

烟酸钠 $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{s})$ 的低温热容和热化学

杨伟伟¹, 孔玉霞¹, 邸友莹¹, 史全², 谭志诚²

(1. 聊城大学化学化工学院, 聊城 252059; 2. 中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 大连 116023)

摘要 选择分析纯烟酸和无水醋酸钠作为反应物, 用室温固相合成方法合成了无水烟酸钠. 利用 FTIR 和 X 射线粉末衍射等方法进行了表征, 利用化学分析和元素分析确定其组成为 $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$. 用精密自动绝热量热计测量其在 78 ~ 400 K 温度区间的低温热容. 研究表明, 该化合物在此温度区间无热异常现象发生. 用最小二乘法将实验摩尔热容对温度进行拟合, 得到热容随温度变化的多项式方程. 用此方程进行数值积分, 得到在此温度区间每隔 5 K 的舒平热容值和相对于 298.15 K 时的热力学函数值. 在此基础上, 通过设计合理的热化学循环, 选用 1 mol/L NaOH 溶液作为量热溶剂, 利用等温环境溶解-反应热量计分别测得固相反应的反应物和产物在所选溶剂中的溶解焓, 得到固相反应的反应焓. 最后, 计算出无水烟酸钠的标准摩尔生成焓为: $\Delta_f H_m^\circ[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2), \text{s}] = -(548.96 \pm 1.11) \text{ kJ/mol}$.

关键词 烟酸钠; 绝热量热法; 低温热容; 溶解-反应量热法; 标准摩尔生成焓

中图分类号 O642.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)04-0799-06

烟酸是具有生理和化学活性的重要医药中间体, 用它可合成一系列高附加值的产品, 而且烟酸自身也可用于防治人类的许多疾病. 钠是细胞外液中带正电的主要离子, 参与水的代谢, 保证体内水的平衡, 维持体内的酸碱平衡, 并且是胰汁、胆汁、汗水和泪水的主要成分. 据文献[1]的报道, 烟酸钠在人体内可以转化成烟酰胺, 烟酰胺又称维生素 PP, 对维持正常组织的完整性和功能具有重要意义, 在医学方面已得到广泛应用. 鉴于烟酸与金属间化合物在医学和营养学等方面的重要性, 其热力学性质数据的缺乏限制了这类物质的应用开发和相关理论研究工作的深入开展. 物质的热容是其最基本的热力学性质之一, 而物质的标准摩尔生成焓是从理论上计算物质所参与的化学反应的反应焓、反应的平衡常数和理论产率时所需依据的重要数据之一.

本文采用室温固相合成方法^[2,3]合成了无水烟酸钠, 表征了它的组成和结构, 测定了它在 78 ~ 400 K 范围内的低温热容. 利用等温环境溶解-反应热量计分别测量固相反应的反应物和产物在选定溶剂中的溶解焓, 得到此固相反应的反应焓, 进而计算出烟酸钠的标准摩尔生成焓.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯, 烟酸(纯度 > 99.6%, 天津阿法艾莎试剂公司), 无水醋酸钠(纯度 > 99.5%, 天津化学试剂三厂). XD-3 型 X 射线粉末衍射仪; 美国 Nicolet 5700 型 FTIR 光谱仪.

1.2 样品的合成

用 CP-225D 型电子天平(精度为 0.00001 g)严格按照 1:1 的摩尔比分别称取适量的固体烟酸(约 $4 \times 10^{-2} \text{ mol}$)和无水醋酸钠, 放入球磨机的玛瑙罐(容积约 150 mL)中, 以 400 r/min 的速度充分研磨. 连续研磨 8 h 后, 打开球磨机的玛瑙罐, 可以闻到刺鼻和浓烈的醋酸气味. 待大量醋酸挥发后, 将固体从玛瑙罐壁和玛瑙球上刮下, 放于玛瑙研钵中将其研细. 待醋酸气味基本消失后, 将样品重新放入球磨机玛瑙罐中, 再继续研磨 6 h 以上. 然后, 将样品从玛瑙罐中转入玛瑙研钵中, 再进行手工仔细研磨后放入真空干燥箱中, 在 60 °C 下干燥 4 ~ 5 h 后, 将其取出装入称量瓶中, 置于干燥器中备用.

收稿日期: 2007-08-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673050)资助.

联系人简介: 邸友莹, 男, 博士, 教授, 主要从事热化学和物理无机化学研究. E-mail: yydi@lcu.edu.cn; diyuying@126.com

1.3 样品的结构表征

X 射线粉末衍射实验在 XD-3 型 X 射线粉末衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司生产)上完成. 步宽为 0.01° , $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射(0.154056 nm), 管电压为 36 kV , 管电流为 20 mA , 石墨单色器, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$. 其衍射分析谱图见图 1. 从图 1 可看出, 在 $2\theta = 25^\circ \sim 30^\circ$ 之间, 烟酸(File No: 30 ~ 1845)有 4 个很明显的衍射峰, 无水醋酸钠(File No: 28 ~ 1029)有 2 个明显的靠得很近的衍射峰, 而烟酸钠(File No. 46 ~ 1512)只有一个明显的衍射峰. 烟酸钠在 $2\theta = 30^\circ \sim 32^\circ$ 之间出现两个全新的衍射峰. 另外, 在 $2\theta = 37^\circ$ 附近, 无水醋酸钠有两个靠得很近的衍射峰, 而在产物中这两个峰已消失. 因此, 两个反应物的特征衍射峰在其转变为产物的过程中均已消失, 产物衍射峰的强度和位置与两个反应物相比完全不同, 这说明烟酸和无水醋酸钠通过固-固相反应得到另外一种新的物质——烟酸钠.

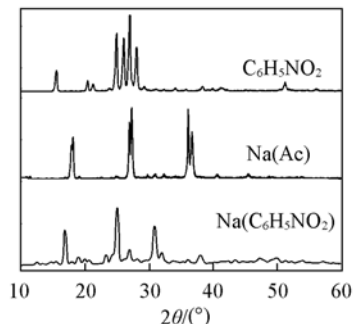


Fig. 1 X-ray powder diffraction spectra of nicotinic acid, sodium acetate and sodium nicotinate

用美国 Nicolet 5700 型 FTIR 光谱仪(美国热电尼高力仪器公司生产)对烟酸和烟酸钠的主要基团的红外特征吸收进行了归属和对比, 其结果见表 1. 由表 1 可见, 烟酸钠羧基上 O—H 的伸缩振动吸收峰 ν_{OH} 完全消失, 这与烟酸羧基上的氧与金属钠离子键合, 反应时 H 离子从烟酸羧基上解离下来有关. 而烟酸钠羧基上的 C=O 伸缩振动 $\nu_{\text{C=O}}$ 发生了较大红移也说明钠离子通过离子键与羧基发生了作用. 由表 1 还可见, C=N 的伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{C=N}}$ 由烟酸的两个峰变为烟酸钠中的一个峰. 在烟酸中 C=N 的两个吸收峰较窄, 且强度较小, 而在烟酸钠中, C=N 的吸收峰 $\nu_{\text{C=N}}$ 是一个强度较大的宽峰, 且与烟酸中的 $\nu_{\text{C=N}}$ 相比发生了较大的红移. 按照文献[4]的结果, 这可能是由于烟酸钠中的钠离子与其吡啶环上的 N 原子形成了 Na—N 键, 从而降低了 C=N 键的化学键能, 使 C=N 的伸缩振动吸收波数减小. 其它特征基团的吸收峰大都发生了移动, 说明由于羧基氧和吡啶环上的 N 参与配位, 致使烟酸钠的特征基团的吸收发生移动, 如吡啶环上 $\delta_{\text{C-H}}$ 的吸收发生蓝移就是由于此两种配位影响的结果. 另外, 烟酸钠的红外吸收谱图中没有水(ν_{OH})的吸收, 说明所合成的样品中不含结晶水.

Table 1 Data ($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$) of IR spectrum of main groups of nicotinic acid and $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$

Compound	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{OH}(\text{—COOH})}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C—N}}$	$\nu_{\text{C—H}}$	$\nu_{\text{C—H}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1708	2827, 2441	1491, 1417	1595.7	811, 749	3071, 1137, 1088, 1037	694.7
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$	1616	—	1408	1558.5	847, 756	3054, 1199, 1092, 1032	704.4

利用化学分析和元素分析对样品中的 Na, C, N 和 H 的含量进行了分析, 验证了样品的分子式为 $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$. 通过 Na, C, N 和 H 理论含量和实验测定含量之间的比值, 确定新合成样品的纯度在 99.0% 以上, 符合精密量热实验对样品纯度的要求.

1.4 样品低温热容的测定

低温热容测定在自制的小样品精密自动绝热量热装置中进行^[5,6]. 试样量为 2.08485 g , 即 $1.4369 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (分子量为 145.093). 热容测量以间歇式加热和交替式测温的方式程序进行, 测量温度范围为 $78 \sim 400 \text{ K}$, 液氮作为冷冻剂. 样品池的加热速率控制在 $0.2 \sim 0.4 \text{ K/min}$ 之间, 升温间隔控制在 $2 \sim 4 \text{ K}$ 之间. 在热容测量过程中, 内屏与样品容器之间的温差可以自动控制在 0.001 K 以内, 样品容器在平衡期的温度变化率可控制在 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ K/min}$. 在量热实验中, 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适时处理. 为了证实该绝热量热计测量结果的准确性, 预先测量了量热参考标准物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $78 \sim 400 \text{ K}$ 温度区间的摩尔热容, 实验数据和美国标准及技术研究院 (NIST) 提供的数据^[7] 之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内.

1.5 样品标准摩尔生成焓的测定

样品溶解焓测定是在 SRC-100 型溶解-反应热量计(武汉大学)上进行^[8]. 该仪器控温和测温均由惠斯顿电桥自动完成. 用热敏电阻作温度传感器, 测温热敏电阻构成测温惠斯顿电桥 4 个臂中的一个,

参照文献[8]的方法, 在 295 ~ 310 K 温度区间内该仪器的测温热敏电阻的电势变化值与温度变化值呈线性关系, 因而可利用热敏电阻的电势变化来表示温度变化. 溶解实验和电标定实验产生的温差, 由装配有精密热敏电阻的直流惠斯顿电桥和与之配用的自动数据采集和处理系统来测定. 热量计的能当量利用每次溶解实验结束后的溶液, 通过电标定方法得到. 溶解实验和电标定实验的温差皆通过等面积法^[9]校正后得到. 此热量计恒温水浴控温精度为 ± 0.001 K, 而测温精度为 ± 0.0001 K. 实验温度一般控制在 298.15 K. 用原美国标准局提供的量热标准物质 THAM(NBS-742a) 在 0.1 mol/L 盐酸中的反应焓和 KCl 在二次蒸馏水中的溶解焓的测量来验证仪器的准确度. 实验结果表明, 实验数据与文献标准参考数据^[10]之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内.

2 结果与讨论

2.1 热 容

样品的 $C_p \sim T$ 曲线见图 2. 从图 2 可见, 在 78 ~ 400 K 范围内烟酸钠的摩尔热容随着温度的升高而上升, 整个热容曲线是连续递增的, 未出现任何热异常现象, 这说明该物质在此温区结构稳定.

利用最小二乘法将此温区的 89 个热容实验值对折合温度进行多项式拟合, 得到摩尔热容 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 对折合温度的多项式方程为

$$C_{p,m} = 175.699 + 152.738X + 26.754X^2 + 4.122X^3 - 4.967X^4$$

该式在 78 ~ 400 K 温度区间内有效. X 为折合温度^[6], $X = (T - 239)/161$, 其中 239 是 78 ~ 400 K 温度区间的上限 (400 K) 与下限 (78 K) 之和的一

半, 而 161 是同温区中上限 (400 K) 与下限 (78 K) 之差的一半. 这样求出的折合温度 (X) 介于 -1 和 1 之间, 按照统计学原理, 热容对折合温度的拟合多项式中 X 的幂指数越大, 则热容实验值和舒平值之间的偏差越小, 因此可通过选择 X 的幂指数的值使得此偏差达到最小. 此拟合曲线的幂指数选择 4 时, 相关系数 $R^2 = 0.99996$, 热容实验值与舒平值之间的相对偏差在 $\pm 0.3\%$ 以内.

2.2 热力学函数

通过热容随温度变化的多项式方程可计算出 78 ~ 400 K 内每个温度点的舒平热容值. 通过摩尔热容多项式方程进行数值积分, 可以得到给定温度下的热力学函数值. 表 2 为在 78 ~ 400 K 每隔 5 K 的舒平热容值以及热力学函数值. 在该温区某个给定的温度下, 摩尔热容与热力学函数的关系为

$$H_T - H_{298.15\text{K}} = \int_{298.15\text{K}}^T C_{p,m} dT, \quad S_T - S_{298.15\text{K}} = \int_{298.15\text{K}}^T C_{p,m} T^{-1} dT$$

Table 2 Smoothed heat capacities and thermodynamic functions of sodium nicotinate $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$

T/K	$C_{p,m}/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$(H_T - H_{298.15\text{K}})/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(S_T - S_{298.15\text{K}})/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	T/K	$C_{p,m}/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$(H_T - H_{298.15\text{K}})/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(S_T - S_{298.15\text{K}})/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
80	42.26	-29.14	-149.30	245	181.4	-11.050	-40.590
85	46.31	-28.92	-146.60	250	186.3	-10.130	-36.880
90	50.35	-28.68	-143.90	255	191.1	-9.191	-33.150
95	54.36	-28.42	-141.00	260	196.1	-8.223	-29.390
100	58.36	-28.14	-138.20	265	201.1	-7.230	-25.620
105	62.35	-27.83	-135.20	270	206.1	-6.212	-21.820
110	66.33	-27.51	-132.20	275	211.2	-5.169	-18.000
115	70.30	-27.17	-129.20	280	216.4	-4.100	-14.160
120	74.28	-26.81	-126.20	285	221.6	-3.005	-10.290
125	78.25	-26.43	-123.10	290	226.8	-1.884	-6.396
130	82.23	-26.03	-119.90	295	232.2	-0.737	-2.480
135	86.22	-25.61	-116.80	298.15	235.5	0.000	0.000

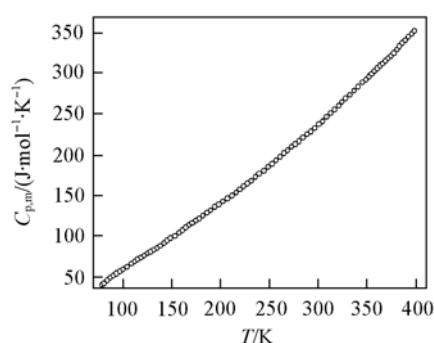


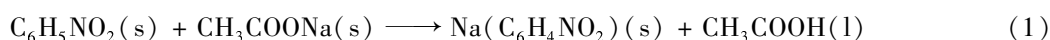
Fig. 2 Curve of experimental molar heat capacities of sodium nicotinate $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)(\text{s})$

Continued

T/K	$C_{p,m}/$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$(H_T - H_{298.15 K})/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$(S_T - S_{298.15 K})/$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	T/K	$C_{p,m}/$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$(H_T - H_{298.15 K})/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$(S_T - S_{298.15 K})/$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
140	90.23	-25.17	-113.60	300	237.5	0.438	1.461
145	94.25	-24.71	-110.30	305	243.0	1.639	5.427
150	98.28	-24.22	-107.10	310	248.4	2.867	9.419
155	102.30	-23.72	-103.80	315	253.9	4.123	13.440
160	106.40	-23.20	-100.40	320	259.5	5.407	17.480
165	110.50	-22.66	-97.10	325	265.1	6.718	21.550
170	114.70	-22.10	-93.73	330	270.8	8.058	25.634
175	118.80	-21.51	-90.33	335	276.5	9.426	29.760
180	123.00	-20.91	-86.92	340	282.3	10.820	33.900
185	127.30	-20.28	-83.48	345	288.1	12.250	38.070
190	131.50	-19.63	-80.02	350	293.9	13.700	42.270
195	135.80	-18.97	-76.53	355	299.8	15.190	46.490
200	140.20	-18.28	-73.03	360	305.8	16.700	50.730
205	144.60	-17.56	-69.51	365	311.7	18.250	55.000
210	149.00	-16.83	-65.96	370	317.7	19.820	59.290
215	153.50	-16.07	-62.40	375	323.8	21.420	63.600
220	158.00	-15.29	-58.82	380	329.8	23.060	67.930
225	162.60	-14.49	-55.21	385	335.9	24.720	72.290
230	167.20	-13.67	-51.59	390	342.0	26.420	76.660
235	171.90	-12.82	-47.94	395	348.2	28.140	81.050
240	176.60	-11.95	-44.27	400	354.3	29.900	85.450

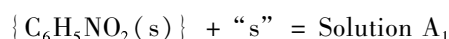
2.3 样品的溶解焓和固相反应的反应焓

在常压和 298.15 K 时标准摩尔生成焓按式(1)设计 Hess 热化学循环进行:



以式(1)的化学计量数为配比,以约 1 mmol $Na(C_6H_4NO_2)$ 为基准,分别称取一定量的式(1)中的反应物和产物,选择 100 mL 浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠作为量热溶剂,分别测定其溶解焓。

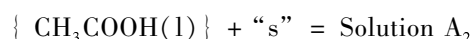
先将烟酸和无水醋酸钠分别在 80 °C 下于真空干燥箱中烘干.准确称量约 0.123 g 的烟酸,在 298.15 K 时将其溶解在 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中.5 次平行测量的溶解焓($\Delta_s H_{m,1}^\ominus$)结果列在表 3 中.若“s”为 100 mL 浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液,则此溶解过程可表示为



准确称量约 0.082 g 的无水醋酸钠,在 298.15 K 时将其溶解在溶液 A_1 中.5 次平行测量的溶解焓($\Delta_s H_{m,2}^\ominus$)结果列于表 3.此溶解过程可表示为



准确称量约 0.06 g 的醋酸,将其溶解在 100 mL 浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中.由于醋酸在空气中易挥发,所以在称量时应注意:(1)将室温控制在 17~18 °C,降低烟酸的挥发速度;(2)将样品池用聚四氟乙烯制作的盖子盖紧,以防止称量时由于醋酸挥发而无法准确读数.通过反复试验发现这样做会使得醋酸挥发对实验结果所带来的偏差在实验的误差范围内,可忽略不计.5 次平行测量的溶解焓($\Delta_s H_{m,3}^\ominus$)结果列在表 3 中.此溶解过程可表示为



准确称量约 0.145 g 已烘干和恒重的无水烟酸钠,将其溶解在溶液 A_2 中,5 次平行测量的溶解焓($\Delta_s H_{m,4}^\ominus$)结果列在表 3 中.此溶解过程可表示为



如果根据 Hess 定律和溶解焓的结果计算固相反应(1)的反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$,则溶液 A_1' 和 A_2' 在组成、结构和物理化学性质等方面都必须相同,即它们必须处于相同的热力学状态.为此,分别测量了溶液 A_1' 和 A_2' 的紫外-可见光谱和折光率.从测量结果可看出,两种溶液的紫外-可见光谱和折光率几乎完全相同.这就说明由固相反应(1)的反应物的溶解得到的溶液 A_1' 与产物的溶解得到的溶液 A_2' 具有完

Table 3 Dissolution enthalpies of reactants and products of reaction (1) in the selected solvents*

System	Solvent	Avg. $\Delta_s H_{m,1}^\oplus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	No.	$m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2} / \text{g}$	$\Delta E_s / \Delta E_e$	t_e / s	Q_s / J	$\Delta_s H_m^\oplus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Nicotinic acid	1 mol/L NaOH	-23.615 ± 0.214	1	0.12303	0.8181	59.141	-23.513	-23.528
			2	0.12315	1.0350	46.422	-23.349	-23.341
			3	0.12308	1.0817	46.516	-24.452	-24.458
			4	0.12312	1.0434	46.172	-23.412	-23.410
			5	0.12305	1.0553	45.484	-23.326	-23.337
Anhydrous sodium acetate	Solution A ₁	-12.257 ± 0.023	1	0.08273	0.6573	38.750	-12.378	-12.273
			2	0.08213	0.6897	36.734	-12.312	-12.297
			3	0.08231	0.7459	33.687	-12.211	-12.169
			4	0.08220	0.7288	34.750	-12.307	-12.282
			5	0.08240	0.6897	36.750	-12.317	-12.262
Acetate acid	1 mol/L NaOH	-53.979 ± 0.457	1	0.06066	0.8939	123.985	-53.859	-53.317
			2	0.06045	0.9320	123.672	-56.013	-55.642
			3	0.06073	0.9069	123.718	-54.525	-53.914
			4	0.06088	0.9109	123.749	-54.779	-54.032
			5	0.06058	0.8902	123.578	-53.460	-52.992
Anhydrous sodium nicotinate	Solution A ₂	-5.125 ± 0.059	1	0.14508	0.4268	24.781	-5.140	-5.140
			2	0.14536	0.4826	21.407	-5.020	-5.012
			3	0.14545	0.4903	21.500	-5.123	-5.110
			4	0.14511	0.4973	22.093	-5.339	-5.338
			5	0.14517	0.4720	21.906	-5.025	-5.022

* m : Mass of sample; t_e : heating period of electrical calibration; $Q_s = -(\Delta E_s / \Delta E_e) \cdot I^2 R t$: heat effect during the sample dissolution; ΔE_s : the voltage change during the sample dissolution; ΔE_e : the voltage change during the electrical calibration; $\Delta_f H_{m,1}^\oplus = Q_s / n = -(\Delta E_s / \Delta E_e) \cdot I^2 R t (M/m)^{[11]}$, where R is the electro-resistance ($R = 1213.09 \Omega$ at $T = 298.15 \text{ K}$), I is the current ($I = 20.015 \text{ mA}$), and M is the molar mass of the sample.

全相同的热力学状态. 也说明所设计的热化学循环是合理的, 可以用来计算固相反应的反应焓. 反应(1)的焓变($\Delta_r H_m^\oplus$)计算如下:

$$\Delta_r H_m^\oplus = \sum \Delta_s H_{m(\text{反应物})}^\oplus - \sum \Delta_s H_{m(\text{产物})}^\oplus = \Delta_s H_{m,1}^\oplus + \Delta_s H_{m,2}^\oplus - (\Delta_s H_{m,3}^\oplus + \Delta_s H_{m,4}^\oplus) = (23.232 \pm 0.509) \text{ kJ/mol}$$

2.4 化合物 $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓

由反应(1)中除烟酸钠外的其它物质的标准摩尔生成焓: $\Delta_f H_m^\oplus(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{s}) = -(344.81 \pm 0.92) \text{ kJ/mol}^{[12]}$, $\Delta_f H_m^\oplus(\text{CH}_3\text{COONa}, \text{s}) = -710.90 \text{ kJ/mol}^{[13]}$ 和 $\Delta_f H_m^\oplus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{s}) = -(483.52 \pm 0.36) \text{ kJ/mol}^{[14]}$, 结合反应(1)的反应焓可计算出无水烟酸钠的标准摩尔生成焓为

$$\Delta_f H_m^\oplus[\text{NaC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{s}] = \Delta_f H_m^\oplus + \Delta_f H_m^\oplus(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{s}) + \Delta_f H_m^\oplus(\text{CH}_3\text{COONa}, \text{s}) - \Delta_f H_m^\oplus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) = (-548.96 \pm 1.11) \text{ kJ/mol}$$

综上所述, 烟酸与无水醋酸钠固相反应的反应焓为 $(23.232 \pm 0.509) \text{ kJ/mol}$, 为吸热反应. 依据热力学原理, 此固相合成反应不是焓驱动过程. 但是, 从反应前后混乱度增加可见, 反应的熵变大于零, 因而此固相合成反应是熵驱动过程. 另外, 在球磨机强有力的机械力作用下, 使得此固相合成反应得以向产物的方向进行. 另外, 烟酸钠的标准摩尔生成焓是一个绝对值较大的负值, 这就说明它与构成它的稳定单质相比, 能量更低, 结构更稳定.

参 考 文 献

- [1] LI Yan-Yun(李艳云), YIN Zhen-Yan(尹振晏), GONG Cai-Hong(宫彩红). Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology (北京石油化学工业学报) [J], 2006, 14(1): 59-64
- [2] JIANG Wen-Hai(姜文海), WANG Xu(王旭), MA Chun-Yu(马春雨). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, 27(12): 2263-2265
- [3] WAN Hui-Xin(万惠新), CHEN Li-Li(陈莉莉), LI Xin(李欣). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, 28(1): 79-82
- [4] Forsyth C. M., Dean P. M., MacFarlane D. R.. Acta Cryst. [J], 2007, C63: m169-m170

- [5] Chen Jing-Tao, Di You-Ying, Tan Zhi-Cheng, *et al.*. Chemical Research in Chinese Universities[J], 2007, **23**(5): 574—578
- [6] SUN Xiao-Hong(孙晓红), LIU Yuan-Fa(刘源发), TAN Zhi-Cheng(谭志诚), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(6): 1109—1112
- [7] Archer D. G. . J. Phys. Chem. Ref. Data[J], 1993, **22**: 1441—1453
- [8] Di You-Ying, Tan Zhi-Cheng, Gao Sheng-Li, *et al.*. J. Chem. Eng. Data[J], 2004, **49**: 965—969
- [9] Seifert H. J. , Funke S. . Thermochemica Acta[J], 1998, **320**: 1—7
- [10] Rychly R. , Pekarek V. . J. Chem. Thermodyn. [J], 1977, **9**: 391—396
- [11] LI Qiang-Guo(李强国), QU Song-Sheng(屈松生), ZHOU Chuan-Pei(周传佩), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(5): 791—793
- [12] Bickerton J. , Pilcher G. , Al-Thkhin G. . J. Chem. Thermodyn. [J], 1984, **16**: 373—378
- [13] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解涛), GAO Ying-Min(高英敏). Handbook of Physics and Chemistry(物理化学手册)[M], Shanghai: Press of Science and Technology, 1985: 894
- [14] Steele W. V. , Chirico R. D. , Cowell A. B. , *et al.*. J. Chem. Eng. Data[J], 1997, **42**: 1052—1066

Low-temperature Heat Capacities and Thermochemistry of Sodium Nicotinate $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ (s)

YANG Wei-Wei¹, KONG Yu-Xia¹, DI You-Ying^{1*}, SHI Quan², TAN Zhi-Cheng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China;

2. Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract Nicotinic acid and sodium acetate were chosen as the reactants, a compound——sodium nicotinate was synthesized by the method of room temperature solid phase synthesis. FTIR and X-ray powder diffraction technique were applied to characterize its structure, and its composition was determined to be $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ by chemical and elemental analyses. Low-temperature heat capacities of the compound were measured by a precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 78 K to 400 K. A polynomial equation of the heat capacities as a function of the temperature was fitted by the least square method. On the basis of the fitted polynomial, the smoothed heat capacities and thermodynamic functions of the compound relative to the standard reference temperature 298.15 K were calculated at the interval of 5 K. A reasonable thermochemical cycle was designed on the basis of the solid phase preparation reaction of the substance, 1 mol/L NaOH solution was chosen as the calorimetric solvent, and the standard molar enthalpies of dissolution for the reactants and products of the solid phase reaction in the selected solvents were measured by an isoperibol solution-reaction calorimeter, respectively. In addition, the enthalpy change of the solid phase reaction was determined to be (23.232 ± 0.509) kJ/mol from the data of the above standard molar enthalpies of dissolution. Eventually, the standard molar enthalpy of formation of sodium nicotinate was derived to be: $\Delta_f H_m^\ominus[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2), \text{s}] = (-548.96 \pm 1.11)$ kJ/mol, by the combination of the enthalpy change of the solid phase reaction with other auxiliary thermodynamic quantities.

Keywords Sodium nicotinate; Adiabatic calorimetry; Low-temperature heat capacity; Solution-reaction calorimetry; Standard molar enthalpy of formation

(Ed.: S, I)