

Cs_2CuCl_4 标准生成焓的热化学研究

徐 璞*

(武汉工业大学材工系, 武汉 430070)

冯 英 李良超 赵群金 张忠海

刘训亭 胡启山 屈松生

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

用自行研制的具有恒定温度环境的新型反应热量计, 以 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液为量热溶剂, 分别测定了 $[\text{2CsCl(s)} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}]$ 和 Cs_2CuCl_4 的溶解焓, 根据 Hess 定律设计了一个热化学循环, 求出了 Cs_2CuCl_4 的标准生成焓, 推荐其值为:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{Cs}_2\text{CuCl}_4, \text{s}, 298.2\text{K}) = -1129.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

关键词: Cs_2CuCl_4 标准生成焓 热化学

近年来, A_2BX_4 型晶体无机非金属材料引起了人们极大的兴趣。这一系列材料中最典型的 K_2ScO_4 晶体, 已被人们广泛的研究过。六十年代, A. Sabatini 等^[1]曾对:

A. 一价有机阳离子;

B. 二价过渡金属 Fe、Co、Ni、Mn 和 Zn;

X. Cl^- 、 Br^- 、 I^-

组成的 A_2BX_4 晶体材料的红外光谱做过较系统的研究。近十多年来 S. Sawada^[2]、梁敬魁^[3]、M. Quilichini^[4]和 M. Wada^[5]等用各种物理测试手段对 Rb_2ZnCl_4 的相变机制和各相结构进行了深入研究。但有关这类材料的热力学性质文献报道甚少, 为了定量研究这类化合物化学反应的能量关系, 需要它们的准确热化学数据。我们选择了这类化合物系列中的另一成员 Cs_2CuCl_4 , 用溶解量热法, 在自行研制的具有恒定温度环境的新型反应热量计^[6]中, 分别测定了 $[\text{2CsCl(s)} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}]$ 和 Cs_2CuCl_4 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解焓。再根据 Hess 定律设计一个热化学循环, 求出了 Cs_2CuCl_4 在标准状态下的生成焓。

实 验 部 分

一、试剂

CsCl , 分析纯试剂, 纯度为 99.5%, 上海试剂厂生产, 在 220°C 左右烘至恒重。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯试剂。 H_2SO_4 , 分析纯试剂, 用二次蒸馏水配制成 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 量热溶剂备用。标定热量计用的基准物质 KCl 为含量大于 99.99% 的高纯试剂, 使用前在 135°C 下烘 6 小时。

二、仪器

收稿日期: 1994-12-23.

* 通讯联系人。

第一作者: 徐璞, 女, 33 岁, 讲师, 从事材料科学研究。

红外光谱仪, PE-983 型; 分光光度计, UV-240 型; 热量计, 参照英国伦敦大学皇家霍洛威和贝特福德学院 A. Finch 教授提供的仪器, 经改进研制的具有恒定温度环境的反应热量计^[6]。

三、 Cs_2CuCl_4 的制备

Cs_2CuCl_4 晶体的制备, 参照 L. Helmholz 和 R.F. Kruh^[7]提供的方法, 将 CsCl 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按物质的量比为 2 : 1 取样溶解在水中, 充分混匀, 将溶液缓慢蒸发, 析出橙黄色晶体。经二次重结晶, 得到橙黄色透明的 Cs_2CuCl_4 晶体。用 PE-983 型红外光谱仪测定该晶体的红外光谱。在振动频率为 250cm^{-1} 处有特征峰, 证实为 CuCl_4^{2-} ; 没有发现 CsCl 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的振动频率特征峰。

四、热量计的标定

本研究采用的具有恒定温度环境的反应热量计, 它的原理、构造和标定方法均见文献^[6]所述。测试温度为 298.2K, 标定时, 量热基准物质 KCl 与水的物质的量比为:

$$n(\text{KCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1110$$

经 6 次测定, 所得 KCl 的溶解焓为:

$$\Delta_r H(298.2\text{K}) = 17597 \pm 17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

与同条件下的文献值 $17536 \pm 9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[8] 的误差小于 0.5%, 证实了本热量计的可靠性。

五、热测定

1. $[2\text{CsCl}(\text{s}) + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 的溶解焓

表 1 $[2\text{CsCl}(\text{s}) + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的焓变
(298.2K; $R = 1666.0\Omega$; $I = 10.000\text{mA}$)

Table 1 Enthalpy Change of $[2\text{CsCl}(\text{s}) + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})]$ in $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$						
No.	W/g	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	t_e/s	Q/J	$\Delta_r H_m^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	0.5124	0.3039	0.7933	268.9	17.162	16.987
2	0.5132	0.2795	0.7290	269.5	17.214	17.013
3	0.5132	0.2655	0.6990	269.9	17.079	16.879
4	0.5098	0.2515	0.6620	268.9	17.020	16.933
5	0.5080	0.2392	0.6350	270.1	16.951	16.924
ave.						16.947 ± 0.053

- W weight of sample(g)
- ΔE_s thermal electromotive force change of sample dissolve(mV)
- ΔE_e thermal electromotive force change of electro-calibration(mV)
- t_e heating time of electro-calibration(s)
- R electro-resistance of electro-calibration(Ω)
- I electro-current of electro-calibration(mA)
- Q determination value of heat effect(J)
- $$\Delta_r H_m^\circ = \frac{\Delta E_s}{\Delta E_e} I^2 R t_e \frac{M}{W}$$
- M apparent molecular weight ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

把 $\text{CsCl}(\text{s})$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 分别在玛瑙研钵内仔细研碎, 按物质的量 $\text{CsCl} : \text{CuCl}_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}=2:1$ 分别准确称取一定量混匀(混合物总重量约 0.5g 左右), 置于热量计的加样装置中. 再称取 100.00g, $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液放在热量计的反应池中. 装好热量计, 调整恒温, 待稳定后开始实验. 测得其溶解焓为:

$$\Delta_f H_m^\ominus[2\text{CsCl(s)}+\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}, 298.2\text{K}]=16.947\pm 0.053\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

实验结果见表 1.

2. $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4(\text{s})$ 的溶解焓

将 $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4(\text{s})$ 在玛瑙研钵内仔细研碎, 准确称取 0.5g 左右, 置加样装置中. 再称取 100.00g, $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液于反应池里. 装好热量计, 调整恒温, 稳定后开始实验. 经 5 次测定, 得 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cs}_2\text{CuCl}_4, \text{s}, 298.2\text{K})=10.270\pm 0.037\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 实验结果见表 2.

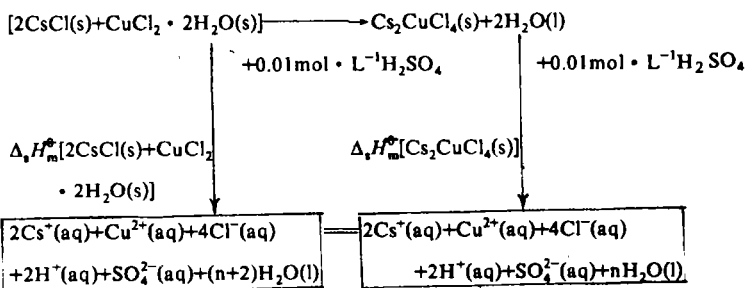
表 2 $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4(\text{s})$ 在 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的焓变(298.2K; $R=1666.0\Omega$; $I=10.000\text{mA}$)

Table 2 Enthalpy Change of $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4(\text{s})$ in $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$

No.	W / g	$\Delta E_1 / \text{mV}$	$\Delta E_2 / \text{mV}$	t_c / s	Q / J	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	0.4760	0.1632	0.7039	267.4	10.329	10.224
2	0.4767	0.1689	0.7300	269.7	10.396	10.275
3	0.4802	0.1702	0.7280	269.8	10.509	10.311
4	0.4736	0.1488	0.6562	272.5	10.295	10.242
5	0.4719	0.1565	0.6800	269.0	10.314	10.298
ave.						10.270 ± 0.037

标准生成焓的计算

根据 Hess 定律, 设计以下热化学循环:



用 UV-240 型分光光度计分别测定了 $[2\text{CsCl(s)}+\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}]$ 和 $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4(\text{s})$ 在 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的溶解产物, 发现二者具有相同的吸收曲线, 表明二者具有相同的热力学状态, 左侧终态比右侧终态多二个水分子, 它们在此系统中所引起的稀释效应极小, 且在实验误差范围之内, 故可略去不计. 于是得到:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus[2\text{CsCl(s)}+\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}, 298.2\text{K}]-\Delta_f H_m^\ominus[\text{Cs}_2\text{CuCl}_4(\text{s}), 298.2\text{K}] \\
 &= 16.95-10.27 \\
 &= 6.68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

再, $\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cs}_2\text{CuCl}_4, \text{s})+2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})-2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CsCl}, \text{s})-\Delta_f H_m^\ominus(\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{s})$

根据文献[9], 查到:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.2\text{K})=-285.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CsCl, s, 298.2K}) = -443.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O, s, 298.2K}) = -821.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入下式:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cs}_2\text{CuCl}_4, \text{s, 298.2K})$$

$$= \Delta_f H_m^\ominus - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l, 298.2K}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CsCl, s, 298.2K}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O, s, 298.2K})$$

$$= 6.68 - 2(-285.84) + 2(-443.04) + (-821.32)$$

$$= -1129.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

结 论

1. 根据红外光谱, 证实本工作制备的晶体为 Cs₂CuCl₄.
2. 根据量热基准物质 KCl 的对照实验, 证实所用热量计的可靠性.
3. 用稀硫酸作量热溶剂, 抑制了 Cu²⁺的水解.
4. 根据分光光度计的测定, 证实 [2CsCl(s) + CuCl₂ · 2H₂O(s)] 和 Cs₂CuCl₄(s) 分别溶于 0.01 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中的最后溶解产物为同一热力学状态, 同时对二者相差二个水分子所引起的稀释效应可忽略不计, 使本工作所设计的热化学循环得以实现.
5. 根据实验结果, 推荐 Cs₂CuCl₄(s) 在 298.2K 时的标准生成焓为 -1129.04 kJ · mol⁻¹.

参 考 文 献

- [1] Sabatini, A. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 17(1964).
- [2] Sawada, S. et al, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, 2099(1977).
- [3] 梁敬魁等, 科学通报, 31(22), 1693(1986).
- [4] Quilichini, M. et al, *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **39**, 657(1983).
- [5] Wada, M. et al, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**, 117(1979).
- [6] 汪存信等, 物理化学学报, 7(5), 586(1991).
- [7] Helmholtz, L. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1176(1952).
- [8] Mnotgomcry, R. L. et al, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 915(1977).
- [9] Weast, R. C. et al, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Edition, CRC press, Inc. Boca Raton, Florida(1990).

THERMOCHEMISTRY STUDIES ON STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF Cs_2CuCl_4

Xu Ying

(Materials Engineering Department, Wuhan University of Technology Wuhan 430070)

Feng Ying

Li Liangchao

Zhao Qunjin

Zhang Zhonghai

Liu Xunting

Hu Qishan

Qu Songsheng

(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan 430072)

The standard enthalpy of formation of Cs_2CuCl_4 was determined by a new model isoperibol reaction calorimeter. The calorimetric solvent is an acid solution consisting of $0.01\text{molL}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$. A thermochemical cycle was designed to determine the enthalpy. According to the results obtained, the value $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cs}_2\text{CuCl}_4, \text{s}, 298.2\text{K}) = -1129.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ was recommended.

Keywords: Cs_2CuCl_4 standard enthalpy of formation thermochemistry