

1003-7713/2005/02-284-5

镨甘氨酸高氯酸盐的低温热容和标准生成焓的测定*

吴新民^a, 宋永吉^{a**}, 谭志诚^b, 屈松生^c

(a. 北京石油化工学院化学工程系, 北京 102617; b. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023;
c. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 合成了一种稀土镨-DL- α -甘氨酸配合物高氯酸盐晶体. 经热重、差热及元素的化学分析, 确定其组成是 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 纯度是 99.63%. 熔点分析仪分析知其没有固定熔点. 在 79 ~ 371 K, 用高精密全自动绝热量热仪对晶体配合物进行了热容测定, 发现该配合物在低温段没有反常热容. 333 K 附近是该配合物的分解温区, 配合物的分解温度、分解焓和分解熵分别是 320.010 K、40.714 kJ/mol 和 127.227 J/molK. 计算机拟合了在 78.939 ~ 301.295 K 热容对温度的多项式方程. 在常压、298.15 K 下, 用具有恒温环境的反应热量计测定了配合物的标准生成焓值为 -8022.802 kJ/mol.

关键词: 稀土盐; L-甘氨酸; $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 低温热容; 标准生成焓
中图分类号: O642.3, B030805 文献标识码: A

Measurement of Low-temperature Heat Capacity and Standard Enthalpy of Formation of Praseodymium Glycin Perchlorate Complex*

Wu Xinmin^a, Song Yongji^{a**}, Tan Zhicheng^b, Qu Songsheng^c

(a. Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617;
b. Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023;
c. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The rare-earth perchlorate complex compound with DL- α -Glycin was synthesized. Its structure was characterized as $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by TG, DTA and chemical analysis, and the purity was 99.63%. The melting point analysis experiment indicates that the complex has no stable melting point. The heat capacity of the complex was measured by a high-precise fully-automated adiabatic calorimeter from 79 to 371 K. No obvious abnormal heat capacity was observed within this low temperature range. The thermal decomposition temperature range of the complex was near 333 K. Its decomposition temperature, decomposition enthalpy and entropy were 320.010 K, 40.714 kJ/mol and 127.227 J/molK, respectively. The polynomial equation of heat capacity of this compound was simulated by the computer within the temperature range of 78.939 ~ 301.295 K. The standard enthalpy of formation was -8022.802 kJ/mol measured by isoperable reaction calorimeter at 298.15 K.

Keywords Rare earth salt, DL- α -Glycin, $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Low-temperature heat capacity, Standard enthalpy of formation

* Project supported by the Elitist Financial of Beijing Organization of Chinese(Z-03-10).

** Corresponding author, Email: songyongji@bipt.edu.cn Received 27 January 2004; in final form 9 June 2004.

1 引言

稀土氨基酸配合物在生物化学中的研究和应用近年来已成为生命科学研究领域的热点,也是稀土生物无机化学中相对活跃的内容. 1975年, Anghileri 利用 Pfeiffer 合成的第一个稀土配合物甘氨酸镧对动物进行了实验研究,发现 La^{3+} 对淋巴肉瘤和淋巴性白血病有较强的抑制作用, La^{3+} 甘氨酸配合物比其氯化物有更高的抗癌活性, 药物毒性更小^[1]. 1984年, 兰州大学吴集贵等人合成并研究了15种稀土氨基酸配合物的热失重情况, 推导了它们的热分解机理^[2]. 1996年, 王瑞瑶等人测定了近40种稀土氨基酸配合物的晶体结构^[3]. 高胜利等人到2001年已合成过150多种稀土氨基酸配合物并用氧弹法测定了一部分配合物的燃烧热^[4]. 2003年易平贵等人以光谱技术与微量热技术研究了牛血清蛋白与金霉素在水溶液中的热力学性质和反应焓变^[5].

但这些稀土氨基酸配合物的标准生成焓和热容,特别是热容数据报道甚少,本工作围绕稀土氨基酸配合物五水高氯酸四水六 L-甘氨酸合镨低温热容和标准生成焓的测定开展了一定的研究.

2 实验

2.1 稀土高氯酸盐-甘氨酸配合物的合成

参照文献[6]的合成方法,在0.793 mol/L的 $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液中取20 mmol $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$, 加 DL- α -甘氨酸20 mmol, 加蒸馏水稀释至100 mL, 用1 mol/L HClO_4 调 pH 至3.8, 在353 K的水浴上搅拌反应7 h. 在此温度的水浴上浓缩, 得粗结晶. 用蒸馏水将结晶溶解, 过滤. 滤液在室温下静置, 19天后析出浅蓝色透明晶体. 将晶体置于室温下自然风干至恒重得样品3.2 g.

2.2 样品的检测与鉴定

用 EDTA 络合滴定测定配合物中 Pr 的含量, 进一步用日本岛津 DT-20B 型热重分析仪和北京光学仪器厂 PCT-2 型差热分析仪对样品进行热重和差热分析, 以对样品的组成和结构进行确证. 同时用北京泰克仪器有限公司 XT4 双目体视显微熔点测定仪对样品的熔点进行了测试.

2.3 低温热容的测定

低温热容的测定是在中国科学院大连化学物理研究所建立的全自动高精绝热量热仪上进行的, 测试的条件与文献[7]相同, 样品的不间断测试时

间为35 h.

2.4 标准生成焓的测定

生成焓的测定是在武汉大学热化学实验室改进的具有恒温环境的反应热量计上进行的. 测试的条件与文献[8]相同. 溶解体系的终态是通过上海仪器厂 WZS-1 型阿贝折光仪和日本岛津 UV-16 型可见光谱仪进行测定比较的.

3 结果与讨论

3.1 样品的含量、组成、结构及熔点观察

样品经 EDTA 化学滴定得知 Pr 组分含量为18.90%, 分析表明, 样品与配合物 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的理论计算值十分接近. 由热重和差热分析知样品的分解过程有五步, DTA 曲线在315~375 K 出现一大的吸热峰, 在383~492 K 出现2个重叠的吸热峰, 第1个峰的面积比后2个重叠峰的面积之和略大, 第4个峰为放热峰, 位置在516~597 K. TG 曲线显示, 315~323 K 失重为6.26%, 383~411 K 失重为4.46%, 597~721 K 仍有失重. 热重、差热分析表明, 样品的热分解可能是先失去外配5个结晶水, 再失4个内配位水. 597~721 K 的失重峰可能是在失去氨基酸的同时, 高氯酸盐与氨基酸的氧化反应和其它的分解失重也在进行. 参照文献[6]可知样品的结构是 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 根据 EDTA 络合滴定的结果, 样品 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的纯度是99.63%. 熔点仪在常温~578 K 对样品进行了测试, 未发现所测固体配合物有固定熔点, 配合物在573~578 K 熔成焦黄色泡状物质.

3.2 样品的热容

样品 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在79~371 K 被测定了84组摩尔热容值, 实验装样量是2.3216 g, 实验数据列在表1中. 将表1的摩尔热容 C_p 对实验温度 T 作图见图1.

从图1可以看出, 样品 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在78.939~301.295 K 温区内 $C_p \sim T$ 是一条光滑平缓上升的曲线, 表明它没有磁热容和其它热异常. 在333 K 附近有一尖锐峰, 结合 DTA、TG 曲线和熔点仪观察确定该峰为一脱水峰, 根据 DTA 积分面积可以确定它为 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 失去5个配位水的吸热峰.

表1 样品 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的实验摩尔热容($M_r = 1491.0564 \text{ g/mol}$)
Table 1 Experimental heat capacities of $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 1491.0564 \text{ g/mol}$)

T/K	$C_p/(\text{J/molK})$	T/K	$C_p/(\text{J/molK})$	T/K	$C_p/(\text{J/molK})$	T/K	$C_p/(\text{J/molK})$
78.939	587.59	130.909	901.84	199.091	1290.75	284.319	1761.29
81.364	596.55	133.933	924.20	202.575	1307.56	288.675	1821.63
84.242	623.44	136.818	954.62	206.061	1327.73	292.975	1870.64
87.121	636.40	139.545	978.15	209.394	1337.81	297.175	1912.23
90.010	649.37	142.424	988.23	212.576	1344.53	301.295	1982.98
92.879	662.14	145.151	991.59	215.909	1368.06	305.377	2065.73
95.606	678.33	147.878	1001.68	219.545	1368.06	309.374	2157.76
98.333	686.35	150.606	1043.69	223.636	1391.68	312.328	2302.36
100.909	699.15	153.333	1052.66	227.424	1425.04	317.656	2522.27
103.333	715.88	155.909	1061.62	231.515	1437.37	322.407	2972.80
105.758	732.60	159.242	1085.71	235.303	1443.29	326.658	3832.09
108.182	756.47	163.181	1115.40	239.091	1458.82	330.119	5975.82
110.606	772.68	166.969	1129.96	243.030	1468.99	332.989	6604.90
112.879	786.55	170.606	1149.57	247.273	1490.94	336.905	2346.75
115.303	799.10	174.242	1163.02	251.960	1509.83	341.941	2306.12
117.576	813.36	178.030	1193.27	256.818	1512.61	347.045	2354.12
119.697	828.61	181.667	1210.08	261.515	1556.30	352.032	2390.16
121.969	836.25	185.151	1233.61	266.196	1564.83	356.967	2433.61
124.091	850.33	188.787	1236.97	270.758	1635.29	361.771	2494.29
126.212	872.35	192.272	1253.78	275.378	1661.38	366.583	2538.53
128.333	887.39	195.012	1270.75	279.884	1696.89	371.306	2575.23

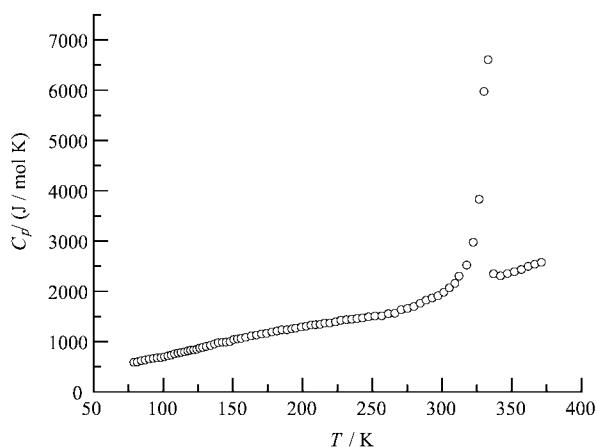


图1 样品 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热容~温度曲线

Fig. 1 The heat capacity ~ temperature curve of $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

利用计算机对样品 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热容~温度实验数据在 78.939

~301.295 K 温区进行最小二乘法拟合表示 $C_p \sim T$ 的多项式方程:

$$C_p = 1253.033 + 503.100X - 274.806X^2 + 187.618X^3 + 310.543X^4$$

式中, $X = (T - 190.117)/111.178$, 曲线相关系数 $R^2 = 0.99937$.

在 301.295 ~ 352.032 K, 对分解峰用面积积分法^[8]可以算出该配合物的分解焓是 40.714 kJ/mol, 分解熵是 127.227 J/Kmol. 脱水温点是 320.010 K.

3.3 样品的标准生成焓

样品标准生成焓的测定是在常压、298.15 K 下按图 2 设计进行的, 分别将反应物、产物以称取样品 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1500 g 为基准, 按化学反应方程式的配比称取其它物质的量. 实验温差靠热敏电阻通过直流惠斯顿电桥配合记录仪跟踪, 溶解介质是 100 mL 的 2 mol/L HCl 溶液. 能当量通过电标定方法经雷诺图校正给出. 加

热电阻 $R = 1350.3 \Omega$, 电流 $I = 9.997 \text{ mA}$. 实验平行测定 5 次, 计算平均溶解焓 $\Delta_s H^\theta$, 利用图 2 热化学循环即可求出化学反应的反应焓 $\Delta_r H^\theta$. 实验数据及计算结果分别列于表 2、表 3, 其中电标定热 $Q_e =$

$I^2 R t$, 溶解热 $Q_s = (E_s/E_e) Q_e = \Delta_s H$, 反映温度的热敏电阻信号放大的溶解和电加热过程的电压 E_s 、 E_e 已经过雷诺图校正. 反应物和产物的溶解终态由溶解物的折光率和紫外光谱完全相同得到证实.

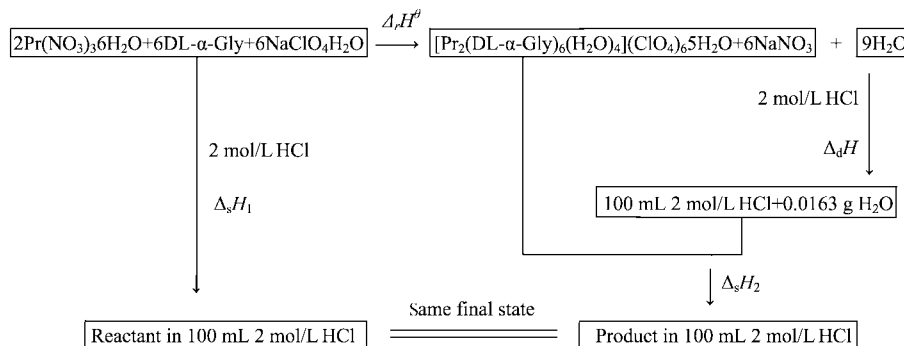


图 2 测定化学反应热 $\Delta_r H^\theta$ 的热化学循环

Fig. 2 Thermochemical cycle for measuring of chemical reaction enthalpy $\Delta_r H^\theta$

表 2 反应物 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{DL-}\alpha\text{-Gly}$ 、 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{DL-}\alpha\text{-Gly}} : n_{\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2 : 6 : 6$) 在 100 mL 2 mol/L HCl 溶液中的溶解焓

Table 2 Dissolution enthalpies of the reactants: $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{DL-}\alpha\text{-Gly}$, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{DL-}\alpha\text{-Gly}} : n_{\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2 : 6 : 6$) in 100 mL 2 mol/L HCl

No.	m_1/g	m_2/g	m_3/g	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	t/s	$\Delta_s H_1/\text{J}$
1	0.0875	0.0452	0.0848	7.461	5.440	89.9	16.639
2	0.0876	0.0454	0.0848	7.231	7.704	128.0	16.213
3	0.0875	0.0454	0.0847	7.511	6.533	106.1	16.462
4	0.0874	0.0453	0.0847	7.417	6.101	100.2	16.439
5	0.0875	0.0453	0.0848	7.419	6.762	112.1	16.598
Average	$\overline{\Delta_s H_1} = 16.470 \pm 0.075$						

$m_1: \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $m_2: \text{DL-}\alpha\text{-Gly}$, $m_3: \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 298.15 K, $R = 1350.3 \Omega$, $I = 9.997 \text{ mA}$.

表 3 产物 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 ($n_{[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaNO}_3} = 1 : 6$) 在 100 mL 2 mol/L HCl + 0.0163 g H_2O 溶液中的溶解焓 (298.15 K, $R = 1350.3 \Omega$, $I = 9.997 \text{ mA}$)

Table 3 Dissolution enthalpies of the products: $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 ($n_{[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{NaNO}_3} = 1 : 6$) in 100 mL 2 mol/L HCl + 0.0163 g H_2O

No.	m_4/g	m_5/g	$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E_e/\text{mV}$	t/s	$\Delta_s H_2/\text{J}$
1	0.1501	0.0512	4.595	5.644	193.8	21.292
2	0.1500	0.0512	4.696	6.520	220.3	21.412
3	0.1499	0.0513	4.752	5.056	170.6	21.638
4	0.1499	0.0513	4.920	4.620	150.0	21.557
5	0.1500	0.0514	4.813	4.847	160.2	21.467
Average	$\overline{\Delta_s H_2} = 21.473 \pm 0.059$					

$m_4: [\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $m_5: \text{NaNO}_3$. 298.15 K, $R = 1350.3 \Omega$, $I = 9.997 \text{ mA}$.

根据 Hess 定律:

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_s H_1 - \Delta_s H_2 - \Delta_d H,$$

$\Delta_d H$ 为 0.0163 g H_2O 加入 100 mL 2 mol/L HCl 中的稀释焓, 根据后面的计算知其值极小, 可以忽略不计, 测出溶解焓 $\Delta_s H_1$ 和 $\Delta_s H_2$ 即可算出反应焓 $\Delta_r H^\theta$.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\theta &= \frac{\Delta_s H_1}{m_1} - \frac{\Delta_s H_2}{m_2} - \Delta_d H \\ &= \frac{\Delta_s H_1}{m_1} - \frac{\Delta_s H_2}{m_2} \\ &= 16.470 - 21.473 = -5.003 \text{ J} \end{aligned}$$

以 0.1500 g $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为标准, 将其换算成摩尔焓, 则 $\Delta_r H_m^\theta = -49.732 \text{ kJ/mol}$.

根据热力学原理知(298.15 K):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \Delta_f H_m^\theta([\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \\ &6\Delta_f H_m^\theta(\text{NaNO}_3, \text{s}) + 9\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \\ &2\Delta_f H_m^\theta(\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) - \\ &6\Delta_f H_m^\theta(\text{DL-}\alpha\text{-Gly}, \text{s}) - 6\Delta_f H_m^\theta(\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) \end{aligned}$$

根据文献[9]查得(298.15 K):

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\theta(\text{NaNO}_3, \text{s}) &= -467.85 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= -285.83 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H_m^\theta(\text{DL-}\alpha\text{-Gly}, \text{s}) &= -528.104 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H_m^\theta(\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}) &= -3058.71 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H_m^\theta(\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) &= -677.766 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

代入上式求得 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓是 -8022.802 kJ/mol .

3.4 讨论

3.4.1 稀释焓 $\Delta_d H$ 的计算. 100 mL 2 mol/L HCl 溶液中加入 16.3 mg H_2O (换算成质量摩尔浓度前者为 2.1573 mmol/g, 后者为 2.1569 mmol/g) 的稀释焓, 可将文献[10]提供的数据, 在 $m = 1.5 \sim 2.5 \text{ mmol/g}$ 进行最小二乘法拟合, 得线性方程 $\varphi_L = 198.11 + 214.04m$, 相关系数 $R = 0.99991$.

经计算处理得出:

$$\begin{aligned} \Delta_d H_{2.1573 \rightarrow 2.1569} &= \Delta_d H_{2.1573 \rightarrow 0} - \Delta_d H_{2.1569 \rightarrow 0} \\ &= (\varphi_{L(2.1573)} - \varphi_{L(2.1569)}) \times 0.2 \times 4.184 \times 10^{-3} \\ &= -(659.8585 - 659.7697) \times 8.368 \times 10^{-4} \\ &= -74.308 \text{ mJ} \end{aligned}$$

计算表明, 在反应焓中忽略稀释焓的值是可行的.

3.4.2 相同热力学终态验证. WZS-1 型阿贝尔折光仪和 UV-16 型紫外可见光谱仪分别测定了反应物 $[2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{DL-}\alpha\text{-Gly} + 6\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和产物 $[[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}]$ 在 100 mL、2 mol/L HCl 溶液中均匀溶解的折光率和紫外光谱, 发现二者的折光率和紫外光谱吻合.

测定表明, 所测终态具有相同的热力学状态^[11], 从而支持了所设计的热化学循环.

3.4.3 有了各物质的热容函数, 根据基尔霍夫定律

$$\Delta_f H_m^\theta(T) = \Delta_f H_m^\theta(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT$$

还可以算出配合物 $[\text{Pr}_2(\text{DL-}\alpha\text{-Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在其它温度下的摩尔生成焓.

参 考 文 献

- [1] Anghileri L J. *Arzneim-Forsch (Drug Res.)*, 1975, **25**: 793
- [2] Wu J G (吴集贵), Deng R W (邓汝温), Wang L F (王流芳), et al. *J. Lanzhou Univ.* (兰州大学学报), 1984, **20**: 69
- [3] Wang R Y (王瑞瑶), Gao F (高峰), Jin T Z (金天柱). *Huaxue Tongbao* (化学通报), 1996, **10**: 14
- [4] Gao S L (高胜利), Chen S P (陈三平), Li H Y (李焕勇), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2001, **19**: 385
- [5] Yi P C (易平贵), Yu Q S (俞庆森), Shang Zh C (商志才), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 420
- [6] Li X Y (李旭叶), Pan K Z (彭克增). *Chin. J. Struct. Chem.* (结构化学), 1985, **4**: 56
- [7] Wu Xinmin, Tan Zhicheng, Song Yongji, et al. *Thermochim. Acta*, 2000, **346**: 57
- [8] Wu X M (吴新民), Liu Y (刘义), Li L (李琳), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2001, **59**: 1396
- [9] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th Edn., Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1979. 9
- [10] Weast R C. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, 1989. D-121
- [11] Yang Y T (杨跃涛), Su Q D (苏庆德), Zhang S Y (张淑仪). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 137