

1-甲基-3,5-二苯基-吡唑的低温热容和热力学性质

邸友莹^{a,b} 孙晓红^c 刘源发^c 谭志诚^b
孟霜鹤^b 高胜利^c 屈松生^{a*}

(^a武汉大学化学与环境科学学院 武汉 430072)

(^b中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室 大连 116023)

(^c西北大学化学系 西安 710069)

摘要 通过精密自动绝热热量计测量了自己合成并提纯的1-甲基-3,5-二苯基-吡唑在78~370 K温区的摩尔热容.实验结果表明,这个化合物有一个固-液熔化相变.其熔化温度、摩尔熔化焓以及摩尔熔化熵分别为:(332.903±0.152) K, (17463.48±21.81) J·mol⁻¹和(52.55±0.06) J·mol⁻¹·K⁻¹.通过分步熔化法得到样品的纯度和绝对纯样品的熔点分别为:0.9954(摩尔分数)和333.115 K.在热容测量的基础上计算出了该物质每隔5 K的热力学函数值.用DSC技术对该物质的固液熔化过程作了进一步研究,结果与热容实验相一致.

关键词 1-甲基-3,5-二苯基-吡唑,绝热量热法,热力学函数,差示扫描量热法,纯度测量

Low-Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Properties of 1-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazole

DI You-Ying^{a,b} SUN Xiao-Hong^c LIU Yuan-Fa^c TAN Zhi-Cheng^b
MENG Shuang-He^b GAO Sheng-Li^c QU Song-Sheng^{a*}

(^aCollege of Chemistry and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan, 430072)

(^bThermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023)

(^cDepartment of Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069)

Abstract The heat capacities of 1-methyl-3,5-diphenyl-pyrazole have been precisely determined with a small-sample precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 78 to 370 K. A phase transition from solid to liquid is observed at the peak temperature of (332.903±0.152) K. The molar enthalpy and entropy of the phase transition as well as chemical purity of the substance are determined to be (17463.48±21.81) J·mol⁻¹, (52.55±0.06) J·K⁻¹·mol⁻¹ and 99.54%, respectively, on the basis of the heat-capacity measurements. The further research of solid-liquid phase transition for this compound has been carried out by means of DSC technique.

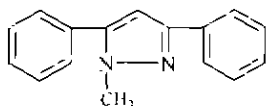
Keywords 1-methyl-3,5-diphenyl-pyrazole, adiabatic calorimetry, thermodynamic function, differential scanning calorimetry, purity determination

1-甲基-3,5-二苯基-吡唑(缩写为:MDPP)是四价吡盐(鎓盐)类除草剂——野燕枯合成中的重要中间体^[1].它易于提纯且稳定,故在色谱分析中为一优良的内标物^[2].另外,它也是一种重要的

* E-mail: ipc@whu.edu.cn

收稿日期:2000-08-02,修回日期:2000-11-16,定稿日期:2000-12-17,国家自然科学基金(29573133,29773048)资助项目
(Received August 2, 2000. Revised November 16, 2000. Accepted December 17, 2000)

化学试剂^[3],它的分子式为: $C_{16}H_{14}N_2$;分子结构为:



1968年,Huisgen等人^[4]以 *N*-甲基-*C*-苯基-斯德酮(Sydnone)和苯基乙炔为原料第一次合成了这个化合物,用红外光谱(FT-IR)等方法对其结构进行了表征,测定其熔点为(59~60)℃.1985年,刘源发等人^[5]对它与某些过渡金属氯化物(例如: $CuCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ 等)作用形成的配合物进行了研究,如MDPP与 $CuCl_2$ 作用可以生成深紫色结晶 $Cu(MDPP)_2Cl_2$,后者已被应用于某些吡唑啉衍生物的脱氢反应中^[3,5].为了找到该物质化学合成的最佳工艺条件,提高其经济效益,开发它的新的应用领域,并且进行有关的理论研究,相关的工业和研究部门迫切需要该化合物准确的热力学数据作为理论分析的依据.然而,文献中至今未见它的低温热容、熔化焓、熔化熵和热力学性质等热物性数据的详细报道.鉴于热容是物质基本的热力学性质,本文用自己合成并提纯的MDPP样品,通过精密自动绝热量热计直接测定了该化合物在(78~370)K温区的低温热容.在热容测量的基础上,也得到了它的熔点、熔化焓及熔化熵等基础热力学数据,并且计算出了该化合物的热力学函数.另外,用差示扫描量热法(DSC)对该物质的固液熔化过程作了进一步的研究.

1 实验

1.1 样品的制备与分析

本文工作中所使用的MDPP样品^[5]是先由1,3-二苯基-2-丙烯-1-酮与甲胍缩合制得1-甲基-3,5-二苯基吡唑啉(H_2MDPP),再由后者(H_2MDPP)在过渡金属氯化物($CuCl_2$)存在下与氧气作用,制得1-甲基-3,5-二苯基吡唑(MDPP).粗产品用乙醇-正己烷(体积比2:1)重结晶三次,再用分析纯乙醇重结晶三次,然后真空干燥5h,得白色块状晶体.经高效液相色谱(HPLC 型号:Simazu, 10A)测定纯度达0.9950(摩尔分数)以上.用显微熔点仪(型号:BY-1, Yazawa Co., Japan)测定它的熔点为(59.2~60.5)℃,与文献[4]报道的结果相吻合.结构测定在Bruker DRX-400型超导高分辨NMR谱

仪上完成,经 1H NMR和 ^{13}C NMR检测确认.

1.2 绝热量热实验

所有绝热量热测量都是在一台小样品精密自动绝热量热装置内进行的.整个装置主要由绝热量热系统、真空冷冻系统以及数据采集处理系统三部分组成.其中的绝热量热计主要由样品池、电加热器、铂电阻温度计、内屏、外屏和差示热电偶等部分组成.有关该装置的原理和结构细节在文献[6,7]中已经详细报道.

试样的热容测定是在(78~370)K温区,以间歇加热和交替测温程序进行,在固相和液相区的加热速率控制在(0.2~0.4)K·min⁻¹,温升间隔一般控制在(2~4)K;在熔化区则适当减小,尤其在熔化峰附近,温升间隔控制在0.15K以下,以便获得较准确的熔化温度(T_m).试样量为3.2904g,即0.0140mol.在热容测量过程中,内屏与样品容器之间的温差自动控制在0.001K以内,样品容器在平衡期的温度变化率可控制在(10⁻⁴~10⁻⁵)K·min⁻¹.液氮作为冷冻剂.量热实验中,包括电能和温度在内的所有测试数据均由计算机自动采集和实时处理.

为了证实该绝热量热计测量结果的准确性,预先测量了标准参考物质 $\alpha-Al_2O_3$ 在(78~375)K温区的摩尔热容.结果表明,实验数据与标准参考数据之间的相对偏差在±0.25%以内,并且在整个温区和美国标准局(N.B.S.)所提供的数据^[8]相比,相对误差在±0.20%以内.

1.3 差示扫描量热法(DSC)

本项分析所使用的仪器为美国杜邦公司生产的V4.0B DU Pond TA 2000型差示扫描量热系统.实验是在流速为80mL·min⁻¹的氮气气氛中进行,升温速率为5K·min⁻¹,样品质量为12.4908mg.

2 结果与讨论

2.1 摩尔热容

从表1可见,在(78~370)K温区共测得120个摩尔热容实验值;在(78~324)K固相区测得92个温度点的摩尔热容值;在(336~370)K液相区测得13个温度点的摩尔热容值;在固-液两相共存区(熔化区)共测得15个温度点的摩尔热容值.从图1的热容曲线可见,在固相区和液相区热容曲线是连续光滑递增的,这说明这个化合物在此两个温区结构稳定,没有相变、分解和缔合等热异常现象发生.

表 1 MDP 的实验摩尔热容(分子量 $M = 234.3001 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 1 The experimental molar heat capacities of MDP (Molecular weight $M = 234.3001 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T/K	$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T/K	$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T/K	$C_p/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
78.419	81.606	168.771	182.615	291.659	296.911
80.698	84.908	171.197	184.779	294.453	300.122
82.927	87.294	173.863	187.275	297.319	303.547
84.429	89.220	176.432	189.719	300.114	306.223
86.878	92.844	179.365	192.629	302.908	309.969
89.592	95.688	182.612	195.593	305.631	314.144
92.161	99.403	185.690	198.401	308.354	319.602
94.827	102.29	188.768	201.416	311.148	323.456
96.984	104.587	191.846	204.171	313.871	329.235
99.117	106.927	194.997	206.615	316.523	335.550
101.419	110.275	197.929	209.734	319.102	341.972
103.576	113.440	200.862	212.073	321.682	347.783
105.782	115.872	203.964	214.725	324.157	353.508
107.939	118.761	206.897	217.532	326.524	364.647
110.023	121.147	209.829	220.547	328.622	413.239
112.011	123.578	212.762	223.199	330.235	949.621
114.240	125.734	215.62	225.642	331.291	1679.78
116.543	128.624	218.869	228.761	331.907	3122.39
118.675	131.101	222.359	231.621	332.241	4891.83
120.614	133.716	225.946	235.259	332.441	6922.18
122.529	136.239	229.388	238.639	332.582	9217.55
124.419	137.798	232.757	241.135	332.702	12543.8
126.504	139.817	236.125	244.514	332.821	15703.1
128.709	142.202	239.423	246.391	332.944	18974.2
131.084	145.138	242.790	250.031	333.061	11024.8
133.581	148.028	246.014	253.092	333.917	823.969
136.101	150.138	249.168	255.596	335.216	376.781
138.597	152.706	252.460	259.330	336.059	378.294
141.021	155.275	255.616	262.339	338.799	381.784
143.469	157.798	258.698	265.015	341.581	385.161
145.893	160.321	261.779	267.691	344.447	388.451
148.268	162.294	264.932	270.902	347.355	391.265
150.619	164.954	268.013	273.578	350.221	393.674
152.969	167.110	270.950	276.254	353.003	395.803
155.272	169.633	274.032	279.465	355.827	398.017
157.623	171.927	277.041	282.355	358.609	400.206
159.852	174.449	279.979	285.566	361.264	402.128
162.131	176.468	282.917	288.349	364.004	404.248
164.312	178.349	285.926	290.810	366.744	406.939
166.614	180.826	288.792	293.914	369.399	408.826

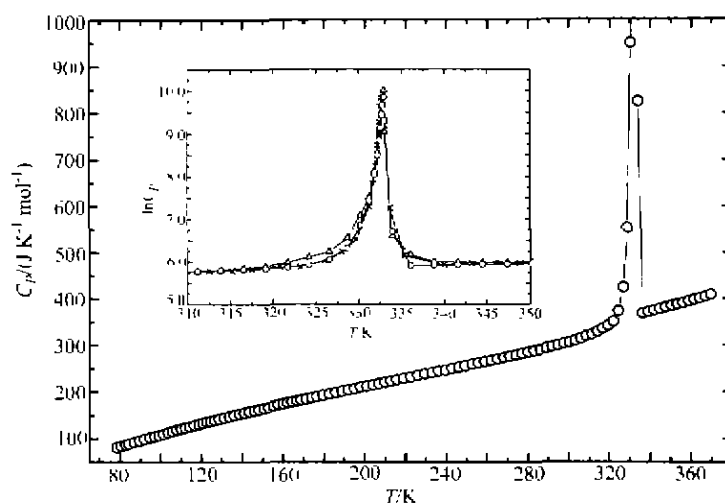


图1 MDPP的实验摩尔热容曲线

其中“○”表示第一次热容测量结果;“△”表示第二次热容测量结果;“×”表示第三次热容测量结果

Fig.1 The experimental molar heat - capacity curve of MDPP

In which “○” expresses the results of first series of heat - capacity measurements; “△”, the results of second series of heat - capacity measurements; “×”, the results of third series of heat - capacity measurements

将实验热容值用最小二乘法拟合,得到下列两个表示热容随温度变化的多项式方程:

对于固相

$$C_{P(S)} = 212.9325 + 107.3094X - 14.2136X^2 + 24.7665X^3 + 15.4696X^4 \quad (1)$$

此式适用于(78~324) K温区,其中 X 为折合温度, $X = (T - 201)/123$,除个别实验点外,摩尔热容实验值与拟合值的相对偏差在 $\pm 0.3\%$ 以内。

对于液相

$$C_{P(L)} = 395.8976 + 13.4112X - 2.0582X^2 + 2.3031X^3 \quad (2)$$

此式适用于(336~370) K温区,其中 X 为折合温度, $X = (T - 353)/17$,除个别实验点外,摩尔热容的实验值与拟合值的相对偏差在 $\pm 0.2\%$ 以内。

2.2 熔点、熔化焓及熔化熵

在这个化合物的熔化区,我们以三种不同的冷却速率使样品冷却到室温以下,然后进行重复的低温热容实验.三种冷却速率分别为 $\sim 15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (液氮作为冷却剂), $\sim 2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (冰水作为冷却剂) 以及 $\sim 0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (自然冷却).熔化区的3次重复热容测量结果如图1中的小图所示,其中纵坐标以摩尔热容的对数($\ln C_p$)表示,以使纵坐标值缩小,熔化峰清晰可见.结果表明,尽管熔化区每次热容测量对应的熔化峰宽度和高度不完全相同,但是这个化合物的固-液相变基本上表现出良好的可逆性和重现性,不同的冷却速率不影响实验结果。

用分步加热逐次逼近法^[9]得到三次重复测量中试样的熔点为:第一次测量, $T_m = 332.944 \text{ K}$;第二次测量, $T_m = 333.142 \text{ K}$;第三次测量, $T_m = 332.622 \text{ K}$. 摩尔熔化焓 ΔH_m 由下式计算:

$$\Delta H_m = \left[Q - n \int_{T_i}^{T_f} C_{P(S)} dT - n \int_{T_m}^{T_f} C_{P(L)} dT - \int_{T_i}^{T_f} H_0 dT \right] / n$$

其中 T_i 为比开始熔化温度略低的某一个温度点, T_f 为比终止熔化温度略高的某一个温度点, n 为试样的摩尔数, Q 为将样品和容器从 T_i 加热到 T_f (一次或几次加热)所引入的总热量.上式中三项积分值均由计算机从试样的固相和液相热容及空样品池热容 [$C_{P(S)}$, $C_{P(L)}$, H_0] 计算出来。

摩尔熔化熵的计算基于以下的方程式:

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^N (\Delta H_{m,i} / \bar{T}_{m,i})$$

其中 $\bar{T}_{m,i} = (T_{m,i} + T_{m,i+1})/2$ 是分步熔化期间步骤 i 的平均熔化温度; N 是整个熔化期间分步能量增加的次数; $\Delta H_{m,i}$ 是与熔化温度 $\bar{T}_{m,i}$ 对应的步骤 i 的熔化焓,它的计算方法如下:

$$\Delta H_{m,i} = \left[Q_{m,i} - n \int_{T_{m,i}}^{T_{m,i+1}} C_{P(S/L)} dT - \int_{T_{m,i}}^{T_{m,i+1}} H_0 dT \right] / n$$

其中 $Q_{m,i}$ 是在步骤 i 期间将样品池和样品从 $T_{m,i}$ 加热到 $T_{m,i+1}$ 所引入的能量; $C_{P(S/L)}$, 当 $T_{m,i}$ 小于或等于 T_m 时它是比起始熔化温度略低的某个温度下的

固相热容,但是,当 $T_{m,i}$ 大于 T_m 时它是比最终熔化 $T_{m,i+1}$ 空样品池的热容.从三次重复熔化实验中所获温度略高的某个温度下的液相热容; \bar{H}_0 是从 $T_{m,i}$ 到 T_m , ΔH_m 和 ΔS_m 结果列于表 2 中.

表 2 从 3 次重复熔化实验所得到的 MDPP 固-液相变的结果

Table 2 The results of solid-liquid phase transition of MDPP obtained from three repeated melting experiments

热力学性质	第 1 次 x_i	第 2 次 x_i	第 3 次 x_i	$\bar{x} \pm \sigma_a$
T_m K	332.944	333.142	332.622	332.903 ± 0.152
$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	17467.38	17499.16	17423.91	17463.48 ± 21.81
$\Delta S_m / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	52.58	52.64	52.44	52.55 ± 0.06

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \text{ 其中 } n \text{ 为实验次数 } (n=3); x_i \text{ 为三次重复实验中每次实验所得到的结果; } \bar{x} \text{ 为平均值}$$

2.3 热力学函数

表 3 MDPP 的热力学函数

Table 3 The thermodynamic functions of MDPP

T/K	C_p $/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$[H(T) - H_{(298.15 \text{ K})}]$ $/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$[S(T) - S_{(298.15 \text{ K})}]$ $/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-[G(T) - G_{(298.15 \text{ K})}]$ $/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
298.15	307.046	0	0	0
300	309.502	566.284	1.8912	-1.0760
305	316.382	2115.98	6.9804	-13.042
310	323.642	3728.92	12.082	-16.500
315	331.313	5369.43	17.116	-22.110
320	339.429	7058.89	22.194	-43.190
325	相变区热容			
330	相变区热容			
332.94	热容极大			
335	相变区热容			
340	383.408	27667.4	86.076	-1598.4
345	388.891	29619.8	92.875	-2422.1
350	393.454	31566.1	97.306	-2491.0
355	397.451	33686.3	103.73	-3137.9
360	401.232	35496.8	108.86	-3692.8
365	405.149	37475.9	114.48	-4309.3
370	409.554	39647.3	120.39	-4897.0

用该化合物样品在 (78~324) K 和 (336~370) K 两个温区热容随温度变化的多项式方程,可以计算出这两个温区每个温度点的舒平热容值.在 (78~324) K 温区某个给定的温度 (T) 下,摩尔热容与热力学函数的关系式为:

$$H(T) - H_{(298.15 \text{ K})} = \int_{298.15}^T C_{P(S)} \cdot dT$$

$$S(T) - S_{(298.15 \text{ K})} = \int_{298.15}^T C_{P(S)} \cdot T^{-1} \cdot dT$$

$$G(T) - G_{(298.15 \text{ K})} = \int_{298.15}^T C_{P(S)} \cdot dT -$$

$T \cdot \int_{298.15}^T C_{P(S)} \cdot T^{-1} \cdot dT$
在 (336~370) K 温区某个给定的温度 (T) 下,关系式为:

$$H(T) - H_{(298.15 \text{ K})} = \int_{298.15}^{324} C_{P(S)} \cdot dT + \Delta H_m + \int_{336}^T C_{P(L)} \cdot dT$$

$$S(T) - S_{(298.15 \text{ K})} = \int_{298.15}^{324} C_{P(S)} \cdot T^{-1} \cdot dT + \Delta S_m + \int_{336}^T C_{P(L)} \cdot T^{-1} \cdot dT$$

$$G(T) - G(298.15 \text{ K}) = [S(T) - S(298.15 \text{ K})] + T \cdot [H(T) - H(298.15 \text{ K})]$$

通过上式,用摩尔热容多项式方程进行数值积分可以获得(298.15~370) K温区每隔5 K的热力学函数值,列于表3中。

2.4 DSC 分析结果

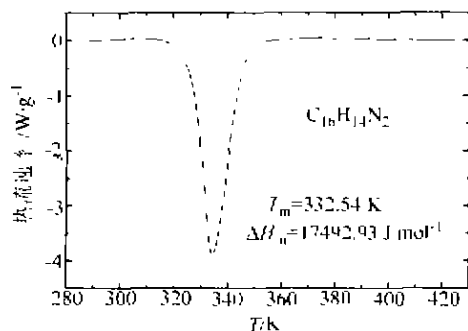


图2 MDPP的DSC曲线

Fig.2 The DSC curve of MDPP

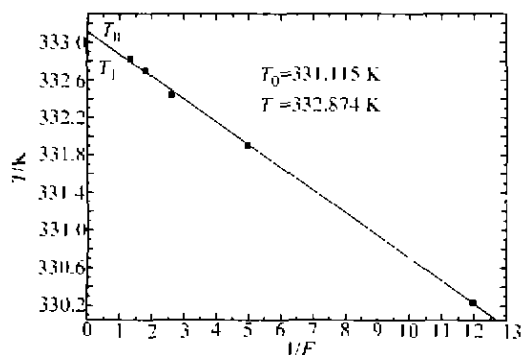


图3 MDPP的熔化曲线

Fig.3 The melting curve of MDPP

在图2的DSC曲线上只有一个吸热峰出现,它在319.20 K开始,而在344.55 K结束,峰温为332.54 K.这个吸热峰与热容曲线上的固-液熔化峰相对应,而且峰温也相吻合.DSC曲线上熔化峰的热效应为 $17492.93 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,这个结果与热容曲线上的固-液熔化焓相一致。

2.5 纯度测量

绝热量热法测定物质纯度的理论基础是拉乌尔稀溶液定律^[9,10].该理论要求杂质在液相中可溶,在晶相中不溶.根据Van't Hoff方程,样品的熔点(T_m)与绝对纯物质的熔点(T_0)之差为:

$$T_0 - T_m = RT_0^2 x / \Delta H_m$$

上式中 ΔH_m 是纯物质的摩尔熔化焓, x 为杂质摩尔分数.设熔化分数 $F = q/Q$,其值为熔化某一份试样所需热量 q 与熔化全部试样所需总热量 Q 之比,其中 $Q = \Delta H_m \times n$, n 为试样的摩尔数.对熔化了一部分试样所生成的液相溶液而言,设其熔点为 T ,则杂质摩尔分数 $x' = x/F$.从上述三式可进一步得到:

$$T_0 - T = (T_0 - T_m) / F$$

由上式可知,熔点或熔化平衡温度 T 与 $1/F$ 呈线性关系,将 T 对 $1/F$ 作图,把直线外推到 $1/F = 1$ 和 $1/F = 0$ 处,就可求得 T_0 和 T_m .我们将试样分5次熔化,测量结果见图3所示.由图3可求出 $T_0 = 333.115 \text{ K}$, $T_m = 332.874 \text{ K}$.用这种分布熔化法得到的熔点($T_m = 332.874 \text{ K}$)与热容测量所得熔点($T_m = 332.903 \pm 0.152 \text{ K}$)有很好的-致性.从以上方程可计算出 $x = 0.0046$,所以样品的纯度为 $(1 - x) = 0.9954$ (摩尔分数),与色谱分析结果0.9950(摩尔分数)相符合。

绝热量热法不需要对杂质进行化学鉴定,它所进行的物理量(温度和能量)测量可获得很高的精度.因而,此法可适用于用其它近代分析方法难以检测的高纯样品中杂质含量的测定。

References

1. Liu, Y. - F.; Mei, S. - K.; Xu, Z. - Y. *Nongyao Huagong*, **1980**, 3, 56 (in Chinese).
2. Cheng, D. - R. *Pesticide*, **1983**, 3, 29 (in Chinese).
3. Liu, Y. - F.; Mei, S. - K. *J. Northwest Univ.*, **1985**, 3, 47 (in Chinese).
4. Huisgen, R.; Gotthardt, H.; Grashev, R., *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 536.
5. Yang, Y. - N.; Lin, Y. - F. *Acta Chimica Sinica*, **1985**, 46, 590 (in Chinese).
6. Tan, Z. - C.; Sun, G. - Y.; Yin, A. - X.; Wang, W. - B.; Ye, J. - C.; Zhou, L. - X. *J. Therm. Anal.*, **1995**, 45, 59.
7. Tan, Z. - C.; Zhou, L. - X.; Chen, S. - X. *Science in China, Series B*, **1983**, XVI, 1014 (in Chinese).
8. Dittmars, D. A.; Ishihara, S.; Chang, S. S.; Bernstein, G.; West, E. D. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1982**, 87, 159.
9. Tan, Z. - C.; Ye, J. - C.; Yin, A. - X.; Chen, S. - X. *Acta Chimica Sinica*, **1986**, 10, 744 (in Chinese).
10. Xue, B.; Tan, Z. - C.; Lu, S. - W.; Meng, S. - H.; Yuan, Y. - H. *Acta Chimica Sinica*, **1999**, 57, 881 (in Chinese).