

• 研究论文 •

配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的低温热容和标准摩尔生成焓

邸友莹^{*,a} 高胜利^b 谭志诚^c 孙立贤^c

(^a聊城大学化学化工学院 聊城 252059)

(^b西北大学化学系 西安 710069)

(^c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 利用精密自动绝热热量计直接测定了配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 在 78~370 K 温区的摩尔热容. 通过热容曲线的解析得到该配合物的起始脱水温度为 $T_0=329.50$ K. 将该温区的摩尔热容实验值用最小二乘法拟合得到摩尔热容 ($C_{p,m}$) 对温度 (T) 的多项式方程, 并且在此基础上计算出了它的舒平热容值和各种热力学函数值. 依据 Hess 定律, 通过设计热化学循环, 选择体积为 100 cm³、浓度为 2 mol·L⁻¹ 的盐酸作为量热溶剂, 利用等温环境溶解-反应热量计, 测定和推算出该配合物的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus = -(2069.30 \pm 0.74) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$; 绝热量热法; 低温热容; 溶解-反应量热法; 标准摩尔生成焓

Low-Temperature Heat Capacities and Standard Molar Enthalpy of Formation of Complex $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

DI, You-Ying^{*,a} GAO, Sheng-Li^b TAN, Zhi-Cheng^c SUN, Li-Xian^c

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

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

(^c Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Low-temperature heat capacities of complex $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ have been precisely measured with a small sample precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 78 to 370 K. The initial dehydration temperature of the complex ($T_0=329.50$ K) has been obtained by means of the analysis of a heat capacity curve. The experimental values of molar heat capacities have been fitted to a polynomial equation of heat capacities ($C_{p,m}$) vs. the temperature (T) with the least square method. The smoothed heat capacities and the thermodynamic functions of the complex have been calculated on the basis of the equation. In accordance with Hess law, the standard molar enthalpy of formation for the complex was determined as $\Delta_f H_m^\ominus = -(2069.30 \pm 0.74) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, by using an isoperibol solution-reaction calorimeter, designing a thermochemical cycle and choosing 100 mL of 2 mol·dm⁻³ HCl as calorimetric solvent.

Keywords $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$; adiabatic calorimetry; low-temperature heat capacity; isoperibol solution-reaction calorimetry; standard molar enthalpy of formation

L - α -氨基酸与锌形成的配合物作为营养添加剂在生物体内有吸收率高和无毒副作用等诸多优点, 其在药物、食品以及化妆品等方面具有广阔的应用前景^[1~3].

近几十年来, 这类新型化合物的合成、结构及性质表征的研究已取得很大进展. 然而, 为了进一步改进这些配合物的合成工艺以便使其适用于工业生产, 开发它们

* E-mail: yydi@lcu.edu.cn

Received November 29, 2006; revised January 20, 2007; accepted March 15, 2007.

国家自然科学基金(No. 20673050)和聊城大学博士后启动基金(No. 31805)资助项目.

新的应用领域, 并且进行相关的理论研究, 迫切需要该类配合物准确的热力学数据作为理论计算的依据.

1998 年高胜利等^[4]用微量相平衡法研究了 $\text{ZnSO}_4\text{-Met}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (其中 Met 代表 *L*- α -蛋氨酸)三元体系的相化学, 发现在 298.15 K 的相图上没有新的物相生成, 他们参考文献[5]的方法, 利用丙酮和水混合溶液作为溶剂, 降低产物在水中的溶解度, 成功地合成了未见文献报道的 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 等配合物, 并且对其结构和在氧气气氛下的热稳定性等进行了表征. 然而, 迄今为止, 文献中尚未见到 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的低温热容和热力学性质的报道. 本文用自己合成的 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 样品, 通过精密自动绝热量热计直接测定了这个配合物在 78~370 K 温区的摩尔热容, 并且在此基础上计算出了它的各种热力学函数. 另外, 利用等温环境溶解-反应热量计, 测定出该配合物的标准摩尔生成焓.

1 实验部分

1.1 样品的制备和表征

样品制备中所使用的锌盐($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)为 A.R.级, 西安化学试剂厂生产, 纯度大于 99.90%; *L*- α -蛋氨酸 (Methionine)为 B.R.级, 上海康达氨基酸厂生产, 纯度大于 99.50%; 其它试剂均为 A.R.级.

本文中所使用的样品采用文献[4, 5]的方法合成. 在样品制备的过程中, 对文献[5]中改变溶剂条件的方法加以改进, 将水与丙酮的体积比(文献中为 1:30)减少到 1:10, 在混合介质中制得了配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的白色沉淀. 抽滤, 少量丙酮洗涤三次, 真空干燥至恒重得白色粉末. 它溶于水而不溶于醇、丙酮等有机溶剂. 化学分析表明, 该配合物的组成为 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. 用意大利 1160 型元素分析仪和化学分析方法证实了该样品的纯度在 99.90% 以上, 符合精密绝热量热法和等温环境溶解-反应量热法对测量样品的要求. 有关该样品的其它表征, 如在氧气气氛下的 TG, FTIR 以及 X 射线粉末衍射分析等, 在文献 [4] 中已经作了较详细的描述.

1.2 样品的低温热容测定

低温热容的测定是在中国科学院大连化学物理研究所材料热化学实验室建立的小样品精密自动绝热量热装置中进行的. 有关该装置的原理和结构细节在文献[6]中已详细报道.

试样量为 3.9066 g, 即 0.0119 mol (分子量为 328.684 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). 热容测量是以间歇式加热和交替式测温的方式程序进行的, 测量温度范围为 78~370 K. 液氮作为

冷冻剂. 样品池的加热速率控制在 $0.2\sim 0.4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温间隔控制在 $2\sim 4\text{ K}$. 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自动控制在 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 以内. 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, 预先测量了量热标准参考物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 78~400 K 温区的摩尔热容, 样品量为 1.7143 g, 即 0.0168 mol. 实验数据与标准参考数据^[7]之间的相对偏差在 $\pm 0.20\%$ 以内.

1.3 样品标准摩尔生成焓的测定

样品的标准摩尔生成焓是在武汉大学制造的 SRC-100 型溶解-反应热量计上进行的. 该热量计的原理和结构细节已在文献[8, 9]中详细报道.

该仪器控温和测温均由惠斯顿电桥完成, 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四个臂中的一个, 测温电桥的固定电阻为特制高精密锰铜绕线电阻, 其温度系数小. 如文献[8]中所示, 在 295~310 K 温区, 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, 通过电标定方法给出. 溶解实验和电标定实验的温差皆通过等面积法校正得到. 此热量计恒温水浴控温精度为 $\pm 0.001\text{ K}$, 量热本体的测温灵敏度为 $\pm 0.0001\text{ K}$. 实验温度一般控制在 $T=298.15\text{ K}$, 而环境温度(即恒温槽中水的温度)的波动在 $\pm 0.001\text{ K}$ 以内. 在 298.15 K 下, 用原美国标准局提供的量热标准物质 THAM (NBS-742a) 在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 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. 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

热容实验值列于表 1, 并绘于图 1. 由图 1 的热容曲线可见, 在 78~329.2 K 温度区间, 热容曲线是连续平滑递增的, 这说明这个配合物在此温区结构稳定, 没有相变、分解和缔合等热异常现象发生. 然而, 在温度高于 329.2 K 时, 热容曲线呈现明显快速上升趋势, 以致图 1 中的整条曲线在 330 K 附近出现了一个拐点. 这说明样品在 330 K 附近开始分解. 将 78~330 K 以及 330~370 K 两段曲线按照其趋势作直线延伸, 其交点

被确定为实际起始分解温度. 如图 1 所示, $T_0=329.70$ K. 按照文献[4]的 TG 分析结果, $323.15\sim 413.15$ K 温度区间为该配合物脱水阶段, 失重百分率为 6.72%, 与水分子在该样品中的质量分数(6.07%)基本吻合. 热容曲线在拐点处的温度 329.70 K 与文献[4]中 TG 曲线上的起始脱水温度(323.15 K)相差 6.55 K, 基本吻合. 两种方法产生一定偏差的主要原因可能是由于 TG 实验期间样品表面吸附了空气中的水, 此表面吸附水的脱除发生在样

品的结晶水脱除以前, 从而使得 TG 曲线上第一步起始脱水温度降低, 且第一步实际脱水时的失重百分数增加. 但是, 绝热量热测量中, 样品容器在放入样品后, 先将样品池抽真空至 100 Pa 以下, 以防止表面吸附水的存在, 然后给样品池中充入压力大约为 100 kPa 的高纯氦气以增加低温热容测量过程中样品池的导热速率和减少达到热平衡所需时间, 最后用焊锡将样品池密封. 相比较而言, 低温热容测量所得结果是可靠的.

表 1 配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的实验摩尔热容($M=328.684$ g $\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 1 Experimental molar heat capacities of the complex $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ($M=328.684$ g $\cdot\text{mol}^{-1}$)

T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
78.065	136.196	157.857	259.446	298.319	442.359
80.167	138.877	159.523	260.888	300.137	444.729
82.136	141.866	161.181	263.887	302.333	446.378
84.105	144.751	162.855	264.495	304.605	449.367
86.058	149.376	164.520	267.587	306.422	452.355
87.966	151.449	166.186	270.678	308.466	456.065
89.784	154.644	169.367	273.152	310.359	457.882
91.569	157.684	173.986	278.922	312.339	460.696
93.343	160.002	178.605	283.147	313.313	462.571
95.159	163.094	183.224	288.609	315.325	465.529
97.129	166.701	187.691	294.483	317.272	469.928
99.401	170.823	192.159	299.635	319.381	474.689
101.596	174.429	196.626	304.891	321.490	481.831
103.792	177.521	201.018	309.734	323.373	489.117
105.988	183.292	205.409	313.341	325.319	496.547
108.059	187.076	209.726	317.051	327.234	505.347
110.153	191.329	214.042	322.512	329.181	514.797
112.197	193.699	218.358	327.768	331.193	527.493
114.166	197.101	222.674	333.333	333.238	539.106
116.210	200.810	226.839	339.309	335.044	551.249
118.179	203.077	231.079	344.256	336.929	561.554
120.148	205.654	235.319	350.748	338.830	572.958
122.041	208.642	239.484	355.797	341.124	588.230
123.934	210.599	243.725	362.221	342.617	601.647
125.857	212.541	248.041	367.958	344.085	615.949
127.737	214.825	252.281	373.934	346.413	635.623
129.601	217.115	256.597	381.354	348.372	656.6752
131.430	220.389	260.838	388.155	350.178	672.481
133.248	222.759	265.078	394.682	352.189	687.024
135.065	225.852	269.319	399.078	354.403	709.091
136.882	228.118	273.559	404.540	357.287	729.151
138.699	230.386	275.906	408.868	358.829	746.955
140.517	233.271	277.723	411.238	360.439	758.740
142.258	236.569	280.525	414.776	362.317	774.538
144.001	239.454	282.948	417.834	362.786	781.058

续表

T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	T/K	$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
145.742	242.236	284.841	420.822	364.212	795.654
147.520	245.063	286.128	422.471	365.485	805.439
149.225	246.667	288.173	426.181	366.744	815.411
150.966	249.038	290.142	428.551	367.951	826.946
152.708	252.129	292.413	431.230	369.312	835.392
154.414	254.838	294.231	434.631		
156.119	256.224	296.805	438.546		

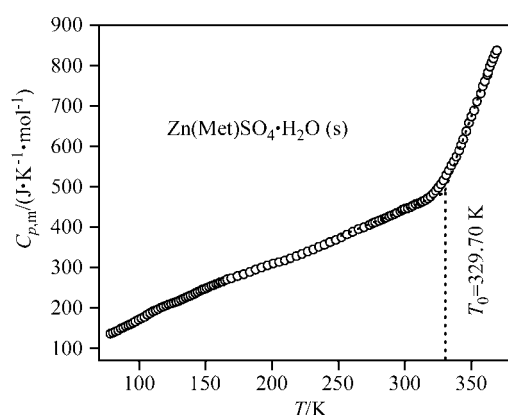


图 1 样品 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的实验摩尔热容与温度的关系曲线

Figure 1 The curve of the experimental molar heat capacities of the sample vs. the temperature (T)

另外, 配合物的热容曲线在 330 K 以后出现缓慢脱水现象, 而不是出现一个明显的脱水峰. 这可能是由于结晶水在此配合物中的质量分数较大, 样品量也较大, 在整个绝热量热实验中样品池是密封的, 脱水开始后一方面由于温度升高使得脱水速度加快, 另一方面由于样品池中水蒸气压力的迅速增大使得脱水的速度受到很大抑制. 根据大量的量热实验发现, 如果是固-液相变后脱水, 则由于水蒸气压力不迅速增大而使得相变过程快速进行.

因为样品在 329.70 K 处分解, 所以, 该配合物热容曲线有效段为 78~329.2 K 温区. 将该温区的 101 个摩尔热容实验点用最小二乘法拟合, 得到一个摩尔热容 ($C_{p,m}$) 对温度 (T) 的多项式方程, 即:

$$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 311.599 + 154.740X + 42.469X^2 + 12.777X^3 - 120.574X^4 + 18.886X^5 + 90.585X^6$$

式中 X 为折合温度, $X = (T - 203.6)/125.6$. 该方程在 78~329.2 K 温区有效.

除温区两边的个别实验点以外, 实验摩尔热容值 $C_{p,m}(\text{Exp.})$ 与通过多项式方程所计算出的舒平热容值

$C_{p,m}(\text{Cal.})$ 的相对偏差都在 $\pm 0.3\%$ 以内.

2.2 热力学函数

用配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 78~329.2 K 温区热容随温度变化的多项式方程, 可以计算出该温区每个温度点的舒平热容值. 在这个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:

$$H(T) - H_{(298.15\text{ K})} = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT$$

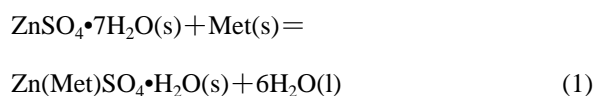
$$S(T) - S_{(298.15\text{ K})} = \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT$$

$$G(T) - G_{(298.15\text{ K})} = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT - T \cdot \int_{298.15}^T C_{p,m} \cdot T^{-1} dT$$

通过上式, 用摩尔热容多项式方程进行数值积分可以获得 298.15~329.2 K 温区内每隔 5 K 的热力学函数值, 列于表 2 中.

2.3 配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓

标准摩尔生成焓的测定是在常压和 298.15 K 下, 按下列化学反应方程式设计 Hess 热化学循环进行的:



按照化学反应方程式(1)的计量系数为配比, 以称取物质的量约为 0.001 mol 的目标配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 为基准, 分别称取一定量的反应(1)中的反应物和产物. 选用 100 cm^3 浓度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸作为量热溶剂.

将反应物 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{Met}(\text{s})$ 分别在玛瑙研钵中研细. 在 $T = 298.15\text{ K}$ 时, 将摩尔比为 $n(\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}) : n(\text{L-Met}) = 1 : 1$ 的混合物(称量时用干净硫酸纸隔开)溶解在浓度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中. 6 次测量所得到的溶解焓 ($\Delta_d H_{m,1}^\ominus$) 结果列在表 3 中. 若“s”为 100 cm^3 浓度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸, 则:

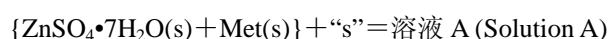


表2 配合物 Zn(Met)SO₄·H₂O(s)的热力学函数
Table 2 Thermodynamic functions of the complex Zn(Met)SO₄·H₂O(s)

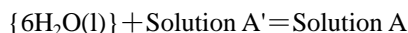
<i>T</i> /K	<i>C_{p,m}</i> /(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	(<i>H_T</i> − <i>H</i> _{298.15K})/(J·mol ⁻¹)	(<i>S_T</i> − <i>S</i> _{298.15K})/(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	(<i>G_T</i> − <i>G</i> _{298.15K})/(J·mol ⁻¹)
298.15	438.845	0	0	0
300	441.738	813.63	2.7785	−19.921
305	450.006	3039.9	10.307	−103.84
310	459.117	5308.8	17.874	−232.03
315	469.354	7625.0	25.493	−405.25
320	481.051	9994.9	33.186	−624.60
325	494.606	12426	40.978	−891.32

反应(1)中产物 Zn(Met)SO₄·H₂O(s)先在真空干燥器中干燥, 除去表面吸附的少量水分. 然后按照反应(1)中反应物和产物的计量系数取样的原则, 在 *T* = 298.15 K 时, 大约 0.33 g 的 Zn(Met)SO₄·H₂O(s)溶解在 100 cm³ 浓度为 2 mol·L⁻¹ 的盐酸中, 得到溶液 A'. 即:



由 6 次实验所得到的溶解焓($\Delta_d H_{m,2}^\ominus$)结果列于表 4 中.

作为反应(1)产物之一的{6H₂O(l)}在溶液 A'中的稀释过程可以表示为:



按照计量标准, 此过程所使用的水量为 0.108 g. 由

于水量太小, 经测试发现此稀释热在热量计测量误差范围之内, 可以忽略不计. 因此, $\Delta_d H_{m,3}^\ominus = 0$.

按照 Hess 定律, 反应(1)的焓变($\Delta_r H_{m,1}$)能够从 {ZnSO₄·7H₂O(s) + L-Met(s)} ($\Delta_d H_{m,1}^\ominus$) 和 {Zn(Met)SO₄·H₂O(s)} ($\Delta_d H_{m,2}^\ominus$) 在溶剂中的溶解焓计算如下:

$$\Delta_r H_{m,1} = \Delta_d H_{m,1}^\ominus - (\Delta_d H_{m,2}^\ominus + \Delta_d H_{m,3}^\ominus) = - (141.77 \pm 0.11) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

此反应焓与一些辅助的热力学数据如:

$$\begin{aligned} \Delta_d H_m^\ominus(\text{Met, s}) &= - (577.50 \pm 0.70) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} [11] \\ \Delta_d H_m^\ominus(\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O, s}) &= - 3077.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} [12] \\ \Delta_d H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l}) &= - (285.830 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} [13] \end{aligned}$$

表3 [ZnSO₄·7H₂O(s) + Met(s)](物质的量比 = 1 : 1)混合物溶解在 2 mol·L⁻¹ 盐酸中的溶解焓^a
Table 3 Dissolution enthalpy of [ZnSO₄·7H₂O(s) + Met(s)] mixture [1 : 1 (molar ratio)] in 2 mol·L⁻¹ HCl

No.	<i>m</i> _{Met} /g	<i>m</i> _{ZnSO₄·7H₂O(s)}	ΔE_e /mV	ΔE_s /mV	<i>t</i> /s	<i>Q_s</i> /J	$\Delta_d H_{m,1}^\ominus$ /(kJ·mol ⁻¹)
1	0.1498	0.2887	−2.0436	2.0732	698.4	−71.65	−70.41
2	0.1497	0.2885	−2.2079	2.2155	693.6	−71.93	−70.74
3	0.1499	0.2889	−2.0076	2.0616	710.4	−71.99	−70.70
4	0.1496	0.2883	−2.1554	2.1825	697.8	−71.72	−70.57
5	0.1495	0.2881	−2.1827	2.2145	700.1	−71.82	−70.72
6	0.1501	0.2893	−2.1669	2.2047	703.5	−71.96	−70.57

Ave. $\Delta_d H_{m,1}^\ominus$ /(kJ·mol⁻¹) = −(70.62 ± 0.05)

^a 其中 *m*—样品的质量; ΔE_e —电标定期间的电压改变值; ΔE_s —样品溶解期间的电压改变值; *t*—电标定的加热时间; *Q_s*—样品溶解的热效应; $\Delta_d H_{m,1}^\ominus$ —摩尔溶解焓, $\Delta_d H_{m,1}^\ominus$ /(kJ·mol⁻¹) = 10⁻³($\Delta E_s/\Delta E_e$)·*F*²*R*·(*I*/*n*), 其中 *R*—反应池中加热器的电阻(*T* = 298.15 K 时 *R* = 1017.2 Ω), *I*—电标定时通过加热器的电流(*I* = 10.115 mA), *n*—样品的物质的量(mol).

表4 配合物 Zn(Met)SO₄·H₂O(s)在 2 mol·L⁻¹ 盐酸中的溶解焓
Table 4 Dissolution enthalpy of Zn(Met)SO₄·H₂O(s) in 2 mol·L⁻¹ HCl

No.	<i>m</i> _{Zn(Met)SO₄·H₂O/g}	ΔE_e /mV	ΔE_s /mV	<i>t</i> /s	<i>Q_s</i> /J	$\Delta_d H_{m,2}^\ominus$ /(kJ·mol ⁻¹)
1	0.3344	1.6008	1.8916	662.5	59.36	58.35
2	0.3342	1.5865	1.9376	683.4	59.21	58.25
3	0.3346	1.5943	1.9073	672.1	59.52	58.47
4	0.3339	1.6351	1.9679	676.6	59.44	58.51
5	0.3337	1.5888	1.9679	696.7	59.44	58.54
6	0.3351	1.6574	1.9856	672.2	59.53	58.39

Ave. $\Delta_d H_{m,2}^\ominus$ /(kJ·mol⁻¹) = (58.42 ± 0.05)

等相结合,可按照下式计算出 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓,其依据的反应总汇如表 5 所示.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^{\ominus}[\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}] &= \Delta H_7 = \Delta H_1 - \\ &(\Delta H_2 + \Delta H_3) + (\Delta H_4 + \Delta H_5 - 6\Delta H_6) = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},1} + \\ &\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{L-Met}, \text{s}) - \\ &6\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -(2069.30 \pm 0.74) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

紫外-可见光谱(UV-Vis spectroscopy)和折光指数(refractive indices)的结果是判别两种溶液的化学组成和

物理性质是否相同的主要依据.由反应(1)中反应物和产物的溶解所得到的溶液(溶液 A 和溶液 A')具有几乎完全相同的 UV-Vis 光谱图,如图 2 所示.溶液 A 的折光指数为 (1.3792 ± 0.0008) , 溶液 A' 为 (1.3789 ± 0.0009) . 由此可以看出,溶液 A 和溶液 A' 处于等同的热力学状态. 这些结果表明两种溶液的结构和性质相同. 因此,所设计的 Hess 热化学循环是合理的,能够用来计算配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓.

表 5 确定配合物 $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 标准摩尔生成焓的反应总汇

Table 5 Reaction scheme to determine standard molar enthalpy of formation of $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

No.	Reaction scheme	$\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ or $(\Delta_{\text{d}}H_{\text{m}}^{\ominus} \pm \sigma_{\text{a}})^{\text{a}}$ / (kJ·mol ⁻¹)
1	{ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and $\text{Met}(\text{s})$ } + "s" = Solution A	$-(70.62 \pm 0.05)$ (ΔH_1)
2	{ $\text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ } + "s" = Solution A'	(58.42 ± 0.05) (ΔH_2)
3	Solution A + { $6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ } = Solution A	0 (ΔH_3)
4	$\text{Zn}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) + 11/2\text{O}_2(\text{g}) + 7\text{H}_2(\text{g}) = \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-3077.75 (ΔH_4)
5	$5\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 11/2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) = \text{Met}(\text{s})$	$-(577.50 \pm 0.70)$ (ΔH_5)
6	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-(285.83 \pm 0.04)$ (ΔH_6)
7	$\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{S}(\text{s}) + 7/2\text{O}_2(\text{g}) + 5\text{C}(\text{s}) + 13/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) = \text{Zn}(\text{Met})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$-(2069.30 \pm 0.74)$ (ΔH_7)

^a 其中 "s" 分别为量热溶剂, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸; $\sigma_{\text{a}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n(n-1)}$, 其中 n 是测量次数; x_i , 一组溶解实验的单一测定值; \bar{x} , 一组实验结果的平均值.

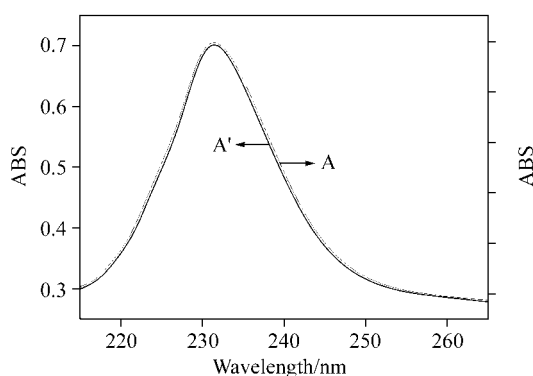


图 2 溶液 A 和溶液 A' (稀释到 1 : 20) 的紫外-可见光谱
Figure 2 UV/Vis spectra of solution A and solution A' (diluted into 1 : 20)

References

- Mahmoud, M.; Abdel-monem, S.; Paul, M. *US 4036681*, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 15196].
- Taguchi, S.; Inokuchi, M.; Nakajima, N.; Inomata, M.; Nattoh, Y. *WO 10178*, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 117, 258218].
- Harver, H.; Ashmed, K. W. *US 4830716*, **1989** [*Chem.*

Abstr. **1989**, 110, 219070].

- Gao, S.-L.; Liu, J.-R.; Ji, M.; Yang, X.-W.; Zhang, F.-X.; Li, Z.-J. *Chin. Sci. Bull.* **1998**, 43, 1527.
- Gao, S.-L.; Fang, Y.; Hu, R.-Z.; Chen, S.-P.; Shi, Q.-Z. *J. Therm. Anal. Calor.* **2003**, 73, 887.
- Tan, Z.-C.; Sun, G.-Y.; Sun, Y. *J. Therm. Anal.* **1995**, 45, 59.
- Ditmars, D. A.; Ishihara, S.; Chang, S. S.; Bernstein, G.; West, E. D. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1982**, 87, 159.
- Di, Y.-Y.; Tan, Z.-C.; Gao, S.-L.; Wang, S.-X. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 965.
- Di, Y.-Y.; Tan, Z.-C.; Li, Y.-S. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 2414 (in Chinese).
(邱友莹, 谭志诚, 李彦生, 化学学报, **2006**, 62, 2414.)
- Rychly, R.; Pekarek, V. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 391.
- Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nuttall, R. L. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 11(suppl. 2), 2-138.
- Report of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, 10, 903.
- Pedley, J. B.; Muylor, R. D.; Kirby, S. P. *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, **1992**, p. 174.

(A0611296 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)