

文章编号 1000-5013(2000)01-0084-03

甘氨酸与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固相配位反应的热化学研究

温德才 刘义 屈松生

(武汉大学化学与环境科学学院, 武汉 430072)

摘要 通过室温下甘氨酸(Gly)与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的固相配位反应, 合成配合物 $\text{cis-Cu}(\text{Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 采用自行研制的、具有恒定温度环境的反应热量计, 以溶解量热法测定甘氨酸、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、配合物溶于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中的溶解焓. 通过所设计的热化学循环, 应用 Hess 定律, 得到甘氨酸与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固相配位反应的反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $-24.370 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算出配合物的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $-1245.956 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词 固相配位反应, 热化学, 甘氨酸, $\text{Cu}(\text{OH})_2$

分类号 O 642.3⁺1 : O 643.13⁺3

文献标识码 A

研究固态化学反应对合成化学和工业生产有重要意义^[1]. 由于固相配位反应的热效应难以直接测定, 热化学研究报道很少. 有关固相反应合成配合物的热力学数据很少见报道. 氨基酸铜配合物是最早发现的、具有顺反几何异构体的配合物之一^[2]. 本文通过室温下, 甘氨酸与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的固相配位反应合成了配合物. 以溶解量热法测定了甘氨酸、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和配合物溶于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中的溶解焓, 得到了甘氨酸与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固相配位反应的反应焓, 并计算出配合物的标准生成焓.

1 实验与结果

1.1 试剂和仪器

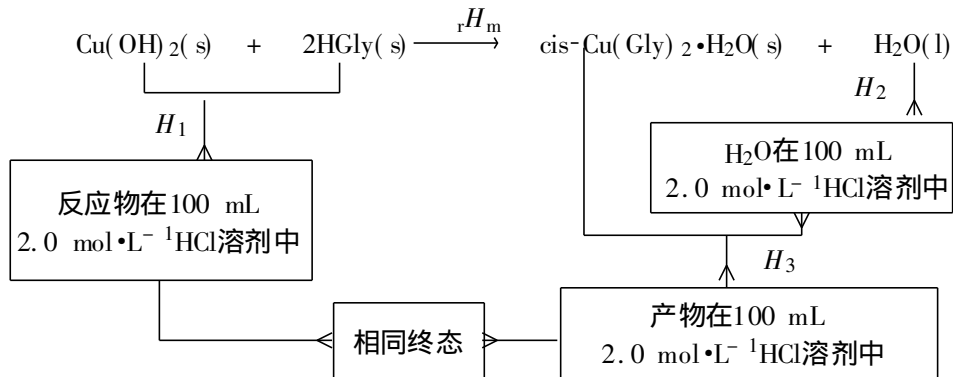
(1) 试剂. $\text{cis-Cu}(\text{Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[3], 其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水. (2) 仪器. 日本岛津 UV-240 紫外可见光谱仪. 热量计参照英国皇家霍洛威和贝特福德学院芬奇教授提供的仪器, 并经改进研制的具有恒定温度环境的反应热量计.

1.2 热量计的标定

实验所用具有恒定温度环境的反应热量计, 其原理、构造及标定如文献[4]所述. 测试前, 用量热标准物质 KCl 对热量计进行标定, 测试温度为 298.2 K , KCl 与水的质量比为 $m_{\text{KCl}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 1/110$. 经 5 次测试, 测得 KCl 溶解热 $\Delta H_{m, 298.2 \text{ K}}$ 为 $(17.589 \pm 0.021) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 同等条件下的文献值^[7]为 $(17.536 \pm 0.0091) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这证明了本热量计的可靠性.

1.3 反应焓的测定

室温下, 甘氨酸与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固相配位反应的热效应难以直接测定. 我们设计了如下的热化学循环(实验温度为 298.2 K).



根据 Hess 定律可得, $\Delta_r H_m = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3$.

1.3.1 ΔH_1 的测定 准确称取一定量的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 HGly (摩尔比为 1 2)试样于加样装置中,移取 100 mL 浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液于反应池中.调整好热量计,实验温度为 298.2 K,恒温测试.经 5 次实验测得该反应体系焓变 ΔH_1 为 $(-40.455 \pm 0.033) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,实验结果如表 1 所示.

表 1 ΔH_1 的测定结果

序号	$W_{\text{Cu}(\text{OH})_2}/\text{g}$	W_{HGly}/g	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	Q_c/J	Q_s/J	$\Delta_s H_m/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	0.077 3	0.118 6	7.10	6.83	30.896	32.117	- 40.531
2	0.077 4	0.118 9	6.98	6.91	31.814	32.089	- 40.443
3	0.040 1	0.061 4	3.70	3.34	15.005	16.622	- 40.437
4	0.040 2	0.061 7	3.65	3.57	16.331	16.697	- 40.517
5	0.040 5	0.061 9	3.70	3.27	14.805	16.752	- 40.349

根据文献 [5]得到温度为 298.2 K 时, H_2O 溶于 100 mL $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中的溶解焓 $\Delta H_{2,m}$ 为 $-0.054 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.3.2 ΔH_3 的测定 将一定量的 H_2O 溶于 100 mL $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液(298.2 K 恒温)中.准确称取一定量的配合物 $\text{cis-Cu}(\text{Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在上述 HCl 溶液中,测得溶解焓 $\Delta H_{3,m}$ 为 $(-16.031 \pm 0.039) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.实验结果如表 2 所示.

表 2 配合物在 HCl 溶液中的焓变

序号	$W_{\text{配合物}}/\text{g}$	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	Q_c/J	Q_s/J	$\Delta_s H_m/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	0.198 7	3.07	2.60	11.649	13.755	- 15.899
2	0.199 0	3.08	2.72	12.243	13.863	- 16.000
3	0.201 1	3.14	3.06	13.698	14.056	- 16.053
4	0.200 6	3.15	3.06	13.671	14.073	- 16.112
5	0.203 0	3.18	3.01	13.464	14.224	- 16.093

由热化学循环及测试结果,得到反应焓为

$$\Delta_r H_m = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_{2,m} - \Delta H_{3,m} = -24.370 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.4 配合物标准生成焓的计算

© 1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

根据热力学原理, $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{cis-Cu}(\text{Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{s}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{HGly}, \text{s})$. 根据文献[7, 8]查得: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{s}) = -450.500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HGly}, \text{s}) = -528.458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta_f H_m^\ominus(\text{cis-Cu}(\text{Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{s}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{HGly}, \text{s}) = -1245.956 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 讨论

我们选用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液为量热溶剂, 可使反应物和产物能快速、完全地溶解. 从而保证热化学循环中, 反应物($\text{Cu}(\text{OH})_2$, HGly) 和产物($\text{cis-Cu}(\text{Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2O) 分别溶解后, 达到同一终态. 这已由两者的紫外可见光谱及折光率一致而得到证实, 使设计的循环得以实现.

参 考 文 献

- 雷立旭, 忻新泉. 室温固相化学反应与固体结构[J]. 化学通报, 1997, 55(2): 1~7
- 贾殿增, 忻新泉. 固相配位化学反应研究() 室温固-固相化学反应合成氨基酸铜配合物[J]. 化学学报, 1993, 51(4): 358~362
- 日本化学会编. 无机化合物合成手册[M]. 第3卷. 曹惠民译. 北京: 化工出版社, 1986. 556~557
- 汪存信, 宋昭华, 熊文高等. 具有恒定温度环境的反应量热计的研制[J]. 物理化学学报, 1991, 7(5): 586~588
- Motgomery R L, Melaugh R A, Lau C C. Determination of the energy equivalent of a water solution calorimeter with a standard substance[J]. J. Chem. Thermodynamics, 1977, (9): 915~936
- Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics[J]. 70th ed. Florida: CRC Press, 1989. 1~104
- Dean J A. Lange's handbook of chemistry[J]. 12th ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1979. 1~86
- 迪安 J A 主编. 兰氏化学手册[J]. 尚久方等译. 北京: 科学出版社, 1991. 9~96

Thermochemical Study of Solid Phase Coordination Reaction of Glycine and Copper Hydroxide

Wen Decai Liu Yi Qu Songsheng

(Dept. of College of Chem. & Envir. Sci, Wuhan Univ., 430072, Wuhan)

Abstract The solid phase coordination reaction of glycine with copper hydroxide at isoperibol brings about a coordination compound $\text{cis-Cu}(\text{Gly})_2\text{H}_2\text{O}$. The dissolving enthalpy of this coordination compound dissolved in the solvent $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl is determined by dissolving calorimetry on a reaction calorimeter with isoperibol developed by the authors. The reaction enthalpy of solid phase coordination reaction of glycine and copper hydroxide is obtained as $\Delta_r H_m^\ominus = -24.370 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. It is obtained by designing a thermochemical cycle and by applying Hess law. The standard generating enthalpy of this coordination compound is calculated as $\Delta_f H_m^\ominus = -1245.956 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords solid phase coordination reaction, thermochemistry, glycine, copper hydroxide. <http://www.jhu.cn/jhu.htm>