

УДК 544.351.3-16

И.Б. Собечко, Р.Т. Прокоп, Ю.И. Горак, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, М.Д. Обушак

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ 1-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**Национальный университет «Львовская политехника»
Львовский национальный университет им. Ивана Франко**

По температурной зависимости растворимости кристаллической 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты определены энтальпия и энтропия ее растворения в ацетонитриле, бензоле, пропаноне, изо-пропаноле и этилацетате. В результате анализа литературных источников установлено постоянство отношения удельных величин $\Delta_{\text{fus}}S/\Delta_{\text{fus}}C_p = \Delta_{\text{fus}}H/T_{\text{fus}} - \Delta_{\text{fus}}C_p = 1,35 \pm 0,11$ (при температуре плавления) органических соединений с различным строением молекул и природой функциональных групп. С использованием указанного отношения пересчитаны энтальпия и энтропия плавления 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты на температурный интервал, к котором проведено исследование ее растворимости.

1-Метил-2-пирролкарбоновую кислоту получали омылением метилового эфира 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты водным раствором гидроксида калия. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником до исчезновения органического слоя с последующим охлаждением и подкислением смеси раствором соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой и очищали многократной перекристаллизацией из раствора этанол – вода. О степени индивидуальности вещества судили по неизменности температуры начала его плавления, установленной методом ДТА на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey. Следует отметить, что при дальнейшем повышении температуры наблюдается интенсивная потеря массы образца, связанная с его термическим разложением. В дальнейших исследованиях использовали образцы вещества, у которых температура начала плавления ($T_{пл} = 413,9 \pm 0,1$ К) не изменялась при увеличении кратности перекристаллизации.

Энтальпию и энтропию растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях с различной полярностью определяли по температурной зависимости ее растворимости с использованием уравнения Шредера. В качестве растворителей использовали вещества, существенно отличающиеся по физико-химическим свойствам: ацетонитрил, бензол, пропанон, изо-пропанол и этилацетат. Растворители очищали фракционной перегонкой с последующей идентификацией их по показателю преломления; методом газожидкостной хроматографии установлено содержание в них основного компонента не менее 99,9 мас. %.

Растворение кислоты проводили в герметичном стеклянном сосуде с тefлоновой мешалкой и термометром. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,1$ К. Скорость вращения мешалки составляла 50 об./мин, при этом вся твердая фаза находилась во взвешенном состоянии. В предварительных опытах установлено, что во всех растворителях при выбранном режиме перемешивания ощутимые изменения растворимости кислоты исчезают через 40–45 мин. Во всех последующих опытах насыщение растворов проводили в течении 60 мин при постоянном перемешивании. Для подтверждения установления равновесия опыты осуществляли как в режиме повышения температуры, так и в режиме ее понижения; отсутствие петли гистерезиса на кривой температурной зависимости растворимости подтверждает достижение состояния, близкого к равновесию.

Пробы растворов массой 0,6–0,8 г отбирали пипеткой сериями из 2–3 образцов и переносили в бюксы, предварительно взвешенные с точностью $\pm 0,0002$ г. Бюксы быстро закрывали и взвешивали, определяя, таким образом, массу насы-

щенного раствора. После взвешивания бюксы открывали и ставили сушиться до постоянной массы в термошкаф с температурой 333–343 К. После сушки взвешивали массу сухого остатка кислоты и рассчитывали ее мольную долю в насыщенном растворе. В табл. 1 приведены масса m_2 и растворимость 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты, выраженной в мольных долях (N_2), в ацетонитриле, бензоле, пропаноне, изо-пропанол и этилацетате при температуре Т.

Экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов по линейной форме уравнения Шредера $\ln N_2 = -\Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$ и представлены в табл. 2, где, кроме прочего: $N_{2(300K)}$ – растворимость кислоты при 300 К; здесь и далее (кроме табл. 3) погрешности всех величин приведены для уровня значимости 0,95.

Термодинамические параметры растворимости $\Delta_{sol}H$ и $\Delta_{sol}S$, представленные в табл. 2, характеризуют не только процесс образования раствора (смешение компонентов), но и фазовый переход кристаллической 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в жидкую фазу раствора. Поэтому, для определения изменения энтальпии ($\Delta_{mix}H$) и энтропии ($\Delta_{mix}S$), которые характеризуют взаимодействие компонентов в растворе, необходимо знание величин энтальпии ($\Delta_{fus}H$) и энтропии ($\Delta_{fus}S$) плавления вещества при средней температуре растворения; кроме того, при анализе изменения энтропии при растворении следует иметь ввиду величину $\Delta_{ideal}S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)/N_2$, Дж/К·моль растворенного вещества. В связи с тем, что возможности экспериментального определения энтальпии и энтропии плавления веществ жестко привязаны к их температурам плавления, существует необходимость процедуры пересчета их в другую интересующую температурную область, например, в область исследования растворимости вещества; при этом необходимо знание величин изменения теплоемкости ($\Delta_{fus}C_p$) при переходе вещества из твердого состояния в жидкое.

В случае с 1-метил-2-пирролкарбоновой кислотой существует дополнительная проблема, обусловленная термической неустойчивостью этого соединения, что делает принципиально невозможным прямое экспериментальное определение ее энтальпии плавления и теплоемкости в жидком состоянии. В подобных случаях допустимо использовать приближенные методы, основанные на различных подходах. Один из возможных вариантов мы хотим предложить Вашему вниманию.

В табл. 3 представлены термодинамические характеристики, полученные методом низкотемпературной калориметрии и взятые нами из надежных литературных источников.

Следует, по-видимому, пояснить причину, по которой анализу подвергнуты не мольные, более привычные, а удельные величины термодинамических характеристик. Межмолекулярные

силы, которые играют определяющую роль в процессах агрегатных превращений и растворения, обеспечиваются всеми атомами в молекуле и поэтому важным является именно их количество в единице массы (объема), а не количество молекул, которые они образуют. Так энтальпия испарения при 298 К одного моля декана весьма близка по величине таковой для двух молей пентана, по

причине такого же соответствия их молекулярных масс. Заметим также, что в гомологическом ряду нормальных алканов (C_5-C_{17}) удельные энтальпии испарения ($\Delta_{\text{вар}}H_{298}$) практически одинаковы (362 ± 2 Дж/г); аналогичная картина, но с другим значением (324 ± 6 Дж/г), наблюдается для разветвленных 2,2-диметилалканов и 3,3,5,5-тетраметилалканов; подобные примеры можно про-

Таблица 1

Температурная зависимость растворимости 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях

Т, К	m_2 , г	N_2	Т, К	m_2 , г	N_2	Т, К	m_2 , г	N_2
Ацетонитрил								
276,5	0,0097	0,0090	300,8	0,0320	0,0277	313,1	0,0452	0,0506
	0,0149	0,0100		0,0333	0,0278		0,0497	0,0488
	0,0149	0,0100		0,0407	0,0276		0,0613	0,0487
289,0	0,0163	0,0156	303,0	0,0360	0,0308	315,4	0,0512	0,0543
	0,0186	0,0163		0,0376	0,0320		0,0571	0,0544
	0,0265	0,0169		0,0444	0,0315		0,0744	0,0542
294,3	0,0214	0,0190	306,8	0,0525	0,0372	317,8	0,0504	0,0568
	0,0272	0,0200		0,0490	0,0374		0,0694	0,0582
	0,0435	0,0211		0,0482	0,0400		0,0789	0,0577
296,0	0,0224	0,0211	308,1	0,0506	0,0400	322,1	0,0742	0,0710
	0,0232	0,0214		0,0666	0,0401		0,1016	0,0721
299,5	0,0382	0,0278	312,2	0,0507	0,0480		0,1335	0,0709
	0,0480	0,0296		0,0602	0,0478			
	0,0445	0,0274		0,0640	0,0478			
Бензол								
289,0	0,0265	0,0219	298,1	0,0447	0,0302	311,1	0,0584	0,0558
	0,0266	0,0217		0,0526	0,0302		0,0733	0,0534
	0,0295	0,0219		0,0423	0,0380		0,0779	0,0557
289,4	0,0240	0,0199	301,6	0,0435	0,0380	314,6	0,0521	0,0655
	0,0276	0,0203		0,0442	0,0378		0,0733	0,0659
	0,0307	0,0207		0,0368	0,0427		0,0822	0,0659
291,0	0,0300	0,0232	304,6	0,0453	0,0441	319,6	0,0637	0,0804
	0,0330	0,0230		0,0506	0,0432		0,0674	0,0785
	0,0402	0,0231		0,0466	0,0454		0,0939	0,0801
292,6	0,0201	0,0249	306,0	0,0488	0,0450	319,7	0,1176	0,0853
	0,0205	0,0240		0,0498	0,0436		0,1664	0,0837
	0,0282	0,0246		0,0440	0,0544		0,0554	0,0944
298,1	0,0440	0,0324	309,7	0,0465	0,0546	323,6	0,0607	0,0948
	0,0437	0,0322		0,0524	0,0548		0,0610	0,0946
Пропанон								
275,5	0,1204	0,0672	296,0	0,1427	0,1041	308,9	0,2123	0,1415
	0,1179	0,0635	298,0	0,0881	0,1093		0,2792	0,1409
	0,1449	0,0655		0,0961	0,1093		0,1552	0,1491
276,5	0,0774	0,0653		300,6	0,1396	0,1087	310,7	0,1575
	0,0782	0,0651	0,0897		0,1174	0,2064		0,1479
	0,0816	0,0652	0,1045		0,1178	0,1914		0,1581
277,5	0,1464	0,0668	303,5	0,1145	0,1185	313,6	0,2473	0,1581
	0,1520	0,0668		0,1818	0,1345		0,2951	0,1584
	0,2136	0,0669		0,2048	0,1336		0,1324	0,1793
291,5	0,0983	0,0943	306,5	0,2548	0,1336	318,5	0,1798	0,1789
	0,1435	0,0938		0,0795	0,1349		0,1967	0,1784
293,0	0,0866	0,0964	308,0	0,1094	0,1340	319,6	0,1911	0,1799
	0,0894	0,0967		0,2526	0,1337		0,2446	0,1859
	0,1559	0,0963		0,1648	0,1484		0,1712	0,2032
296,0	0,0872	0,1041	308,9	0,2553	0,1483	324,2	0,2175	0,2018
	0,1133	0,1039		0,1639	0,1417		0,2296	0,2029

T, K	m ₂ , г	N ₂	T, K	m ₂ , г	N ₂	T, K	m ₂ , г	N ₂
<i>изо</i> -Пропанол								
277,5	0,0276	0,0255	294,6	0,0479	0,0544	312,1	0,1011	0,0913
	0,0335	0,0255		0,0545	0,0539		0,1283	0,0915
	0,0367	0,0255		0,0705	0,0547		0,1520	0,0917
278,0	0,0491	0,0296	298,0	0,0422	0,0610	315,4	0,1035	0,1120
	0,0548	0,0298		0,0609	0,0618		0,1166	0,1120
	0,0633	0,0295		0,0690	0,0623		0,1261	0,1187
291,1	0,0543	0,0453	303,2	0,1210	0,0685	315,8	0,1286	0,1185
	0,0753	0,0459		0,1248	0,0685		0,1376	0,1187
	0,0874	0,0463		0,1282	0,0685		0,1394	0,1206
293,1	0,0515	0,0490	306,4	0,1036	0,0845	318,1	0,1936	0,1214
	0,0677	0,0502		0,1068	0,0844		0,1948	0,1211
	0,0688	0,0504		0,1235	0,0980		0,1692	0,1474
294,5	0,0626	0,0548	311,0	0,1436	0,0969	324,4	0,1855	0,1473
	0,0781	0,0551		0,1841	0,0980		0,1967	0,1475
	0,1002	0,0554						
Этилацетат								
277,0	0,0531	0,0477	298,0	0,0662	0,0793	316,0	0,1368	0,1311
	0,0611	0,0477		0,0719	0,0797		0,1760	0,1311
	0,0650	0,0476		0,1061	0,0798		0,0893	0,1354
278,0	0,0466	0,0478	303,7	0,1057	0,0978	316,4	0,1408	0,1373
	0,0547	0,0478		0,1116	0,0977		0,1773	0,1379
	0,0556	0,0480		0,1186	0,0975		0,0953	0,1376
290,6	0,0791	0,0688	307,5	0,0228	0,1023	317,9	0,1730	0,1386
	0,0876	0,0694		0,1213	0,1086		0,1804	0,1387
	0,0930	0,0690		0,1377	0,1091		0,1130	0,1517
292,1	0,0406	0,0709	310,6	0,1249	0,1093	320,3	0,1313	0,1517
	0,0622	0,0718		0,1474	0,1092		0,1981	0,1528
	0,0730	0,0719		0,1632	0,1245		0,1796	0,1607
293,6	0,0562	0,0738	313,7	0,1664	0,1242	323,4	0,2098	0,1607
	0,0620	0,0742		0,1876	0,1243		0,2392	0,1612
	0,0705	0,0741		316,0	0,1320		0,1308	

Таблица 2

Термодинамические параметры растворимости 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях в температурном интервале 275–320 К

Растворитель	N _{2(300К)} , мол.%	Δ _{sol} H	Δ _{mix} H	Δ _{sol} S	Δ _{mix} S	Δ _{ideal} S
		кДж/моль		Дж/моль·К		
Пропанол	11,80±0,61	17,50±0,38	-0,7±2,2	40,6±1,3	-1,6±5,0	26,2
Этилацетат	8,89±0,47	19,68±0,43	1,5±2,2	45,5±1,4	3,3±5,1	28,1
<i>изо</i> -Пропанол	6,50±0,41	27,02±0,72	8,8±2,3	67,3±2,4	25,1±5,5	30,9
Бензол	3,48±0,15	34,14±0,66	15,9±2,3	85,9±2,2	43,7±5,4	36,0
Ацетонитрил	2,76±0,17	33,29±0,91	15,1±2,3	81,1±3,0	38,9±5,7	38,2

должить [1]. Также, имеет право на существование предположение, которое неоднократно находило подтверждение и заключается в том, что подобные процессы характеризуются подобными изменениями термодинамических параметров [2].

Предварительный анализ изменения удельных величин теплоемкости и энтропии плавления для различных классов органических соединений показал отсутствие корреляции между этими характеристиками, с одной стороны, и типом функциональной группы или температурой плавления веществ, с другой. В то же время было

замечено, что соединения с линейной структурой молекул имеют существенное отличие параметров плавления в сравнении с молекулами, имеющими разветвленную или циклические структуры.

С практической точки зрения следует обратить внимание на относительное постоянство отношения при температуре плавления веществ (анализ более 100 соединений в табл. 3).

$$\left(\frac{\Delta_{\text{fus}} S}{\Delta_{\text{fus}} C_p} \right)_{T_{\text{fus}}} = \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}} \cdot \Delta_{\text{fus}} C_p} \right)_{T_{\text{fus}}} = a = 1,35 \pm 0,11. \quad (1)$$

Изменение теплоемкости и энтропии плавления органических веществ при температуре плавления

Формула	Название	ММ, г/моль	T _{fus} , К	Δ _{fus} S _p , Дж/К		Δ _{fus} S, Дж/К		Литература
				/моль	/г	/моль	/г	
Неразветвленные алифатические углеводороды и их функциональные производные								
C ₅ H ₁₂	Пентан	72,15	143,4	–	–	58,6	0,812	[3]
C ₁₈ H ₃₈	Октодекан	254,49	301,0	78,8	0,31	201,9	0,793	[4]
C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан	282,54	309,7	61,5	0,22	219,6	0,777	[4]
C ₃ H ₆	Пропен	42,08	87,85	–	–	34,18	0,812	[5]
C ₄ H ₈	1-Бутен	56,11	87,81	–	–	45,09	0,803	[6]
C ₅ H ₁₀	1-Пентен	70,13	108,0	–	–	54,97	0,783	[7]
CH ₄ O	Метанол	32,04	175,6	18,7	0,58	20,2	0,631	[8]
C ₂ H ₆ O	Этанол	46,07	159,0	24,1	0,52	41,0	0,890	[8]
C ₂ H ₅ DO	Монодейтроэтанол	47,07	156,9	27,7	0,59	27,5	0,584	[8]
C ₃ H ₈ O	1-Пропанол	60,10	148,7	30,2	0,50	36,2	0,602	[8]
C ₄ H ₁₀ O	1-Бутанол	74,12	184,5	38,0	0,51	50,8	0,685	[8]
C ₅ H ₁₂ O	1-Пентанол	88,15	195,6	39,5	0,45	53,7	0,609	[8]
C ₆ H ₁₄ O	1-Гексанол	102,18	225,8	51,0	0,50	68,2	0,667	[6]
C ₇ H ₁₆ O	1-Гептанол	116,20	240,4	59,0	0,51	75,7	0,651	[6]
C ₂ H ₆ O ₂	Этиленгликоль	62,07	260,6	38,0	0,61	38,2	0,615	[6]
C ₂ H ₄ D ₂ O ₂	Дидейтероэтиленгликоль	64,08	258,8	37,0	0,58	37,6	0,568	[6]
C ₄ H ₁₀ O ₂	1,4-бутандиол	90,12	293,6	58,7	0,65	63,7	0,707	[6]
C ₃ H ₆ O	Пропаналь	58,08	171,3	38,5	0,66	50,1	0,863	[6]
C ₄ H ₈ O	Бутаналь	72,11	176,8	31,2	0,43	62,8	0,871	[6]
C ₅ H ₁₀ O	Пентаналь	86,13	239,5	53,5	0,62	68,2	0,792	[6]
C ₇ H ₁₄ O	Гептаналь	114,19	229,2	47,4	0,42	99,9	0,875	[6]
C ₈ H ₁₆ O	Октаналь	128,21	247,7	49,1	0,38	115,5	0,901	[6]
C ₉ H ₁₈ O	Нонаналь	142,24	253,8	59,0	0,41	120,2	0,845	[6]
C ₁₀ H ₂₀ O	Деканаль	156,27	269,3	54,4	0,35	128,1	0,820	[6]
C ₃ H ₆ O	Пропанон	58,08	176,6	34,5	0,59	32,4	0,558	[6]
C ₄ H ₈ O	2- Бутанон	72,11	186,5	43,4	0,60	45,0	0,624	[6]
C ₅ H ₁₀ O	2-Пентанон	86,13	196,1	32,7	0,38	54,1	0,628	[6]
C ₅ H ₁₀ O	3-Пентанон	86,13	234,2	36,1	0,42	49,5	0,575	[6]
C ₆ H ₁₂ O	2-Гексанон	100,16	217,7	28,0	0,28	68,5	0,684	[6]
C ₆ H ₁₂ O	3-Гексанон	100,16	217,7	28,2	0,28	61,1	0,610	[6]
C ₈ H ₁₆ O	2-Октанон	128,21	252,8	53,1	0,41	96,6	0,753	[6]
C ₂ H ₄ O ₂	Этановая	60,05	289,7	35,8	0,60	40,3	0,671	[6]
C ₃ H ₆ O ₂	Пропановая	74,08	252,7	27,6	0,37	44,2	0,597	[6]
C ₅ H ₁₀ O ₂	Пентановая	102,13	239,5	46,9	0,46	73,5	0,510	[6]
C ₇ H ₁₄ O ₂	Гептановая	130,18	266,0	–	–	66,7	0,513	[7]
C ₈ H ₁₆ O ₂	Октановая	144,21	289,7	–	–	79,4	0,551	[6]
C ₉ H ₁₈ O ₂	Нонановая	158,26	285,5	–	–	97,5	0,616	[8]
C ₆ H ₁₀ O ₄	Гександиовая	146,14	424,7	48,0	0,33	93,0	0,636	[8]
C ₂ H ₆ O	Диметилвый	46,07	131,7	28,0	0,61	37,5	0,814	[8]
C ₄ H ₁₀ O	Диэтиловый	74,12	156,9	44,7	0,60	45,8	0,618	[8]
C ₄ H ₁₀ O	Метилпропиловый	74,12	134,0	52,4	0,71	57,3	0,773	[8]
C ₅ H ₁₂ O	Метилбутиловый	88,15	157,5	57,6	0,65	68,9	0,781	[8]
C ₅ H ₁₂ O	Пропилэтиловый	88,15	145,7	62,0	0,70	57,6	0,653	[8]
C ₆ H ₁₄ O	Дипропиловый	102,18	158,4	71,3	0,70	68,0	0,665	[8]
C ₈ H ₁₈ O ₄	2,5,8,11-Тетраоксадодекан	178,23	229,4	129	0,72	102,0	0,572	[8]
C ₄ H ₆ O ₂	Метилакрилат	86,09	196,2	42,5	0,49	56,6	0,658	[8]
C ₄ H ₈ O ₂	Этилацетат	88,11	189,3	39,0	0,44	55,4	0,629	[8]
C ₅ H ₈ O ₂	Метилметакрилат	100,12	225,6	37,2	0,37	63,9	0,638	[8]
C ₃ H ₈ O ₂	Диметоксиметан	76,10	168,0	49,2	0,65	50,0	0,657	[8]
C ₁₁ H ₂₄ O	Метилдециловый	172,31	195,6	39,5	0,23	130,3	0,756	[8]
Средние значения (дисперсия) Δ _{fus} S _p и Δ _{fus} S, Дж/г·К				0,493 (0,037)		0,713 (0,030)		

Формула	Название	ММ, г/моль	T _{fus} , К	Δ _{fus} S _p , Дж/К		Δ _{fus} S, Дж/К		Литература
				/моль	/г	/моль	/г	
Функциональные производные изомерных алифатических углеводов								
C ₃ H ₈ O	2-Пропанол	60,10	185,2	19,3	0,32	29,3	0,488	[8]
C ₄ H ₁₀ O	2-Бутанол	74,12	171,2	35,4	0,48	36,9	0,498	[8]
C ₅ H ₁₀ O	3-Метил-2-бутанон	83,13	180,1	31,3	0,38	51,9	0,624	[8]
C ₆ H ₁₂ O	3,3-Диметил-2-бутанон	100,16	221,7	30,3	0,30	51,0	0,510	[8]
C ₇ H ₁₄ O	2,4- Диметил-3-пентанон	114,19	204,8	35,7	0,31	55,6	0,487	[8]
C ₄ H ₆ O ₂	Метилпропеновая	86,09	289,3	25,9	0,30	29,1	0,338	[8]
C ₄ H ₈ O ₂	2-Метилпропановая	88,11	227,2	29,2	0,33	33,0	0,375	[8]
C ₄ H ₁₀ O	Изопропилметилвый	74,12	127,9	47,8	0,64	45,6	0,615	[8]
C ₆ H ₁₄ O	Диизопропилвый	102,18	187,8	40,6	0,40	64,1	0,627	[8]
Средние значения (дисперсия) Δ _{fus} S _p и Δ _{fus} S, Дж/г·К				0,384 (0,062)		0,507 (0,060)		
Алициклические углеводороды и их функциональные производные								
C ₃ H ₆	Циклопропан	42,08	145,6	–	–	27,4	0,651	[11]
C ₅ H ₈	Метилениклубутан	68,12	138,5	33,7	0,49	41,5	0,609	[12]
C ₆ H ₁₂	Метилциклопентан	84,16	130,7	–	–	53,0	0,630	[13]
C ₇ H ₁₄	Метилциклогексан	98,18	146,6	–	–	46,0	0,468	[13]
C ₇ H ₁₆	2,4-Диметилпентан	100,20	159,0	–	–	44,5	0,444	[14]
C ₇ H ₁₆	2,2-Диметилпентан	100,20	149,4	–	–	39,0	0,389	[14]
C ₇ H ₁₆	3,3-Диметилпентан	100,20	138,8	–	–	49,3	0,492	[14]
C ₂ H ₄ O	Оксиран	44,05	160,7	14,4	0,33	32,2	0,731	[8]
C ₃ H ₆ O	Метилоксиран	58,08	161,2	21,5	0,37	40,5	0,697	[8]
C ₃ H ₆ O ₂	1,3-Диоксолан	74,08	175,9	27,3	0,37	29,8	0,402	[8]
C ₃ H ₆ O ₃	1,3,5-Триоксан	90,08	333,4	–	–	45,3	0,503	[15]
C ₄ H ₈ O	Оксолан	72,11	164,8	25,7	0,36	51,8	0,718	[8]
C ₄ H ₈ O ₄	1,3,5,7-Тетраоксокан	120,10	385,0	48,2	0,40	58,7	0,489	[8]
C ₆ H ₁₀ O	1,2-Эпоксидциклогексан	98,14	193,1	38,0	0,39	60,2	0,613	[8]
C ₃ H ₄ O ₂	3-Пропанолид	72,06	239,9	28,1	0,39	38,7	0,532	[8]
C ₄ H ₆ O ₂	4-Бутанолид	86,09	229,8	21,1	0,24	41,5	0,482	[8]
C ₆ H ₈ O ₄	3,6-Диметил-1,4-диоксан-2,5-дион	144,13	397,5	53,4	0,37	62,2	0,432	[8]
C ₆ H ₁₀ O ₂	6-Гексанолид	114,14	272,1	31,5	0,28	60,8	0,533	[8]
Средние значения (дисперсия) Δ _{fus} S _p и Δ _{fus} S, Дж/г·К				0,361 (0,035)		0,535 (0,055)		
Ароматические углеводороды и их производные								
C ₆ H ₆	Бензол	78,12	278,6	24,3	0,31	35,4	0,453	[16]
C ₈ H ₁₀	1,2-Диметилбензол	106,16	225,3	–	–	51,36	0,483	[18]
C ₈ H ₁₀	1,3-Диметилбензол	106,16	247,8	–	–	54,87	0,517	[18]
C ₈ H ₁₀	1,4-Диметилбензол	106,16	286,4	–	–	59,77	0,563	[19]
C ₁₀ H ₈	Нафталин	128,17	353,4	30,3	0,26	53,70	0,419	[20]
C ₁₂ H ₁₂	2,3-Диметилнафталин	156,23	377,5	39,3	0,25	51,27	0,328	[20]
C ₁₄ H ₁₄	1,2-Дифенилэтан	182,26	324,3	49,8	0,27	70,1	0,384	[20]
C ₇ H ₆ O	Бензальдегид	106,12	216,0	48,2	0,45	43,1	0,406	[8]
C ₇ H ₆ O ₂	Бензойная	122,12	395,5	57,9	0,47	45,5	0,373	[8]
C ₇ H ₆ O ₃	Салициловая	138,12	431,8	27,6	0,20	54,0	0,391	[21]
C ₁₂ H ₁₀ O	Дифениловый	170,21	300,0	50,2	0,29	57,3	0,337	[22]
C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1,2-Диметилфталат	194,19	273,2	84,1	0,43	60,7	0,313	[8]
C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1,4-Диметилфталат	194,19	416,0	36,4	0,19	75,0	0,386	[8]
C ₆ H ₅ NO ₂	Нитробензол	123,11	278,8	–	–	43,5	0,353	[23]
C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	1,2-Динитробензол	168,11	390,1	–	–	58,3	0,345	[24]
C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	1,3-Динитробензол	168,11	363,2	–	–	47,8	0,284	[24]
C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	1,4-Динитробензол	168,11	446,6	–	–	62,9	0,374	[24]
C ₆ H ₅ NO ₃	2-Нитрофенол	139,11	318,0	–	–	54,9	0,395	[25]
C ₆ H ₅ NO ₃	3-Нитрофенол	139,11	370,0	–	–	51,9	0,373	[25]
C ₆ H ₅ NO ₃	4-Нитрофенол	139,11	387,0	–	–	47,2	0,339	[25]
C ₆ H ₅ NO ₃	2-Нитроанилин	138,12	342,5	–	–	47,0	0,340	[26]
C ₆ H ₅ NO ₃	3-Нитроанилин	138,12	385,0	–	–	61,3	0,444	[24]
C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	4-Нитроанилин	138,12	420,6	–	–	50,3	0,364	[24]

Формула	Название	ММ, г/моль	T _{fus} , К	Δ _{fus} Ср, Дж/К		Δ _{fus} S, Дж/К		Литература
Ароматические углеводороды и их производные								
C ₆ H ₅ Cl	Хлорбензол	112,56	227,9	–	–	41,9	0,364	[27]
C ₆ H ₄ Cl ₂	1,2-Дихлорбензол	147,00	255,6	–	–	50,5	0,343	[28]
C ₆ H ₄ Cl ₂	1,3-Дихлорбензол	147,00	248,8	–	–	50,6	0,344	[28]
C ₆ H ₄ Cl ₂	1,4-Дихлорбензол	147,00	326,1	–	–	55,3	0,376	[24]
C ₆ H ₅ OCl	2-Хлорфенол	128,56	283,0	–	–	44,2	0,344	[25]
C ₆ H ₅ OCl	3-Хлорфенол	128,56	305,8	–	–	48,7	0,379	[25]
C ₆ H ₅ OCl	4-Хлорфенол	128,56	316,0	–	–	44,5	0,346	[25]
Средние значения (дисперсия) Δ _{fus} Ср и Δ _{fus} S, Дж/г·К				0,312 (0,073)		0,383 (0,022)		
Фуран и его производные								
C ₄ H ₄ O	Фуран	68,07	187,6	27,6	0,41	33,9	0,498	[8]
C ₅ H ₆ O	2-Метилфуран	82,10	181,9	37,9	0,46	53,7	0,654	[8]
C ₅ H ₆ O ₂	2-Фурилметанол	98,10	258,6	52,0	0,53	50,8	0,518	[8]
C ₅ H ₄ O ₂	Фурфурол	96,08	235,1	–	–	64,1	0,636	[8]
Средние значения (дисперсия) Δ _{fus} Ср и Δ _{fus} S, Дж/г·К				0,417 (0,042)		0,576 (0,040)		
Пиррол и его производные								
C ₄ H ₅ N	Пиррол	67,09	249,7	24,8	0,37	31,7	0,472	[29]
C ₅ H ₇ N	1-Метилпиррол	81,12	216,9	–	–	36,1	0,445	[30]
C ₆ H ₉ N	2,5-Диметилпиррол	95,14	280,9	–	–	33,1	0,348	[30]
C ₃ H ₃ N ₃	1,3,5-Триазин	81,08	353,9	28,4	0,35	41,2	0,508	[15]
Средние удельные значения Δ _{fus} Ср и Δ _{fus} S, Дж/г·К				0,360 (0,010)		0,443 (0,034)		

Это дает возможность, используя строгое уравнение $\Delta_{\text{fus}}H = T_{\text{fus}} \cdot \Delta_{\text{fus}}S$, преобразовать известные уравнения и рассчитать энтальпию и энтропию плавления термически неустойчивых веществ при температурах, отличных от температуры их плавления, не используя при этом $\Delta_{\text{fus}}C_p$, значения которых неизвестны в связи с принципиальной неопределяемостью теплоемкости инконгруэнтно плавящихся веществ в жидкой фазе.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}}H_T &= \Delta_{\text{fus}}H_{T_{\text{fus}}} + \Delta_{\text{fus}}C_p(T - T_{\text{fus}}) = \\ &= \Delta_{\text{fus}}H_{T_{\text{fus}}} \left[1 + \frac{1}{a} \left(\frac{T - T_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} \right) \right]; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}}S_T &= \Delta_{\text{fus}}S_{T_{\text{fus}}} + \Delta_{\text{fus}}C_p \ln \frac{T}{T_{\text{fus}}} = \\ &= \Delta_{\text{fus}}S_{T_{\text{fus}}} \left[1 + \frac{1}{a} \ln \frac{T}{T_{\text{fus}}} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Мольная величина энтропии плавления 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты при температуре плавления может быть оценена как $\Delta_{\text{fus}}S_{413,9} = (0,443 \pm 0,034) \cdot 125,13 = 55,4 \pm 4,2$ Дж/моль·К, а величина энтальпии плавления $\Delta_{\text{fus}}H_{413,9} = (55,4 \pm 4,2) \cdot 413,9 = (22,9 \pm 1,8) \cdot 10^3$ Дж/моль, где 125,13 г/моль – молекулярная масса 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты. Пересчет энтальпии и энтропии плавления 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты с температуры плавления (413,9 К) на среднюю

температуру (300 К) интервала, в котором определена энтальпия ее растворения, проведен по уравнениям (2), (3) и дал такие результаты:

$$\Delta_{\text{fus}}H_{300} = 18,2 \pm 2,2 \text{ кДж/моль и}$$

$$\Delta_{\text{fus}}S_{300} = 42,2 \pm 4,9 \text{ Дж/моль·К.}$$

Результаты определения $\Delta_{\text{mix}}H$ и $\Delta_{\text{mix}}S$, которые характеризуют взаимодействие компонентов в растворе, приведены в таблице 2. Можно заметить, что растворы 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в изо-пропанол, бензоле и ацетонитриле характеризуются положительными отклонениями от закона Рауля, а ее растворы в ацетоне и этилацетате близки к идеальным, во всяком случае, по энергии взаимодействия компонентов в растворе.

Интересно отметить также существование, так называемого, «компенсационного эффекта», то есть линейной зависимости между энтальпией и энтропией растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в исследованном ряду растворителей.

$$\Delta_{\text{mix}}H = 371,3 \cdot \Delta_{\text{mix}}S - 1,32, \text{ Дж/моль,}$$

коэффициент корреляции 0,996.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chickos J.S., Acree W.E.* Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002 // *J. Phys.*

- Chem. Ref. Data. – 2003. – Vol.32. – № 2. – P.519-878.
2. *Karapetyan M.X.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 402 с.
 3. *Low-temperature thermal data for n-pentane, n-heptadecane, and n-octadecane / J.F. Messerly, G.B. Guthrie, S.S. Todd, H.L. Finke // J. Chem. Eng. Data. – 1967. – Vol.12. – P.338-346.*
 4. *Колесников С.И., Сюняев З.И.* Фазовые переходы при плавлении и кристаллизации $C_{18}H_{38}$ и $C_{20}H_{42}$ // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т.58. – № 10. – С.2267-2271.
 5. *Chao J., Hall K.R., Yao J.M.* Thermodynamic properties of simple alkenes // *Thermochim. Acta.* – 1983. – Vol.64. – № 3. – P.285-303.
 6. *Takeda K., Yamamuro O., Suga H.* Thermodynamic study of 1-butene. Exothermic and endothermic enthalpy relaxations near the glass transition // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1991. – Vol.22. – P. 607-615.
 7. *Heat capacities of pent-1-ene (10K to 320K), cis-hex-2-ene (10K to 330K), non-1-ene (10K to 400K), and hexadec-1-ene (10K to 400K) / Messerly J.F., Todd S.S., Finke H.L., Lee-Bechtold S.H., Guthrie, G.B., Steele W.V., Chirico R.D. // J. Chem. Thermodynam. – 1990. – Vol.22. – № 12. – P.1107-1128.*
 8. *Васильев И.А., Петров В.М.* Термодинамические свойства кислород содержащих органических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 240 с.
 9. *Labban A.K., Westrum E.F.* Heat capacity and thermophysical properties of n-heptanoic acid from 5 to 350 K // *Can. J. Chem.* – 1991. – Vol.69. – № 11. – P.1796-1803.
 10. *Schaake R.C.F., van Miltenburg J.C., De Kruif C.G.* Thermodynamic properties of the normal alkanic acids. I. Molar heat capacities of seven odd-numbered normal alkanic acids // *J. Chem. Thermodynam.* – 1982. – Vol.14. – № 8. – P.763-769.
 11. *Douslin D.R., Huffman H.M.* The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and methylcyclohexane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – Vol.68. – № 1. – P.173-176.
 12. *Термодинамические характеристики метилениклобутана / Лебедев Б.В., Цветкова Д.Я., Рабинович И.Б., Финкельштейн Э.Ш., Стрельчик Б.С. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб., Горьк. гос. ун-та. – 1978. – Вып.7. – С.7-12.*
 13. *O'Rourke D.F., Mraw S.C.* Heat capacities and enthalpies of fusion of dibenzothiophene (220 to 560 K) and of biphenyl, cyclohexylbenzene, and cyclohexylcyclohexane (220 to 475 K). Enthalpies and temperatures of three transitions in solid cyclohexylcyclohexane // *J. Chem. Thermodynam.* – 1983. – Vol.15. – № 5. – P.489-502.
 14. *Low temperature thermodynamic properties of six isomeric heptanes / H.M. Huffman, M.E. Gross, D.W. Scott, I.P. McCullough // J. Phys. Chem. – 1961. – Vol.65. – P.495-503.*
 15. *Van Bommel M.J., Van Miltenburg J.C., Schuijff A.* Heat-capacity measurements and thermodynamic functions of 1,3,5-triazine and 1,3,5-trioxane // *J. Chem. Thermodynam.* – 1988. – Vol.20. – № 4. – P.397-403.
 16. *Oliver G.D., Eaton M., Huffman H.M.* The heat capacity, heat of fusion and entropy of benzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – Vol.70. – № 6. – P.1502-1505.
 17. *Toluene: thermodynamic properties, molecular vibrations, and internal rotation / Scott D.W., Guthrie G.B., Messerly J.F., Todd S.S., Berg W.T., Hossenlopp I.A., McCullough J.P. // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol.66. – P.911-914.*
 18. *Pitzer K.S., Scott D.W.* The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1943. – Vol.65. – № 3. – P.803-829.
 19. *Condensed-phase heat capacities and derived thermodynamic properties for 1,4-dimethylbenzene, 1,2-diphenylethane, and 2,3-dimethylnaphthalene / J.F. Messerly, H.L. Finke, W.D. Good, B.E. Gammon // J. Chem. Thermodynam. – 1988. – Vol.20. – № 5. – P.485-501.*
 20. *The thermodynamic properties to the temperature 700 K of naphthalene and of 2,7-dimethylnaphthalene / R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, W.V. Steele // J. Chem. Thermodynam. – 1993. – Vol.25. – № 12. – P.1461-1494.*
 21. *Теплоемкость и термодинамические функции салициловой кислоты / И.Б. Рабинович, М.С. Шейман, Г.П. Камелова, В.П. Нистратов // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб., Горьк. гос. ун-та. – 1986. – С.3-5.*
 22. *Specific heat of biphenyl and other polyphenyls. Correlation of specific heat data for phenyl type compounds / B.E. Walker, M.S. Brooks, C.T. Ewing, R.R. Miller // J. Chem. Eng. Data. – 1958. – № 3. – P.280-282.*
 23. *Parks G.S., Todd S.S., Moore W.A.* Thermal data on organic compounds. XVI. Some heat capacity, entropy and free energy data for typical benzene derivatives and heterocyclic compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1936. – Vol.58. – P.398-401.
 24. *Booss H.J., Hauschildt K.R.* Die Schmelzenthalpie des Benzils und 4-Nitrophenols // *Z. Anal. Chem.* – 1972. – № 261(1). – P.32-37.
 25. *Poeti G., Fanelli E., Bragheti M.* A differential scanning calorimetric study of some phenol derivatives // *J. Therm. Anal.* – 1982. – Vol.24. – № 2. – P.273-279.
 26. *Andrews D.H., Lynn G., Johnston J.* The heat capacities and heat of crystallization of some isomeric aromatic compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1926. – Vol.48. – P.1274-1287.
 27. *Stull D.R.* A semi-micro calorimeter for measuring heat capacities at low temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – Vol.59– P.2726-2733.
 28. *Narbutt J.* Die Spezifischen Warmen und Schmelzwarmen der dichloro-, chlorbrom-, dibrom-, bromjod-, und diiodbenzole. I // *Z. Elektrochem.* – 1918. – Vol.24. – P.339-342.
 29. *Pyrrrole: Chemical thermodynamic properties / Scott D.W., Berg W.T., Hossenlopp I.A., Hubbard W.N., Messerly J.F., Todd S.S., Douslin D.R., McCullough J.P., Waddington G. // J. Phys. Chem. – 1967. – Vol.71. – P.2263-2270.*
 30. *Condensed-phase heat-capacity studies and derived thermodynamic properties for six cyclic nitrogen compounds / Messerly J.F., Todd S.S., Finke H.L., Good W.D., Gammon B.E. // J. Chem. Thermodynam. – 1988. – Vol.20. – № 2. – P.209-224.*

Поступила в редакцию 27.05.2013