

四氯合金属(II)酸正烷铵在 280—500 K 间的热力学性质和相变

II. 四氯合锌(II)酸正十二烷铵

张志英* 杨孟林

(西北大学热化学研究室, 西安)

在利用相变焓储存太阳能等低温热能的研究中, 人们已发现无机水合盐类物质有凝析、过冷以及熔化后液体易漏出等缺点. 解决这些问题的途径之一是开发固-固相变低温储能材料. $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ (R = 长链正烷基, M = Mn, Cu, Co, Ni, Fe 和 Zn 等二价金属, X = Cl 或 Br) 在 300—380 K 间有相变焓很大的固-固相变^[1-4], 是很有开发前景的固-固相变低温储能材料. 我们在第 I 报^[5]中报道过 $(n\text{-C}_{19}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ 的绝热量热学研究结果, 本文将报道 $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ (**1**) 在 280—500 K 间的热力学性质和相变热参数.

实 验

试剂和仪器 月桂胺, 化学纯, 北京化工厂生产; 氯化锌, 分析纯, 西安化学试剂厂生产; 浓盐酸和无水乙醇均为分析纯. 测量热容和相变焓的仪器为本研究室建立的 80—600 K 自动绝热量热计^[6].

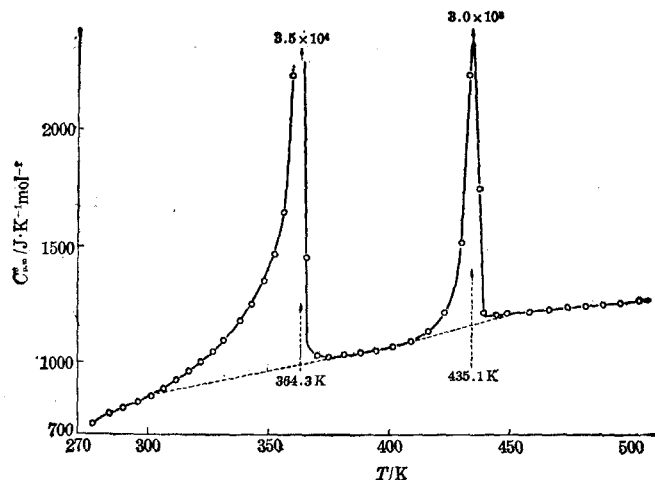
1 的制备^[7] 月桂胺的无水乙醇溶液按一定摩尔数比同浓盐酸和氯化锌煮沸 (78—80 °C) 反应 15 min, 室温冷却、过滤, 再用无水乙醇重结晶两次, 最后在真空干燥箱中烘干. $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ (计算值: C, 49.71; H, 9.73. 实验值: C, 49.26; H, 9.39).

热容和相变焓测量 实验样品 **1** 的用量为 66.801 g. 由于缺乏该物质的密度数据, 样品重量未改正为在真空中重量. 相变焓系用长时间加热法测量^[8], 相转变的完成约需 40 min.

结 果 和 讨 论

1 的实验摩尔热容示于图 1. 从图 1 可见, 该物质在 280—500 K 间有两个相变, 其峰值分别位于 (364.3 ± 0.1) K 和 (435.1 ± 0.1) K 处. 根据我们宏观观察, 前一相变为固-固相变, 后一相变为固-液相变. 该物质在非相变温区的热容经用最小二乘法导出其多项表示式, 实验值同多项式计算值的偏差在 $\pm 0.2\%$ 以内. 在相变温区内由于温度升高很小以及热平衡时间的增加, 对热容数据的准确度较差. 在峰值温度附近热容准确度估计约为 $\pm 5\%$.

1 在所研究温度范围内的相变焓测定结果和计算得的相变熵列于表 1. 表中 T_1 和 T_2 分

图1 $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ 的实验摩尔热容表1 $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ 的相变参数

T_{trs}/K	T_1/K	T_2/K	$\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S_{\text{m}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
364.3		固-固相变		
		379.27	66.50	
		382.76	66.56	
		376.90	67.32	
		平均	66.79 ± 0.35	183.3 ± 1.0
435.1		固-液相变		
		410.78	9.33	
		412.50	8.97	
		448.13	9.06	
		平均	9.12 ± 0.14	20.96 ± 0.32

别为相变焓测定实验的起始和终结温度。相变焓和相变熵的误差系算术平均误差。测定相变焓必须知道相变温区内的“正常”热容。根据在第 I 报^[5]中所用的方法我们计算了该物质在相变温区内的“正常”热容,如图 1 中虚线所示。

1 在 280—500 K 间每隔 10 K 的热力学性质列在表 2。非相变温区的数据系用该物质的热容多项表示式计算,相变温区内的数据系用实验点的数字积分和图形积分而得。

从 1 的相变热参数可以看出,该物质在 364.3 K 处有相当大的固-固相变焓,是一种有应用前景的低温固-固相变储能材料,本文为其应用提供了精确的热数据。另一方面,将 1 同第 I 报中所测 $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ 的相变参数相比较,可发现后者的固-固相变温度(330.6 K 和 334.5 K)比前者的低,而其固-液相变温度(在 500 K 以上)则比前者的高。产生此种差别的原因我们将结合以后的工作进一步讨论。

表2 $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2)_2\text{ZnCl}_4$ 的热力学性质

T/K	$C_{p,m}^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\{S_m^\circ(T) - S_m^\circ(298.15)\}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\{H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15)\}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
280	771.7		
290	816.2		
298.15	851.7		
300	860.0	5.29	1583.4
310	916.6	34.32	10444
320	1009.5	64.86	20092
330	1100.0	97.29	30603
340	1239.5	131.7	42156
350	1394.0	169.2	55143
360	2252.0	216.6	71472
364.3	热容极大		
370	1029.1	359.7	123597
380	1044.0	387.4	133977
390	1054.7	416.6	144466
400	1075.5	441.6	155107
410	1104.0	468.5	166003
420	1170.0	495.9	177328
430	1530.0	527.0	190313
435.1	热容极大		
440	1222.8	574.9	209968
450	1222.2	602.3	222185
460	1229.0	629.3	234438
470	1239.1	655.8	246775
480	1250.1	682.0	259221
490	1261.2	707.9	271777
500	1273.2	733.5	284447

参 考 文 献

- [1] Landi, E.; Vacatello, M., *Thermochim. Acta*, **1975**, 13, 441.
- [2] Blinc, R.; Kozelj, M.; Rutar, V.; Zupančič, I.; Zec, B.; Arend, H.; Kind, R.; Chapuis, G., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1980**, 69, 58.
- [3] Busico, V.; Castaldo, D.; Vacatello, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 73, 221.
- [4] Busico, V.; Tartaglione, T.; Vacatello, M., *Thermochim. Acta*, **1983**, 62, 77.
- [5] 张志英, 化学学报, **1987**, 45, 317.
- [6] 张志英, 中国科学, (B 辑), **1986**, 469.
- [7] Foster, J. J.; Gill, N. S., *J. Chem. Soc. A*: **1968**, 2625.
- [8] White, M. A.; Granville, N. W.; Staveley, L. A. K., *J. Phys. Chem. Solids*, **1982**, 43, 341.

**Thermodynamic Properties and Phase Transitions of
Alkylammonium Tetrachlorometallates (II)
between 280 and 500 K**

II. Dodecylammonium Tetrachlorozincate (II)

Zhang Zhi-Ying* Yang Meng-Lin

(*Thermochemistry Laboratory, Northwestern University, Xi'an*)

Abstract

The heat capacity of $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{ZnCl}_4$ (**1**) was measured over the temperature range 280 to 500 K by means of an automatic adiabatic calorimeter. Two phase transitions, one of which is solid-solid and the other is solid-liquid, were found at 364.3 ± 0.1 K and 435.1 ± 0.1 K. The enthalpies and entropies of these transitions were found to be 66.79 ± 0.35 kJ·mol⁻¹ and 183.3 ± 11.0 J·K⁻¹·mol⁻¹ for the solid-solid transition, and (9.12 ± 0.14) kJ·mol⁻¹ and (20.96 ± 0.32) J·K⁻¹·mol⁻¹ for the solid-liquid transition, respectively. The selected thermodynamic properties $C_{p,m}^\circ$, $S_m^\circ(T) - S_m^\circ(298.15)$ and $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15)$ were tabulated in interval 10 K from 280 to 500 K.