

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.71

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ
 НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИ-
 ЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. Г. ГРИГОРЯН и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 IX 1977

В статье приведены экспериментальные данные по температуре, энтальпии и энтропии плавления для некоторых классов неорганических и органических веществ.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Фазовые переходы первого рода представляют практический интерес, поскольку тепловое действие этих процессов можно использовать для энергетических целей в стационарных, переносных установках и в летательных аппаратах.

Нами экспериментально были исследованы различные классы как неорганических, так и органических соединений. Взятые твердые вещества должны были обладать химической устойчивостью при фазовых переходах, максимальной массовой плотностью (γ), наибольшими тепловыми эффектами ($\Delta H_{\text{пл}}$) при фазовых переходах, наименьшей температурой плавления, безопасностью и максимальной изобарной теплоемкостью.

Литературные данные по этому вопросу [1—7] приведены в табл. 1. При выборе соединений для исследований мы исходили также из таких качественных характеристик как энергия связи, строение и коэффициент упаковки.

Определение температуры, энтальпии и энтропии плавления проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC-1B» фирмы «Perkin—Elmer». В качестве эталонов применялись сверхчистые индий, свинец, олово. Температурная шкала калибровалась с применением первых двух из них (т. пл. индия 429, свинца 605°K), с помощью олова производилась калибровка шкалы для энтальпии.

Энтальпию и энтропию плавления веществ находили [8] по формуле

$$T_{\text{пл}} \cdot \Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - V_{\text{пл}} \cdot \Delta P = \Delta H_{\text{пл}}$$

При $\Delta P = 0$ имеем

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}$$

Таблица 1

Соединение	Т. пл., °К	ΔH , кал/г	ΔS , кал/г·град
Гидроокись лития	735	220,41	0,300
Трехйодистая сурьма	444	11,15	0,025
Перекись бария	523	79,20	0,151
Борный ангидрид	773	86,76	0,112
Хлорное железо	577	63,08	0,109
Перекись калия	762	63,64	0,033
Димер хлористого алюминия	465	62,60	0,135
Фтористый галлий	660	57,63	0,087
Четыреххлористая платина	600	53,41	0,089
Гиоперекись калия	703	48,40	0,069
Хлористый германий	700	45,10	0,064
Фтористое олово	660	42,96	0,065
Фтористый торий	720	34,02	0,047
Пятихлористая сурьма	445	38,63	0,087
Пятифтористый хром	750	37,17	0,050
Семиокись теллура	393	35,48	0,090
Хлористый бериллий	688	26,62	0,039
Пятихлористый протактиний	574	33,04	0,058
Пятихлористый ниобий	483	31,42	0,065
Пятихлористый молибден	580	30,76	0,053
Треххлористый индий	615	30,28	0,042
Хлористый цинк	556	29,16	0,052
Фтористое серебро	708	27,34	0,039
Гидроокись бария	681	26,80	0,039
Хромовый ангидрид	460	61,00	0,133
Алюминий	932	94,81	0,102
Углекислый натрий	632	75,47	0,119
Углекислый калий	523	47,10	0,090
Углекислый литий	998	121,62	0,122
Хлористый йод	300	17,12	0,057
Иодистый висмут	482	16,12	0,024
Иодистый натрий	933	41,33	0,044
Иодистый калий	958	42,77	0,045
Иодистый рубидий	913	29,06	0,032
Иодистый цезий	894	26,15	0,029
Натрий	371	27,00	0,073
Гидроокись калия	592	34,74	0,067
Гидроокись рубидия	518	20,78	0,040
Гидроокись цезия	496	7,30	0,015
Гидроокись натрия	573	39,38	0,069
Гексафторалюминат лития	785	124,70	0,159
Двугидрат едкого натра	286	50,78	0,188
Трехгидрат едкого натра	289	53,27	0,184
Бромистый литий	923	38,30	0,041
Бромистый калий	1014	58,42	0,058
Бромистый цезий	908	25,86	0,028
Хлорная ртуть	550	15,3	0,028
Азотнокислое серебро	483	17,69	0,037
Хлористый марганец	927	72,00	0,078
Хлористый магний	987	108,00	0,109

Таблица 2

Соединение	Т. пл., °К	ΔH , кал/г	ΔS , кал/г·град
<i>n</i> -Валериановая кислота	240	41,28	0,172
2,5-Диметилтиофен	55	17,48	0,053
Гексаметилдиамин	313	83,19	0,265
Диметилкадмий	543	13,19	0,024
Тетраметилметан	530	10,30	0,019
Тетраэтилметан	513	18,90	0,073
Диэтилсилан	463	22,28	0,048
Тетрагидроборат германия	471	35,40	0,075
<i>n</i> -Бутил-2,4,6-тринитробензоат	395	28,80	0,073
<i>n</i> -Гексил-2,4,6-тринитробензоат	402	36,20	0,090
<i>n</i> -Октил-2,4,6-тринитробензоат	396	36,70	0,067
1,8-Диметилнафталин	365	24,80	0,068
1,4,5,8-Тетраметилнафталин	383	31,80	0,083
Дифенилдиэтилгерманий	420	16,00	0,040
Диметилглиоксим	511	29,30	0,057
N-Фенил- α -нафтилниитрозоамин	350	9,18	0,026
<i>n</i> -Третбутил фенольный эфир бензойной кислоты	343	14,45	0,042
Карбазилламин	418	21,90	0,052
N-Фенил- α -нафтиламин	321	23,17	0,072
Бензальзамин	358	20,45	0,057
<i>n</i> -Третбутилфенол	363	21,04	0,058
N-Фенил- <i>m</i> -метоксифениламин	307	5,83	0,019
Дифенилфениламинокарбоновая к-та	512	24,88	0,049
α,α -Аминофенилуксусная к-та	560	4,44	0,008
5-Бензальбарбитуровая к-та	546	26,22	0,048
<i>o</i> -Оксифенилминодиуксусная к-та	438	32,56	0,071
<i>o</i> -Ацетиламидобензойная к-та	451	29,30	0,065
<i>n</i> -Метоксibenзойная к-та	368	24,56	0,067
Тиосалициловая к-та	433	31,00	0,072
Гидразид фуран-2-карбоновой к-ты	345	26,41	0,077
1,3-Диамил-5-карбэтоксиметилизоцианурат	320	12,74	0,040
1-Фенил-2-аминопиразол	355	18,54	0,052
2-Амино-4-фенилтиофен	418	27,45	0,066
1,3-Диамилизоцианурат	330	25,18	0,076
Диэтил- γ -бутиролактон	425	30,53	0,072
2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлорхинолин	349	13,78	0,039
N-Бутиламино- α -аминобутиролактан	440	7,40	0,017
Трибензиламин	364	12,50	0,034
N-Бензилсалицилальдимин Ni(II)	505	11,61	0,023
N-Фенилсалицилальдимин Ni(II)	550	7,51	0,014
Ферроцен	450	29,01	0,065
Ферродерон	320	83,74	0,262
γ -Фенил- β -валеролактон	355	15,73	0,045
5,5-Диметил-3-морфолино-3-формилдигидрофенол	370	23,30	0,063
5,5-Диметил-3-пирролидино-2-формилдигидрофенол	431	24,62	0,057
5,5-Диметил-3-метокси-2-формилдигидрофенол	360	30,21	0,084

Экспериментальные значения $\Delta H_{пл}$ находили по формуле

$$\Delta H_{пл} = \frac{\Delta H_{эт} \cdot m_{эт} \cdot f_{пр} \cdot R_{эт}}{m_{пр} \cdot f_{эт} \cdot R_{пр}}$$

где для олова $\Delta H = 14,5 \text{ ккал/г}$, навеска эталона $m_{эт} = 4,9 \text{ г}$, $f_{эт}$ — площадь пика кривой плавления, $R_{эт}$ — чувствительность прибора при измерении эталона, $m_{пр}$, $f_{пр}$, $R_{пр}$ — величины, относящиеся к пробе. Полученные данные приведены в табл. 2.

В настоящей работе нами использованы некоторые критерии, рассмотренные в работе Браут [9].

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՈՐՈՇ ԴԱՍՆԵՐԻ ՊԻՆԻ ՆՅՈՒԹԵՐԻ
ՀԱՄԱՆ ԷՆՏՀԱՆՊԻԱՅԻ ԵՎ ԷՆՏՐՈՊԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ Լ Կ. Է. ԿՈՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Բերված են օրգանական և անօրգանական որոշ նյութերի հալման էնտ-
հալպիայի և էնտրոպիայի փորձնական տվյալները

INVESTIGATION OF THE ENTHALPY AND ENTROPY OF MELTING OF CERTAIN INORGANIC AND ORGANIC SOLID SUBSTANCES

G. G. GRIGORIAN and K. E. KHACHATOURIAN

Experimental data of the enthalpy and entropy of melting of certain inorganic and organic solid substances have been presented.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Справочник химика, т. I, II, Изд. «Химия», М., 1971.
2. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, ВИНТИ, вып. 1—5.
3. Сборник физических констант, под ред. Я. Г. Дорфмана, С. Э. Фриша, 1937.
4. Термические свойства неорганических веществ, под ред. А. П. Зефирова, Атомиздат, М., 1965.
5. Дж. Перри, Справочник инженера-химика, Изд. «Химия», М., 1969.
6. N. A. Lange, G. M. Forder, Handbook of Chemistry, 1949.
7. G. D. Helgman, Handbook of Chemistry and Phys., 1964.
8. К. Э. Хачатурян, Основы термодинамики и теории горения. Изд. ВМА им. А. Н. Крылова, т. I, 1951 г., т. II, 1953 г., т. III, 1956 г.
9. Р. Браут, Фазовые переходы, Изд. «Мир», М., 1967.