

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

水合烟酸钡的合成、结构表征和热化学性质

邱友莹^{1,*} 孔玉霞¹ 张 双¹ 杨伟伟¹
武恩申¹ 史 全² 谭志诚²¹聊城大学化学化工学院, 山东 聊城 252059; ²中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 选择烟酸和氢氧化钡作为反应物, 利用室温固相合成方法, 借助于球磨技术, 合成了一种新的化合物——水合烟酸钡. 利用化学分析、元素分析、FTIR和X射线粉末衍射等方法确定了它的组成和结构为Ba(Nic)₂·3H₂O(s). 利用精密自动绝热热量计直接测定了此化合物在78–400 K温区的摩尔热容. 在热容曲线上出现了一个明显的吸热峰, 通过对热容曲线的解析, 得到了相变过程的峰温、相变焓和相变熵分别为(327.097±1.082) K、(16.793±0.084) kJ·mol⁻¹和(51.340±0.164) J·K⁻¹·mol⁻¹. 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. 另外, 依据 Hess 定律, 通过设计合理的热化学循环, 选择体积为 100 mL、浓度为 0.5 mol·L⁻¹的盐酸作为量热溶剂, 利用等温环境溶解-反应热量计分别测量固相反应的反应物和产物在所选溶剂中的溶解焓, 利用溶解焓确定固相反应的反应焓为 Δ_rH_m⁰ = -(84.12±0.38) kJ·mol⁻¹. 最后, 利用固相反应的反应焓和其它反应物和产物已知的热力学数据计算出水合烟酸钡的标准摩尔生成焓为 Δ_fH_m⁰[Ba(Nic)₂·3H₂O(s)] = -(2115.13±1.90) kJ·mol⁻¹.

关键词: 烟酸钡; 室温固相合成; 绝热量热法; 低温热容; 等温环境溶解-反应热量计; 标准摩尔生成焓
中图分类号: O642

Synthesis, Characterization and Thermochemistry of the Hydrated Barium Nicotinate

DI You-Ying^{1,*} KONG Yu-Xia¹ ZHANG Shuang¹ YANG Wei-Wei¹
WU En-Shen¹ SHI Quan² TAN Zhi-Cheng²¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, Shandong Province, P. R. China;
²Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: A new compound, barium nicotinate trihydrate, was synthesized by the method of room temperature solid phase synthesis and ball grinder. FTIR, chemical and elemental analyses, and X-ray powder diffraction techniques were applied to characterize the structure and composition of the complex. Low-temperature heat capacities of the solid coordination compound were measured by a precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 78 to 400 K. A phase transition process occurred in the temperature range of 312–332 K in the heat capacity curve, and the peak temperature, molar enthalpy and entropy of the solid-to-solid phase transition of the complex were determined to be as follows: T_{ms}=(327.097±1.082) K, Δ_{ms}H_m⁰=(16.793±0.084) kJ·mol⁻¹ and Δ_{ms}S_m⁰=(51.340±0.164) J·K⁻¹·mol⁻¹. The experimental values of the molar heat capacities in the temperature regions of 78–311 K and 333–400 K were respectively fitted to two polynomial equations. The polynomial fitted values of the molar heat capacities and fundamental thermodynamic functions of the sample relative to the standard reference temperature of 298.15 K were calculated and tabulated at an interval of 5 K. In accordance with Hess law, a thermochemical cycle was designed, the reaction enthalpy of the solid phase reaction was determined as Δ_rH_m⁰ = -(84.12±0.38) kJ·mol⁻¹, and

Received: March 12, 2008; Revised: June 9, 2008; Published on Web: September 16, 2008.

*Corresponding author. Email: yydi@lcu.edu.cn, diyouying@126.com.

国家自然科学基金(20673050)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

the standard molar enthalpy of formation of the complex was calculated as $\Delta_f H_m^0[\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = -(2115.13 \pm 1.90)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ by using an isoperibol solution-reaction calorimeter.

Key Words: $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$; Room temperature solid phase synthesis; Adiabatic calorimetry; Heat capacity at low temperature; Isoperibol solution-reaction calorimeter; Standard molar enthalpy of formation

烟酸也称作维生素 B₃, 或维生素 PP, 是具有显著生理和化学活性的精细化工中间体和医药中间体, 用它可以合成许多复方、高效和无毒的药物以及一系列高附加值产品^[1,2]. 游离态的钡元素有毒, 二价钡离子更是有剧毒. 人体内的钡元素主要是从空气、土壤和水体中吸收的, 并且在体内逐渐累积. 按照正常的排泄速度, 身体对钡离子的摄入量很少, 达不到中毒数量. 但如果让它在体内长期停留也会中毒. 虽然钡有毒, 但合成钡的各种化合物可以减少毒性. 烟酸是对人体有益的生物活性分子, 它与钡离子配位形成的配合物——烟酸钡有可能加速钡离子从体内的排除, 减少钡在体内的毒性.

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些化合物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, 计算反应的平衡常数和确定反应的理论产率时所必需依据的重要数据之一. 烟酸的金属配合物或化合物的合成与晶体结构表征的研究工作已有许多文献报道^[1,2], 但是, 文献中尚未发现烟酸钡的合成、结构表征、低温热容及热化学性质的报道. 本文以烟酸和八水氢氧化钡为反应物, 采用室温固相合成方法^[3], 得到新的化合物——水合烟酸钡. 利用绝热量热法测定了它在 78–400 K 温区的热容. 通过热容曲线的解析得到这个化合物的相变温度、相变焓和相变熵等热力学参数. 通过摩尔热容($C_{p,m}$)对温度的多项式方程计算出了它的舒平热容值和各种热力学函数值. 通过设计热化学循环, 运用等温环境溶解-反应热量计测得反应物和生成物在选定溶剂中的溶解热, 得到此固相反应的焓变, 从而得到所合成的新化合物的标准摩尔生成焓.

1 实验

1.1 样品的制备和表征

样品制备中所使用的烟酸(A.R.)从 Alfa Aesar

天津试剂公司购买; 八水氢氧化钡(A.R.)是由天津化学试剂三厂生产的; 溶解量热实验中使用的盐酸(A. R.)由莱阳经济技术开发区精细化工厂生产. 配制溶液时所用的水为二次去离子水. 其它试剂均为 A.R.级.

用 CP-225D 型电子天平(精度为 0.00001 g)按照 2:1 的摩尔比准确称取适量的固体烟酸(4×10^{-2} mol)和八水氢氧化钡(2×10^{-2} mol), 将其放入球磨机的玛瑙罐(容积约 150 mL)中, 以 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率充分研磨. 连续研磨 8 h 后, 打开球磨机的玛瑙罐, 将固体从玛瑙罐壁和玛瑙球上刮下, 放在玛瑙研钵中手工将其研细. 将样品重新放入球磨机玛瑙罐中, 盖上玛瑙罐盖, 继续研磨 6 h 再将样品从玛瑙罐中转入玛瑙研钵中手工仔细研磨, 将研磨好的样品放入真空干燥箱中, 设定压力为 0.002 MPa, 在 80 °C 下干燥 5 h 以上, 烘干恒重, 然后取出将其装入干净的称量瓶中, 放入干燥器中备用.

因为水在室温下(20–30 °C)是液体, 所以在球磨机研磨的过程中由反应物的相互作用所产生的液态水能够起到固体颗粒之间的润湿剂和分散剂的作用, 这大大有利于固体颗粒之间的充分接触和反应, 另外, 水的产生会促使反应向着产物生成的方向移动, 使反应进行完全.

利用 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)对新合成的烟酸钡进行结构表征. 粉末衍射的步宽为 0.01° , 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 $4 (\text{^\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$.

图 1 是烟酸, 氢氧化钡和烟酸钡运用 X 射线粉末衍射所得到的分析图谱. 通过比较烟酸和烟酸钡的 X 射线衍射图谱可以发现, 烟酸在 $2\theta=25^\circ-30^\circ$ 之间有四个很明显的吸收峰, 氢氧化钡有一个明显吸收峰, 而烟酸钡在此范围内只有一个明显的吸收峰. 且在 30° 附近出现一个全新的吸收峰. 氢氧化钡在 $2\theta=65^\circ$ 有两个靠得很近的吸收峰, 而在产物中这两个峰也基本消失了, 这就说明烟酸和氢氧化钡已经

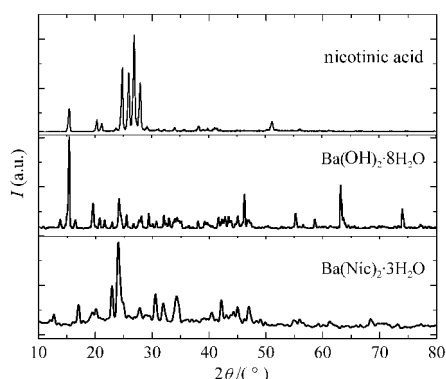


图1 烟酸, 氢氧化钡和烟酸钡的 X 射线粉末衍射图谱
Fig.1 X-ray powder diffraction spectra of nicotinic acid, barium hydroxide and barium nicotinate trihydrate

发生了反应, 通过固-固相反应得到了另外一种新的物质——烟酸钡。

对烟酸和烟酸钡进行了红外光谱分析, 根据红外光谱图对这两种物质主要基团的特征吸收进行了归属和对比, 结果如表 1 所示. 通过表 1 可看出, 与烟酸的 FTIR 对比发现, 烟酸钡羧基上 O—H 的伸缩振动吸收峰消失了, 这与产物羧基上的氧与金属钡离子键合, 反应时 H 离子从羧基上解离下来有关. 由表 1 也可发现, 烟酸 C=N 的吸收峰 $\nu_{C=N}$ 由两个峰变为烟酸钡中的一个峰, 在烟酸中, C=N 的两个吸收峰比较窄, 并且强度比较小, 而在烟酸钡中, C=N 的吸收峰是一个强度比较大的宽峰, 这应该与烟酸羧基上的氢原子与吡啶环上的 N 形成分子间氢键有关, 降低了 C=N 的化学键力, 使得除此之外的其他峰都发生了红移现象, 说明由于羧基氧配位致使吡啶环上的特征基团的吸收峰发生漂移. 吡啶 C—N 和吡啶环 δ_{C-H} 上的峰发生蓝移现象, 可能是受到羧基氧配位的影响。

TG/DTG 分析结果见图 2, 从图上可以看出, 在 50–120 °C 之间有一个 1.11% 的不明显的失重, 这个失重对应着样品吸附水的脱除. 而该配合物在 120–

表 1 烟酸及烟酸钡主要基团的红外吸收数据

Table 1 Data of IR spectra of main groups of nicotinic acid and barium nicotinate trihydrate (cm^{-1})

Compound	$\nu_{C=O}$	ν_{OH}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-N}	ν_{C-H}	δ_{ring}
HNic	1708.2	2827	1491.3	1595.7	810.7	1136.7	694.7
		2441	1417.2		748.5	1088.1	
						1037.1	
Ba(Nic) ₂	1600.0	—	1399.8	1554.9	845.5	1184.7	704.4
					751.4	1089.1	
						1031.1	

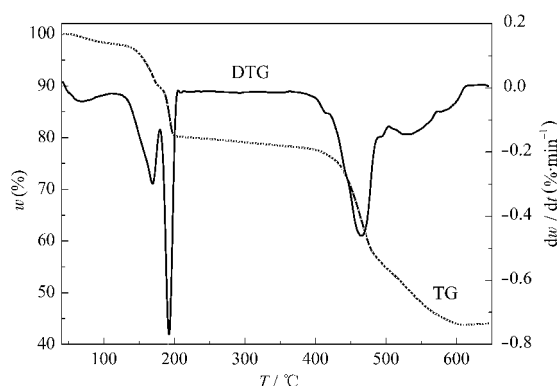
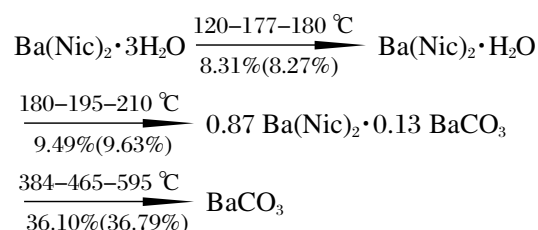


图2 Ba(Nic)₂·3H₂O (s)的 TG/DTG 分析曲线
Fig.2 TG/DTG curve of trihydrated barium nicotinate Ba(Nic)₂·3H₂O (s)

595 °C 温区有 3 步明显的失重过程, 分析每步失重的百分率, 可以得到该配合物可能的热分解机理如下所示:



其中箭头上方的三个温度数值分别为每步失重对应的起始温度、最大微分失重对应的温度 (DTG 曲线) 以及终了失重温度. 箭头下方的两个数值, 一个是热分解过程对应的实际失重率, 另一个 (括号里) 是计算出的理论失重率。

另外, 利用化学分析得到此配合物中钡的含量为 31.53%, 可以确定烟酸钡样品中含有 3 个结晶水, 其分子式为 $\text{Ba(Nic)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 由此可计算出新合成的烟酸钡的分子量为 $435.58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. 元素分析得到其 C、H、N 的含量与其理论含量也基本吻合。

1.2 样品的低温热容测定

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低温热容测定. 有关该装置的原理和结构细节参考文献 [4,5].

$\text{Ba(Nic)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的用量为 2.4091 g, 即 0.0055 mol (分子量为 $435.58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). 以间歇式加热和交替式测温的方式程序进行热容测量, 测量温度范围为 78–400 K. 液氮作为冷冻剂. 样品池的加热速率控制在 $0.2\text{--}0.4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温间隔控制在 2–4 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} – 10^{-4} $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 以内. 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, 实验数据与标准参考数据^[6]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

先利用武汉大学制造的 SRC-100 型溶解-反应热量计通过测定所设计反应的反应物和产物在指定溶剂中的溶解焓, 计算出样品的标准摩尔生成焓. 该热量计的原理和结构细节参见文献[7].

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. 如文献[7]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. 热量计常数是利用每次溶解实验结束后的溶液, 通过电标定方法确定. 溶解实验和电标定实验的温差皆通过等面积法校正得到^[6]. 此热量计恒温水浴控温精度为 ± 0.001 K, 量热本体的测温灵敏度为 ± 0.0001 K. 实验温度一般控制在 298.15 K, 此温度用原美国标准局提供的量热标准物质 THAM(NBS-742a) 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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^[9]之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内.

2 结果与讨论

2.1 热容

热容实验值绘于图 3. 由图 3 的热容曲线可见, 在 78–311 K 温度区间, 热容曲线是连续平滑递增的, 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 311 K 时, 热容曲线上出现了一个明显的吸热峰. 在此相变温区, 经过三次重复热容测量, 得到的结果如图 3 中的插图所示, 三次重复实验的峰温、相变焓和相变熵列于表 2 中. 按照 TG 分析结果, 311–333 K 温度区间该配合物没有失重, 显微熔点法测量发现此化合物没有熔化现象发生. 由此可知, 此相变应归结为固-固相变过程. 而 TG 曲线上的实际脱水阶段

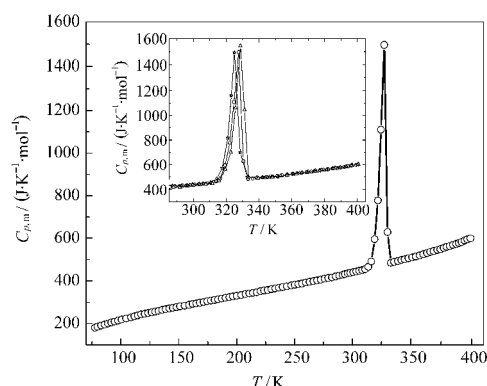


图 3 $\text{Ba}(\text{Nic})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 样品的实验摩尔热容与温度的关系曲线

Fig.3 Plot of heat capacities ($C_{p,m}$) against temperature (T) of the complex $\text{Ba}(\text{Nic})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
o) the first series, Δ) the second series, \star) the third series of heat capacity measurements

发生在此温区之后, 第一次失重发生在 393–453 K. 而在第一次失重之前发生的微小失重(1.11%)可能是由于 TG 实验期间样品表面吸附了少量空气中的水引起的. 但是在绝热量热测量中, 样品容器在放入样品后, 先将样品池抽真空至 10^{-1} 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, 减少达到热平衡所需时间, 最后用焊锡将样品池密封, 所以固-固相变之后的热容曲线基本上是平滑的. 而热容曲线在 385 K 之后的平缓增长趋势可能是由于样品缓慢脱水引起的.

将该配合物在 78–311 K 和 333–400 K 两个温区的摩尔热容实验点用最小二乘法拟合, 可以得到一个摩尔热容($C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$)对折合温度(X)的多项式方程.

相变前, 在 78–311 K 温区,

$$C_{p,m}=324.356+117.157X-0.017X^2+$$

$$10.849X^3-6.752X^4+8.771X^5$$

$X=(T-194.5)/116.5$, T 为绝对温度. 该方程在 78–311 K 温区有效. 由上式所计算的舒平热容值与实验值的相对偏差为 $\pm 0.3\%$.

相变后, 在 333–400 K 温区,

$$C_{p,m}=535.217+56.823X+7.484X^2+1.544X^3$$

式中 $X=(T-366.5)/33.5$, 该方程在 333–400 K 温区有效. 除温区两边的几个实验温度点外, 由此经验式所得到的舒平热容值与实验值的相对偏差在 $\pm 0.2\%$ 以内.

2.2 样品的相变温度、相变焓和相变熵

样品的固-固相变焓, 按以下公式计算^[10]:

$$\Delta_{\text{us}}H_{\text{m}} = [Q - n \int_{T_{\text{f}}}^{T_{\text{us}}} C_{p(i)} dT - n \int_{T_{\text{us}}}^{T_{\text{f}}} C_{p(f)} dT - \int_{T_{\text{f}}}^{T_{\text{f}}} H_0 dT] / n$$

式中, T_{us} 为相变温度, T_{f} 为比开始相变温度略低的某一个温度点; T_{f} 为比终止相变温度略高的某一个温度点; Q 为将试样和样品池从 T_{f} 加热到 T_{f} (一次或多次加热) 所引入的总热量; $C_{p(i)}$ 为 $T_{\text{f}}-T_{\text{us}}$ 温区的摩尔热容; $C_{p(f)}$ 为 $T_{\text{us}}-T_{\text{f}}$ 温区的摩尔热容; H_0 为空样品池在 $T_{\text{f}}-T_{\text{f}}$ 温区的热容, n 为物质的量。

样品固-固相变熵可以按照公式 $\Delta_{\text{us}}S_{\text{m}} = \Delta_{\text{us}}H_{\text{m}} / T_{\text{m}}$ 计算而得。相变温度、相变焓和相变熵的结果列在表 2 中。

2.3 舒平热容和热力学函数计算

用配合物在 78–400 K 温区热容随温度变化的多项式方程, 可以计算出该温区内的舒平热容值。在此温区某一给定温度下, 摩尔热容与相对于 298.15 K 的热力学函数的关系式为,

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT$$

$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT$$

$$G_T - G_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT - T \int_{298.15}^T C_{p,m} \cdot T^{-1} dT$$

通过上式, 用摩尔热容多项式方程进行数值积分可以获得 78–400 K 温区内每隔 5 K 的热力学函数值, 列于表 3 中。

2.4 配合物 $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓

目标配合物的标准摩尔生成焓的测定是在常压和 298.15 K 下, 按下述固相化学反应方程式设计 Hess 热化学循环进行的:

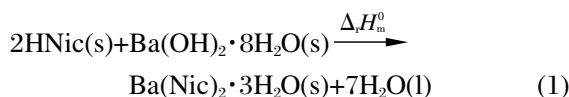
表 2 $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 在相变温区三系列重复热容测量获得的结果

Table 2 The results of phase transition obtained from three series of repeated experiments of $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

Thermodynamic property	T_{us} / K	$\Delta_{\text{us}}H_{\text{m}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{us}}S_{\text{m}} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
x_1	327.608	16.927	51.668
x_2	328.662	16.814	51.159
x_3	325.020	16.639	51.194
$(\bar{x} \pm \sigma_x)^a$	(327.097 ± 1.082)	(16.793 ± 0.084)	(51.340 ± 0.164)

$$^a \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}, \text{ in which } N \text{ is experimental number } (N=3);$$

x_i ($i=1-3$) is a single experimental value of each series of repeated measurement; \bar{x} is mean value.



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 0.0005 mol 的目标配合物 $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 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 mL 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的盐酸作为量热溶剂。将反应物 $\text{HNic}(\text{s})$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 分别在玛瑙研钵中研细。在 298.15 K 时, 以摩尔比为 $n\{\text{HNic}(\text{s})\} : n\{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})\} = 2:1$ 分别称取两种反应物。先将 $\text{HNic}(\text{s})$ 溶解在浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的盐酸中, 5 次测量所得到的溶解焓 ($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},1}^0$) 结果列在表 4 中。若用“S”表示 100 mL 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的盐酸, 则:



然后, 将 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 溶解在含有一定量烟酸的盐酸溶液中 (即溶液 A' 中), 5 次测量所得到的溶解焓 ($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},2}^0$) 结果列在表 4 中。此溶解过程可以表示为



在 298.15 K 时, 将大约 0.0005 mol $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 溶解在浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的盐酸中。5 次测量所得到的溶解焓 ($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},3}^0$) 结果列在表 4 中, 反应为 $\{\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})\} + \text{“S”} = \text{溶液 B (solution B)}$

作为反应(1)产物之一的 $\{7\text{H}_2\text{O}(\text{l})\}$, 在溶液 B 中稀释焓的测定可以表示如下:



由于按照水在这个反应中的计量系数, 与其它反应物等当量的水的质量很小。这个过程的稀释焓 ($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},4}^0$) 太小, 在实验测定误差范围之内, 不能检测到, 所以可忽略不计。

按照 Hess 定律, 反应(1)的焓变 ($\Delta_r H_{\text{m}}^0$) 能够通过 $\{\text{HNic}(\text{s})\}$ ($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},1}^0$), $\{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})\}$ ($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},2}^0$) 和 $\{\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})\}$ ($\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},3}^0$) 在所选溶剂中的溶解焓计算如下:

$$\Delta_r H_{\text{m}}^0 = 2\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},1}^0 + \Delta_{\text{d}}H_{\text{m},2}^0 - (\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},3}^0 + 7\Delta_{\text{d}}H_{\text{m},4}^0) = - (84.12 \pm 0.38) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此反应焓与一些辅助的热力学数据如: $\Delta_f H_{\text{m}}^0[\text{HNic}(\text{s})] = - (344.81 \pm 0.92) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[11], $\Delta_f H_{\text{m}}^0[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = - (3342.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ^[12] 和 $\Delta_f H_{\text{m}}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = - (285.83 \pm 0.04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[13] 等相结合, 可求出 $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓, 其反应总汇如表 5 所示。

$$\Delta_f H_{\text{m}}^0[\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{s}] = \Delta H_{\text{B}}$$

表3 配合物 $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的舒平热容和热力学函数
 Table 3 Smoothed heat capacities and thermodynamic functions of the complex $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

T/K	$C_{p,m}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$H_T - H_{298.15}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$S_T - S_{298.15}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$G_T - G_{298.15}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	T/K	$C_{p,m}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$H_T - H_{298.15}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$S_T - S_{298.15}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$G_T - G_{298.15}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
80	184.55	-69.24	-1206	27.24	245	375.92	-21.46	-249.7	39.70
85	193.51	-68.26	-1170	31.17	250	381.21	-19.57	-225.6	36.84
90	201.96	-67.24	-1134	34.83	255	386.55	-17.65	-201.7	33.79
95	209.94	-66.19	-1099	38.23	260	391.97	-15.71	-178.0	30.57
100	217.52	-65.10	-1065	41.38	265	397.46	-13.74	-154.4	27.17
105	224.72	-63.98	-1031	44.27	270	403.04	-11.74	-130.8	23.59
110	231.60	-62.83	-997.7	46.91	275	408.72	-9.715	-107.4	19.83
115	238.19	-61.65	-964.9	49.32	280	414.53	-7.665	-84.09	15.88
120	244.52	-60.44	-932.7	51.49	285	420.46	-5.589	-60.84	11.75
125	250.64	-59.19	-900.9	53.42	290	426.56	-3.485	-37.66	7.436
130	256.55	-57.92	-869.7	55.14	295	432.83	-1.355	-14.54	2.934
135	262.31	-56.62	-838.9	56.63	298.15	436.88	0	0	0
140	267.91	-55.30	-808.6	57.90	300	439.29	0.8010	8.530	-1.758
145	273.40	-53.94	-778.7	58.96	305	445.99	2.984	31.56	-6.641
150	278.78	-52.56	-749.2	59.82	310	452.94	5.194	54.55	-11.72
155	284.08	-51.15	-720.1	60.46	315	phase transition			
160	289.31	-49.72	-691.4	60.91	320	phase transition			
165	294.48	-48.26	-663.1	61.15	325	phase transition			
170	299.60	-46.78	-635.1	61.20	330	phase transition			
175	304.69	-45.26	-607.5	61.05	335	487.12	21.99	105.9	-13.49
180	309.75	-43.73	-580.3	60.72	340	494.19	24.44	113.2	-14.03
185	314.80	-42.17	-553.3	60.19	345	501.42	26.93	120.4	-14.62
190	319.83	-40.58	-526.6	59.48	350	508.86	29.45	127.7	-15.24
195	324.86	-38.97	-500.3	58.58	355	516.53	32.02	135.0	-15.89
200	329.89	-37.33	-474.2	57.50	360	524.46	34.62	142.2	-16.59
205	334.92	-35.67	-448.3	56.24	365	532.69	37.26	149.5	-17.32
210	339.97	-33.98	-422.8	54.80	370	541.24	39.95	156.8	-18.08
215	345.03	-32.27	-397.4	53.17	375	550.14	42.68	164.2	-18.89
220	350.10	-30.53	-372.3	51.37	380	559.43	45.45	171.5	-19.72
225	355.20	-28.77	-347.4	49.39	385	569.14	48.27	178.9	-20.60
230	360.33	-26.98	-322.7	47.24	390	579.29	51.14	186.3	-21.51
235	365.48	-25.17	-298.2	44.90	395	589.93	54.06	193.7	-22.46
240	370.68	-23.33	-273.8	42.39	400	601.07	57.04	201.2	-23.45

表4 在 298.15 K 时反应(1)中反应物和产物在选定溶剂中的溶解焓

Table 4 Dissolution enthalpies of reactants and products of reaction (1) in the selected solvents at 298.15 K

System	Solvent	$\Delta_f \bar{H}_m^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	No.	m/g	$\Delta E_s / \Delta E_c$	t_c / s	Q_s / J	$\Delta_d \bar{H}_{m,i}^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	i
HNic(s)	0.5 mol·L ⁻¹ HCl	(12.69±0.17)	1	0.12319	0.8272	32.281	12.977	12.968	1
			2	0.12320	0.6222	40.121	12.131	12.122	
			3	0.12374	0.7619	35.093	12.994	12.927	
			4	0.12322	0.8065	31.813	12.468	12.457	
			5	0.12427	0.8396	32.081	13.089	12.967	
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O(s)	solution A'	-(69.85±0.08)	1	0.15771	-1.7826	55.772	48.313	-69.953	2
			2	0.15752	-1.9207	51.718	48.273	-69.979	
			3	0.15794	-2.3484	42.325	48.302	-69.835	
			4	0.15711	-2.7578	35.701	47.845	-69.538	
			5	0.15709	-2.8332	34.953	48.123	-69.953	
Ba(Nic) ₂ ·3H ₂ O(s)	0.5 mol·L ⁻¹ HCl	(39.64±0.13)	1	0.21766	1.4728	28.206	20.187	39.838	3
			2	0.21756	1.5625	26.546	20.157	39.798	
			3	0.21730	1.5334	26.818	19.983	39.500	
			4	0.21729	1.5419	26.465	19.830	39.199	
			5	0.21776	1.2786	32.531	20.213	39.870	

$\Delta_d \bar{H}_{m,i}^\circ = (\Delta E_s / \Delta E_c) F R t_c (M/m)$, where $R=1017.2 \Omega$; $I=10.115 \text{ mA}$; M , the molar mass; m , mass of sample; t_c , heating period of electrical calibration; ΔE_c , the voltage change during the electrical calibration; ΔE_s , the voltage change during the sample dissolution; Q_s , heat effect of the dissolution

表 5 确定配合物 $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 标准摩尔生成焓的反应总汇Table 5 Reaction scheme used to determine the standard molar enthalpy of formation of $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

No.	Reactions	Formed solution	$(\Delta_r H_m^\circ \text{ or } \Delta_r H_m^\circ \pm \sigma_a)^\ast / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$\{\text{HNic}(\text{s})\} + \text{"S"} = \text{solution A}'$	A'	$(12.69 \pm 0.17), (\Delta H_1)$
2	$\{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})\} + \text{solution A}' = \text{solution A}$	A	$-(69.85 \pm 0.08), (\Delta H_2)$
3	$\{\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})\} + \text{"S"} = \text{solution B}$	B	$(39.64 \pm 0.13), (\Delta H_3)$
4	$\text{solution B} + \{7\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = \text{solution A}$	A	0, (ΔH_4)
5	$6\text{C}(\text{s}) + \frac{5}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{HNic}(\text{s})$		$-(344.81 \pm 0.92), (\Delta H_5)$
6	$\text{Ba}(\text{s}) + 9\text{H}_2(\text{s}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$		$-3342.2, (\Delta H_6)$
7	$\text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$		$-(285.83 \pm 0.04), (\Delta H_7)$
8	$\text{Ba}(\text{s}) + 12\text{C}(\text{s}) + (11/2)\text{H}_2(\text{g}) + (7/2)\text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$		$-(2115.13 \pm 1.90), (\Delta H_8)$

"S" denotes 100 mL 0.5 mol·L⁻¹ HCl

$$\begin{aligned} &= (2\Delta H_1 + \Delta H_2) - (\Delta H_3 + 7\Delta H_4) + (2\Delta H_5 + \Delta H_6 - 7\Delta H_7) \\ &= \Delta_r H_m^\circ + 2\Delta_r H_m^\circ(\text{HNic}(\text{s})) + \Delta_r H_m^\circ(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})) - \\ &\quad 7\Delta_r H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= -(2115.13 \pm 1.90) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

紫外-可见(UV-Vis)光谱和折光指数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 B)具有几乎完全相同的 UV-Vis 光谱图. 溶液 A 的折光指数为(1.7379±0.0007), 溶液 B 为(1.7382±0.0008). 由此可以看出, 溶液 A 和溶液 B 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 $\text{Ba}(\text{Nic})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓.

3 结论

(1) 从水合烟酸钡低温热容的测定中可以看出, 三次重复实验得到的相变焓和相变熵结果重现性良好, 说明水合烟酸钡可用作固-固相变材料.

(2) 通过固相反应合成水合烟酸钡的反应焓为 $-(84.12 \pm 0.38) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应. 依据热力学原理, 此固相合成反应可能是焓驱动过程. 另外, 反应物是两种固体, 而产物包括一种固体和另一种液体, 从反应前后混乱度增加来看, 反应的熵变大于零. 因而, 此固相合成反应还可能是熵驱动过程. 而且, 在球磨机强有力的机械力作用下, 此固相合成反应向产物的方向进行.

(3) 固相反应的反应物和产物都能够溶解在所选择的溶剂中, 通过紫外-可见光谱和折光指数的结果证实了反应物溶解得到的溶液和产物溶解得到的

溶液具有相同的热力学状态, 从而验证了所设计热化学循环的可靠性.

(4) 水合烟酸钡的标准摩尔生成焓是一个绝对值很大的负值, 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.

References

- Gan, X. F.; Zheng, J. H.; Xie, J. S.; Shen, Y. M.; Pang, M. *J. Anhui Chem. Eng.*, **2005**, *136*(4): 2 [甘学锋, 郑建华, 谢静思, 沈业明, 庞明. 安徽化工, **2005**, *136*(4): 2]
- Teng, B.; Han, Y. W. *Acta Zoonutrimenta Sin.*, **2000**, *12*(3): 9
- Zhou, Y. M.; Xin, X. Q. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **1999**, *15*(6): 273 [周益明, 忻新泉. 无机化学学报, **1999**, *15*(6): 273]
- Tan, Z. C.; Liu, B. P.; Yan, J. B.; Sun, L. X. *J. Computer Appl. Chem.*, **2003**, *20*(3): 265 [谭志诚, 刘北平, 颜君彪, 孙立贤. 计算机与应用化学, **2003**, *20*(3): 265]
- Di, Y. Y.; Gao, S. L.; Tan, Z. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(9): 1437 [邸友莹, 高胜利, 谭志诚. 物理化学学报, **2007**, *23*(9): 1437]
- 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
- Dickinson, H. C. *Bull. Natl. Bur. Stand. (US)*, **1914**, *11*: 189
- Rychly, R.; Pekarek, V. *J. Chem. Thermodynamics*, **1977**, *9*: 391
- Di, Y. Y.; Zhang, J.; Tan, Z. C. *Chin. J. Chem.*, **2007**, *25*: 1423
- Sato-Toshima, T.; Kamagughi, A.; Nishiyama, K.; Sakiyama, M.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*: 51
- Yao, Y. B.; Xie, T.; Gao, Y. M. *Handbook of physical chemistry*. Shanghai: Press of Science and Technology of Shanghai, 1984: 845 [姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 845]
- Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. *CODATA key values for thermodynamics*. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984: 1