



2-吡嗪羧酸银的合成、晶体结构及热化学性质

高振飞, 邱友莹*, 孔玉霞, 窦建民

山东省化学储能与新型电池技术重点实验室; 聊城大学化学化工学院, 聊城 252059

*通讯作者, E-mail: diyouying@126.com; diyouying@lcu.edu.cn

收稿日期: 2014-01-05; 接受日期: 2014-01-24; 网络版发表日期: 2014-05-19

doi: 10.1360/N032014-00010

摘要 以二次蒸馏水为溶剂, 合成了 2-吡嗪羧酸银($\text{Ag(pyza)}(\text{s})$), 并利用 X-射线单晶衍射法表征了其晶体结构. 根据晶体结构数据计算得到 2-吡嗪羧酸银的晶格能为 554.10 kJ/mol . 利用 TG/DSC 热分析技术研究了该化合物的热分解过程; 用精密自动绝热热量计测量了其在 $78\sim 378 \text{ K}$ 温区的低温热容; 通过最小二乘法拟合得到了摩尔热容随折合温度变化的多项式方程, 利用此方程计算出该化合物的舒平热容和各种热力学函数. 通过设计合理的热化学循环, 利用等温环境溶解-反应热量计分别测定了所设计热化学反应的反应物和产物在选定溶剂中的溶解焓, 通过计算得到反应的反应焓为: $-(31.919 \pm 0.526) \text{ kJ/mol}$. 利用 Hess 定律计算出 2-吡嗪羧酸银的标准摩尔生成焓为: $-(243.659 \pm 1.298) \text{ kJ/mol}$. 利用紫外-可见光谱仪对反应物和产物溶解所得溶液分别进行测量, 从而证实了所设计热化学循环的可靠性.

关键词

2-吡嗪羧酸银
晶体结构
晶格能
TG/DSC
低温热容
标准摩尔生成焓

1 引言

吡嗪羧酸类配合物的研究在化学、医学、生物和药学等学科领域均有重要的理论意义和应用前景^[1, 2]. 含氮杂环及其衍生物的存在, 能够引起有机化合物生物活性的增加. 因此, 这种含氮杂环化合物及其衍生物作为医药、农药、染料和一些精细化工产品的中间体, 应用范围日益广泛. 2-吡嗪羧酸(Hpyza)具有平面结构, 空间结构排列紧凑, 空间位阻小, 且配位点多. 2-吡嗪羧酸有 4 个可能的配位点, 与金属反应能有多重配位方式. 在与金属离子配位时更有助于形成结构新颖和性能奇特的配合物. 银离子具有良好的光电催化^[3]、超导性能和杀菌消毒活性. 每升水中含有 $100 \mu\text{g}$ 的银离子足以杀灭水中大部分细菌. 早在古代, 人们便使用银作为容器, 达到良好的保鲜和杀菌效果. 羧酸类配体与银的配合物和乙醇的复配液对细菌性感染有良好的治疗效果^[4]. 此外, 将银的

配合物负载在 TiO_2 载体上, 在紫外光作用下可以有效地光催化降解亚胺硫磷^[5]、杀虫剂^[6]和胺甲萘(接触性毒杀剂)^[6]等有机物, 还可以将 NO 光催化分解为 N_2 和 O_2 ^[8].

到目前为止, 吡嗪羧酸类金属配合物的合成、结构表征及性质研究等方面已取得了很大的进展, 但其低温热容、溶解焓和标准摩尔生成焓等热化学性质方面的研究仍很少被报道. 热容是物质最基本的热力学性质, 由其可以准确计算出物质的许多热力学性质数据. 更重要的是, 物质热容的大小与物质显热式储能性能有密切关系. 物质的标准摩尔生成焓是从理论上计算物质所参与的化学反应的反应焓、热力学平衡常数和理论产率等时所必须依据的重要数据之一. 为此, 本文在合成新颖的 2-吡嗪羧酸银的基础上, 利用热重/差示扫描量热(TG/DSC)分析技术研究了该化合物的热分解过程; 利用 X-射线单晶衍射方法表征了它的晶体结构, 并计算出 2-吡嗪羧酸银的

晶格能; 利用精密自动绝热热量计测定了其在 78~378 K 温区的摩尔热容, 然后通过最小二乘法拟合得到摩尔热容对折合温度的多项式方程, 利用此方程进行数值积分, 得到每隔 5 K 的舒平热容和各种热力学函数值; 最后, 通过设计合理的热化学循环, 选择合适的量热溶剂, 利用等温环境溶解-反应热量计推算了 2-吡嗪羧酸银的标准摩尔生成焓。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CP225D 型电子天平(精度 0.00001 g), Smart 1000 X-射线单晶衍射仪(Bruker 公司, 德国), SRC-100 型溶解-反应热量计(武汉大学, 中国), 精密自动绝热热量计(大连化学物理研究所, 中国), STA449C 型同步热分析仪, PE-2400 型元素分析仪(Perkin Elmer 公司, 美国)。实验所用试剂 2-吡嗪羧酸的纯度为 99% (1-800-ACROS-01, New Jersey, 美国); 溶剂: 二次蒸馏水和无水乙醇(A.R., 天津市风船化学试剂科技有限公司, 中国); 样品合成和配制量热溶剂所用的 25%~28% 浓氨水(A.R., 莱阳经济技术开发区精细化工厂, 中国)。其他试剂均为分析纯。

2.2 样品的合成和表征

在加热条件下, 将一定量的 Hpyza 固体溶于二次蒸馏水中。然后, 按照配体与 AgNO_3 摩尔比为 1:1, 准确称量 AgNO_3 固体, 室温下溶于二次蒸馏水中, 将此溶液加入配体的水溶液中, 立即有暗黄色沉淀出现, 用滴管滴加几滴 25%~28% 氨水, 直至溶液澄清, 加热至沸腾。反应过程中有暗黄色沉淀出现时, 继续滴加氨水, 直至澄清。在沸腾状态下恒温回流 5 h, 过滤, 将滤液在室温下静置, 自然挥发, 1 天后得到浅黄色晶体。然后用无水乙醇将得到的晶体重结晶 3 次, 最后将产物在真空干燥箱中干燥后, 置于称量瓶中备用。

经计算 C、H、O、N 和 Ag 在配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})$ 中的理论质量百分数分别为: 26.00%、1.31%、13.86%、12.13%和 46.70%。使用 PE-2400 型元素分析仪和化学分析方法测得 C、H、O、N 和 Ag 在配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})$ 中的实际质量百分数分别为: 25.98%、1.30%、13.87%、12.14%和 46.71%。上述结果表明, 实测值

与理论计算值相符。银的质量百分数实际值比理论值偏大, 这可能是因为样品在碱性环境下合成, 导致样品中可能含有杂质 AgO , 银在 AgO 中的含量远大于在目标产物中的含量, 所以, 用 C 和 H 两种元素的实际质量百分数与理论质量百分数之比表示纯度更合适, 而且选择计算出的纯度较低者为样品的最终纯度。这说明, 所合成样品的质量百分数纯度大于 99.24%。

2.3 X-射线单晶结构分析

挑选大小为 0.40 mm × 0.30 mm × 0.17 mm 的单晶, 置于 X-射线单晶衍射仪中($\text{MoK}\alpha$ 射线波长 $\lambda = 0.71073$ nm), 在 298.2 K 下收集衍射数据。使用 SHELXL-97^[9] 程序, 通过直接法和 Fourier 转换确定晶体结构。

2.4 TG/DSC 热分析

TG/DSC 采用 STA449C 型联用热分析仪测定, 样品重为 11.408 mg, 升温速率为 5 K/min, 均在高纯氮气(流速为 20 cm^3/min)条件下进行测定, 测量温区为 25~400℃。

2.5 全自动精密绝热量热法

样品低温热容的测定在本实验室的精密自动绝热热量计中进行, 有关这台仪器的构造和热容测量原理已经在相关文件中介绍^[10]。样品质量为 1.7322 g, 即 0.0075 mol, $\text{Ag}(\text{pyza})$ 的摩尔质量为 230.96 g/mol。测量温度范围为 78~378 K, 液氮作为冷冻剂。在热容测量过程中, 内屏与样品池之间的温差可以自动控制, 控制在 ± 0.001 K 以内, 样品池在平衡期的温度变化率可以控制在 $\pm 1 \times 10^{-4}$ K/min。为了证实绝热热量计测量结果的准确性, 预先测量了量热参考标准物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 78~400 K 温区内的摩尔热容, 实验数据与美国标准与技术研究院(NIST)的推荐值^[11]之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内。

2.6 等温环境溶解-反应量热法

利用溶解-反应热量计测定样品的溶解焓^[12]。溶解实验和电标定实验的温差皆通过等面积法^[13]校正得到。恒温槽控温精度为 ± 0.001 K, 量热腔内温度计测温精度为 ± 0.0001 K, 实验温度一般控制在 (298.15 ± 0.001) K。用原美国标准局提供的量热标准物质三甲

基氨基甲烷(THAM, NBS-74 2a)在 0.1 mol/dm^3 盐酸中的反应焓和 KCl 在二次蒸馏水中溶解焓的测量来验证仪器的准确度, 结果表明, 实验数据与文献^[14, 15]标准参考数据之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内, 从而证明仪器的可靠性.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构描述

配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})$ 的分子结构如图 1 所示, 中心金属离子 Ag 的配位数是 4, 每个中心离子 Ag 分别与 3 个配体上的两个 O 原子和两个 N 原子进行配位, 形成一个变形的四面体式的配位环境模型. 在此构型中, 相邻的两个金属 Ag 共用一个吡嗪环羧基上的 O 原子, 构成 Ag-O-Ag 桥连键, 键角为 $122.1(3)^\circ$. 相邻两个 Ag-O 的键长不同, 分别是 0.2563 和 0.2319 nm , 这是由于两个 Ag 所处的化学环境不同. 其中一个 Ag-O 键长较短, 可能是由于羧基上未参与反应的另一个 O 原子较近, 受共轭效应的影响. 两个 Ag-N 的键长分别是 0.2221 和 0.2326 nm , 是由于两个 N 原子所处化学环境不同, 它们分别位于吡嗪环上的 1 和 4 位, 金属 Ag 与 1 位上的 N 原子配位时周围有羧基存在, 空间位阻较大, 形成的键长较长, 其与 4 位上的 N 原子键合更容易. 配合物的主要键长和键角数据列于表 1 中. 另外, 在每个中心离子周围, 均会在 Ag_1 、 N_1 、 O_1 、 C_1 和 C_2 之间形成稳定的五元环结构. 配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})$ 的三维网络结构见图 2. 此化合物晶体数据在剑桥晶体结构数据库中的编号为 CCDC: 979362.

3.2 2-吡嗪羧酸银的晶格势能和阴离子体积

利用下式^[16]计算 2-吡嗪羧酸银的晶格能:

$$U_{\text{pot}} = |z_+||z_-|v(\alpha'/V_m^{1/3} + \beta') \quad (1)$$

式中 z_+ 和 z_- 分别为阳离子和阴离子的化合价; v 为每个分子中阴阳离子总数; V_m 为化合物的分子体积, 即 T (M_m 是化合物的摩尔质量, g/mol ; ρ_m 是化合物的密度, g/cm^3); α' 与 β' 为拟合系数. 2-吡嗪羧酸银的阴阳离子电荷比为 1:1, $z_+ = 1$, $z_- = 1$, $v = 2$, $\alpha' = 117.3$

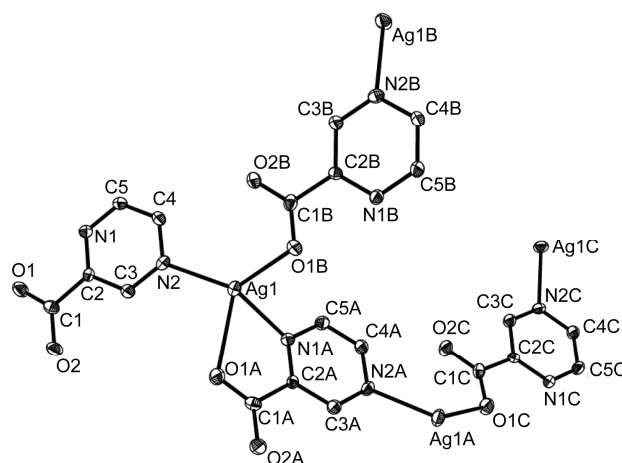


图 1 配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})(\text{s})$ 的分子结构

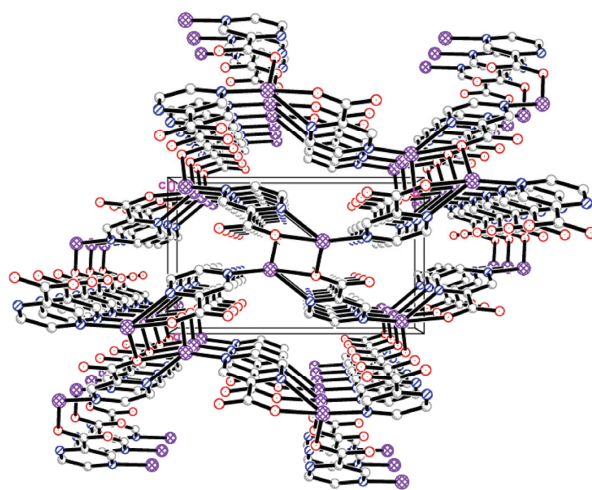


图 2 配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})(\text{s})$ 的堆积结构

表 1 配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})$ 所选键长和键角

键	键长(nm)	键	键角($^\circ$)	键	键角($^\circ$)
$\text{Ag}(1)-\text{N}(2)$	$0.2221(7)$	$\text{N}(2)-\text{Ag}(1)-\text{O}(1)\#1$	$127.4(3)$	$\text{C}(5)-\text{N}(1)-\text{Ag}(1)\#3$	$121.1(6)$
$\text{Ag}(1)-\text{O}(1)\#1$	$0.2319(7)$	$\text{N}(2)-\text{Ag}(1)-\text{N}(1)\#2$	$137.2(3)$	$\text{C}(3)-\text{N}(2)-\text{Ag}(1)$	$123.6(5)$
$\text{Ag}(1)-\text{N}(1)\#2$	$0.2326(7)$	$\text{O}(1)\#1-\text{Ag}(1)-\text{N}(1)\#2$	$91.7(2)$	$\text{C}(4)-\text{N}(2)-\text{Ag}(1)$	$117.4(6)$
$\text{Ag}(1)-\text{O}(1)\#2$	$0.2563(7)$	$\text{N}(2)-\text{Ag}(1)-\text{O}(1)\#2$	$100.9(3)$	$\text{C}(1)-\text{O}(1)-\text{Ag}(1)\#4$	$114.0(5)$
$\text{N}(1)-\text{Ag}(1)\#3$	$0.2326(7)$	$\text{O}(1)\#1-\text{Ag}(1)-\text{O}(1)\#2$	$118.98(10)$	$\text{C}(1)-\text{O}(1)-\text{Ag}(1)\#3$	$113.9(5)$
$\text{O}(1)-\text{Ag}(1)\#4$	$0.2319(7)$	$\text{N}(1)\#2-\text{Ag}(1)-\text{O}(1)\#2$	$67.0(2)$	$\text{Ag}(1)\#4-\text{O}(1)-\text{Ag}(1)\#3$	$122.1(3)$
$\text{O}(1)-\text{Ag}(1)\#3$	$0.2563(6)$	$\text{C}(2)-\text{N}(1)-\text{Ag}(1)\#3$	$117.9(5)$		

kJ nm/mol , $\beta' = 51.9 \text{ kJ/mol}$ (表 2). 综合上述数据可计算出此化合物的晶格能为 $U_{\text{POT}} = 554.10 \text{ kJ/mol}$.

由式(1)可得: $V_{\text{m, Ag(pyza)}} = 0.1414 \text{ nm}^3$. 根据体积的加和性, 化合物总体积等于各阴阳离子以及结晶水分子体积之和^[17], 如下式所示:

$$V_{\text{m}} = pV_{+} + qV_{-} + nV_{\text{m}(\text{H}_2\text{O})} \quad (2)$$

式中 V_{-} 表示阴离子的有效体积. 银离子的半径 $R_{\text{Ag}^{+}} =$

0.126 nm , 银离子的有效体积 $V_{\text{Ag}^{+}} = \frac{4}{3}\pi(R_{\text{Ag}^{+}})^3 = 0.008379 \text{ nm}^3$. 由于 2-吡嗪羧酸银中不存在结晶水, 所以, $nV_{\text{m}(\text{H}_2\text{O})}$ 可略去不计. 计算得到 $V_{\text{pyza}^{-}} = 0.1330 \text{ nm}^3$.

3.3 2-吡嗪羧酸银的 TG/DSC 曲线及热分解机理推测

配合物 $\text{Ag(pyza)}(\text{s})$ 的 TG/DSC 分析结果如图 3 所示. 从图中可以看出, 在 $311.66\sim 368.38^{\circ}\text{C}$ 范围内, DSC 曲线上有一个显著的吸热峰, 对应 TG 曲线上明显的失重过程. 计算表明, 该吸热峰为样品分解为最终产物 Ag_2CO_3 的过程. 按照最终产物为 Ag_2CO_3 来衡量, 配合物的经验式应该是 $[\text{Ag(pyza)}]_2$. 在配合物的热分解过程中, 配合物失去了 2 个吡嗪分子和 1 个 CO 分子, 最后形成热稳定性很好的 Ag_2CO_3 , 实际失重百分率与理论失重百分率基本吻合. 从 TG 曲线解析可得, 其实际失重百分率为 39.7% , 近似于理论

表 2 配合物 Ag(pyza) 的晶体学数据和精修结果

性质	晶体学数据和精修结果
分子式	$\text{C}_5\text{H}_3\text{AgN}_2\text{O}_2$
分子量	230.96
波长	0.71073 nm
晶系, 空间群	正交晶系, $Pna2_1$
晶胞参数	$a = 0.70466(9) \text{ nm}$, $\alpha = 90^{\circ}$ $b = 1.15406(11) \text{ nm}$, $\beta = 90^{\circ}$ $c = 0.69554(5) \text{ nm}$, $\gamma = 90^{\circ}$
体积	$0.56563(10) \text{ nm}^3$
Z, 计算的密度	4, 2.712 g/cm^3
吸收系数	3.482 mm^{-1}
$F(000)$	440
收集的数据数/限制数/精修参数	889/1/91
对 F^2 的符合值	1.143
$I > 2\sigma(I)$ 时的 R 值(坍塌因子)	$R_1 = 0.0304$, $wR_2 = 0.0844$
针对所有数据的 R 值	$R_1 = 0.0336$, $wR_2 = 0.0876$
最大残余峰和空洞(e/nm^3)	473 和 -745

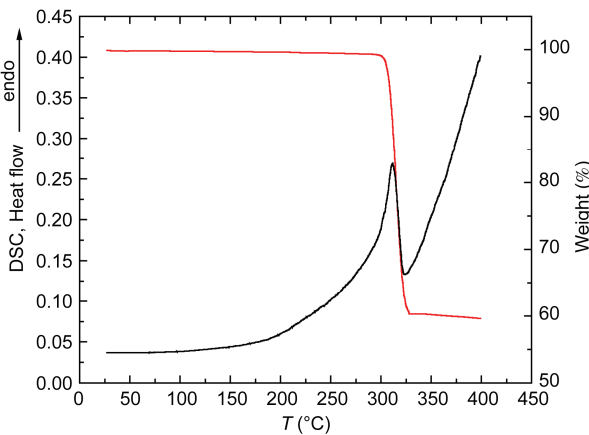


图 3 配合物 $\text{Ag(pyza)}(\text{s})$ 的 TG/DSC 曲线

计算值(40.2%).

3.4 热容与温度的关系

样品的实验摩尔热容如图 4 所示, 从图中可看出, 在 $78\sim 378 \text{ K}$ 温区内, Ag(pyza) 的摩尔热容随温度的升高而升高, 整个热容曲线平滑递增, 说明该样品在此温度区间结构稳定, 没有相变、分解和缔合等热异常现象发生. 利用最小二乘法将此温区的摩尔热容实验值对折合温度进行多项式拟合, 得到热容随温度变化的多项式方程:

$$C_{p,m}(\text{J}/(\text{K mol})) = 115.989 + 75.882X - 11.906X^2 - 2.828X^3 + 2.313X^4 \quad (3)$$

式(3)在 $78\sim 378 \text{ K}$ 温区内有效. X 为折合温度^[18], $X = (T - 239)/161$. 其中, 239 是 $78\sim 378 \text{ K}$ 温区的上限(378 K)与下限(78 K)之和的一半, 而 161 是同温区中上限(378 K)与下限(78 K)之差的一半. 这样, 求出的折合

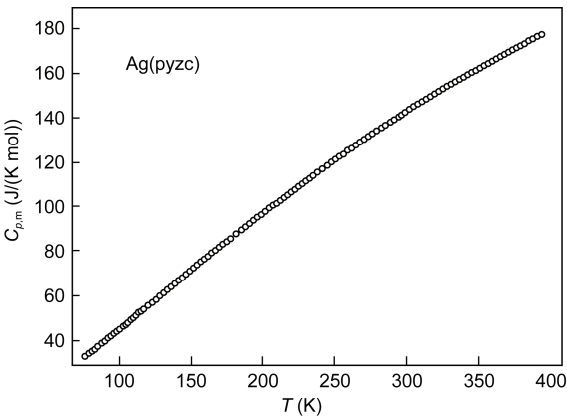


图 4 配合物 $\text{Ag(pyza)}(\text{s})$ 的热容($C_{p,m}$)与温度的关系曲线

温度(X)介于 1 和-1 之间. 按照统计学原理, 热容对折合温度的拟合多项式中 X 的幂指数越大, 则热容实验值和舒平值之间的偏差越小, 可通过选择 X 的幂指数的值使此偏差达到最小.

3.5 舒平热容和热力学函数

通过热容随温度变化的多项式方程可计算出 78~378 K 温区内每个温度点的舒平热容值. 利用以下热力学函数关系式:

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT \quad (4)$$

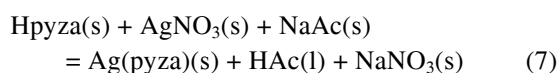
$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT \quad (5)$$

$$G_T - G_{298.15} = \int_{298.15}^T C_{p,m} dT - T \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT \quad (6)$$

用摩尔热容多项式方程进行数值积分可以获得 78~378 K 温区内每隔 5 K 的舒平热容和热力学函数值(表 3).

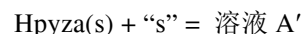
3.6 各生成物与产物的溶解焓和设计反应的反应焓

选择 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 和 $\text{NaAc}(\text{s})$ 作为设计反应的反应物. 目标产物的标准摩尔生成焓的测定在常压和 298.15 K 下, 按下列化学反应方程式设计 Hess 热化学循环进行:



2-吡嗪羧酸银虽然不溶于一般的酸、碱及水, 但是银离子可以和氨水形成银氨配离子, 其溶解性很好, 所以可以溶于氨水. 经过反复试验, 以 3.2 mol/dm^3

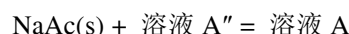
(约 5%)的稀氨水溶液作为量热溶剂, 测量反应物和产物的溶解焓, 在这样稀的浓度下, 由于氨与水之间的氢键作用, 氨气的挥发很小, 不影响量热实验的精确度. 将反应中的固体产物分别在玛瑙研钵中研细, 以化学反应方程式的计量系数为配比在 $T = 298.15 \text{ K}$ 时溶解于 100 cm^3 所选溶剂中. 先将 $\text{Hpyza}(\text{s})$ 溶解在 100 cm^3 所选溶剂中. 5 次平行测量所得到的溶解焓 ($\Delta_s H_{m,1}^0$) 结果列在表 4 中. 若“s”代表所选溶剂, 则:



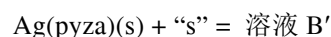
然后, 将 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 溶解在溶液 A' 中, 5 次平行测量所得到的溶解焓 ($\Delta_s H_{m,2}^0$) 结果列在表 4 中. 则:



再将 $\text{NaAc}(\text{s})$ 溶解在溶液 A'' 中, 5 次平行测量所得到的溶解焓 ($\Delta_s H_{m,3}^0$) 结果列在表 4 中. 则:



按照反应计量数准确称量已烘干并恒重的 $\text{Ag}(\text{pyza})(\text{s})$, 将其溶解在所选溶剂中, 5 次平行测量的溶解焓 ($\Delta_s H_{m,4}^0$) 结果列在表 4 中. 此溶解过程可表示为:



然后, 将 $\text{HAc}(\text{l})$ 溶解在溶液 B' 中, 5 次平行测量所得到的溶解焓 ($\Delta_s H_{m,5}^0$) 结果列在表 4 中. 则



醋酸挥发对实验结果有影响. 在用样品池称量醋酸时, 采用室温降低到 $17\sim 19^\circ\text{C}$ 和给样品池加盖子(由聚四氟乙烯制作)的办法, 有效降低醋酸挥发对实验结果的影响. 结果表明, 实验结果可靠.

表 3 配合物 $\text{Ag}(\text{pyza})$ 的舒平热容和热力学函数值^{a)}

$T(\text{K})$	$C_{p,m}(\text{J}(\text{K mol}))$	$H_T - H_{298.15 \text{ K}}(\text{kJ/mol})$	$S_T - S_{298.15 \text{ K}}(\text{J}(\text{K mol}))$	$G_T - G_{298.15 \text{ K}}(\text{kJ/mol})$
80	34.362	-19.700	-103.34	-11.433
85	36.925	-19.522	-101.18	-10.921
90	39.504	-19.331	-98.997	-10.421
95	42.099	-19.127	-96.792	-9.9314
100	44.707	-18.910	-94.567	-9.4529
105	47.326	-18.679	-92.323	-8.9855
110	49.954	-18.436	-90.062	-8.5294
115	52.589	-18.180	-87.785	-8.0846
120	55.231	-17.910	-85.492	-7.6512
125	57.875	-17.627	-83.185	-7.2294
130	60.522	-17.331	-80.864	-6.8191
135	63.169	-17.022	-78.530	-6.4206
140	65.815	-16.700	-76.185	-6.0337
145	68.459	-16.364	-73.830	-5.6587

续表 3

T (K)	$C_{p,m}$ (J/(K mol))	$H_T - H_{298.15\text{ K}}$ (kJ/mol)	$S_T - S_{298.15\text{ K}}$ (J/(K mol))	$G_T - G_{298.15\text{ K}}$ (kJ/mol)
150	71.098	-16.015	-71.464	-5.2955
155	73.731	-15.653	-69.089	-4.9441
160	76.357	-15.278	-66.706	-4.6047
165	78.974	-14.889	-64.316	-4.2773
170	81.582	-14.488	-61.919	-3.9618
175	84.179	-14.074	-59.516	-3.6584
180	86.764	-13.646	-57.107	-3.3669
185	89.335	-13.206	-54.694	-3.0876
190	91.892	-12.753	-52.277	-2.8203
195	94.433	-12.287	-49.856	-2.5651
200	96.957	-11.809	-47.432	-2.3221
205	99.465	-11.317	-45.007	-2.0911
210	101.95	-10.814	-42.579	-1.8722
215	104.42	-10.298	-40.151	-1.6655
220	106.87	-9.7697	-37.722	-1.4709
225	109.30	-9.2293	-35.293	-1.2884
230	111.71	-8.6767	-32.864	-1.1180
235	114.10	-8.1122	-30.436	-0.95976
240	116.46	-7.5358	-28.009	-0.81361
245	118.80	-6.9476	-25.584	-0.67956
250	121.12	-6.3478	-23.161	-0.55761
255	123.41	-5.7365	-20.740	-0.44774
260	125.68	-5.1138	-18.322	-0.34995
265	127.92	-4.4798	-15.908	-0.26422
270	130.14	-3.8346	-13.496	-0.19055
275	132.34	-3.1784	-11.089	-0.12891
280	134.50	-2.5113	-8.6856	-0.079303
285	136.65	-1.8334	-6.2866	-0.041701
290	138.77	-1.1448	-3.8922	-0.016090
295	140.86	-0.44576	-1.5027	-0.0024532
298.15	142.16	0	0	0
300	142.92	0.26371	0.88159	-0.00076956
305	144.97	0.98345	3.2606	-0.011019
310	146.98	1.7133	5.6339	-0.033178
315	148.97	2.4533	8.0015	-0.067223
320	150.94	3.2031	10.363	-0.11313
325	152.88	3.9627	12.719	-0.17087
330	154.80	4.7319	15.068	-0.24041
335	156.70	5.5107	17.410	-0.32172
340	158.57	6.2988	19.746	-0.41478
345	160.42	7.0963	22.075	-0.51953
350	162.24	7.9030	24.397	-0.63594
355	164.05	8.7188	26.712	-0.76397
360	165.83	9.5435	29.020	-0.90357
365	167.60	10.377	31.320	-1.0547
370	169.34	11.220	33.613	-1.2173
375	171.07	12.071	35.898	-1.3913
380	172.77	12.930	38.176	-1.5767
385	174.47	13.798	40.446	-1.7733
390	176.14	14.675	42.708	-1.9812
395	177.80	15.560	44.962	-2.2002
400	179.45	16.453	47.208	-2.4302

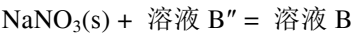
a) $M = 230.96$ g/mol

表 4 反应物和产物在所选溶剂中的溶解焓^{a)}

物质	溶剂	序号	m (g) ^{a)}	ΔE_s (mV) ^{b)}	ΔE_e (mV) ^{c)}	t_e (s) ^{d)}	Q_s (J) ^{e)}	$\Delta_s H_m^\theta$ (kJ/mol) ^{f)}
Hpyza(s)	3.2 mol/dm 氨水	1	0.04921	2.47847	4.99711	34.078	-8.2396	-20.779
		2	0.04963	2.50163	2.38757	16.250	-8.3002	-20.754
		3	0.04947	2.40843	2.29260	15.453	-7.9138	-19.852
		4	0.04972	2.44302	2.27948	15.547	-8.1228	-20.274
		5	0.04984	2.50393	2.28346	15.406	-8.2354	-20.506
		Avg. $\Delta_s H_{m,1}^\theta = -(20.433 \pm 0.172)$ kJ/mol						
AgNO ₃	溶液 A'	1	0.06773	3.34693	2.86796	19.500	-11.094	-27.823
		2	0.06749	3.24299	3.11385	21.062	-10.693	-26.915
		3	0.06824	3.43667	2.87142	19.703	-11.496	-28.617
		4	0.06825	3.22733	2.90535	20.052	-10.859	-27.026
		5	0.06789	3.37397	3.78121	25.577	-11.126	-27.838
		Avg. $\Delta_s H_{m,2}^\theta = -(27.644 \pm 0.311)$ kJ/mol						
NaAc	溶液 A''	1	0.03257	0.70494	1.23302	8.687	-2.4211	-6.0978
		2	0.03330	0.76863	1.36489	9.624	-2.6421	-6.5083
		3	0.03335	0.77019	1.24169	8.890	-2.6881	-6.6119
		4	0.03307	0.85716	1.19347	8.431	-2.9519	-7.3221
		5	0.03318	0.85799	1.19125	8.137	-2.8570	-7.0633
		Avg. $\Delta_s H_{m,3}^\theta = -(6.721 \pm 0.215)$ kJ/mol						
Ag(pyza)(s)	3.2 mol/dm 氨水	1	0.09231	0.47267	1.22890	8.703	-1.6318	-4.0829
		2	0.09174	0.39333	1.24785	8.891	-1.3662	-3.4395
		3	0.09202	0.37225	1.22786	8.390	-1.2400	-3.1122
		4	0.09227	0.41246	1.23642	8.465	-1.3766	-3.4458
		5	0.09234	0.42789	1.23984	8.542	-1.4371	-3.5945
		Avg. $\Delta_s H_{m,4}^\theta = -(3.535 \pm 0.158)$ kJ/mol						
HAc(l)	溶液 B'	1	0.02415	4.48027	4.22093	28.766	-14.885	-37.012
		2	0.02397	4.62034	4.67754	31.531	-15.183	-38.037
		3	0.02430	4.47099	4.26125	29.568	-15.124	-37.373
		4	0.02448	4.62348	6.52646	44.281	-15.292	-37.513
		5	0.02411	4.35708	4.95046	34.687	-14.883	-37.068
		Avg. $\Delta_s H_{m,5}^\theta = -(37.401 \pm 0.184)$ kJ/mol						
NaNO ₃ (s)	溶液 B''	1	0.03413	-2.21485	3.85940	25.750	7.2039	17.939
		2	0.03364	-2.24901	3.86920	25.672	7.2744	18.378
		3	0.03389	-2.14714	3.77182	25.578	7.0981	17.801
		4	0.03417	-2.11053	3.61500	24.688	7.0264	17.477
		5	0.03397	-2.21220	3.64705	25.263	7.4702	18.690
		Avg. $\Delta_s H_{m,6}^\theta = (18.057 \pm 0.214)$ kJ/mol						

a) 样品质量; b) 样品溶解期间的电势变化; c) 电标定期间的电势变化; d) 电标定期间的加热时间; e) 样品溶解期间的热效应, $Q_s = -(\Delta E_s/\Delta E_c)F^2Rt_c$; f) $\Delta_s H_m^\theta = Q_s/n = -(\Delta E_s/\Delta E_c)F^2Rt_c(M/m)^{[19]}$, 其中 R 为电阻($T = 298.15$ K 时 $R = 1216.9 \Omega$), I 为电流($I = 20.015$ mA), M 为样品的摩尔质量

再将 NaNO₃(s)溶解在溶液 B''中, 5 次平行测量所得到的溶解焓($\Delta_s H_{m,6}^\theta$)结果列在表 4 中. 则:



按照 Hess 定律, 反应(7)的焓变($\Delta_r H_m^\theta$)能够通过 {Hpyza(s)}($\Delta_s H_{m,1}^\theta$), {AgNO₃(s)}($\Delta_s H_{m,2}^\theta$), {NaAc(s)}

($\Delta_s H_{m,3}^\theta$), {Ag(pyza)(s)}($\Delta_s H_{m,4}^\theta$), {HAc(s)}($\Delta_s H_{m,5}^\theta$)和 {NaNO₃(s)}($\Delta_s H_{m,6}^\theta$)在所选溶剂中的溶解焓计算:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= (\Delta_s H_{m,1}^\theta + \Delta_s H_{m,2}^\theta + \Delta_s H_{m,3}^\theta) \\ &\quad - (\Delta_s H_{m,4}^\theta + \Delta_s H_{m,5}^\theta + \Delta_s H_{m,6}^\theta) \\ &= -(31.919 \pm 0.526) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

3.7 目标产物的标准摩尔生成焓

此反应焓与一些辅助的热力学数据如:
 $\Delta_f H_m^\theta [\text{Hpyza}, \text{s}] = -(327.82 \pm 1.13) \text{ kJ/mol}^{[20]}$ 、 $\Delta_f H_m^\theta [\text{AgNO}_3, \text{s}] = -124.39 \text{ kJ/mol}^{[21]}$ 、 $\Delta_f H_m^\theta [\text{NaAc}, \text{s}] = -710.90 \text{ kJ/mol}^{[21]}$ 、 $\Delta_f H_m^\theta [\text{HAc}, \text{l}] = -(483.52 \pm 0.36) \text{ kJ/mol}^{[22]}$ 和 $\Delta_f H_m^\theta [\text{NaNO}_3, \text{s}] = -467.85 \text{ kJ/mol}^{[23]}$ 等相结合可求出 $\text{Ag(pyza)}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓:

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{m, \text{Ag(pyza)}}^\theta &= \Delta H_{12} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &\quad - (\Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6) + \Delta H_7 \\ &\quad + \Delta H_8 + \Delta H_9 - (\Delta H_{10} + \Delta H_{11}) \\ &= (-31.919) + (-327.82) + (-124.39) \\ &\quad + (-710.90) - [(-483.52) + (-467.85)] \\ &= -(243.659 \pm 1.298) \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

其反应总汇见表 5, 其中 $\Delta H_1 \sim \Delta H_{12}$ 代表每个反应的反应焓。

根据 Hess 定律, 只有当溶液 A 和溶液 B 在浓度、组成、结构和物理化学性质等方面均相同时, 即它们处于相同的热力学状态时, 设计的热化学循环才是合理的. 图 5 是溶液 A 和溶液 B 的 UV-Vis 光谱, 几乎完全相同. 溶液 A 的折光指数为 1.3329 ± 0.0004 , 溶液 B 为 1.3326 ± 0.0005 , 也相同. 由此可知, 溶液 A 和溶液 B 处于等同的热力学状态. 因此, 所设计的 Hess 热化学循环合理, 能够用来计算目标化合物 $\text{Ag(pyza)}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓。

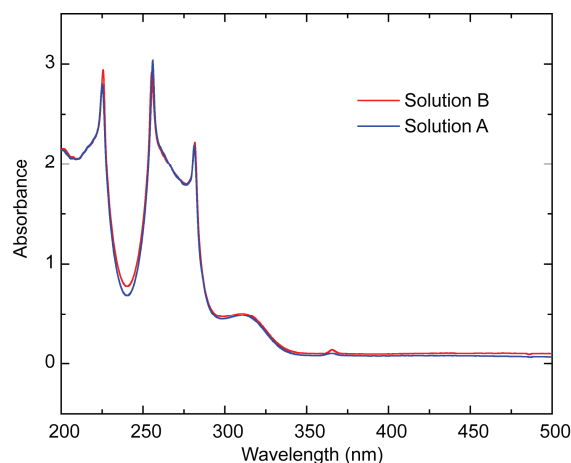


图 5 溶液 A 和溶液 B 的紫外-可见光谱(UV-Vis)图

4 结论

(1) 在 78~378 K 温区内, Ag(pyza) 的摩尔热容曲线平滑递增, 说明该样品在此温区结构稳定; (2) 此化合物的晶格势能较大, 说明它在室温下较稳定, 不容易分解; (3) 从热重曲线上可看出, 此化合物起始分解温度在 310 K 左右, 说明它的热稳定性良好; (4) 设计合成 2-吡嗪羧酸银的反应焓 $\Delta_r H_m^\theta = -(31.919 \pm 0.526) \text{ kJ/mol}$, 说明该反应放热, 是焓驱动过程. 另外, 从反应前后混乱度增加来看, 反应熵变应大于零, 因而, 此反应也是熵驱动过程. 故根据热力学原理, 2-吡嗪羧酸银的合成反应是焓与熵共同驱动的反应;

表 5 使用来计算配合物 $\text{Ag(pyza)}(\text{s})$ 标准摩尔生成焓的反应总汇

序号	反应	所形成的溶液	$\Delta_r H_m^\theta$ or $(\Delta_r H_m^\theta \pm \sigma_a)$ (kJ/mol) ^{a)}
1	$\{\text{Hpyza}(\text{s})\} + \text{"s"} =$	A'	$-(20.433 \pm 0.172), \Delta H_1$
2	$\{\text{AgNO}_3(\text{s})\} + \text{溶液 A}' =$	A''	$-(27.644 \pm 0.311), \Delta H_2$
3	$\{\text{NaAc}(\text{s})\} + \text{溶液 A}'' =$	A	$-(6.721 \pm 0.215), \Delta H_3$
4	$\{\text{Ag(pyza)}(\text{s})\} + \text{"s"} =$	B'	$-(3.535 \pm 0.158), \Delta H_4$
5	$\{\text{HAc}(\text{l})\} + \text{溶液 B}' =$	B''	$-(37.401 \pm 0.184), \Delta H_5$
6	$\{\text{NaNO}_3(\text{s})\} + \text{溶液 B}'' =$	B	$18.057 \pm 0.214, \Delta H_6$
7	$5\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Hpyza}(\text{s})$		$-(327.82 \pm 1.13), \Delta H_7$
8	$\text{Ag}(\text{s}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{AgNO}_3(\text{s})$		$-124.39, \Delta H_8$
9	$\text{Na}(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{NaAc}(\text{s})$		$-710.90, \Delta H_9$
10	$2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{HAc}(\text{l})$		$-(483.52 \pm 0.36), \Delta H_{10}$
11	$\text{Na}(\text{s}) + 1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{NaNO}_3(\text{s})$		$-467.85, \Delta H_{11}$
12	$\text{Ag}(\text{s}) + 5\text{C}(\text{s}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Ag(pyza)}(\text{s})$		$-(243.659 \pm 1.298), \Delta H_{12}$

a) $\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$, 其中 n 为实验次数; x_i 为一套溶解实验中的单一值; $\bar{x}$ 为一套测量结果的平均值

- (5) 2-吡嗪羧酸银的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\circ$ 较大的负值. 所以, 与构成它的稳定单质相比, 其能量更低, 结构更稳定.
 $[Ag(pyza), s] = -(243.659 \pm 1.298) \text{ kJ/mol}$, 是绝对值

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20673050, 20973089, 21273100)资助, 特此致谢.

参考文献

- Ghosh SK, Fallah MSE, Ribas J, Bharadwaj PK. Coordination polymers built from Cu(II) and pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylate or pyridine-2,4,6-tricarboxylate: structural and magnetic studies. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359: 468–474
- Chen W, Wang JY, Chen C, Yue Q, Yuan HM, Chen JS, Wang SN. Photoluminescent metal-organic polymer constructed from trimetallic clusters and mixed carboxylates. *Inorg Chem*, 2003, 42: 944–946
- 易清风, 孙丽枝, 楚浩, 张玉晖, 唐梅香, 肖兴中, 刘小平, 聂会东. 一种无膜的自呼吸式直接醇燃料电池. 中国科学, 2013, 10: 1346–1353
- 张文钺. 银的杀菌功能. 金属世界, 2002, 3: 20–21
- Sofian MK, Imad AAY, Naser MAA. The photodecomposition of phosmet over UV irradiated silver nanoclusters doped in mordenite zeolite. *Appl Catal B: Environ*, 2007, 74: 130–136
- Sofian MK, Marsha CK, Howard HP. Photophysical properties of Ag(I)-exchanged zeolite A and the photoassisted degradation of malathion. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 7508–7516
- Marsha CK, Sofian MK, Rachel NA, Howard HP. Photodecomposition of carbaryl in the presence of silver-doped zeolite Y and Suwannee River natural organic matter. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2258–2280
- 魏翠, 丁天颖, 陈冰冰, 郑楠, 石川. 银在光催化分解 NO 反应中的光催化行为研究. 分子催化, 2010, 24: 268–273
- Sheldrick GM. A short history of SHELX. *Acta Cryst*, 2008, 64: 112–122
- Archer DG. Thermodynamic properties of synthetic sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), standard reference material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties. *Phys Chem Ref Data*, 1993, 22: 1441–1453
- Di YY, Tan ZC, Gao SL, Wang SX. Determination of standard molar enthalpy of formation for the coordination compound $\text{Zn}(\text{His})\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ by an isoperibol solution-reaction calorimeter. *Chem Eng Data*, 2004, 49: 965–969
- Seifert HJ, Funke S. Solution enthalpies of hydrates $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$). *Thermochim Acta*, 1998, 320: 1–7
- Rychly R, Pekarek V. The use of potassium chloride and tris(hydroxymethyl)aminomethane as standard substances for solution calorimetry. *J Chem Thermodyn*, 1977, 9: 391–396
- 佟静, 孙迎春, 房大维, 杨家振. 丙氨酸离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ 的热化学性质. 高等学校化学学报, 2009, 30: 1210–1213
- 杨伟伟, 孔玉霞, 邸友莹, 史全, 谭志诚. 烟酸钠 $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{s})$ 的低温热容和热化学. 高等学校化学学报, 2008, 4: 799–804
- Jenkins HDB, Tudela D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements. *Inorg Chem*, 2002, 41: 2364–2367
- Jenkins HDB, Glasser L. Ionic hydrates, $\text{M}_p\text{X}_q \cdot n\text{H}_2\text{O}$: lattice energy and standard enthalpy of formation estimation. *Inorg Chem*, 2002, 41: 4378–4388
- 李强国, 屈松生, 周传佩, 刘义. 硝酸镧与丙氨酸反应的热化学研究. 高等学校化学学报, 2000, 21: 791–793
- Yang WW, Di YY, Kong YX, Tan ZC. Low-temperature heat capacities and standard molar enthalpy of formation of pyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Chinese Phys B*, 2010, 19: 060517
- Kong YX, Di YY, Yang WW, Gao SL, Tan ZC. Low temperature heat capacities and standard molar enthalpy of formation of 2-pyrazinecarboxylic acid ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2(\text{s})$). *Acta Chim Slov*, 2010, 57: 370–375
- 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- Steele WV, Chirico RD, Cowell AB, Knipmeyer SE, Nguyen A. Thermodynamic properties and ideal-gas enthalpies of formation for 2-aminoisobutyric acid (2-methylalanine), acetic acid, (4-methyl-3-penten-2-one), 4-methylpent-1-ene, 2,2'-bis(phenylthio)propane, and glycidyl phenyl ether (1,2-epoxy-3-phenoxypropane). *J Chem Eng Data*, 1997, 42: 1053–1066
- Speight JG. *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th ed. New York: McGraw-Hill Companies Inc., 2005

Synthesis, crystal structure and thermochemistry of 2-pyrazine carboxylate silver

GAO ZhenFei, DI YouYing^{*}, KONG YuXia, DOU JianMin

Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology; College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

^{*}Corresponding author (email: diyouying@126.com; diyouying@lcu.edu.cn)

Abstract: 2-Pyrazine carboxylate silver (Ag(pyza)) was synthesized in redistilled water. X-ray crystallography was applied to characterize its crystal structure. Lattice potential energy of the compound was determined from data of the crystal structure. TG/DSC simultaneous thermal analyzer was used to investigate thermal decomposition of the compound. Low temperature heat capacities in the temperature range from 78 to 378 K were measured by a fully automated adiabatic calorimeter with a small sample and a high precision. A polynomial equation of experimental molar heat capacities as a function of the temperature has been obtained. The smoothed molar heat capacities and thermodynamic functions of the compound were calculated based on the fitted polynomial equation. A reasonable thermochemical cycle was designed on the basis of the preparation reaction of the substance, and the standard molar enthalpies of dissolution for the reactants and products of the reaction in the selected solvent were measured by an isoperibol solution-reaction calorimeter. The enthalpy change of the reaction was determined to be $-(31.919 \pm 0.526)$ kJ/mol. Eventually, the standard molar enthalpy of formation of the title complex was derived to be $-(243.659 \pm 1.298)$ kJ/mol by a Hess thermochemical cycle. In addition, the reliability of the designed thermochemical cycle was verified by UV-Vis spectroscopy and refractive indexes.

Keywords: 2-pyrazine carboxylate silver, crystal structure, lattice potential energy, TG/DSC, low-temperature heat capacity, standard molar enthalpy of formation