

硝酸锌与组氨酸固液反应的热动力学

高胜利, 陈三平, 胡荣祖, 史启祯

(西北大学 陕西省物理无机化学重点实验室/化学系, 陕西 西安 710069)

摘要: 用微热量计对硝酸锌与组氨酸在水中的固液反应进行了热动力学研究。通过实验和计算得出该反应的热力学参数(活化焓、活化熵及活化自由能)、速率常数和动力学参数(活化能、指前因子及反应级数)。将温度改变对该反应的影响及配合物的合成条件进行了讨论。

关键词: 组氨酸; 硝酸锌; 微热量法; 热动力学

中图分类号: O 645.16⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X(2002)05-0438-03

L- α -组氨酸与锌的配合物作为添加剂,在药品、食品和化妆品中有广阔的应用前景^[1,2]。本研究小组为了找出锌盐与L- α -His配合物的存在形式,用半微量相平衡法研究了Zn(NO₃)₂·L- α -His(组氨酸)-H₂O三元体系在25℃的溶度图^[3]。结果表明,体系中存在Zn(His)(NO₃)₂·0.5H₂O的相区,新化合物为水中固液同成分溶解的化合物,为其制备提供了热力学依据。文献中未见有关该化合物生成反应热动力学研究的报道。本文用微量热法对硝酸锌与组氨酸的固液反应进行了热动力学研究。其结果可为该配合物的制备提供最佳合成条件和技术参数。

1 实验部分

1.1 试剂

Zn(NO₃)₂·6H₂O为AR(西安化学试剂厂); L- α -组氨酸为BR(上海康达氨基酸厂)纯度>99.5%;去离子水电导率为5.48×10⁻⁶S/m。

1.2 仪器及操作

量热实验在RD496-III型微热量计(中国工程物理研究院西南电子工程研究所)上进行^[4]。采用固相和溶液分开装填的体积为15 mL的不锈钢试样池。热平衡后,用快门线同时推开参考和测量单元的试样皿,使反应物混合。操作温度分别为(308.15±0.005)K, (313.65±0.005)K和(318.5±0.005)K。实验温度下,仪器的量热常数由焦耳效应实验确定,

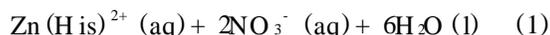
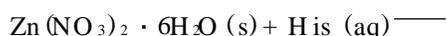
分别为:(64.499±0.004), (64.638±0.027), (64.733±0.077) μ V/mW。测定298.15 K下特纯KCl在去离子水中的溶解焓为(17.24±0.05)kJ/mol,与文献值^[5](17.241±0.018)kJ/mol十分接近,表明所用量热系统准确可靠。

1.3 分析方法

Zn²⁺含量用EDTA滴定法测定。His含量用甲醛量法测定,测定前用K₂C₂O₄掩蔽Zn²⁺,并作空白对照。C, H, N分析在2400型(P.E.公司)元素分析仪上进行。

2 结果

硝酸锌与组氨酸的固液反应按式(1)进行。



实验温度下,所得308.15 K热动力学曲线如图1所示,其他温度下的曲线与之形似。该反应为一吸热反应。从曲线得到的实验数据列于表1中,反应体系的能量变化随反应进程的不同而不同。由表1数据,用最小二乘法回归,即可依方程(2)求出反应速率常数k(截距)和反应级数n(斜率)^[6]。

$$\ln\left(\frac{1}{H_0} \frac{dH_t}{dt}\right) = \ln k + n \ln\left(1 - \frac{H_t}{H_0}\right) \quad (2)$$

式中:H₀为总反应热(对应于曲线下的曲面面积), H_t为一定时间段的反应热(对应t时刻曲线下的部

收稿日期: 2002-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29871023和20171036)

作者简介: 高胜利(1946-),男,陕西西安人,西北大学教授,博士生导师,从事无机化学、配位化学和热化学研究

分面积), dH_i/dt 为 t 时刻的放热速率。

根据方程式 (2) 得到的 n, k 数据, 由不同 T 下的 k 值, 经 Arrhenius 方程 (3), 可得到表观活化能 E 和指前因子 A 的值。活化自由能 ΔG^θ 可由方程 (4) 得到, 式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, N 为阿伏伽德罗常数, h 为普朗克常数。最后以 $\ln\left(\frac{k}{T}\right) \sim \frac{1}{T}$ 为关系经方程 (5), 仍用最小二乘法回归, 即可求出活化焓 ΔH^θ (斜率) 和活化熵 ΔS^θ (截距)。式中 k_B 为波耳兹曼常数, 其余符号意义同式 (4)。以上所得参

数列于表 2。

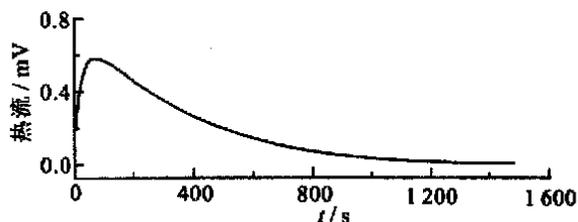


图 1 反应热动力学曲线(308.15 K)

Fig 1 Thermokinetic curve of solid-liquid reaction of zinc nitrate with histamine at 308.15 K

表 1 标题反应的热动力学数据

Tab 1 Thermokinetic data of the title reaction/s

t/s	308.15 K		313.15 K		t/s	318.15 K	
	$dH_i/dt/kJ \cdot s^{-1}$	H_i/H_0	$dH_i/dt/kJ \cdot s^{-1}$	H_i/H_0		$dH_i/dt/kJ \cdot s^{-1}$	H_i/H_0
100	510.2	0.293	440.1	0.280	50	646.8	0.172
150	429.1	0.430	341.8	0.415	75	606.3	0.276
200	351.7	0.546	281.3	0.530	100	558.6	0.375
250	283.0	0.641	225.1	0.626	125	403.1	0.470
300	223.3	0.720	174.3	0.705	150	411.0	0.556
350	172.0	0.784	129.4	0.769	175	324.1	0.633
400	128.2	0.835	92.1	0.819	200	239.7	0.700
450	90.9	0.877	61.1	0.859	225	158.3	0.757
500	58.9	0.909	35.9	0.891	250	83.7	0.806
550	31.5	0.935	15.3	0.916	275	48.8	0.847

注: $H_0 = 1.72(308.15 K), 1.44(313.15 K)$ 和 $1.66(318.15 K)J$ 。

$$\ln k = \ln A \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta G^\theta}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (5)$$

$$\Delta G^\theta = RT \ln \left(\frac{RT}{N h k} \right) \quad (4)$$

表 2 标题反应的动力学和热力学参数

Tab 2 Kinetic and thermodynamic parameters of the title reaction

T/K	Eq (2)			Eq (3)			Eq (4)	Eq (5)		
	k/s^{-1}	n	r^*	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	$\log A$	r^*	$\Delta G^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\theta / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	r^*
308.15	50.10	1.12	0.991	26.42	6.18	0.999	65.53	21.87	-141.5	0.999
313.15	59.80	1.14	0.997				66.17			
318.15	69.26	1.11	0.998				6.88			

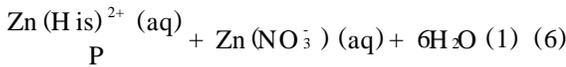
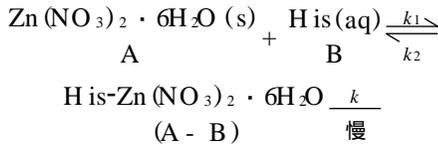
注: r^* 为相关系数

将多次实验反应后的溶液于 70~80 水浴上蒸发浓缩近干, 真空干燥至恒重, 得固体配合物。经

分析确定, 其组成为 $Zn(His)(NO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$, 与文献^[3] 所得配合物组成一致。

3 讨 论

反应温度越高,反应速率越快。 ΔS^θ 为负值,意味着 $S_{A-B} < S_A + S_B$,表明反应(6)中 A - B 体系分子混乱度下降,A - B 分子较 A, B 分子更有序,生成 A - B 复合物的几率相对减小,导致最终产物(配合物 P)的生成速率降低[见方程(7), C_{A-B} 下降使 dC_P/dt 减小]。



$$-\frac{d(C_{A-B} - C_P)}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_3(C_{A-B} - C_P) \quad (7)$$

ΔG^θ 为正值,由式(8)知活化复合物 A - B 的

反应不能自发进行,必须提供能量才能使反应进行。

$$\begin{aligned} \Delta G^\theta &= G_{A-B} - (G_A + G_B) = \\ \Delta H^\theta - T \cdot \Delta S^\theta &= \\ [H_{A-B} - (H_A + H_B)] - \\ T[S_{A-B} - (S_A + S_B)] \end{aligned} \quad (8)$$

ΔH^θ 为正值,即 $H_{A-B} > H_A + H_B$,说明形成复合物 A - B 的反应为吸热反应,只有给反应体系提供能量才能形成复合物 A - B。

从热力学观点[方程(8)和 Eyring 方程(5)]看, ΔG^θ 的正值说明反应无法自行进行, ΔH^θ 的正值和 ΔS^θ 的负值使 ΔG^θ 值增大,反应速率常数 k 减小,不利于配合物 P 生成反应的进行。

从动力学观点看,配合物 P 生成反应的表现活化能值,远小于室温下反应瞬间便能完成的活化能值 63 kJ/mol,说明标题反应易于进行。这与 His 的强配位性有关^[3]。

参考文献:

- [1] TAGUCHI S, NOKUCHIM, NAKAJMA, *et al* Antipruritic drug and antipruritic composition [P]. W. O. 10 178, 1992-06-25
- [2] MAHMOUD M A. Method of nutrition supplementation for zinc and methionine by ingesting 1: 1 zinc methionine complex [P]. U. S 4 039 681, 1977-08-02
- [3] 高胜利, 侯育冬, 刘建睿, 等. 硝酸锌与 3 种氨基酸配合行为的相化学研究[J]. 化学学报, 2000, 58(1): 65-70
- [4] JIM, LUM Y, GAO SL, *et al* A new microcalorimeter for measuring thermal effects[J]. Instrumentation Science & Technology, 2001, 29(1): 53-57.
- [5] MARTHADA V K. The enthalpy of solution of SRM 1655(KCD) in H₂O [J]. J Reserch of NBS, 1980, 85(6): 467.
- [6] 史启祯, 胡荣祖, 阎海科. 热分析动力学与热动力学[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2001. 74

(编辑 张银玲)

A study on the thermokinetics of the solid-liquid reaction of zinc nitrate with histidine

GAO Sheng-li, CHEN San-ping, HU Rong-zu, SHIQI-zhen

(Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry/Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The thermokinetics of solid-liquid reaction of zinc nitrate with histidine are studied using a microcalorimeter. On the basis of experimental and calculated results, three thermodynamic parameters (the activation enthalpy, the active entropy and the activation free energy), the rate constant, three kinetic parameters (the activation energy, the pre-exponential constant and the reaction order) are obtained. The influence of temperature on the reaction and the synthetic condition of the complex have been discussed.

Key words: histidine; zinc nitrate; microcalorimeter; thermokinetics