кДж. Пересчет к стандартной температуре дает $\Delta H_{298}^0(18) = 48,1\pm 4,5$ кДж, откуда $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{HCl}_5(\text{ж})) = -191,4\pm 5$ кДж/моль.

Недостатки работ [27, 63] отмечены выше (см. обсуждение значения $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{Cl}_6)$). Точность определения $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{HCl}_5(\text{ж}))$ в [67, 85] тоже невысока вследствие узкого температурного интервала измерений K_p , отсутствия величин энтальпий растворения C_2Cl_4 и C_2HCl_5 и использования недостаточно надежного значения $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{г}))$, определенно из данных [27] (см. гл. II).

Значения ΔH_f^0 газообразного пентахлорэтана получаются равными $-137,9$ [27], $-143,1$ [63] и $-145,8$ [67, 85] кДж/моль. Их надежность снижается еще и вследствие использования величины $\Delta H_{\text{в},298}^0(\text{C}_2\text{HCl}_5) = 45,6$ кДж/моль, приведенной в [63] без указания погрешности и ме-

² Для изомеров дихлорэтана $\Delta C_p(\text{ж})$ и $\Delta C_p(\text{г})$ не отличаются в пределах экспериментальных погрешностей [7].

тогда измерения. Поэтому ниже (гл. VI) рекомендуется значение $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{HCl}_3(\text{г})),$ полученное расчетом.

1,2-Дихлортетрафторэтан. Значения $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}(\text{г})),$ вычисленные из величин ΔH° реакций $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ с K [41] или Na [86], равны $-920,8$ и $-968,5$ кДж/моль соответственно. Это расхождение, вероятно, обусловлено осложнениями, возникающими при определении ΔH в случае реакций со щелочными металлами.

Данные работы [47] по измерению энтальпии хлорирования тетрафторэтилена приводят к величине $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}(\text{г})) = -899,4$ кДж/моль. Рекомендуемая величина основана на энтальпии сгорания газообразного 1,2-дихлортетрафторэтана, измеренной в калориметре с вращающейся бомбой [87]. Чистота образца составляла 99,8 мол.%; на содержание 0,2 мол. % $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ была введена поправка. Получено $\Delta H_c^\circ(\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}(\text{г})) = -624,7 \pm 3,6$ кДж/моль, откуда следует $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}(\text{г})) = -925,5 \pm 4,3$ кДж/моль.

1,1,2-Трифтортрихлорэтан. Энтальпия сгорания $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ определена в работе [43]. Измерения проводили в двух калориметрах с вращающейся бомбой, использовали три образца вещества чистотой 99,60, 99,85 и 99,91 мол. %, продукты сгорания тщательно анализировали. Полученному в [43] значению $\Delta H_c^\circ(\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2(\text{ж})) = -641,6 \pm 1,9$ кДж/моль соответствует величина $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2(\text{ж})) = -755,0 \pm 2,8$ кДж/моль. С учетом энтальпии испарения $\Delta H_{\text{в},298}^\circ = 28,2 \pm 0,4$ кДж/моль [88] находим $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2(\text{г})) = -726,8 \pm 2,8$ кДж/моль. Результат работы [43] при использовании приведенной выше величины $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2 = \text{CFCl}(\text{г})) = -515,1 \pm 3,4$ кДж/моль удовлетворительно согласуется с данными Лахера и сотр. [44] по энтальпии хлорирования трифторхлорэтилена.

Величина $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2(\text{г})) = -781,9$ кДж/моль, вычисленная из результатов измерения ΔH° реакции $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ с натрием [86], менее надежна.

1,1-Дифтортетрахлорэтан. В работе [44] измерена энтальпия хлорирования 1,1-дифтордихлорэтилена $\Delta H_{\text{вз}} = -171,9$ кДж/моль, которой соответствует величина $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCCl}_3(\text{г})) = 510$ кДж/моль. Следует отметить, что использованное в этом расчете значение $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2 = \text{CCl}_2(\text{г})) = -338 \pm 11$ кДж/моль (см. гл. II) не отличается высокой надежностью. Полученное в [44] значение ΔH° реакции хлорирования также вызывает некоторые сомнения, так как выпадает из общих закономерностей для величин ΔH° хлорирования фтор- и хлорпроизводных этилена [89].

Более надежна величина, основанная на измерении энтальпии сгорания 1,1-дифтортетрахлорэтана (чистота 99,6 мол. %) в калориметре с вращающейся бомбой [90]; она составляет $\Delta H_c^\circ(\text{CF}_2\text{ClCCl}_3(\text{к})) = -670,5 \pm 3,5$ кДж/моль, откуда следует $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCCl}_3(\text{к})) = -569,8 \pm 3,8$ кДж/моль. С учетом энтальпии плавления $\Delta H_{\text{т},298}^\circ = 3,3 \pm 0,4$ кДж/моль [90] и энтальпии испарения 1,1-дифтортетрахлорэтана $\Delta H_{\text{в},298}^\circ = 40,7 \pm 1,9$ кДж/моль, получаем $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ClCCl}_3(\text{г})) = -525,8 \pm 4,3$ кДж/моль.

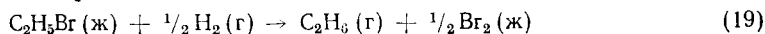
1-Фтор-1-хлорэтан. Энтальпия сгорания двух образцов газообразного CH_3CHFCl (чистота 99,78 и 99,93 мол. %) измерена в работе [91] в калориметре с вращающейся бомбой. Полученной величине $\Delta H_c^\circ = -1247,75 \pm 2,5$ кДж/моль соответствует значение $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHFCl}(\text{г})) = -313,4 \pm 2,6$ кДж/моль.

1,1-Дифтор-1-хлорэтан. В работе [92] измерена энтальпия сгорания газообразного $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ (чистота 99,90 мол. %) в калориметре с вращающейся бомбой $\Delta H_c^\circ = -1061,1 \pm 5,0$ кДж/моль. Отсюда следует $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}(\text{г})) = -536,2 \pm 5,2$ кДж/моль.

Бромэтан. Работы [68, 69] по определению ΔH° сгорания бромэтана имеют лишь исторический интерес. Лейн и сотр. [71] исследовали равновесие реакции гидробромирования этилена при 515–573 К и вычислили по второму закону термодинамики значение $\Delta H_{\text{т},298}^\circ = -80,3 \pm 1,3$ кДж/моль. После температурного пересчета получаем $\Delta H_{\text{т},298}^\circ =$

$= -78,2 \pm 1,3$ кДж/моль и $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{г})) = -62,2 \pm 1,4$ кДж/моль. В работе [49] измерена энтальпия гидрогенизации бромэтана при 523 К; она составляет $\Delta H_r^\circ = -62,05 \pm 1,1$ кДж/моль, откуда $\Delta H_{r,298}^\circ = -59,51 \pm 1,1$ кДж/моль. Используя рекомендованную выше величину $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}))$, получаем $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{г})) = -60,9 \pm 1,2$ кДж/моль. Значения ΔH_f° из работ [49, 71] хорошо согласуются; среднее взвешенное из них, т. е. $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{г})) = -61,5 \pm 1,0$ кДж/моль можно принять как наиболее вероятное.

Авторы работы [93] определили ΔH° реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ с гидридом лития и нашли для процесса



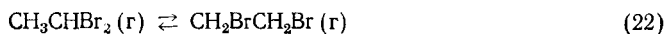
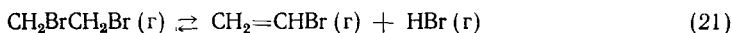
значение ΔH_{328}° (19) $= 11,7 \pm 6,3$ кДж. Отсюда следует $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{ж})) = -95,7 \pm 6,3$ кДж/моль; учитывая, что $\Delta H_{v,298}^\circ = 27,91 \pm 0,21$ кДж/моль [7], получаем значение $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{г})) = -67,8 \pm 6,3$ кДж/моль. Эта величина не противоречит рекомендованной выше, но менее точна.

1,1- и 1,2-Дибромэтаны. Данные Бергло [94] по энтальпии бромирования этилена, а также Каблукова и Перельман [76] по энтальпии сгорания 1,2-дибромэтана в статической бомбе к настоящему времени устарели.

Измерения энтальпии сгорания $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}(\text{ж})$ в качающейся [95] и вращающейся [96] бомбах приводят, с учетом $\Delta H_{v,298}^\circ(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}) = 41,8 \pm 0,4$ кДж/моль [7], к величинам $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}(\text{г}))$, равным соответственно $-52,3$ и $-22,4$ кДж/моль. Их большое расхождение объясняется, возможно, наличием примесей в исследованных образцах, чистота которых в [95, 96] не охарактеризована.

Кон и сотр. [78] определили энтальпию бромирования этилена (чистота 99,98 мол.%) в газовой фазе при 355 К; она оказалась равной $-121,6 \pm 1,3$ кДж/моль. После пересчета к 298 К получаем $\Delta H_{r,298}^\circ = 121,9 \pm 1,3$ кДж/моль, откуда следует $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}(\text{г})) = -38,6 \pm 1,4$ кДж/моль.

Леванова и сотр. [97] измерили (при 404—520 К) константы равновесия реакций:



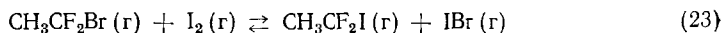
и вычислили по II закону термодинамики следующие значения: ΔH_{425}° (20) $= 70,3 \pm 2,5$, ΔH_{448}° (21) $= 79,9 \pm 1,7$ и ΔH_{485}° (22) $= -12,1 \pm 1,3$ кДж. Принимая $\Delta C_p = 0$ в реакциях (20) — (22) из-за отсутствия данных по $C_p(\text{CH}_3\text{CHBr}_2)$, а также в связи с малой величиной ΔC_p (21) $= 0,1$ Дж/моль·град [7], получаем на основании ΔH° для (20) и (21) значения $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHBr}_2(\text{г})) = -27,4 \pm 3,2$ кДж/моль и $\Delta H_f^\circ \times (\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}(\text{г})) = -37,0 \pm 2,6$ кДж/моль.

Авторы [98] исследовали равновесие изомеризации дибромэтанов в жидкой фазе при 363—698 К и рассчитали по II закону термодинамики энтальпию изомеризации при 528 К, которая равна $-13,0 \pm 0,5$ кДж/моль. Принимая $\Delta C_p = 0$ и используя приведенную выше величину $\Delta H_{v,298}^\circ(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br})$ [7], а также рассчитанную по уравнению Клаге-са [99] величину $\Delta H_{v,298}^\circ(\text{CH}_3\text{CHBr}_2) = 39,3$ кДж/моль, получаем для газовой фазы ΔH_{298}° (22) $= -10,5 \pm 5,0$ кДж. Погрешность учитывает приближенность расчета. Результаты определения энтальпий образования 1,1- и 1,2-дибромэтанов, а также энтальпии их изомеризации в работах [78, 97, 98] согласуются между собой (в пределах погрешностей). Путем совместной обработки указанных пяти результатов методом наименьших квадратов с учетом статистических весов разных величин найдены рекомендуемые значения $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHBr}_2(\text{г})) = -26,7 \pm 1,9$ и $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}(\text{г})) = -38,3 \pm 1,2$ кДж/моль.

1,2-Дибромтетрафторэтан. Лахер и сотр. [12] измерили при 376 К энтальпию бромирования тетрафторэтилена в газовой фазе; она равна $-161,0 \pm 3,0$ кДж/моль. С использованием величины

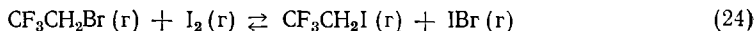
$C_p(\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}(\text{г})) = 119,8$ Дж/моль·град, оцененной на основании данных [7] по теплоемкостям C_2F_6 и C_2Br_6 , получаем $\Delta H_{f,298} = -161,3 \pm \pm 3,0$ кДж/моль, откуда следует $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}(\text{г})) = -789,9 \pm \pm 4,0$ кДж/моль.

1,1-Дифтор-1-бромэтан. Авторы работы [100] измерили константы равновесия реакции



при 581—622 К и нашли (оценив ΔS° (23) и ΔC_p (23) методом групповых вкладов) значение $\Delta H_{f,298}^\circ$ (23) = $42,7 \pm 0,8$ кДж. Принимая $\Delta H_f^\circ(\text{IBr}(\text{г})) = 40,80 \pm 0,14$ кДж/моль [21] и $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CF}_2\text{I}(\text{г})) = -410,0 \pm 8,5$ кДж/моль (см. ниже), получаем $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Br}(\text{г})) = -474,3 \pm 8,5$ кДж/моль.

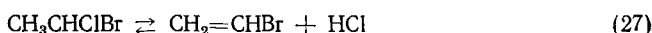
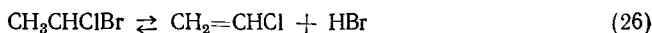
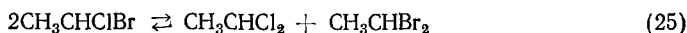
1,1,1-Трифторбромэтан. Авторы [101] исследовали равновесие



в интервале 614—726 К и рассчитали по III закону термодинамики, используя термодинамические функции галогенэтанов из [102], значение $\Delta H_{f,298}^\circ$ (24) = $27,6 \pm 2,1$ кДж. Принимая во внимание $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}(\text{г})) = -648,6 \pm 3,9$ кДж/моль (см. ниже), получаем $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}(\text{г})) = -697,8 \pm 4,4$ кДж/моль.

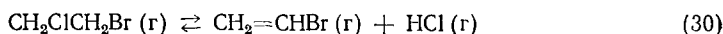
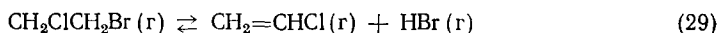
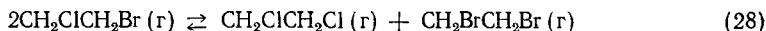
1,1,2,2-Тетрафторбромэтан. Лахер и сотр. [46] измерили энтальпию гидробромирования перфторэтилена в газовой фазе, равную $\Delta H_{r,367}^\circ = -137,7 \pm 0,9$ кДж/моль. Принимая $C_p(\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Br}(\text{г})) = 104,2$ Дж/моль·град, из сопоставления величин C_p для C_2H_6 , C_2F_6 и C_2Br_6 [7] находим $\Delta H_{f,298}^\circ = -137,3 \pm 1$ кДж/моль и $\Delta H_f^\circ(\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Br}(\text{г})) = -833,2 \pm 2,7$ кДж/моль.

1,1-Хлорбромэтан. В работе [103] изучены равновесия термодинамических превращений 1,1-хлорбромэтана в газовой фазе при 443—523 К и рассчитаны по II закону термодинамики энтальпии трех реакций:



Получены значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ (25) = $8,0 \pm 0,4$ кДж, $\Delta H_{f,298}^\circ$ (26) = $70,7 \pm 0,8$ кДж и $\Delta H_{f,298}^\circ$ (27) = $66,1 \pm 1,7$ кДж. Пересчет этих значений к 298 К не производили ввиду отсутствия данных по $C_p(\text{CH}_3\text{CHClBr})$, однако приближенная оценка C_p в реакциях (25)—(27) показала, что различие в значениях $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta H_{f,483}^\circ$ ниже экспериментальной погрешности. Используя приведенные в главе II данного обзора значения энтальпий образования хлор- и бромэтиленов, а также рекомендованные выше величины ΔH_f° для CH_3CHCl_2 и CH_3CHBr_2 , получаем для $\Delta H_f^\circ \times (\text{CH}_3\text{CHClBr}(\text{г}))$ три значения: $-82,6 \pm 3,6$; $-84,1 \pm 2,3$ и $-79,1 \pm 3,4$ кДж/моль. Рекомендуется среднее из них: $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHClBr}(\text{г})) = -82 \pm 5$ кДж/моль. Указанная погрешность учитывает сложность состава равновесной смеси и реальное расхождение трех полученных в [103] результатов.

1,2-Хлорбромэтан. В работе [104] найдены из измерения K_p при 483—523 К энтальпии следующих реакций:



Получено $\Delta H_{f,503}^\circ$ (28) = $3,7 \pm 0,4$ кДж, $\Delta H_{f,503}^\circ$ (29) = $77,8 \pm 2,5$ кДж, $\Delta H_{f,503}^\circ$ (30) = $69,0 \pm 2,1$ кДж. Пренебрегая температурным пересчетом, на основе этих величин получаем для $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}(\text{г}))$ три значения: $-88,1 \pm 1,7$; $-91,2 \pm 3,3$ и $-82,0 \pm 2,8$ кДж/моль. Как и в случае 1,1-хлорбромэтана, рекомендуется среднее из этих трех значений $\Delta H_f^\circ \times (\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}(\text{г})) = -87 \pm 5$ кДж/моль.

1,2-Дихлор-1,2-дибромэтан. Авторы работы [105] определили энтальпию реакции бромирования *транс*-дихлорэтилена в газовой фазе из температурной зависимости констант равновесия в интервале 343—373 К: получено значение $\Delta H_{r,358} = -72,4 \pm 6$ кДж/моль. Используя величину $C_p(\text{CHClBrCHClBr}) = 112,3$ Дж/моль·град, оцененную на основании приведенных в [7] теплоемкостей C_2H_6 , C_2Cl_6 и C_2Br_6 , находим $\Delta H_{r,298}^0 = -73,0 \pm 6$ кДж/моль, откуда $\Delta H_f^0(\text{CHClBrCHClBr}(г)) = -36 \pm 6$ кДж/моль.

1,1,2-Трифтор-2-хлордибромэтан. В работе [12] измерена энтальпия бромирования трифторхлорэтилена в газовой фазе $\Delta H_{r,376}^0 = -132,2 \pm 1,3$ кДж/моль. Для пересчета этой величины к 298 К принято $C_p(\text{CF}_2\text{BrCFClBr}) = 124,9$ Дж/моль·град (из сопоставления теплоемкостей C_2F_6 , C_2Cl_6 и C_2Br_6 [7]). Пересчет дает значение $\Delta H_{r,298}^0 = -132,6 \pm 1,3$ кДж/моль, откуда следует $\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{BrCFClBr}(г)) = -616,8 \pm 3,7$ кДж/моль.

1,1,1-Трифторхлорбромэтан. Энтальпия сгорания 1,1,1-трифторхлорбромэтана, измеренная в калориметре с вращающейся бомбой [45], составляет $\Delta H_c^0 = -761,6 \pm 3,2$ кДж/моль. Отсюда $\Delta H_f^0(\text{CF}_3\text{CHClBr}(ж)) = -729,6 \pm 3,8$ кДж/моль. С учетом энтальпии испарения $\Delta H_{v,298} \times (\text{CF}_3\text{CHClBr}) = 29,69 \pm 0,1$ кДж/моль (среднее значение из двух калориметрических определений [45, 106]) получаем $\Delta H_f^0(\text{CF}_3\text{CHClBr}(г)) = -699,9 \pm 3,8$ кДж/моль.

1,1,2-Трифтор-2-хлор-1-бромэтан. Энтальпия сгорания $\text{CF}_2\text{BrCHFCI}$ определена в калориметре с вращающейся бомбой и равна $\Delta H_c^0 = -806,3 \pm 5,2$ кДж/моль [45]. Отсюда $\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{BrCHFCI}(ж)) = -684,8 \pm 5,6$ кДж/моль или с учетом энтальпии испарения $\Delta H_{v,298}(\text{CF}_2\text{BrCHFCI}) = 30,15 \pm 0,1$ кДж/моль [107], можно получить $\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{BrCHFCI}(г)) = -654,7 \pm 5,6$ кДж/моль. Найденная величина согласуется с данными [46] по измерению энтальпии гидробромирования трифторхлорэтилена при использовании значения $\Delta H_f^0(\text{CF}_2 = \text{CFCl}(г)) = 515,1 \pm 3,4$ кДж/моль из [10].

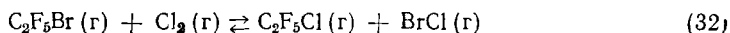
1,1-Дифтор-2,2-дихлор-1-бромэтан. Лахер и сотр. [46] измерили энтальпию гидробромирования 1,1-дифтордихлорэтилена и получили $\Delta H_{r,367} = 96,4 \pm 0,5$ кДж/моль. Оценив $C_p(\text{CF}_2\text{BrCHCl}_2) = 114,1$ Дж/моль·град (из сопоставления величин C_p для C_2H_6 , C_2F_6 , C_2Cl_6 и C_2Br_6 по данным [7]), находим $\Delta H_{r,298}^0 = -96,3$ кДж/моль и $\Delta H_f^0(\text{CF}_2\text{BrCH} \times \text{Cl}_2(г)) = -471 \pm 11$ кДж/моль.

Разность энтальпий образования бромперфторэтана и пентафторэтана. В работах [108, 109] изучено равновесие газофазной реакции



при 632—860 К и из температурной зависимости K_p найдена величина ΔH_{746}^0 (31) = $-24,2 \pm 0,7$ кДж. Авторы [110] вычислили (из данных работ [108, 109]) по III закону термодинамики, используя термодинамические функции C_2HF_5 и $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ из [102], значение ΔH_{298}^0 (31) = $-31,4 \pm 0,4$ кДж. Этой величине соответствует значение разности $[\Delta H_f^0 \times (\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}(г)) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{HF}_5(г))] = 35,9 \pm 0,5$ кДж/моль.

Разность энтальпий образования бром- и хлорперфторэтана. Авторы работы [111] исследовали равновесие



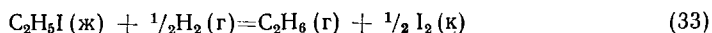
при 738—833 К и по II закону термодинамики вычислили ΔH_{785}^0 (32) = $-43,3 \pm 1,1$ кДж. Авторы [110] по III закону термодинамики из этих же данных рассчитали ΔH_{298}^0 (32) = $-39,75 \pm 0,4$ кДж. Отсюда находим разность $[\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}(г)) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}(г))] = 54,5 \pm 0,4$ кДж/моль.

Иодэтан. Измерения энтальпии сгорания иодэтана Томсеном [69] и Бертло [112] представляют в настоящее время лишь исторический интерес, так же как и определение ΔH реакции замещения иода бромом в иодэтано [68]. Авторы работы [113] определили энтальпию сгорания жидкого иодэтана и получили $\Delta H_c^0 = -1466,5 \pm 2,1$ кДж/моль; отсюда $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(ж)) = -35,1 \pm 2,1$ кДж/моль и, с учетом $\Delta H_{v,298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) =$

$= 32,2 \pm 0,4$ кДж/моль [7] получаем $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{г})) = -2,9 \pm 2,1$ кДж/моль. Следует отметить, что в [113] нет сведений о чистоте образца, результатах анализа продуктов сгорания, числе опытов.

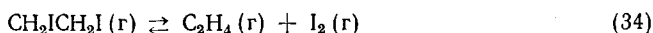
В работе [114] измерены энтальпии иодирования растворов диэтилцинка и диэтилкадмия в бензоле и эфире соответственно, а также энтальпии растворения иода в бензоле и эфире. Из этих данных, пренебрегая энтальпиями растворения иодэтана в бензоле и эфире и используя величины ΔH_f° для диэтилцинка, диэтилкадмия и иодидов металлов, принятые в [7], находим два значения для $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{ж}))$, равные $-40,6$ и $-39,7$ кДж/моль. Надежность этих результатов снижается из-за недостаточности строгого учета тепловых эффектов побочных процессов.

В [93] измерена энтальпия восстановления этилиодида гидридом лития в эфирном растворе литийалюминийгидрида, откуда найдено для реакции



$\Delta H_{298}^\circ(33) = -44,3 \pm 0,7$ кДж. Из этой величины следует $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5 \times \text{I}(\text{ж})) = -39,7 \pm 0,8$ и $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{г})) = -7,5 \pm 0,9$ кДж/моль. Последнее значение представляется нам наиболее надежным.

1,2-Диiodэтaн. В работах [115—118] были измерены константы равновесия реакции



при 282—476 К. Результаты [115] сомнительны, так как измерения выполнены при концентрациях I_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$, близких к насыщению. Данные [116—118] хорошо согласуются между собой. Авторы работы [118] обработали их совместно по II закону термодинамики и получили следующий результат: $\Delta H_{380}^\circ(34) = 48,12 \pm 0,84$ кДж. Температурный пересчет приводит к значению $\Delta H_{298}^\circ(34) = 48,16 \pm 0,84$ кДж, откуда $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2 \times \text{ICH}_2\text{I}(\text{г})) = 66,7 \pm 1,0$ кДж/моль.

1,2-Диiodтетрафторэтaн. Авторы работы [119] исследовали равновесие



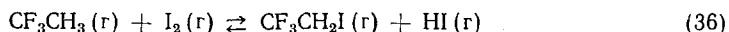
при 477—562 К и вычислили по II закону термодинамики $\Delta H_{520}^\circ(35) = -66,5 \pm 2,1$ кДж. Пересчет к 298 К, сделанный в [119], привел к величине $\Delta H_{298}^\circ(35) = -69,5 \pm 2,1$ кДж. Отсюда следует $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_2\text{ICF}_2 \times \text{I}(\text{г})) = -666,6 \pm 3,3$ кДж/моль.

1,1-Дифтор-1-иодэтaн. В работе Пикара и Роджерса [100] приведена разность энтальпий образования 1,1-дифтор-1-иодэтана и 1,1-дифторэтана, найденная ранее в диссертации Пикара [120]:

$$[\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CF}_2\text{I}(\text{г})) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHF}_2(\text{г}))]_{298} = 87,0 \pm 0,8 \text{ кДж/моль}$$

С использованием рекомендованного выше значения $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHF}_2)$ находим $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CF}_2\text{I}(\text{г})) = -410,0 \pm 8,5$ кДж/моль.

1,1,1-Трифториодэтaн. Авторы работы [121] измерили константы равновесия реакции



при 730—775 К. Оценив энтропии галогенэтанов, авторы [121] рассчитали по III закону термодинамики $\Delta H_{298}^\circ(36) = 64,0 \pm 2,1$ кДж. Отсюда, принимая во внимание рекомендованную выше величину $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CF}_3 \times (\text{г}))$, получаем $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}(\text{г})) = -648,6 \pm 3,9$ кДж/моль.

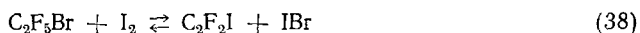
1-Бром-2-иодэтaн. Берто [68] измерил энтальпию реакции



и получил $\Delta H(37) = -58,2$ кДж. Ввиду отсутствия более точных измерений $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{I})$, расчет этой величины сделан нами по данным [68]. Используя величины $\Delta H_f^\circ(\text{IBr}(\text{к})) = -10,33$ кДж/моль и $\Delta H_{s,298}^\circ(\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{I}) = 66,9$ кДж/моль из [7], а также рекомендованное выше значение $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{I}(\text{г}))$, находим $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{Br}(\text{к})) = -48,1$ кДж/моль. Принимая $\Delta H_{s,298}^\circ(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{I}) = 60,3$ кДж/моль (среднее из двух приведенных выше значений $\Delta H_{s,298}^\circ(\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{I})$ и

$\Delta H_{s,283}^{\circ}(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}) = 53,6 \text{ кДж/моль}$ [7]), получаем $\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_2\text{Br} \times \text{CH}_2\text{I}(\text{г})) = 12,2 \text{ кДж/моль}$; эта величина является ориентировочной.

Разность энтальпий образования иод- и бромперфторэтана. В работе [110] исследовано равновесие



в газовой фазе при 618—667 К. С использованием термодинамических функций галогенэтано, рассчитанных в [102], авторы [110] получили ΔH_{298}° (38) = $38,5 \pm 0,8 \text{ кДж}$. Отсюда получаем величину разности $[\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{F}_5\text{I}(\text{г})) - \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}(\text{г}))] = 60,1 \pm 0,8 \text{ кДж/моль}$.

В. ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА

Из многочисленных аддитивных методов, позволяющих приближенно рассчитывать энтальпии образования органических соединений, лишь немногие использовались для оценки ΔH_f° галогензамещенных этана. При этом обычно оценка ΔH_f° проводилась лишь для небольшого числа галогенэтано. Ни в одном случае все галогенэтаны не были охвачены единой расчетной схемой, достаточно точной в применении именно к этой группе веществ.

Роджерс [122] применил для расчета энтальпий образования хлорфторуглеродов метод Цана [123] и вычислил шесть констант аддитивной схемы, с помощью которых можно рассчитать ΔH_f° всего лишь десяти галогенэтано. К тому же некоторые из экспериментальных значений ΔH_f° , использованных в [122] для вычисления констант, в настоящее время устарели. Попытка Лахера и Скиннера [124] применить схему Аллена [125] к фтор- и хлорзамещенным метану и этану не дала удовлетворительных результатов из-за малого числа имевшихся в то время экспериментальных данных. Позднее Гаштейгер и сотр. [126] использовали схему Аллена для оценки энтальпий образования галогеналканов, располагая более обширным экспериментальным материалом. Были найдены константы для расчета ΔH_f° моно- и полихлорзамещенных углеводородов, а также моно- (фтор-, бром- и иод-) замещенных; лишь незначительная часть галогенэтано входит в указанные группы веществ.

«Инкрементный» метод, примененный Андреевским и сотр. [127] для фторалканов, дает возможность рассчитывать энтальпии образования веществ, содержащих атомы-заместители только двух видов. В работе Бенсона и сотр. [128], предложивших для расчета ΔH_f° метод «групповых вкладов», рассчитаны вклады 12 галогенсодержащих групп, с использованием которых в принципе можно найти энтальпии образования 78 галогенэтано. Однако, как было отмечено несколькими авторами [60, 128], метод групповых вкладов приводит к сильно искаженным оценкам в случае соединений, содержащих расположенные рядом группы с резко различающейся полярностью, а именно это характерно для значительного числа галогенэтано.

Согласно схеме, разработанной Сомайяюлу и Зволинским [129, 130], энтальпии образования галогенэтано рассчитываются как сумма вкладов, соответствующих взаимодействиям в тройках атомов, связанных с одним атомом углерода, и «избыточным» вицинальным взаимодействиям. В [130] приведены константы, позволяющие оценить ΔH_f° для 78 галогенэтано, причем некоторые из использованных в этой работе экспериментальных значений ΔH_f° к настоящему времени изменены. Вычисление констант схемы Сомайяюлу и Зволинского представляет собой довольно громоздкую процедуру из-за необходимости подсчета числа троек атомов и вицинальных взаимодействий.

Бернштейн [13, 14] предложил для оценки энтальпий образования метод, основанный на учете попарных взаимодействий всех атомов в молекуле как соединенных, так и не соединенных химической связью. При оценке ΔH_f° галогенэтано в [14] исходная схема была упрощена: группа $-\text{CH}_3$ рассматривалась как один из заместителей в метане, а для галогенэтано, не содержащих группы CH_3 , энтальпии образования

рассчитывали как сумму вкладов двух замещенных метильных групп. При таком подходе не учитывались довольно значительные в галогенэтанах взаимодействия заместителей, находящихся у разных атомов углерода. Это упрощение, сделанное в связи с ограниченным числом экспериментальных величин, привело к существенному снижению точности оценки. Особенно велики расхождения между значениями ΔH_f° , рассчитанными в [14] и впоследствии определенными экспериментально для фторпроизводных этана.

Между тем метод, предложенный Бернштейном, в принципе весьма перспективен именно для соединений с короткой углеродной цепью и разнообразными заместителями, так как дает возможность оценивать энтальпии образования с удовлетворительной точностью при сравнительно небольшом числе констант в расчетных формулах. Этот метод с использованием современных экспериментальных данных был успешно применен для оценки ΔH_f° галогензамещенных метана [3, 21] и фторхлорзамещенных этилена [21].

В настоящей работе метод Бернштейна использован для приближенного расчета энтальпий образования галогенэтано́в. В связи с тем, что накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет учесть все попарные взаимодействия атомов в галогенэтанах (кроме иодпроизводных), а также для удобства вычислений, расчетные формулы были видоизменены по сравнению с предложенными в [13, 14].

Энтальпию образования галогенэтана, содержащего заместители только двух видов (X и Y), согласно Бернштейну, можно представить как сумму следующих вкладов: $P(CC)_1$, $P(CX)_1$, $P(CY)_1$, $P(CX)_2$, $P(CY)_2$, $P(XX)_2$, $P(YY)_2$, $P(XY)_2$, $P(XX)_3$, $P(YY)_3$, $P(XY)_3$. Подстрочный индекс 1 относится к паре атомов, соединенных химической связью, индекс 2 — к атомам, между которыми находятся две связи, индекс 3 — к атомам, разделенным тремя связями. Так как числа вкладов не являются линейно независимыми, их можно свести к следующим четырем константам расчетной схемы:

$$[CX]_1 = 1/6 P(CC)_1 + P(CX)_1 + P(CX)_2 + P(XX)_2 + 3/2 P(XX)_3 \quad (39)$$

$$[CY]_1 = 1/6 P(CC)_1 + P(CY)_1 + P(CY)_2 + P(YY)_2 + 3/2 P(YY)_3 \quad (40)$$

$$[XY]_2 = P(XY)_2 - 1/2 [P(XX)_2 + P(YY)_2] \quad (41)$$

$$[XY]_3 = P(XY)_3 - 1/2 [P(XX)_3 + P(YY)_3] \quad (42)$$

Линейные комбинации (39) — (42) подобраны так, чтобы для вычисления ΔH_f° приходилось подсчитывать лишь число связей атомов углерода с заместителями и число взаимодействий атомов-заместителей, отличных друг от друга. Например, энтальпия образования 1,1,2-трифторэтана выражается следующей суммой:

$$\Delta H_f^\circ (CH_2FCHF_2) = 3 [CH]_1 + 3 [CF]_1 + 4 [HF]_2 + 5 [HF]_3$$

Таким образом, для расчета ΔH_f° десяти галогенэтано́в состава $C_2X_{6-n}Y_n$ (где $0 \leq n \leq 6$) необходимо знать четыре константы. При введении третьего заместителя (Z) добавляются еще пять констант: $[CZ]_1$, $[XZ]_2$, $[XZ]_3$, $[YZ]_2$, $[YZ]_3$, которые определяются соотношениями, аналогичными (39) — (42); вычислив их, можно рассчитать энтальпии образования 55 галогенэтано́в состава $C_2X_{6-m-n}Y_mZ_n$. При наличии заместителей четырех видов требуется 16 констант при оценке ΔH_f° для 210 соединений. При введении пятого заместителя число галогенэтано́в возрастает до 630, а число констант — до 25.

Имеющийся набор экспериментальных данных позволяет рассчитать 16 констант, необходимых для оценки ΔH_f° H-, F-, Cl-, Br-содержащих этано́в. На основе рекомендованных экспериментальных величин, приведенных в табл. 1 (за исключением ΔH_f° для C_2Cl_6 и C_2HCl_5 , а также иодэтано́в), методом наименьших квадратов были найдены численные значения констант (в кДж): $[CH]_1 = -14,488$, $[CF]_1 = -223,266$, $[CCl]_1 = -23,897$, $[CBr]_1 = +33,523$, $[HF]_2 = +12,858$, $[HF]_3 = -3,444$, $[HCl]_2 = -3,916$, $[HCl]_3 = -3,151$, $[HBr]_2 = -6,880$, $[HBr]_3 = -3,672$,

Экспериментальные и вычисленные значения энтальпий образования галогенэтанов (при 298,15 K)

№ п/п	Соединение	$-\Delta H_f^0$ (г), кДж/моль		Ссылки *
		Опыт	Расчет	
1	CH_3CH_3	$84,0 \pm 0,4$	83,2	[52, 53]
2	CF_3CF_3	$1344,0 \pm 4,0$	1345,1	[21]
3	CH_3CHF_2	$497,0 \pm 8,5$	502,6	[32]
4	CH_3CF_3	$748,7 \pm 3,2$	744,8	[59]
5	$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$	691 ± 10	688,0	[11]
6	CCl_3CCl_3	$(137,7; 145,2; 138; 150,9)^{**}$	149,5	—
7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$112,2 \pm 0,7$	111,1	[39]
8	CH_3CHCl_2	$130,6 \pm 3,0$	131,1	[75]
9	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	$134,1 \pm 1,2$	133,2	[77]
10	CH_3CCl_3	$144,6 \pm 0,8$	142,9	[25, 79]
11	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	$144,7 \pm 1,9$	147,2	[82]
12	$\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$	$152,3 \pm 1,4$	153,2	[83]
13	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	$157,3 \pm 3,0$	155,3	[67]
14	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	$(137,9; 143,1; 145,8)$	155,4	—
15	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	$925,5 \pm 4,3$	925,8	[87]
16	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	$726,8 \pm 2,8$	724,1	[43]
17	$\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$	$525,8 \pm 4,3$	527,9	[90]
18	CH_3CHFCl	$313,4 \pm 2,6$	314,1	[91]
19	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	$536,2 \pm 5,2$	538,6	[92]
20	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$61,5 \pm 1,0$	63,7	[49, 71]
21	CH_3CHBr_2	$26,7 \pm 1,9$	26,7	[97, 98]
22	$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	$38,3 \pm 1,2$	33,1	[78, 97, 98]
23	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	$789,9 \pm 4,0$	800,7	[12]
24	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Br}$	$474,3 \pm 8,5$	472,8	[100]
25	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$697,8 \pm 4,4$	703,7	[101]
26	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Br}$	$833,2 \pm 2,7$	846,2	[46]
27	CH_3CHClBr	82 ± 5	80,9	[103]
28	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}$	87 ± 5	82,1	[104]
29	CHClBrCHClBr	36 ± 6	44,6	[105]
30	$\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$	$616,8 \pm 3,7$	602,5	[12]
31	CF_3CHClBr	$699,9 \pm 3,8$	698,1	[45]
32	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{FCl}$	$654,7 \pm 5,6$	655,9	[45]
33	$\text{CF}_2\text{BrCHCl}_2$	471 ± 11	471,4	[46]
34	$[\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{HF}_5)]$	$35,9 \pm 0,5$	43,9	[108, 109]
35	$[\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl})]$	$54,5 \pm 0,4$	59,8	[111]
36	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	$7,5 \pm 0,9$	—	[93]
37	$\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{I}$	$-66,7 \pm 1,0$	—	[116—118]
38	$\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$	$666,6 \pm 3,3$	—	[119]
39	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{I}$	$410,0 \pm 8,5$	—	[100]
40	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$	$648,6 \pm 3,9$	—	[121]
41	$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{I}$	$(-12,2)$	—	[68]
42	$[\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{I}) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{Br})]$	$60,1 \pm 0,8$	—	[110]

* Даны ссылки лишь на те работы, на основании которых нами рекомендованы величины ΔH_f^0 .

** В скобках здесь и далее приведены экспериментальные величины, которые рассматриваются как ненадежные.

$[\text{FCl}]_2 = +2,920$, $[\text{FCl}]_3 = +1,018$, $[\text{FBr}]_2 = +7,675$, $[\text{FBr}]_3 = -1,351$, $[\text{ClBr}]_2 = -1,273$, $[\text{ClBr}]_3 = +1,448$. Эти константы были использованы для оценки энтальпий образования бромсодержащих этанов, которые приведены в табл. 1 и 2.

Следует отметить, что для галогенэтанов, содержащих только H, F и Cl, рекомендованные величины ΔH_f^0 , как правило, наиболее надежны: наличие многочисленных экспериментальных данных позволило отобрать наиболее точные и подтвержденные несколькими авторами величины. В связи с этим можно получить и более точные оценки ΔH_f^0 для H-, F-, Cl-содержащих этанов. С этой целью 17 экспериментальных значений ΔH_f^0 для H-, F-, Cl-содержащих этанов (кроме C_2Cl_6 и C_2HCl_3) были обработаны методом наименьших квадратов, в результате чего получены

Вычисленные значения энтальпий образования бромпроизводных этана, кДж/моль (при 298,15 К)

№ п/п	Соединение	$-\Delta H_f^0$ (г)	№ п/п	Соединение	$-\Delta H_f^0$ (г)
1	CBr_3CBr_3	-201,1	27	CH_2FCBr_3	152,0
2	CH_3CBr_3	-24,1	28	$\text{CHBr}_2\text{CHFBr}$	168,9
3	$\text{CH}_2\text{BrCHBr}_2$	-11,2	29	$\text{CFBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$	173,0
4	$\text{CH}_2\text{BrCBr}_3$	-69,3	30	CHFBrCF_3	874,8
5	$\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$	-62,9	31	$\text{CHF}_2\text{CFBr}_2$	592,4
6	$\text{CHBr}_2\text{CBr}_3$	-128,4	32	$\text{CHFBrCF}_2\text{Br}$	602,9
7	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Br}$	1071,5	33	CF_3CHBr_2	649,4
8	CF_3CFBr_2	818,8	34	$\text{CHBr}_2\text{CF}_2\text{Br}$	374,8
9	CF_3CBr_3	581,4	35	CHFBrCFBr_2	346,3
10	$\text{CF}_2\text{BrCFBr}_2$	545,3	36	CBr_3CHF_2	353,9
11	$\text{CF}_2\text{BrCBr}_3$	305,2	37	$\text{CHBr}_2\text{CFBr}_2$	115,6
12	$\text{CFBr}_2\text{CFBr}_2$	287,1	38	CHFBrCBr_3	105,1
13	$\text{CFBr}_2\text{CBr}_3$	44,4	39	$\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{Br}$	84,2
14	CH_3CHFBr	255,4	40	$\text{CCl}_3\text{CClBr}_2$	22,4
15	$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Br}$	251,3	41	$\text{CCl}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$	27,8
16	$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{FBr}$	436,1	42	CCl_3CBr_3	-41,9
17	$\text{CH}_2\text{BrCHF}_2$	464,7	43	$\text{CCl}_2\text{BrCClBr}_2$	-31,0
18	CH_3CFBr_2	216,7	44	$\text{CCl}_2\text{BrCBr}_3$	-92,4
19	$\text{CH}_2\text{FCHBr}_2$	208,6	45	$\text{CClBr}_2\text{CClBr}_2$	-87,0
20	$\text{CH}_2\text{BrCHFBr}$	219,0	46	$\text{CClBr}_2\text{CBr}_3$	-145,5
21	CHF_2CHFBr	642,6	47	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{Br}$	90,2
22	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{F}$	646,7	48	$\text{CH}_2\text{ClCHClBr}$	93,0
23	$\text{CH}_2\text{FCFBr}_2$	391,7	49	$\text{CH}_2\text{BrCHCl}_2$	92,7
24	$\text{CH}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	430,7	50	$\text{CH}_3\text{CClBr}_2$	34,3
25	CHFBrCHFBr	398,1	51	$\text{CH}_2\text{ClCHBr}_2$	36,9
26	$\text{CHF}_2\text{CHBr}_2$	416,1	52	$\text{CH}_2\text{BrCHClBr}$	42,0
53	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Br}$	95,5	79	$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{Br}$	458,9
54	$\text{CHCl}_2\text{CHClBr}$	97,3	80	$\text{CFCl}_2\text{CFClBr}$	464,9
55	$\text{CCl}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$	96,0	81	$\text{CCl}_2\text{BrCF}_2\text{Cl}$	478,6
56	$\text{CH}_2\text{ClCClBr}_2$	38,2	82	$\text{CF}_2\text{ClCClBr}_2$	424,5
57	$\text{CH}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$	43,1	83	$\text{CF}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$	410,2
58	$\text{CHCl}_2\text{CHBr}_2$	39,2	84	CFClBrCFClBr	406,4
59	$\text{CH}_2\text{ClCBr}_3$	-22,2	85	$\text{CFCl}_2\text{CFBr}_2$	401,0
60	$\text{CHBr}_2\text{CHClBr}$	-10,6	86	$\text{CF}_2\text{ClCBr}_3$	367,8
61	$\text{CClBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$	-11,8	87	$\text{CFBr}_2\text{CFClBr}$	345,3
62	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{Br}$	94,0	88	$\text{CClBr}_2\text{CF}_2\text{Br}$	359,0
63	CHClBrCCl_3	93,7	89	$\text{CFCl}_2\text{CCl}_2\text{Br}$	278,5
64	$\text{CHCl}_2\text{CClBr}_2$	34,2	90	CFClBrCCl_3	268,6
65	$\text{CHClBrCCl}_2\text{Br}$	39,4	91	$\text{CFCl}_2\text{CClBr}_2$	220,5
66	$\text{CCl}_3\text{CHBr}_2$	33,7	92	$\text{CFClBrCCl}_2\text{Br}$	216,1
67	$\text{CHBr}_2\text{CCl}_2\text{Br}$	-17,8	93	$\text{CCl}_3\text{CFBr}_2$	200,8
68	CHClBrCClBr_2	-17,5	94	$\text{CFBr}_2\text{CCl}_2\text{Br}$	151,2
69	$\text{CBr}_3\text{CHCl}_2$	-28,1	95	CFClBrCClBr_2	161,1
70	$\text{CHBr}_2\text{CClBr}_2$	-71,8	96	$\text{CBr}_2\text{CFCl}_2$	160,0
71	CHClBrCBr_3	-77,0	97	$\text{CFBr}_2\text{CClBr}_2$	99,1
72	CF_2CFClBr	875,1	98	CFClBrCBr_3	103,5
73	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Br}$	861,5	99	CH_3CFClBr	278,6
74	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{Br}$	684,6	100	$\text{CH}_2\text{FCHClBr}$	260,9
75	$\text{CF}_2\text{ClCFClBr}$	667,1	101	$\text{CH}_2\text{ClCHFBr}$	266,2
76	$\text{CF}_2\text{BrCFCl}_2$	657,3	102	$\text{CH}_2\text{BrCHFCI}$	275,8
77	$\text{CF}_3\text{CClBr}_2$	634,2	103	$\text{CH}_2\text{FCFCIBr}$	451,7
78	$\text{CF}_2\text{ClCFBr}_2$	606,9	104	$\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{Br}$	482,4
105	$\text{CH}_2\text{BrCF}_2\text{Cl}$	495,1	124	$\text{CHF}_2\text{CClBr}_2$	408,5
106	$\text{CHF}_2\text{CHClBr}$	466,6	125	CHFClCFBr_2	400,2
107	CHFClCHFBr	453,0	126	CHFBrCFClBr	405,4
108	$\text{CH}_2\text{FCCl}_2\text{Br}$	262,6	127	$\text{CHClBrCF}_2\text{Br}$	424,4
109	$\text{CH}_2\text{ClCFClBr}$	283,1	128	$\text{CHBr}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	438,3
110	$\text{CH}_2\text{BrCFCl}_2$	292,4	129	$\text{CHFClCCl}_2\text{Br}$	274,4
111	CHClBrCHFCI	20,79	130	CHFBrCCl_3	264,3
112	CHFBrCHCl_2	278,2	131	CHClBrCFCl_2	289,3
113	$\text{CH}_2\text{FCClBr}_2$	203,2	132	CFClBrCHCl_2	279,8
114	$\text{CH}_2\text{ClCFBr}_2$	219,2	133	CHFClCClBr_2	218,5
115	$\text{CH}_2\text{BrCFClBr}$	234,0	134	$\text{CHFBrCCl}_2\text{Br}$	213,0
116	CHFClCHBr_2	224,7	135	CHClBrCFClBr	229,0
117	CHFBrCHClBr	220,3	136	$\text{CHCl}_2\text{CFBr}_2$	213,9
118	$\text{CHF}_2\text{CFClBr}$	650,6	137	$\text{CHBr}_2\text{CFCl}_2$	236,9
119	$\text{CHFBrCF}_2\text{Cl}$	665,4	138	CHFClCBr_3	159,9

ТАБЛИЦА 2 (ОКОНЧАНИЕ)

№ п/п	Соединение	$-\Delta H_f^0$ (г)	№ п/п	Соединение	$-\Delta H_f^0$ (г)
120	$\text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{Br}$	460,7	139	CHFBrCClBr_2	160,7
121	$\text{CHFCl}_2\text{CFClBr}$	462,2	140	CHClBrCFBr_2	166,0
122	CHFBrCFCl_2	462,0	141	$\text{CHBr}_2\text{CFClBr}$	175,6
123	$\text{CHClBrCF}_2\text{Cl}$	490,8			

ТАБЛИЦА 3

Вычисленные значения энтальпий образования фторхлорпроизводных этана, кДж/моль (при 298,15 К)

№ п/п	Соединение	$-\Delta H_f^0$ (г)	№ п/п	Соединение	$-\Delta H_f^0$ (г)
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	282,1	20	CHF_2CHFCl	702,4
2	$\text{CH}_3\text{FCH}_2\text{F}$	474,3	21	$\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{F}$	715,2
3	CH_3FCF_3	923,3	22	$\text{CH}_2\text{FCFCF}_2$	512,6
4	CHF_2CHF_2	894,9	23	$\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	543,1
5	CHF_2CF_3	1123,4	24	CHFClCHFCF_2	514,7
6	CCl_3CCl_3	149,5	25	$\text{CHF}_2\text{CHCl}_2$	515,4
7	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	155,4	26	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{F}$	315,5
8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	1133,0	27	$\text{CHCl}_2\text{CHFCF}_2$	332,6
9	CF_3CFCl_2	926,4	28	$\text{CFCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	345,4
10	CF_3CCl_3	725,3	29	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	913,3
11	$\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$	527,3	30	CHFClCF_3	928,8
12	$\text{CFCl}_2\text{CCl}_3$	336,0	31	$\text{CHF}_2\text{CFCl}_2$	708,7
13	$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{Cl}$	301,3	32	$\text{CHFClCF}_2\text{Cl}$	723,7
14	$\text{CH}_3\text{FCHFCF}_2$	497,5	33	CF_3CHCl_2	739,9
15	$\text{CH}_2\text{ClCHF}_2$	513,0	34	$\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	539,5
16	CH_3CFCl_2	338,0	35	CHFClCFCl_2	524,0
17	$\text{CH}_2\text{FCHCl}_2$	312,4	36	CCl_3CHF_2	509,6
18	$\text{CH}_2\text{ClCHFCF}_2$	327,4	37	$\text{CHCl}_2\text{CFCl}_2$	344,7
19	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	746,4	38	CHFClCCl_3	329,7

девять констант (в кДж): $[\text{CH}]_1 = -13,859$, $[\text{CF}]_1 = -224,190$, $[\text{CCl}]_1 = -24,915$, $[\text{HF}]_2 = +10,786$, $[\text{HF}]_3 = -3,401$, $[\text{HCl}]_2 = -4,038$, $[\text{HCl}]_3 = -2,952$, $[\text{FCl}]_2 = +2,753$, $[\text{FCl}]_3 = +2,444$. При использовании приведенных констант были рассчитаны энтальпии образования фторхлорзамещенных этана, помещенные в табл. 1 и 3.

Из имеющихся экспериментальных данных (табл. 1) в принципе можно найти также девять констант для оценки значений ΔH_f^0 для Н-, F-, I-содержащих этанов) или 16 констант для оценки ΔH_f^0 для Н-, F-, Br-, I-этанов. Однако при этом число экспериментальных значений ΔH_f^0 подэтанов, которые служат опорными величинами для расчета констант, относящихся к взаимодействиям атома нода с другими атомами ($[\text{Cl}]_1$, $[\text{H}]_2$, $[\text{H}]_3$, $[\text{F}]_2$ и т. д.), равно числу искоемых констант, и такая система уравнений была бы плохо обусловленной. Поэтому для оценки неизвестных значений ΔH_f^0 подпроизводных этана необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вычисленные величины ΔH_f^0 галогенэтанов сравнены с рекомендованными экспериментальными значениями в табл. 1. Для фторхлорзамещенных этана среднее расхождение между экспериментальными и вычисленными величинами составляет 1,9 кДж/моль, для бромсодержащих оно значительно выше (5,3 кДж/моль), как и следовало ожидать в связи с более низкой точностью экспериментальных данных. Основываясь на сравнении экспериментальных и вычисленных значений (табл. 1), можно полагать, что погрешности оцененных величин ΔH_f^0 для Н-, F-, Cl-этанов (табл. 3) не превышают 5—10, а для бромсодержащих этанов (табл. 2) погрешности не более 20—25 кДж/моль.

Рассчитанные величины ΔH_f° подчиняются некоторым закономерностям, отмеченным ранее. Так, в рядах $C_2H_{6-n}F_n$, $C_2Cl_{6-n}F_n$, $C_2Br_{6-n}F_n$ наблюдается резкое увеличение $|\Delta H_f^\circ|$ при накоплении атомов фтора у одного атома углерода, как и в случае других фторорганических соединений [3, 89, 131]. В ряду $C_2H_{6-n}Cl_n$ с увеличением n значение $|\Delta H_f^\circ|$ возрастает, проходя через максимум при $n=4$. Сходная картина отмечена для хлорзамещенных метана, где максимальное значение $|\Delta H_f^\circ|$ приходится на $CHCl_3$ [3].

При последовательной замене водорода бромом в ряду $C_2H_{6-n}Br_n$ наблюдается более быстрое возрастание ΔH_f° , чем было бы при наличии линейной зависимости ΔH_f° от n . Это характерно и для бромзамещенных метана [3].

Дальнейшее развитие термохимии галогензамещенных этана определяется накоплением надежных экспериментальных данных. Так, в настоящее время известно очень мало величин ΔH_o° для иодпроизводных этана и совсем нет данных для галогенэтанов, содержащих Cl и I. Явно недостаточно число известных величин ΔH_o° для бромсодержащих этанов и невысока надежность некоторых из имеющихся данных. Что касается наиболее важной в практическом отношении группы веществ — галогенэтанов, содержащих атомы H, F и Cl, то для них также необходима экспериментальная проверка некоторых ранее измеренных величин (например, для C_2Cl_6 , C_2HCl_5) и увеличение числа надежных экспериментальных данных. Все это позволит уточнить оценку ΔH_o° и получить более надежные термохимические параметры для всех галогензамещенных этана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеннард У., Шартс К. Органическая химия фтора (пер. с англ.). М.: Мир, 1972.
2. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений (пер. с англ.) М.: Мир, 1971.
3. Колесов В. П. Усп. химии, 1978, т. 47, № 7, с. 1145.
4. Колесов В. П., Ерастов П. А. В сб.: Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1983, т. 14.
5. Томазовская В. Ф., Колотова Е. Б. Фреоны. Л.: Химия, 1970.
6. Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Halow I., Bailey S. M., Schumm R. H. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. NBS Technical Note 270-3, Washington, 1968.
7. Термические константы веществ. Ред. Глушко В. П. М.: Наука, вып. 1—10, 1965—1981.
8. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. London — New York: Acad. Press, 1970.
9. Pedley J. B., Rylance J. Sussex-N. P. L. Computer Analysed Thermochemical Data. Organic and Organometallic Compounds. Brighton: Sussex University, 1977.
10. Erastov P. A., Kolesov V. P. J. Chem. Thermodyn., 1982, v. 14, 2, p. 103.
11. Lacher J. R., Kianpour A., Oetting F., Park J. D. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 1500.
12. Lacher J. R., Casali L., Park J. D. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 608.
13. Bernstein H. J. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 263.
14. Bernstein H. J. Ibid., 1965, v. 69, p. 1550.
15. Rossini F. D. In: Experimental Chemical Thermodynamics, v. 1. Combustion Calorimetry/Ed. Sunner S., Månsson M. Oxford: Pergamon Press, 1979, ch. 1.
16. IUPAC Commission on Atomic Weights. Pure Appl. Chem., 1976, v. 47, p. 75.
17. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1975. J. Chem. Thermodyn., 1976, v. 8, p. 603.
18. Johnson G. K., Smith R. N., Hubbard W. N. Ibid., 1973, v. 5, p. 793.
19. Cox J. D., Pedley J. B., Kirk A., Seilman S., Heath L. G. Computer Analysis of Thermochemical Data; CATCH Tables, Halogen Compounds. Sussex: Carton and Co., 1972.
20. Parker V. B. Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington, NBS, 1965.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 1—2. Ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1979.
22. Lacher J. R., Kianpour A., Montgomery P., Knedler H., Park J. D. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1125.
23. Joshi R. M. Indian J. Chem., 1964, v. 2, p. 125.
24. Sinke G. C., Stull D. R. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1125.
25. Månsson M., Ringner B., Sunner S. J. Chem. Thermodyn., 1971, v. 3, p. 547.
26. Hildenbrand D. L., McDonald R. A., Kramer W. R., Stull D. R. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 930.

27. Smith L., Bjellerup L., Krook S., Westermarck H. Acta Chem. Scand., 1953, v. 7, p. 65.
28. Olson A. R., Maroney W. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 1320.
29. Maroney W. Ibid., 1935, v. 57, p. 2397.
30. Wood R. E., Stevenson D. P. Ibid., 1941, v. 63, p. 1650.
31. Mathews J. H. Ibid., 1926, v. 48, p. 562.
32. Колесов В. П., Штехер С. М., Мартынов А. М. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 1847.
33. Колесов В. П. В сб.: Современные проблемы физической химии, т. 6. М.: Изд-во МГУ, 1972, с. 104.
34. Колесов В. П. Тр. по химии и химической технологии (Горький), 1972, № 2, с. 3.
35. Ерастов П. А., Колесов В. П., Юшкевич В. Ф., Александров Ю. И. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2223.
36. Ерастов П. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1981.
37. Kolesov V. P. In: Experimental Chemical Thermodynamics, v. 1. Combustion Calorimetry Ed. Sunner S., Mansson M. Oxford: Pergamon Press, 1979 ch. 13.
38. Pilcher G. Ibid., ch. 14.
39. Fletcher R. A., Pilcher G. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 3191.
40. Wartenberg H., Schiefer J. Z. anorg. Chem., 1955, B. 278, S. 326.
41. Kirkbride F. W., Davidson F. G. Nature, 1954, v. 174, p. 79.
42. Колесов В. П., Зенков И. Д., Скупатов С. М. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, с. 224.
43. Erastov P. A., Kolesov V. P., Dityat'eva L. N., Golovanova Yu. G. J. Chem. Thermodyn., 1981, v. 13, p. 663.
44. Lacher J. R., McKinley J. J., Walden C., Lea K., Park J. D. J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1334.
45. Papina T. S., Erastov P. A., Kolesov V. P. J. Chem. Thermodyn., 1981, v. 13, p. 683.
46. Lacher J. R., Lea K. R., Walden C. H., Olson G. G., Park J. D. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3231.
47. Lacher J. R., McKinley J. J., Snow C. M., Michel L., Nelson G., Park J. D. Ibid., 1949, v. 71, p. 1330.
48. Lacher J. R., Emery E., Bohmjaek E., Park J. D. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 492.
49. Fowell P., Lacher J. R., Park J. D. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 1324.
50. Lacher J. R., Amador A., Park J. D. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 1608.
51. Sinke G. C. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1326.
52. Rossini F. D. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1934, v. 12, p. 735.
53. Pittam D. A., Pilcher G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, v. 68, p. 2224.
54. Rossini F. D., Knowlton J. W. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1937, v. 19, p. 249.
55. Kistiakowsky G. B. J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 78.
56. Kistiakowsky G. B., Romeyn H., Ruhoff J. R., Smith H. A., Vaughan W. E. J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 65.
57. Coomber J. W., Whittle E. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 1394.
58. Walker L. C., Sinke G. C., Perettie D. J., Janz G. J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4525.
59. Колесов В. П., Мартынов А. М. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 435.
60. Rodgers A. S., Ford W. G. F. Int. J. Chem. Kinetics, 1973, v. 5, p. 965.
61. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1893, t. 28, p. 126.
62. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe J. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. NBS, Circ. 500, Washington, 1952.
63. Kirkbride F. W. J. Appl. Chem., 1956, v. 6, p. 11.
64. Puyo J., Balesdent D., Niclaude M., Dzierzynski M. Compt. rend. 1936, t. 256, p. 3471.
65. Puyo J., Masi R., Niclaude M., Dzierzynski M. Bull. soc. Loirrairie sci., 1962, t. 2, p. 75.
66. Бушинева Л. И., Леванова С. В., Родова Р. М., Рожнов А. М., Трегер Ю. А., Попов В. С. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 445.
67. Бушинева Л. И. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.
68. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1881, v. 23, p. 214.
69. Thomsen J. Thermochemische Untersuchungen, Bd. I—IV. Leipzig: Barth, 1882—1886.
70. Casey D. W. H., Fordham S. J. Chem. Soc., 1951, p. 2513.
71. Lane M. R., Linnet J. W., Oswin H. G. Proc. Roy. Soc., A, 1953, v. 216, p. 361.
72. Howlett K. E. J. Chem. Soc., 1955, p. 1784.
73. Рудковский Д. М., Трифель А. Г., Фрост А. В. Укр. хим. ж., 1935, т. 10, с. 277.
74. Рожнов А. М. Нефтехимия, 1968, т. 8, с. 431.
75. Леванова С. В., Трегер Ю. А., Величко О. М., Рожнов А. М. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1901.
76. Каблуков И. А., Перельман Ф. М. Ж. общ. химии, 1931, т. 1, с. 1249.
77. Hu A. T., Sinke G. C. J. Chem. Thermodyn., 1969, v. 1, p. 507.
78. Conn J. B., Kistiakowsky G. B., Smith E. A. J. Am. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 2764.
79. Hu A. T., Sinke G. C., Mintz M. J. J. Chem. Thermodyn., 1972, v. 4, p. 239.
80. Laynez J., Wadso I. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 3148.
81. Леванова С. В., Трегер Ю. А., Величко С. Н., Рожнов А. М., Бушинева Л. И., Таланов А. И. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 480.
82. Леванова С. В., Трегер Ю. А., Величко С. М., Рожнов А. М., Хлестков А. И. Писарев В. В. Там же, 1975, т. 48, с. 1574.
83. Gundry H. A., Head A. J. J. Chem. Thermodyn., 1978, v. 10, p. 195.

84. Леванова С. В., Бушинева Л. И., Родова Р. М., Рожнов А. М., Трегер Ю. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2701.
85. Леванова С. В., Бушинева Л. И., Родова Р. М., Рожнов А. М., Трегер Ю. А., Апрекин С. А. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 1513.
86. Колесов В. П., Талакин О. Г., Скуратов С. М. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 3033.
87. Папина Т. С., Колесов В. П. Там же, 1982, т. 56, с. 1108.
88. Варущенко Р. М., Булгакова Л. Л. Труды по химии и химической технологии (Горький), 1974, № 1, с. 69.
89. Колесов В. П. Дисс. на соискание уч. степ., докт. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1970.
90. Папина Т. С., Колесов В. П. Термодинамика органических соединений. Горький: Изд. ГГУ, 1981, с. 42.
91. Колесов В. П., Папина Т. С. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2951. Деп. ВИНТИ, № 6381-73 (1973).
92. Папина Т. С., Колесов В. П. Вестник МГУ, 1978, т. 19, с. 500. Деп. ВИНТИ, № 37—78 (1978).
93. Ashcroft S. J., Carson A. S., Carter W., Laye P. J. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 225.
94. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1876, t. 9, p. 289.
95. Popov M. M., Schirokikh P. K. Z. phys. Chem., 1933, B. A167, S. 183.
96. Smith L., Sunner S. The Svedberg (Memorial Volume). Ed. Iniselius A., Pedersen K. O. Uppersala, 1944, p. 352; C. A., 1945, v. 39, 1100.
97. Леванова С. В., Рожнов А. М., Седов С. М., Старков В. Я., Манжос В. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1970, т. 13, с. 62.
98. Измайлов В. Д., Рожнов А. М., Шаронов К. Г. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 491.
99. Klages F. Chem. Ber., 1949, B. 82, S. 358.
100. Pickard J. M., Rodgers A. S. Int. J. Chem. Kinetics, 1977, v. 9, p. 759.
101. Buckley G. S., Ford W. G. F., Rodgers A. S. Thermochim. Acta, 1980, v. 42, p. 349.
102. Ford W. G. F. Ph. D. Dissertation. Texas University, 1975; C. A., 1976, v. 84, 43093.
103. Бушинева Л. И., Леванова С. В., Родова Р. М., Рожнов А. М. Ж. Физ. химии, 1980, т. 54, с. 2461.
104. Бушинева Л. И., Леванова С. В., Родова Р. М., Рожнов А. М. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, с. 533.
105. Müller K. L., Schumacher J. J. Z. phys. Chem., 1939, B. B42, S. 327.
106. Majer V., Svoboda V., Posta A., Pick J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, p. 3063.
107. Majer V., Svoboda V., Posta A., Pick J. Ibid., 1981, v. 46, p. 817.
108. Coomber J. W., Whittle E. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 608.
109. Ferguson K. C., Whittle E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, v. 68, p. 306.
110. Buckley G. S., Ford W. G. F., Rodgers A. S. Thermochim. Acta, 1981, v. 49, p. 199.
111. Coomber J. W., Whittle E. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 2656.
112. Berthelot M. Ann. chim. phys., 1900, v. 21, p. 296.
113. Springall H. D., White T. R. Research, 1949, v. 2, p. 296.
114. Carson A. S., Hartley K., Skinner H. A., Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, p. 1159.
115. Mooney R. B., Ludlam E. B. Proc. Roy. Soc. (Edinburgh), 1929, v. 49, p. 160.
116. Cuthberston G. R., Kistiakowsky G. B. J. Chem. Phys., 1935, v. 3, p. 631.
117. Abrams A., Davis T. V. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5993.
118. Benson S. W., Amano A. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3464.
119. Wu E. C., Rodgers A. S. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1078.
120. Pickard J. M. Ph. D. Dissertation. Texas University, 1976; C. A., 1977, v. 87, 101789.
121. Wu E. C., Rodgers A. S. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2315.
122. Rodgers A. S. Ibid., 1967, v. 71, p. 1996.
123. Zahn C. T. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 671.
124. Lacher J. R., Skinner H. A. J. Chem. Soc., A, 1968, № 5, p. 1034.
125. Allen T. L. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1039.
126. Gasteiger J., Jacob P., Strauss U. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 139.
127. Андреевский Д. Н., Антонова Э. А., Зубков В. И. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 359.
128. Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. M., Haugen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A. S., Shaw R., Walsh R. Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 279.
129. Somayajulu G. R., Zwolinski B. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1974, v. 70, p. 967.
130. Somayajulu G. R., Zwolinski B. J. Ibid., 1974, v. 70, p. 973.
131. Патрик С. В. кн.: Успехи химии фтора. М.—Л.: Химия, 1964.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет