

张保平,张恒,王尹,等.金属-硫脲配合物热力学数据的估算[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2024,39(2):97-101.
doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2024.02.012

ZHANG B P, ZHANG H, WANG Y, et al. Estimation for Thermodynamic Data of Metal Thiourea Complexes[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2024, 39(2): 97-101. doi: 10.13582/j.cnki.1672-9102.2024.02.012

金属-硫脲配合物热力学数据的估算

张保平*,张恒,王尹,肖煜坤

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,湖北 武汉 430081;
武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430081)

摘要:金属-硫脲配合物的结构复杂,种类繁多,为了解决其由于缺少热力学数据难以进行热力学分析的问题,将金属-硫脲配合物看成由简单有机物和离子组成,采用 PeHbo 方程、Misenrd 估算法和 D. F. Taylor 法分别计算金属-硫脲配合物和简单有机物及离子的标准摩尔热容.利用 герца 方程计算金属-硫脲配合物的标准摩尔生成焓,根据简单有机物和离子的标准摩尔生成焓和计算得到的标准摩尔生成焓,计算金属-硫脲配合物的标准摩尔生成自由能.通过对金属-硫脲配合物热力学数据的估算,为实现热力学分析在金属-硫脲配合物中的应用提供理论基础.

关键词:金属-硫脲配合物;标准摩尔生成自由能;热力学数据;估算

中图分类号:O611 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2024)02-0097-05

Estimation for Thermodynamic Data of Metal Thiourea Complexes

ZHANG Baoping, ZHANG Heng, WANG Yin, XIAO Yukun

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

Abstract: It lacks of thermodynamic data because of the complexity of structure and variety on metal thiourea complexes, which makes it difficult to carry out thermodynamic analysis. Metal thiourea complexes are considered to be composed of simple organic compound and ions in this paper. Standard molar heat capacities of metal thiourea complexes, simple organic compound and ions are calculated by PeHbo equation, Misenrd method and D. F. Taylor method. Standard molar formation entropies of metal thiourea complexes are calculated by герца equation. Standard molar formation free energies of metal thiourea complexes are calculated according to standard molar formation enthalpies of simple organic compound and ions and the calculated standard molar formation entropy. Estimation for thermodynamic data of metal thiourea complexes can provide the theoretical fundamentals for the application of thermodynamic analysis in the field of metal thiourea complexes.

Keywords: metal thiourea complexes; standard molar formation free energy of formation; thermodynamic data; estimation

金属-硫脲配合物因具有特殊的物化性能而广泛地应用于农业、能源、电子、国防、建筑和医药等领域.

近年来,性能独特的金属-硫脲配合物的制备及其应用备受关注^[1-4].标准摩尔生成自由能、标准摩尔生成焓、标准摩尔热容、标准摩尔生成熵、化学反应平衡常数和配位常数等热力学数据是材料、矿物、化学、化工和冶金等学科进行热力学分析的基础,尤其是在进行多相多元复杂体系的热力学分析时,这些热力学数据是反应平衡、热平衡和相平衡计算的关键.金属-硫脲配合物的结构复杂,种类繁多,甚至有的化合物的物化性能不稳定,采用传统的量热技术难以获取其热力学数据.因此,通过理论计算获取金属-硫脲配合物的热力学数据是当前唯一的方法.

目前,化合物热力学的估算方法很多.钱红亮等^[5]将复杂含氧盐矿物看成由简单酸性氧化物和碱性氧化物组成,在忽略氧化物之间键能的前提下,计算矿物标准摩尔生成自由能和标准摩尔生成焓;WANG等^[6]在钱红亮等^[5]研究的基础上,考虑反应时中间产物的焓变;刘桂华等^[7]根据复杂化合物的热力学数据与其组成之间存在的明显线性关系,通过设计线性方程推算复杂化合物的热力学数据;王世龙^[8]利用线性规划法对相关热力学实验的数据进行分析,通过计算体积积分研究矿物化学反应体系中标准摩尔生成自由能与标准压力和规定温度之间的关系;郭培民等^[9]通过线性方程重新回归,得到估算二元复合氧化物的双参数模型,并推广到不含水的三元复合氧化物;李飞飞等^[10]采用 Benson 和 Joback 基团贡献法、Rozicka-Domalski 基团贡献法和 Watson 经验公式,估算复合甘油醚的标准摩尔生成焓与标准摩尔生成熵.以上研究主要计算常见硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐等无机物和少数有机物的标准摩尔生成自由能和标准摩尔生成焓,其主要方法是将复杂化合物看成简单氧化物的反应物,将复杂化合物的标准摩尔生成自由能看成组成氧化物标准摩尔生成自由能和氧化物间的标准摩尔反应自由能之和,将复杂化合物的标准摩尔生成焓看成组成氧化物的标准摩尔生成焓之和.因此,这些计算方法都是建立在已知简单化合物的热力学数据的基础上,而对于缺乏任何热力学数据的化合物无法适用.此外,这些方法主要计算标准状态下的标准摩尔生成自由能和标准摩尔生成焓,而对标准摩尔热容和标准摩尔生成熵没有进行计算,导致这些方法只能用于判断标准状态下反应进行的可能性、限度和反应进行所需的条件,对于非标准状态下的热力学分析,必须有标准摩尔热容和标准摩尔生成熵的热力学数据.张保平等^[11]基于无机化合物组成元素的热力学数据,通过 gerца 方程计算无机化合物的标准摩尔热容和标准摩尔生成熵,解决了因缺少简单化合物的热力学数据而无法进行热力学分析的问题,但目前该方法只应用于无机化合物热力学数据的估算.因此,金属-硫脲配合物热力学数据的估算成为目前迫切需要解决的关键问题.

本文以 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的热力学数据估算为例,首先根据 Misenrd 估算法^[12]和 D. F. Taylor 法^[13]分别估算组成金属-硫脲配合物的简单有机物和离子的标准摩尔热容,再采用 gerца 方程^[11]计算金属-硫脲配合物的标准摩尔生成焓,最后通过组成金属-硫脲配合物的简单有机物和离子的标准摩尔生成焓和计算得到的标准摩尔生成焓,计算金属-硫脲配合物的标准摩尔生成自由能.通过对 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 热力学数据的估算,探讨金属-硫脲配合物热力学数据的估算方法,为实现热力学分析在金属-硫脲配合物中的应用提供理论基础.

1 计算方法

将金属-硫脲配合物 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 看成由简单有机物 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 和离子 Pd^{2+} 与 Cl^- 组成的复合物.由于 Cl^- 的标准摩尔热容可查,因此,只需计算简单有机物 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 和离子 Pd^{2+} 的标准摩尔热容.采用 Misenrd 估算法和 D. F. Taylor 法分别计算 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 和 Pd^{2+} 的标准摩尔热容,通过 PeHbo 方程^[14]和 gerца 方程^[11]分别计算 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔热容和标准摩尔生成焓.通过 Pd^{2+} , Cl^- 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的标准摩尔生成焓计算 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成焓,再根据已计算的标准摩尔生成焓和标准摩尔生成焓来计算标准摩尔生成自由能.

2 计算结果

2.1 标准摩尔热容的计算

2.1.1 离子 Pd^{2+} 的标准摩尔热容的计算

离子 Pd^{2+} 的标准摩尔热容采用 D. F. Taylor 法计算^[13],计算公式如式(1)所示.

$$C_{\text{Pd}^{2+}} = [a + b \overline{S_m^0(\text{绝对})}] \cdot T \quad (1)$$

式中: $C_{\text{Pd}^{2+}}$ 为离子在 T 时的标准摩尔热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; a, b 对应于不同离子常数, 如表 1 所示; $\overline{S_m^0(\text{绝对})}$ 为离子在 298 K 时的标准摩尔绝对熵, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K.

标准摩尔绝对熵按式(2)计算^[15].

$$\overline{S_m^0(\text{绝对})} = \overline{S_m^0(\text{相对})} + \overline{S_{m(\text{H}^+)}^0(\text{绝对})} \times (Z^+ \text{ 或 } Z^-) \quad (2)$$

式中: $\overline{S_m^0(\text{相对})}$ 为离子在 298 K 的标准摩尔相对熵, 热力学手册中 Pd^{2+} 的标准摩尔相对熵为 $-184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\overline{S_{m(\text{H}^+)}^0(\text{绝对})}$ 为 H^+ 在 298 K 的标准摩尔绝对熵, 热力学手册中 H^+ 的标准摩尔绝对熵为 $-20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Z^+, Z^- 为离子的价数, 阳离子取正号, 阴离子取负号.

表 1 不同类型离子的 a, b 值^[13]

系数	简单阳离子	简单阴离子及 OH^-	含氧阴离子 $[\text{AO}_n]^{x-}$ 型	酸式含氧阴离子 $[\text{AO}_n(\text{OH})^x]$ 型
a	5.56×10^{-1}	-7.19×10^{-1}	-1.601	-1.67
b	-1.65×10^{-3}	-1.12×10^{-4}	5.831×10^{-3}	-1.12×10^{-2}

根据式(1)和式(2)计算可得: $\overline{S_m^0(\text{绝对})} = -225.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{\text{Pd}^{2+}} = 276.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.1.2 有机物 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的标准摩尔热容的计算

有机物 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的标准摩尔热容采用 Misenrd 估算法计算^[12], 计算公式如式(3)所示.

$$C_{\text{SC}(\text{NH}_2)_2} = \sum_{i=1} n_i C_i \quad (3)$$

式中: n_i 为 i 基团分子中的基团个数; C_i 为 i 基团结构的标准摩尔热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

基团结构的摩尔热容值如表 2 所示^[15].

表 2 基团结构的标准摩尔热容值

基团	标准摩尔热容/ $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			
	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C
$-\text{NH}_2$	58.6	62.8	67.0	
$-\text{C}$	8.4	8.4	8.4	8.4
$-\text{S}$	37.7	38.5	39.4	

$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 是由 1 个 $-\text{S}$, 1 个 $-\text{C}$ 及 2 个 $-\text{NH}_2$ 基团构成, 根据式(3)可计算 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的标准摩尔热容 $C_{\text{SC}(\text{NH}_2)_2} = 172.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.1.3 化合物标准摩尔热容的计算

化合物 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔热容可根据 PeHbo 方程计算^[14], 计算公式如式(4)所示.

$$C_{\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2} = C_1 P_1 + C_2 P_2 + \dots + C_y P_y \quad (4)$$

式中: $C_{\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2}$ 为 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; C_1, C_2, \dots, C_y 分别为组分 1, 2, \dots, y 的标准摩尔热容; P_1, P_2, \dots, P_y 分别为组分 1, 2, \dots, y 的质量百分比.

根据文献[16]查得离子 Cl^- 的标准摩尔热容为 $-136.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 离子 Pd^{2+} 和有机物 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的标准摩尔热容由式(1)~式(3)计算, 分别为 276.7, 172.5 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 根据式(4)求得 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔热容 $C_{\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2} = 139.33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.2 标准摩尔生成熵的计算

根据 герца 方程计算 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成熵^[11], 计算公式如式(5)所示.

$$\Delta S = \frac{4.9d}{\sqrt[3]{C_{\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2}}} \quad (5)$$

式中: ΔS 为标准摩尔生成熵, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; d 为化合物原子总数.

将 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 看成由 1 个 Pd, 2 个 Cl 和 2 个 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 组成的化合物, 根据式(5)可计算 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta S = 4.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.3 标准摩尔生成焓的计算

通过文献[16]查得简单离子 Pd^{2+} , Cl^- 及有机物 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的标准摩尔生成焓分别为 149.00, -59.80, -167.08 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 根据式(6)可计算 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成焓^[5].

$$\Delta H_{298, \text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2}^{\circ} = \Delta H_{298, \text{Pd}^{2+}}^{\circ} + 2\Delta H_{298, \text{Cl}^-}^{\circ} + 2\Delta H_{298, \text{SC}(\text{NH}_2)_2}^{\circ} \quad (6)$$

由式(6)可得 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta H_{298, \text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2}^{\circ} = -304.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.4 标准摩尔生成自由能的计算

根据计算的标准摩尔生成焓和标准摩尔生成焓, 298 K 时 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成自由能^[13]的计算公式如式(7)所示.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} \quad (7)$$

式中: ΔH_{298}° 为 298 K 时的标准焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS_{298}° 为 298 K 时的标准熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

通过式(7)计算得到 298 K 时 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成自由能为 $\Delta G_{298}^{\circ} = -306.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

以上方法可对金属-硫脲配合物的热力学数据进行估算. 为检验该估算方法的可行性, 选择可查阅标准摩尔生成自由能的配合物 $\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3^+$, $\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, ScSCN^{2+} , $\text{Hg}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeSCN^{2+} 和 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ 为估算对象, 采用该方法分别对其标准摩尔生成自由能进行估算, 并将计算值与查阅值进行比较, 所得结果如表 3 所示. 由表 3 可知: 用该方法计算得到的标准摩尔生成自由能与查阅值非常接近, 偏差为 -14.34% ~ 4.84%. 而且发现, 对于简单化合物和离子的标准摩尔热容和标准摩尔生成焓均可查的复杂配合物如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 和 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 的标准摩尔生成自由能可直接根据式(4)~式(7)进行计算, 偏差仅为 4.84% 和 -5.62%, 说明该估算方法具有较好的应用前景.

表 3 标准摩尔生成自由能计算值与查阅值的对比

配合物	标准摩尔生成自由能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		偏差/%	参考文献
	计算值	查阅值		
$\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	-450.60	-473.50	4.84	[16]
$\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3^+$	-2.87	-2.51	-14.34	[17]
$\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+$	-40.03	-36.67	-9.16	[18]
ScSCN^{2+}	-538.36	-500.40	-7.59	[16]
$\text{Hg}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4^{2+}$	-164.58	-152.99	-7.58	[19]
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	-208.91	-184.00	-13.54	[20]
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	-135.09	-127.90	-5.62	[16]
$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-1 342.19	-1 219.60	-10.05	[16]
FeSCN^{2+}	75.88	71.10	-6.72	[16]
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})^+$	-486.61	-456.80	-6.53	[16]

3 结论

1) 将金属-硫脲配合物看成由简单化合物和离子组成, 其标准摩尔生成焓看成简单化合物和离子的标准摩尔生成焓之和.

2) 通过该方法计算 $\text{PdCl}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ 的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成焓和标准摩尔生成自由能分别为 4.72, -304.76, -306.17 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3) 采用该方法计算部分复杂配合物的标准摩尔生成自由能, 计算值与查阅值偏差为 -14.34% ~ 4.84%.

参考文献:

- [1] 潘睿亨,汤仙童,李金鹏,等.有机-无机杂化钙钛矿中的自旋输运和磁场效应[J].发光学报,2020,41(7):753-769.
- [2] 呼娟娟,陶瑞,褚贵新.有机无机肥配合生化抑制剂抑制土壤有机碳的转化[J].植物营养与肥料学报,2020,26(1):19-31.
- [3] 皮可,王政芳,向俊华,等.有机无机杂化自清洁涂料的制备及性能研究[J].新型建筑材料,2019,46(3):49-52.
- [4] 杨保平,李雪,慕波,等.有机无机掺杂微胶囊的制备及摩擦学性能[J].高分子材料科学与工程,2019,35(11):161-167,173.
- [5] 钱红亮,刘畅,吉远辉,等.复杂含氧盐矿物热力学数据的简单估算方法[J].化工学报,2010,61(3):544-550.
- [6] WANG W L, CHEN X D, CHEN Y, et al. Calculation and verification for the thermodynamic data of $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(3): 489-495.
- [7] 刘桂华,李小斌,李永芳,等.复杂无机化合物组成与热力学数据间的线性关系及其初步应用[J].科学通报,2000,45(13):1386-1392.
- [8] 王世龙.浅析简单矿物热力学与矿物热力学数据的获得[J].化工管理,2015(26):116-117,119.
- [9] 郭培民,赵沛.双参数模型估算复合氧化物的标准生成焓[J].钢铁研究学报,2007,19(5):25-28,33.
- [10] 李飞飞,贾广信,李婷.甘油和乙醇制复合甘油醚的热力学数据估算与反应分析[J].石油化工,2016,45(3):311-318.
- [11] 张保平,张金龙,唐谟堂,等.碳化法制备碱式碳酸锌过程的热力学分析及其产物表征[J].湿法冶金,2005,24(4):199-202.
- [12] 中石化上海工程有限公司.化工工艺设计手册[M].5版.北京:化学工业出版社,2018.
- [13] 李洪桂.湿法冶金学[M].长沙:中南大学出版社,2002.
- [14] WAN M W, KAN C C, ROGEL B D, et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3): 891-899.
- [15] 蒋作良.药厂反应设备及车间工艺设计[M].北京:中国医药科技出版社,2008.
- [16] WAGMAN D D, EVANS W H, PARKER V B,等.NBS化学热力学性质表:SI的单位表示的无机物质和C1与C2有机物选择值[M].刘天和,赵梦月,译.北京:中国标准出版社,1998.
- [17] 吴维昌,冯洪清,吴开治.标准电极电位数据手册[M].北京:科学出版社,1991.
- [18] 李坚,孟智广,华一新,等.硫脲浸出液电沉积金银的电化学行为[J].重庆大学学报,2014,37(5):64-70,76.
- [19] 周花香,何静,崔佳丽,等.普洱茶茶褐素与 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 络合稳定常数的研究[J].食品工业科技,2012,33(10):189-191,201.
- [20] 冯艳飞,麻永林,杨路,等.不同 Zn/Mg 对 7A04 铝合金析出相的热力学数值计算[J].有色金属加工,2021,50(4):12-17.