二水醋酸镉与邻氨基苯甲酸的分步固相反应的热化学研究

李 昕[1] 刘 义[2] 胡立新[2] 邵 伟[1] 屈松生*,[2]
([1]三峡大学化学化工系，宜昌 443003)
([2]武汉大学化学与分子科学学院，武汉 430072)

用溶解量热法，以一定比例的盐酸(0.2mol·L^{-1})与无水乙醇的混合溶液作为量热溶剂，用新型的具有恒定温度环境的反应热量计，于 298.15K 分别测定了反应物和产物的溶解焓，设计了一个新的热化学循环，得到了两步固相反应的反应焓，并计算出了 $Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O$ 和 $Cd(OAB)_2$ 的标准生成焓。

关键词： 固相配位反应 二水醋酸镉 邻氨基苯甲酸 热化学 标准生成焓
分类号： O642.3

室温和低热温度固相反应合成法是产生于二十世纪九十年代的一种新的合成方法，该方法具有“减污、节能、高效”的优点，目前正越来越引起人们的广泛重视。南京大学忻新泉及其研究小组在低热固相反应的合成及机理研究等方面进行了系统的探索[1,2]，为使低热固相反应合成法走向应用作出了积极的贡献。固相配位反应的热效应难以直接测定，其热化学研究报道较少，许多经低热固相反应合成的配合物的热力学数据更是未见报导。本文用新型的具有恒定温度环境的反应热量计[3]，通过寻找合适的溶剂，以溶解量热法[4]，对二水醋酸镉与邻氨基苯甲酸(简称为 HOAB)的分步固相反应[5]进行了研究，分别测定了反应物、产物溶于盐酸与无水乙醇组成的混合溶剂中的溶解焓，设计了一个新的热化学循环，得到了上述分步固相反应的反应焓，并估算出了 $Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O$ 和 $Cd(OAB)_2$ 的标准生成焓，为低热固相反应的进一步研究及应用提供了基本的热力学数据。

1 实验与结果

1.1 试剂和仪器

$Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O$ 和 HOAB 均为 A.R. 级，冰醋酸 A.R. 级。标定热量计的量热标准物质 KCl 为国产高纯试剂，含量 > 99.99%，使用前在 135℃烘 6h。实验用水均为二次蒸馏水，混合溶剂由 A.R. 级试剂配制而成。

日本岛津 UV-240 紫外可见光谱仪；热量计为参照英国伦敦大学皇家霍洛威和贝特福德学院芬奇教授所提供的仪器，经改进研制的具有恒定温度环境的反应热量计[3]。

1.2 热量计的标定

实验所采用的具有恒定温度环境的反应热量计，其原理、构造及标定见文献[3]所述。在进行测试之前，用量热标准物质 KCl 对热量计进行了标定。测试温度为 298.2K，KCl 与 H_2O 的摩

收稿日期：2000-12-06。收修改稿日期：2001-01-26。
湖北省自然科学基金资助项目(No. 98J052)，武汉大学青年学术骨干专项基金资助项目(No. 205991236)。
*通讯联系人。
第一作者：李 昕，男，43 岁，讲师；研究方向：热化学。

尔比为 $n_{KCl}: n_{H_2O} = 1: 1110$，经 5 次测试得到 KCl 的溶解焓，与文献[6]相符，证明了本热量计的准确度和精确度均满足要求。

1.3 配合物的合成

按照文献[1,5]的方法，将 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 与 HOAB 分别按 1:1 及 1:2 的摩尔比研磨混合均匀，在 35℃ 放置 6h 达到恒重。用失重法分别测定了两种混合物在 35℃ 的失重情况，发现体系达到恒重时，两种混合物的失重率分别为 15.24% 及 29.05%，与理论计算失去 HOAc 的失重率(14.88%)及失去($2H_2O + 2HOAc$)的失重率(28.88%)接近，与文献[5]一致。所得固相化合物经少量乙醇、丙酮洗涤后干燥。

1.4 反应焓的测定

固相配位反应的热效应难以直接测定，但可寻找合适的溶剂，使其反应物和产物都能很好地溶解，通过测定各物质溶解过程的焓变，根据 Hess 定律，设计如下的热化学循环，见图 1。

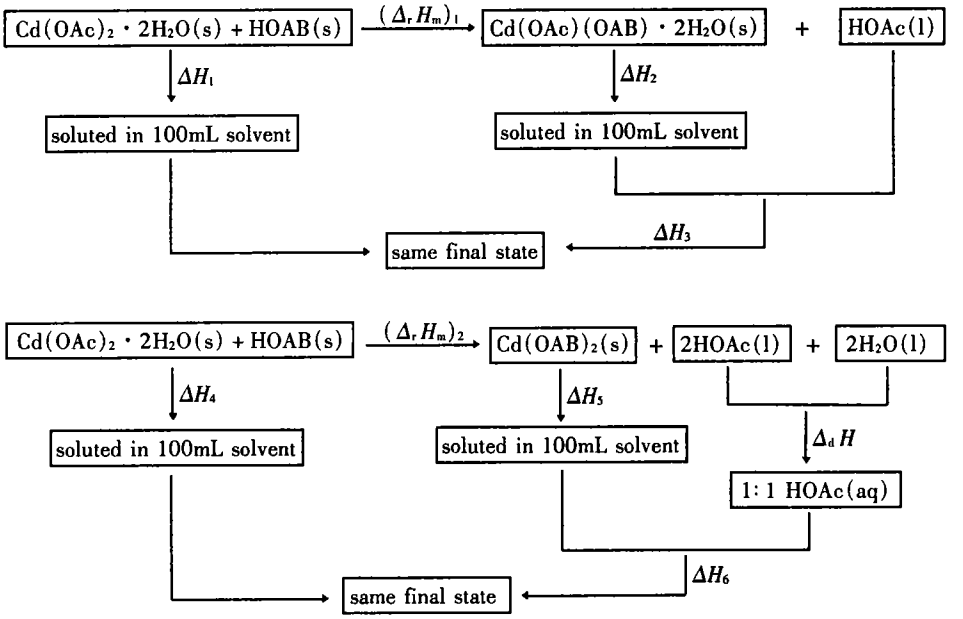

图 1 热化学循环图

Fig. 1 Thermochemical cycle

其中，过程 **3** 是在过程 **2** 的基础上进行的，过程 **6** 是在过程 **5** 及混合过程的基础上进行的。根据热力学原理，显然有：

$$(\Delta_r H_m)_1 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 \quad (1)$$

$$(\Delta_r H_m)_2 = \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6 - \Delta_d H \quad (2)$$

因此，只要测出了各过程的焓变，便可根据公式(1)、(2)求出两固相反应的反应焓。

1.4.1 溶剂的选择

在上述配位反应的反应物和产物中，既有有机物，也有无机物，各物质间的性质差异较大，难以溶于某单一溶剂。通过对数种常见溶剂及其相互间不同配比的混合溶液的考察实验，最后选定盐酸 ($0.2 mol \cdot L^{-1}$) 与无水乙醇的混合溶液作为量热溶剂，两者的体积比为：$V_{[HCl(aq)]}: V_{[C_2H_5OH]} = 3: 1$。

1.4.2 ΔH_1 的测定

把 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 和 HOAB 分别在玛瑙研钵内研细，二者按 1:1 的物量的量比准确称取分别放于加样装置中。移取 100mL 上述混合溶剂于反应器中，调整好热量计，待恒温后测定。经 5 次测试,测得在 298.2K 时的 $\Delta H_1 = 21.180 \pm 0.028 kJ \cdot mol^{-1}$。实验结果见表 1。

表 1　$Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 与 HOAB 在混合溶剂中的溶解焓

Table 1　Enthalpy of Dissolution of [$Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$(s) + HOAB(s)] in Mixed Solvent (T = 298.2K, R = 1348.6Ω, I = 10.00mA)

No.	W_A/g	W_B/g	t/s	ΔE_s/mV	ΔE_c/mV	Q_s/J	Q_c/J	$\Delta_s H_m$/(kJ · mol^{-1})
1	0.1308	0.0673	67.58	8.632	7.567	9.114	10.397	21.184
2	0.1320	0.0679	67.72	8.676	7.572	9.133	10.464	21.135
3	0.1345	0.0692	67.64	8.863	7.570	9.122	10.680	21.166
4	0.1309	0.0679	67.89	8.694	7.586	9.156	10.493	21.202
5	0.1322	0.0681	67.32	8.743	7.544	9.079	10.522	21.213
ave								21.180 ± 0.028

note: W_A: weight of $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$(s); W_B: weight of HOAB(s);

t: heated time at the electrical calibration;

ΔE_s: the difference of thermal potential when the solute was added in the solvent;

ΔE_c: the difference of thermal potential at the electrical calibration;

Q: calorific effect;

$\Delta_s H_m = (\Delta E_s / \Delta E_c) I^2 R t (M / W)$;

(M: apparent molecular weight; W: sample weight)

1.4.3　ΔH_2、ΔH_3、ΔH_4、ΔH_5、ΔH_6 的测定

在玛瑙研钵内把化合物 $Cd(OAc)(OAB) \cdot 2H_2O$ 仔细研细，准确称取 0.1780g 试样于加样装置中，移取 100mL 混合溶剂于反应器中，同法测得 $Cd(OAc)(OAB) \cdot 2H_2O$ 的溶解焓 ΔH_2。保留过程 2 的溶液，用微量进样器加入 0.0300g HOAc 于加样装置中，同法测得 HOAc 溶于上述溶液中的溶解焓 ΔH_3。按照上述测定 ΔH_1、ΔH_2、ΔH_3 类似的方法，可测得第二个反应的 ΔH_4、ΔH_5、ΔH_6。以上实验结果均见表 2 所示。

表 2　有关物质溶于不同溶剂中的溶解焓

Table 2　Enthalpy of Dissolution of some substance in Different Solvent

substance	solvent	$\Delta_s H_m$/(kJ · mol^{-1})					
		1	2	3	4	5	ave
$Cd(OAc)(OAB) \cdot 2H_2O$	mixed solvent	−5.281	−5.267	−5.275	−5.321	−5.313	−5.291 ± 0.021
HOAc	$Cd(OAc)(OAB) \cdot 2H_2O$ solution	5.981	5.931	5.909	5.957	5.993	5.954 ± 0.031
$Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O + 2HOAB$	mixed solvent	39.646	39.686	39.564	39.576	39.612	39.617 ± 0.045
$Cd(OAB)_2$	mixed solvent	−8.384	−8.332	−8.364	−8.372	−8.398	−8.370 ± 0.022
1:1 HOAc(aq)	$Cd(OAB)_2$ solution	4.753	4.760	4.798	4.848	4.832	4.798 ± 0.038

根据文献[7]查得：

$$\Delta_f H_m^{\ominus}[HOAc(l)] = -484.131 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}[1:1\ HOAc(aq)] = -483.846 kJ \cdot mol^{-1}$$

由此可得形成 1:1 HOAc(aq)的焓变 $\Delta_d H$(混合热)：

$$\Delta_d H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(1:1\ HOAc, aq) - \Delta_f H_m^{\ominus}(HOAc, l) = 0.285 kJ \cdot mol^{-1}$$

结合测试结果，根据公式(1)、(2)，可得到两固相反应的反应焓。

$$(\Delta_r H_m)_1 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = 20.517 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$(\Delta_r H_m)_2 = \Delta H_4 - \Delta H_5 - 2\Delta_s H_m(HOAc, aq) - 2\Delta_d H_m = 37.821 kJ \cdot mol^{-1}$$

1.5 标准生成焓的估算

1.5.1 $Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O$ 标准生成焓的估算

根据热力学原理,有:

$\Delta_fH_m^\ominus[Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O, s] = (\Delta_rH_m^\ominus)_1 - \Delta_fH_m^\ominus(HOAc, l) + \Delta_fH_m^\ominus(Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O, s) + \Delta_fH_m^\ominus(HOAB, s)$

根据文献[8,9]查得:$\Delta_fH_m^\ominus[Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O, s] = -1687.892 kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_fH_m^\ominus[HOAB, s] = -400.827 kJ\cdot mol^{-1}$

所以:$\Delta_fH_m^\ominus[Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O, s] = -1584.071 kJ\cdot mol^{-1}$

1.5.2 $Cd(OAB)_2$ 标准生成焓的估算

根据热力学原理,有:

$\Delta_fH_m^\ominus[Cd(OAB)_2, s] = (\Delta_rH_m^\ominus)_2 - 2\Delta_fH_m^\ominus(HOAc, l) - 2\Delta_fH_m^\ominus(H_2O, l) + 2\Delta_fH_m^\ominus(HOAB, s) + \Delta_fH_m^\ominus[Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O, s]$

根据文献[9]查得:$\Delta_fH_m^\ominus[H_2O, l] = -285.830 kJ\cdot mol^{-1}$

所以:$\Delta_fH_m^\ominus[Cd(OAB)_2, s] = -911.803 kJ\cdot mol^{-1}$

2 讨 论

在标准生成焓的估算中,作了两点近似处理。其一,取用标准状态的数据,忽略了它与实验状态的微小差别;其二,忽略了实际系统的微小的混合热效应。用它作为估算值,相对于溶解热的误差是可行的。

在热化学循环设计中,反应物和产物溶解后达到同一终态,这已由二者的紫外可见光谱及折光率、电导率相一致而得到证实,使所设计的循环得以实现。

参 考 文 献

[1] XIN Xin-Quan(忻新泉), ZHENG Li-Min(郑丽敏) *Daxue Huaxue*(*University Chemistry*), **1994**, **9**(6), 1.

[2] LONG De-Liang(龙德良), LIANG Bin(梁 斌), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Yingyong Huaxue*(*Chinese Journal of Applied Chemistry*), **1996**, **13**(6), 1.

[3] WANG Cun-Xin(汪存信), SONG Zhao-Hua(宋昭华), XIONG Wen-Gao(熊文高) et al *Wuli Huaxue Xuebao* (*Acta Physico-Chimica Sinica*), **1991**, **7**(5), 586.

[4] WEN De-Cai(温德才), LIU Yi(刘 义), HU Li-Xin(胡立新) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), **1999**, (5), 685.

[5] LIN Jian-Jun(林建军), ZHENG Li-Min(郑丽敏), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), **1995**, (1), 106.

[6] Mnotgomery R. L. et al *J. Chem. Thermodynamics*, **1977**, (9), 915.

[7] Donald D. Wagman. *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **1982**, Suppl 2, 11.

[8] Weasr R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70*th Edition*, Inc Boca Raton, CRC Press: Florida, **1989**.

[9] Dean J. A. Ed., Translated by SHANG Jiu-Fang(尚久方), CHAO Shi-Jie(操时杰), XIN Wu-Ming(辛无名) et al *Lange's Handbook of Chemistry Thirteenth Edition*(兰氏化学手册,第 13 版), Beijing: Science Press, **1991**.

Studies on Thermochemistry of Solid State Reaction of Cadmium Acetate with *o*-Aminobenzoic Acid by two Steps

LI Xin[1]　Liu Yi[2]　Hu Li-Xin[2]　SHAO Wei[1]　QU Song-Sheng*[,2]

([1] *Department of chemistry and Chemical Engineering, Three Gorges University, Yichang* 443003)

([2] *College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan* 430072)

The solid-solid state coordination reaction enthalpy of cadmium acetate with *o*-aminobenzoic acid by two steps has been determined by solution calorimetry in an isoperibel reaction calorimeter at 298. 15K. The calorimetric solvent is a mixed solution consisting of HCl(0. 2mol · L^{-1}) and ethyl alcohol. A new thermochemical cycle is designed, and the standard enthalpy of formation for Cd(OAc) (OAB) · $2H_2O$ and $Cd(OAB)_2$ are determined. The recommended values of standard enthalpy of formation are $\Delta_f H_m^{\ominus}$[Cd(OAc) (OAB) · $2H_2O$, s] = − 1584. 071 kJ · mol^{-1} and $\Delta_f H_m^{\ominus}$ [$Cd(OAB)_2$, s] = − 911. 803kJ · mol^{-1}.

Keywords: **solid-solid state coordination reaction** **cadmium acetate** ***o*-aminobenzoic acid** **thermochemistry** **standard enthalpy of formation**