研究简报

四苯硼酸盐的热化学研究

II.一价四苯硼酸盐的标准生成焓

张忠海 邹立壮
(湖北孝感师专,孝感 431200) (山东聊城师院,聊城 252000)
徐桂端* 屈松生
(武汉大学 化学系,武汉 430072)

本文用自行建立的精密溶解量热装置测定了 298.15K 时，NH_4BPh_4、$KBPh_4$、$RbBPh_4$、$CsBPh_4$、$TlBPh_4$、$AgBPh_4$ 和 $HgPh_2$ 七种沉淀反应的反应焓，由此计算了一价四苯硼酸盐的标准生成焓、熵及吉布斯自由能。

关键词: 四苯硼酸盐 热化学 反应焓 标准生成焓

实验及结果

试剂: 四苯硼钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯、氯化亚铊、硝酸银、硝酸汞均为分析纯试剂; HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH≈5) 0.1mol·l^{-1}; 硝酸汞缓冲溶液 (pH≈5) 0.01069mol·l^{-1}; EDTA 溶液 0.02396mol·l^{-1}.

仪器及操作: 本实验室自行建立的恒温外壳精密溶解热热量计. 该仪器用光谱纯 KCl 标定, 测量精度达±0.09%; 用美国 NBS 提供的 TRIS 鉴定, 测量结果与文献值吻合. 实验操作同文献[1].

反应焓的测定及结果计算:

(1)$NaBPh_4$ 在水中溶解焓的测定:

准确称取约 2g$NaBPh_4$, 320.00g 二次蒸馏水, 溶解末态 $NaBPh_4$：H_2O=1：3000(摩尔比). 结果见表 1.

表 1 $NaBPh_4$ 在纯水中(1：3000)的溶解焓(298.15K,1atm)

Table 1 Solution Enthalpy of $NaBPh_4$ in Pure Water (1：3000)

No	W_{NaBPh_4} (g)	$\theta(\Omega.g^{-1})$	$\bar{E}(J.\Omega^{-1})$	$\Delta Hs(kJ.mol^{-1})$
1	2.0035	149.4	0.3799	−19.42
2	2.0104	149.4	0.3799	−19.42
3	1.9919	150.2	0.3799	−19.52
4	2.0112	150.4	0.3799	−19.55

$$\Delta\bar{H}s=-19.47\pm0.08kJ.mol^{-1}$$

(2)$Hg(NO_3)_2$ 与 $NaBPh_4$ 反应焓的测定:根据反应[2]

$2Hg(NO_3)_2(aq)+NaBPh_4(c)+3H_2O(l)=$

本文于1989年7月21日收到.

* 通讯联系人.

$$2HgPh_2(c)+H_3BO_3(aq)+NaNO_3(aq)+3HNO_3(aq) \quad (a)$$

准确称取约 2g 晶体 $NaBPh_4$ 为沉淀剂，321.00g$Hg(NO_3)_2$ 水溶液为量热物质，$NaBPh_4$：$H_2O=1:3000$(摩尔比)，测定反应 (a) 的反应焓。计算结果以 $NaBPh_4$ 为基准，而 $NaBPh_4$ 过量，应对 $NaBPh_4$ 未参与反应的部分扣除。结果见表 2。

表 2　$Hg(NO_3)_2$ 与 $NaBPh_4$ 之反应焓(298.15K, 1atm.)

Table 2　Enthalpy of Reaction $NaBPh_4$ with $Hg(NO_3)_2$

No.	$W_{Hg^{2+}}$ (g)	W_{NaBPh_4} (g)	$\sigma_{R,NaBPh_4}$	$\Delta H'_R$(kJ·mol^{-1})	ΔH_R(kJ·mol^{-1})
1	0.6887	0.9378	0.6411	−221.50	−341.98
2	0.6887	0.9164	0.6411	−226.24	−342.00
3	0.6887	0.9238	0.6359	−224.71	−342.00
4	0.6603	1.0099	0.5577	−198.65	−340.77
5	0.6603	0.9920	0.5678	−202.78	−342.32

$$\overline{\Delta H_R}=-341.85\pm0.56 kJ\cdot mol^{-1}$$

notes: (1) $\sigma_{R,NaBPh_4}$ is mole fraction of $NaBPh_4$ reacted;

(2) $\Delta H'_R$ is reaction enthalpy uncorrected for reaction percentage.

根据方程式(a),借助于其他相关物质的 ΔH_f(见表 3)，计算了 $NaBph_4$ 晶体的 ΔH_f° (表 5).

表 3　辅助数据表(298.15K, 1atm)($M_aY_b:H_2O=1:3000$mol)

Table 3　Table of Adjutant Data

compound	NaCl	$NaNO_3$	HNO_3	$Hg(NO_3)_2^*$	H_3BO_3	H_2O	$HgPh_2^b$
ΔH_f° (kJ.mol^{-1})	−406.88	−446.04	−206.31	−242.67	−1067.76	−285.84	−280.75
compound	NH_4Cl	KCl	RbCl	CsCl	TlCl	$AgNO_3^*$	
ΔH_f° (kJ.mol^{-1})	−300.07	−418.11	−413.61	−414.88	−100.67	−105.50	
ion	NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Tl^+	Ag^+	
$S_f^\circ(M^+,aq)^a$	112.84	102.50	124.30	133.11	127.20	73.93	
compound	NH_4BPh_4	$KBPh_4$	$RbBPh_4$	$CsBPh_4$	$TlBPh_4$	$AgBPh_4$	
$pK_{sp}^\circ(inH_2O)^d$	7.08	7.52	8.53	8.75	9.92	17.20	

note: (1) a see [7]; b is solid state, see [8]; c see [7]; d see [9].

(2) $H_f^\circ(aq)$ is marked with *.

(3) $MBPh_4$ 沉淀反应焓的测定:

根据下列反应　$MCl(aq)+NaBPh_4(c)=MBPh_4(c)\downarrow+NaCl(aq)$ (b)

$(M=NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+)$

$$AgNO_3(aq)+NaBPh_4(c)=AgBPh_4(c)+NaNO_3(aq) \quad (c)$$

分别以 MCl 及 $AgNO_3$ 的水溶液为量热物质，上述盐一般过量约 30%，$NaBPh_4$ 用量为 1.6～2g，水量为 320.00g 实验结果见表 4.

以 $NaBPh_4$ 为基准计算了 $MBPh_4$ 沉淀反应焓，并根据各沉淀物质 25℃时的 K_{sp}(见表 3)计算了其 ΔG_R°、ΔS_R°。

我们根据沉淀体系的离子强度(约 0.02)及 pH 值计算得到各沉淀体系中残留的 BPh_4^- 离子浓度在 10^{-6}～10^{-15}mol·l^{-1} 范围，可以认为沉淀反应进行基本上是完全的。

根据表 4 所得到的 $\Delta H'_R$，结合反应 (b)、(c) 分别计算了各 $MBPh_4$ 的 ΔH_f°；并由已知的 NH_4BPh_4、$KBPh_4$、$RbBPh_4$ [3] 的 S_f°，结合相关反应 $M^+(aq)+BPh_4^-(aq)=MBPh_4(c)$的 ΔS_R°，计算得到 BPh_4^- 的标准生成熵平均值为 $\overline{S_f^\circ}(Bph_4^-,aq)=322.14$ J mol^{-1}·K^{-1}；再结合相

关离子的 $S_f^\circ(M^+,aq)$得到了 $CsBPh_4$、$TlBPh_4$、$AgBPh_4$ 的 $S_f^\circ(MBPh_4)$，进而计算了六种 $MBPh_4$ 晶体的 $\Delta G_f^\circ(MBPh_4)$．计算结果见表 5.

表 4 $M^+ + BPh_4^- = MBPh_4$ 反应的热力学函数(298.15K,1atm)

Table 4 Thermodynamical Function of Reaction $M^+ + BPh_4^- = MBPh_4$

ion	$\Delta H'_R$(kJ·mol^{-1})	ΔH_R°(kJ·mol^{-1})	ΔG_R°(kJ·mol^{-1})	ΔS_R°(kJ·mol^{-1}K^{-1})
NH_4^+	−51.17±0.12	−31.70±0.20	−40.41	29.21±0.40
K^+	−57.71±0.19	−38.24±0.27	−42.94	15.76±0.63
Rb^+	−68.72±0.14	−49.31±0.22	−48.72	−1.98±0.47
Cs^+	−71.75±0.25	−52.28±0.33	−49.95	−7.81±0.84
Tl^+	−90.51±0.38	−71.04±0.46	−56.60	−48.43±1.27
Ag^+	−103.99±0.34	−84.52±0.42	−98.17	−45.78±1.11

notes: (1)$\Delta H'_R$ is reaction enthalpy of crystal $NaBPh_4$; (2) ΔH_R° is enthalpy of reaction between ions after correction for solution enthalpy of $NaBPh_4$; (3) *Ksp* quoted in calculation see table 3.

表 5 $MBPh_4$(c)标准生成热力学函数(298.15K, 1atm)

Table 5 Standard Thermodynamical Function of Formation of $MBPh_4$(c)

compound	ΔH_f°(kJ·mol^{-1})	ΔG_f°(kJ·mol^{-1})	ΔS_f°(J·mol^{-1}·K^{-1})
$NaBPh_4$	−1009.50		
NH_4BPh_4	−953.87	−1090.22	457.31*
$KBPh_4$	−1078.77	−1210.00	440.16*
$RbBPh_4$	−1085.01	−1217.62	444.76*
$CsBPh_4$	−1089.26	−1222.66	447.43
$TlBPh_4$	−854.81	−974.34	400.93
$AgBPh_4$	−768.13	−899.90	441.91

notes: S_f° see [3].

讨 论

从表 4 中$-\Delta H_R^\circ$ 的数据看:$NH_4BPh_4 < KBPh_4 < RbBPh_4 < CsBPh_4 < TlBPh_4 < AgBPh_4$ 与这六种阳离子和 BPh_4^- 发生沉淀反应的速度顺序:$NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Tl^+ < Ag^+$ [4] 有着一致的关系，并与相应的 $MBPh_4$ 盐的溶解度大小顺序也很一致.我们求得的 ΔS_R° 的顺序是:$Ag^+ > NH_4^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Tl^+$,与 Carr [5] 得到的顺序:$NH_4^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Tl^+ > Ag^+$ 不完全一致．这是计算 ΔG_R° 时所引用的 *Ksp* 的不同造成的．我们的结果与 Bright [6] 得到的 $AgBPh_4$ 沉淀数据吻合．$MBPh_4$ 的$-\Delta H_f^\circ$ 的顺序为 $AgBPh_4 < TlBPh_4 < NH_4BPh_4 < KBPh_4 < RbBPh_4 < CsBPh_4$．总体上看，与阳离子的离子半径有着大致相同的顺序．要本质地揭示这种规律，应从原子间的键合能力去分析．

参 考 文 献

(1) 邹立壮、张忠海、徐桂端、屈松生，高等化学学报，10(11),(1989).

(2) Heyrovsky, A., *Analyst.*, 85, 432(1960).

(3) Davis, T., Staveley, L.A.K., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 19(1957).

(4) McClure, J.E., Rechitz, G.A., *Anal.Chem.*, 38, 136(1966).

(5) Carr, P.W., *Thermochim. Acta*, 2, 505(1971).

(6) Bright, L.L., Jezorek, J.R., *J. Phys. Chem.*, 79, 800(1975).

(7) Rossini, F.D. et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, N.B.S.C.,

500(1952).

(8) Hartley, K., Pritchard, H.O., Skinner, H.A., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 254(1951).

(9) Kertes, A.S., Solubility Data Series, Oxford Pergamon Pr., 18 vol.(1981).

STUDIES ON THERMOCHEMISTRY OF TETRAPHENYLBORATES

Ⅱ. STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF UNIVALENT TETRAPHENYLBORATES

Zhang Zhonghai

(*Hubei Xiaogan Teacher's Speciality School, Xiaogan* 432100)

Zhou Lizhuang

(*Shandong Liaocheng Teacher's College, Liaocheng* 252000)

Xu Guiduan* Qu Songsheng

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan* 430072)

Using precision solution calorimeter constructed in this laboratory, the enthalpies of reaction of seven precipitates of NH_4BPh_4, $KBPh_4$, $RbBPh_4$, $CsBPh_4$, $TlBPh_4$, $AgBPh_4$ and $HgPh_2$ had been determined at 298.15 K. Further, the standard enthalpies, entropies and Gibbs free energies of formation of univalent tetraphenylborates had been calculated at 298.15 K.

Keywords: tetraphenylborate thermochemistry reaction enthalpy standard enthalpy of formation