2-氯-6-(三氯甲基)吡啶的低温 热容及热力学函数

谭 志 诚

(中国科学院大连化学物理研究所)

徂徕道夫 菅 宏

(日本大阪大学理学院化学系)

摘 要

本文用绝热量热计测定了 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶在 13—316K 温区内的热容。没有发现该化合物在此温区内有相变或热异常现象。用有效频率分布法将实验热容值拟合成平滑曲线并外推至 0K, 得到 13K 以下的热容值。将本文数据与前文^[1]数据结合, 导出了该化合物在 0—400K 温区内的标准热力学函数。当 $T = 298.15\text{K}$ 时, 该化合物的 $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ 和

$$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$$

分别为 189.35, 244.60, 112.45 和 132.15 J K⁻¹ mol⁻¹。

关键词: 热容, 热力学函数, 绝热量热计, C₇H₂Cl₄N, 有效频率分布法

2-氯-6-(三氯甲基)吡啶

为重要农药氯定之有效成分。它能抑制土壤中硝化菌对氨态氮的分解作用而使氮肥增效, 这种增效剂现已在我国试制成功, 并经广泛农田实际使用, 取得良好效果。为进一步改进其化学合成工艺并进行理论研究, 有关部门迫切需要该化合物的热力学数据作依据。在我们着手研究以前, 还未见文献报道过该化合物的此类数据。

热容是基础热力学数据之一。在文献[1]我们测定了该化合物 80—400K 温区热容。本文的主要目的则是把热容测量进一步扩展到更低温区, 以便获得该化合物 0—400K 的标准热力学函数。

一、实 验

1. 试样的制备

实验样品系以 2-甲基吡啶为原料,经高温氯化反应而制备:

粗产品为棕色块状结晶,经工业酒精重结晶 3 次后,其纯度达 99% 以上。然后用无水乙醇重结晶 5 次,再经真空干燥约 14h 至恒重,得到白色针状结晶体作为最终产品。经高效液相色谱分析,确证其化学纯度在 99.95 mol% 以上。

2. 仪器装置

热容测定是在全自动绝热量热系统中进行的,有关该系统的详细描述,拟将另文报道^[2]。本文仅简述其主要结构(如图 1 所示)。绝热量热计主要由外、中、内 3 个可单独抽空到 10^{-4}Pa

的真空室组成。外真空室浸入液氮中,其温度总是保持在 77K 附近。中部真空室带有氮桶,用以冷却内真空室到固氮的温度。内真空室上部带有氮桶,侧壁绕有螺旋铜管用以通过预冷氦气,内部容纳两层防护屏、两层绝热屏及样品容器。每层热屏的外表面均绕有康铜加热丝并装置有镍铬-康铜示差热电偶。绝热控制通过直流放大器和比例温度控制器自动进行。在绝热控制条件下,样品容器的温度可在数小时内保持 1 mK 的稳定度。

样品容器^[3]用特氟隆包的细康铜丝悬挂于内绝热屏顶部,其本体系紫铜制作,表面镀金,其有效容积约 30ml。容器内壁焊有 4 片 0.2 mm 厚镀金紫铜散热片以促进热平衡。容器盖和筒体之间藉法兰和钢丝进行真空密封连接。用武德合金将量热计加热器(尼龙绝缘的卡玛丝,线径 0.1 mm,阻值 100 Ω)和铂电阻温度计(8164 型, $R_0 = 25\Omega$, Leeds and Northrup Co.)组装在样品容器的中心管阱内。

用直流恒流电源(2555 型, Yokogawa Electric work)给量热计加热器供电,用数字多用表(195A 型; Keithley Co.)和通用计数器(TR-5822 型, Takeda Riken Co., Ltd.)来测量电能和时间。

铂电阻温度计的温标以 IPTS-68 为基础,其电阻用交流自动电阻电桥(F17-A 型, ASL Co.)测量。

一台专用计算机(PC-9801F 型, NEC Corp.)用于自动数据采集和操作控制。该自动数据获得系统的温度分辨率为 10^{-5}K 量级或更高。

图 1 13—520K 热容测量的绝热量热计

3. 热容测量

用上述绝热量热计测定了该化合物在 13—316K 温区内的热容。量热测定所用样品质量经浮力校正后为 15.6787 g (~ 0.0679004 mol)。为加快热平衡, 容器装入样品抽空后经上部铜毛细管充入少量氦气, 然后用焊锡密封进气口。

样品热容的测量是用标准间歇式加热法(按温度升高的顺序)进行的。在这种方法中, 热容测量的操作程序包括两个连续交替的周期, 其一称为“温漂期”, 在此期间, 连续观测样品容器温度随时间的变化; 另一称为“能量引入期”, 在此期间, 向样品容器通入一定量的电能。所通入的能量根据通过加热器的电流、电压及通电的时间来确定。

因所有测量仪器都由计算机进行控制和操作, 热容测定亦系自动进行, 其中包括绝热条件的监视、加热电流的通断和热平衡状态的判断等。计算机按上述程序重复温度和能量的交替测量, 并在每个测量循环之末打印出样品的摩尔热容。热容测量中, 我们所用的热力学平衡的操作判据是样品容器的温度变率在 10 min 内稳定到 0.1 mK。

4. 红外吸收光谱

为估计该化合物的分子内振动对热容的贡献, 用 DS-402G 型红外光谱仪(日本分光株式会社制造), 于室温下在 4000—400 波数范围内测定了该试样的红外吸收光谱。

二、结果及讨论

1. 热容测量结果

实验测定的 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶晶体的摩尔热容示于图 2, 并按测定的时间顺序列于表 1。其中包括 3 系列测量和 119 个实验点。测量精度估计为 $\pm 0.1\%$ 。样品对总热容的贡献, 20K 以下大于 65%。100—300K 为 30% 左右。每次引入电能所引起的温升很小, 热容的曲率校正与实验误差相比可以忽略不计。

图 2 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶 13—316K 的摩尔热容
(○——本文测量值, ▲——文献[1]测量值)

表 1 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶的摩尔热容 [$M(C_6H_3Cl_4N) = 230.9074$]

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J K^{-1} mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J K^{-1} mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J K^{-1} mol^{-1}}$
系列 1		194.013	141.42	41.040	48.58
		196.475	142.55	42.256	49.66
91.027	86.47	198.925	143.79	43.422	50.72
93.115	87.82	201.363	145.03	44.543	51.75
95.418	89.20	203.790	146.26	45.624	52.71
97.930	90.73	206.206	147.39	46.669	53.63
100.395	92.26	209.257	148.79	47.681	54.46
102.816	93.93	212.102	150.11	48.664	55.29
105.198	95.40	215.284	151.72	49.619	56.12
107.542	96.84	218.801	153.28	50.776	57.14
109.853	98.25	222.296	154.86	52.121	58.41
112.132	99.55	226.117	156.54	53.422	59.50
114.382	100.67	230.259	158.63	55.171	60.91
116.604	101.85	234.375	160.43	57.335	62.63
118.801	103.05	238.464	162.26	59.642	64.46
120.973	104.32	242.563	164.38	62.337	66.38
123.123	105.62	246.673	166.24	65.150	68.40
125.251	106.87	250.757	168.08	67.832	70.33
127.359	107.97	254.818	169.84	70.403	72.18
129.891	109.37	258.855	171.53	72.879	73.97
132.838	111.04	263.110	173.40	75.271	75.64
135.752	112.56	267.600	175.47	77.591	77.27
138.633	114.13	272.058	177.23	79.845	78.76
141.484	115.58	276.491	179.63	82.398	80.46
144.305	117.06	280.902	181.58	85.237	82.43
147.101	118.52	285.292	183.62	87.996	84.26
149.871	119.86	289.646	185.72	系列 3	
152.616	121.31	293.971	187.70		
155.339	122.66	298.279	189.80	13.608	12.24
158.040	124.05	303.296	192.12	14.406	13.56
160.721	125.29	307.568	194.28	15.379	15.23
163.381	126.58	311.809	196.22	16.575	17.33
166.022	127.97	316.016	198.56	17.896	19.47
168.645	129.26	系列 2		19.435	21.99
171.251	130.52			21.158	24.65
173.840	131.75	30.246	37.03	22.759	27.06
176.412	133.04	32.159	39.28	24.181	29.15
178.969	134.25	33.903	41.25	25.530	30.99
181.511	135.45	35.514	43.03	26.934	32.84
184.039	136.72	37.017	44.65	28.548	34.92
186.552	138.05	38.430	46.12		
189.053	139.24	39.767	47.49		
191.539	140.35				

从图 2 可以十分清楚地看到, 实验热容对温度作图, 在整个温区得到一条十分光滑的曲线, 没有任何相变或热异常的迹象出现。

2. 与前文结果的比较

为便于比较, 把前文与本文重叠温区所测热容结果一并绘于图 2 中。由图可见, 除在前文测量的低温段, 即 80K 附近, 和本文测量的高温段, 即 300K 附近的几个点外, 总的说来, 两组热容测量结果彼此符合很好。

3. 实验热容数据的曲线拟合

因为该化合物在晶态没有表现出任何热反常行为, 故所观测的热容数据原则上可根据晶格动力学来描述。为此我们利用有效频率分布法^[4]来拟合热容数据成平滑曲线。在将此法应用到该化合物之前, 我们简述其基本原理。

实验热容是在恒压而不是恒容条件下测定的, 因此热容 C_p 可用下述方程来表示:

$$C_p = C_{p,trans} + C_{p,rot} + C_{p,intra} + (C_p - C_v), \quad (1)$$

式中, $C_{p,trans}$ 和 $C_{p,rot}$ 表示分子平动和整体转动对热容的贡献, $C_{p,intra}$ 表示分子内振动和(或) CCl_3 部分内旋转的贡献, $(C_p - C_v)$ 项则相当于对膨胀功的校正。

因该化合物的分子由 14 个原子组成, 故总的自由度数为 $14 \times 3 = 42$ 。 $C_{p,trans}$ 和 $C_{p,rot}$ 各有 3 个自由度。其余的 36 个自由度则与 $C_{p,intra}$ 相关联。这 36 个自由度的基本频率原则上可以用光谱法, 如红外光谱和拉曼光谱来确定, 因为它们都属光学频率。因平动自由度属音频, 故其基本频率具有从 0 到数百波数的宽广分布。虽然转动自由度属光频, 但已知其基本频率亦具有宽广的分布。

校正项 $(C_p - C_v)$ 由热力学关系式给出:

$$C_p - C_v = \alpha^2 v T / \beta, \quad (2)$$

式中, α 是热膨胀系数, v 是体积, β 是等温压缩系数。当缺少有关的物性参数时, 下述准热力学关系式亦可利用:

$$C_p - C_v = A C_p^2 T, \quad (3)$$

式中, A 是常数。有效频率分布法不直接计算方程式 (3), 而把 $(C_p - C_v)$ 的贡献等效地包括在频普内。这样, 对于一个给定的分子, 其总的自由度数就要略大于其确实的自由度数。

来自该化合物分子内振动的 36 个自由度中, 24 个自由度的 21 种基本频率已根据红外光谱测定结果成功地确定下来。它们的频率和相应的自由度如下:

2950 cm^{-1} (自由度数, 1) 2920(1), 2870(1), 2850(1), 1575(1), 1562(1), 1460(1),
1430(1), 1380(1), 1277(1), 1175(2), 1162(1), 1146(1), 1110(1), 1090(1), 986(1),
926(1), 907(1), 812(2), 765(1), 720(2)。

这些基本频率在温度 T_i 时对热容的贡献可以按下式计算:

$$C_{p,intra}(T_i) = R \sum_{i=1}^{24} E(\nu_i, T_i), \quad (4)$$

式中, R 是气体常数, $E(\nu_i, T_i)$ 为爱因斯坦热容函数:

$$E(\nu_i, T_i) = (h\nu_i/kT_i)^2 \exp(h\nu_i/kT_i) / [\exp(h\nu_i/kT_i) - 1]^2, \quad (5)$$

式中, ν_i 是第 i 种基本频率, h 是普朗克常数, k 是波尔兹曼常数。从观测的 T_i 时的热容值减去由方程 (4) 计算出的热容值, 所得差值, 我们以后就单纯指定为晶格热容, $C_{lat}(T_i)$ 。这

一量包括了 3 个平动和 3 个转动自由度、 $(C_p - C_v)$ 校正项和尚未被确定的 12 个内振动自由度对热容的贡献。我们将 $C_{lat}(T_i)$ 拟合成如下连续频率分布:

$$C_{lat}(T_i) = \sum_{j=1}^m A_{ij} X_j$$

$$(i = 1, 2, \dots, n), \quad (6)$$

式中, A_{i1} 和 A_{i2} 是德拜热容函数,

$$A_{i3} \sim A_{im}$$

表示在一个频率间隔, $\Delta\nu_j$ 内, 由一个恒定的频率分布, $G(\nu_j)$ 所产生的热容。 X_j 是由下式所表示的自由度:

$$X_j = G(\nu_j) \Delta\nu_j, \quad (7)$$

为确定 X_j 所需要的预定参数是包括在 A_{i1} 和 A_{i2} 中两个德拜频率 (ν_{D1} 和 ν_{D2})、方程式 (6) 中的项数 (m) 和连续频率的截止频率 (ν_{cut})。

当取 $m = 5$ 和 $\tilde{\nu}_{cut} = 700 \text{ cm}^{-1}$, 可调参数 $\tilde{\nu}_{D1}$ 和 $\tilde{\nu}_{D2}$ 按步进 10 cm^{-1} 变化, 对 $\tilde{\nu}_{D1} = 60 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\tilde{\nu}_{D2} = 150 \text{ cm}^{-1}$ 这组参数, 我们得到最佳拟合。图 3 表示由此所确定的有效频谱。其特点是 60 cm^{-1} 以下有一个很大的德拜分布。这一低频分布好象是由于 -CCl_3 旋转体的扭振所引起。各频段的面积分别为 5.907, 2.580, 7.471, 2.042 和 5.424; 其对应的频率范围分别为 0—60, 60—150,

图 3 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶在 700 cm^{-1} 以下最佳有效频率分布

图 4 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶热容实测值 (○) 和计算值 (—) 的比较

150—333, 333—517 和 517—700 cm^{-1} . 频普的总面积为 23.4, 这一数值稍大于 18, 后者是理论上预期的在没有 $(C_p - C_v)$ 校正项时的自由度数.

将这个有效频普和由方程 (4) 所给出的 24 个分子内振动相结合, 能把所观测的热容值很好地拟合出来(见图 4); 在 13 到 316K 的整个温区内, 拟合的均方根偏差仅 $\pm 0.33 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 除 30K 以下的点外, 计算的热容值与观测值的相对偏差在 $\pm 0.5\%$ 以内(见图 5).

图 5 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶热容实测值和计算值的偏差
(穿过偏差点的实线仅为直观方便而作, 1—— C_p 值的 $+0.5\%$, 2—— C_p 值的 -0.5%)

图 6 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶两组热容测定值的连接
($\circ$ 为本文测定值, $-$ 为 300K 以上前文测定值; 13K 以下本文计算值)

表2 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶的标准热力学函数 ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T/K	C_p°	S°	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$
2	0.046	0.015	0.012	0.004
4	0.381	0.127	0.095	0.032
6	1.284	0.428	0.321	0.107
8	2.999	1.011	0.758	0.254
10	5.583	1.943	1.451	0.492
12	8.842	3.241	2.404	0.837
15	14.32	5.797	4.234	1.562
20	23.20	11.159	7.889	3.270
25	30.73	17.171	11.727	5.443
30	37.02	23.345	15.433	7.912
35	42.47	29.469	18.914	10.555
40	47.38	35.465	22.169	13.296
45	51.94	41.314	25.229	16.085
50	56.29	47.014	28.120	18.894
60	64.49	58.011	33.507	24.504
70	72.13	68.532	38.485	30.048
80	79.28	78.637	43.143	35.494
90	85.96	88.365	47.533	40.831
100	92.23	97.750	51.693	46.057
110	98.15	106.822	55.651	51.171
120	103.81	115.606	59.430	56.176
130	109.25	124.131	63.054	61.077
140	114.53	132.421	66.543	65.878
150	119.70	140.500	69.915	70.585
160	124.77	148.387	73.185	75.202
170	129.77	156.102	76.367	79.735
180	134.72	163.660	79.472	84.188
190	139.62	171.075	82.509	88.566
200	144.47	178.361	85.486	92.875
210	149.28	185.526	88.410	97.116
220	154.05	192.581	91.285	101.296
230	158.76	199.533	94.117	105.416
240	163.43	206.389	96.908	109.481
250	168.04	213.154	99.661	113.493
260	172.59	219.833	102.379	117.455
270	177.08	226.431	105.063	121.369
280	181.50	232.952	107.714	125.238
290	185.86	239.397	110.334	129.063
298.15	189.35	244.596	112.446	132.151
300	190.14	245.770	112.923	132.848
310	196.34	252.117	115.524	136.593
320	203.27	258.454	118.152	140.302
330	213.17	264.851	120.872	143.979
337.242 (晶体)	223.35	269.583	122.958	146.625
337.242 (液体)	258.21	329.773	183.148	146.625
340	258.74	331.839	183.720	148.119
350	260.52	339.365	185.889	153.476
360	262.08	346.727	187.984	158.742
370	263.44	353.926	190.006	163.920
380	264.58	360.967	191.954	169.014
390	265.51	367.852	193.828	174.024
400	266.23	374.584	195.630	178.954

4. 热力学函数

为用热容数据导出 0—400K 温区的热力学量, 本文利用了两个在文献 [1] 中建立的热容方程来计算涉及该化合物固-液转变的 300—400K 温区的热容值。为使两组测量值在 300K 光滑地衔接起来(见图 6), 本文对固相热容方程作了适当修改使其具有如下形式:

$$C_p/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 144.153 + 57.0749X - 1.31699X^2 + 16.2918X^3 - 11.3899X^4 \\ - 26.7611X^5 + 5.59976X^6 + 21.3037X^7,$$

式中, $X = (T/\text{K} - 200)/122$ 。

对于液相热容方程, 未作修改, 仍为如下形式:

$$C_p/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 261.247 + 2.6029Y - 0.288921Y^2,$$

式中, $Y = (T/\text{K} - 354.5)/16.5$ 。

前文测定的该化合物的熔点为 337.242K, 熔化焓为 $20.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 以及熔化熵为 $60.19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 也用于本文的热力学函数计算之中。

该化合物的标准摩尔焓和熵, 系将热容分别对 T 和 $\ln T$ 积分而得出。通过上述方法所计算出的 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶在 0—400K 温区内各选择点的标准热力学函数列于表 2。

三、结 语

文中用绝热量热法精密测定了 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶 13—316K 温区的热容。用有效频率分布法拟合实验结果并外推到 0K, 获得 13K 以下的热容值。结合前文数据, 从本文测量值导出了该化合物 0—400K 的标准热力学函数。除在 337.242K 的固-液相变外, 在整个测量温区未发现该化合物有相变或任何热反常现象。

本文作者之一(谭志诚)感谢日本学术振兴会邀请他到日本进行学术访问和合作研究并授予他 JSPS 奖学金, 同时对大阪大学理学院化学系化学热力学实验室菅宏、徂徠道夫教授以及其他成员, 在他访日期间所给予的热情招待和友好合作深致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Tan Zhicheng et al., *Kexue Tongbao*, **32**(1987), 240.
- [2] Sorai, M. & Kaji, K., (unpublished).
- [3] Ogasahara, K., Sorai, M. & Suga, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **71**(1981), 189.
- [4] Sorai, M. & Seki, S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **32**(1972), 382.