

硝酸钇水合物在水内的溶解热测定和 标准生成热计算

谭钦德* 宋迪生 刘翊纶

(西北大学化学系, 西安)

本文测定了 25°C 时, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 5, 4$) 在 0.219 m 以及 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 从 0.014 m 到 0.219 m 的积分溶解热; 推导了计算 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解热、硝酸钇溶液的稀释热以及硝酸钇相对表观摩尔焓和相对偏摩尔焓的经验公式。利用测得的溶解热数据, 计算了这些水合物的标准生成热、脱水焓和晶格能。

镧系硝酸盐在水内的溶解热测定, 已有较多报道。而硝酸钇方面的工作, 迄今只见 Peraichon 等人报道的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在稀硝酸中的溶解热^[1]。本文用等温外套溶解量热计测定了 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 5, 4, 3$) 在水内的积分溶解热。

实 验

实验仪器 量热实验装置如文献 [2], 所用电学仪表和铂电阻温度计均经陕西省计量局检验合格。用铂电阻温度计 ($R_0=99.9455\ \Omega$, $\alpha=0.0039034$) 测量体系温度变化, 精度为 0.001°C 。加热器用 $\phi\ 0.135\text{ mm}$ 丝包康铜线双绕在 $\phi 4\text{ mm}$ 紫铜管上制成, 电阻值为 $27.719 \pm 0.006\ \Omega$, 使用中阻值变化不超过 0.02% 。用 PZ-36 型积分式数字电压表测量电能 (最小分度值为 $1\ \mu\text{V}$), 使用前用精密直流电位差计进行校正。

为了考核量热系统的可靠性, 测定了 25°C 时 1 mol 氯化钾在 200 mol 水内的溶解热为 $17.539 \pm 0.013\text{ kJ/mol}$ 。这个数值与文献值^[3] $\Delta H_s=17.548 \pm 0.013$, 17.577 ± 0.033 和 $17.564 \pm 0.021\text{ kJ/mol}$ 均十分接近, 证明本文使用的量热系统是可靠的。

样品 KCl 为优级纯 (广东台山化学试剂厂)。二次蒸馏水的电导率不大于 $2.8 \times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 5, 4, 3$) 样品按文献^[4] 方法制备。经 X 射线衍射分析证明样品各属不同物相; 并经化学分析证明其组成; 红外光谱分析表明样品不含碱式盐。

实验方法 用外套等温量热法测量样品的溶解热。测量时, 外套水浴的温度稳定性为 $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ 。根据 Реньольфаундлера-Усова 公式^[5] 计算量热实验的热交换校正值。

实 验 结 果

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 4, 3$) 的溶解热 测得 25°C , 0.219 m 时, 六水、四水和三水硝

1983 年 4 月 23 日收到, 修改稿于 1984 年 4 月 28 日收到。

* 通讯联系人。

表 1 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶解热、相对表观摩尔焓和相对偏摩尔焓

$c(\text{m})$	$c^{1/2}(\text{m}^{1/2})$	$-\Delta\bar{H}_s(\text{J/mol})$ (实验值)*	$-\Delta H_s(\text{J/mol})$ (计算值)**	$\Delta\bar{H}_s - \Delta H_s$ (J/mol)	$\phi_r(\text{J/mol})$	$\bar{L}_2(\text{J/mol})$
0.219	0.468	28489.3 ± 28.5	28467.5	-21.8	4480.2	5059.1
0.138	0.371	28738.6 ± 33.1	28798.9	60.2	4230.9	4653.9
0.074	0.272	29139.5 ± 36.0	29104.3	-35.1	3830.0	4437.6
0.044	0.210	29522.7 ± 89.5	29453.7	-69.0	3446.8	4278.6
0.032	0.179	29736.9 ± 120.1	29708.9	-28.0	3232.6	4098.6
0.025	0.158	29849.5 ± 115.1	29921.5	72.0	3120.0	3919.2
0.022	0.148	29936.9 ± 158.6	30033.2	96.2	3032.6	3815.0
0.018	0.134	30200.5 ± 178.2	30209.7	9.2	2769.0	3639.7
0.014	0.120	30493.0 ± 230.1	30429.4	-63.6	2476.5	3406.2

* 每个实验值均为 6~8 组数据的算术平均值。

** 按式(2)计算。

酸钇在水内的溶解热, 其值分别是: 6.933 ± 0.008 , -20.569 ± 0.025 和 -28.489 ± 0.029 kJ/mol。

硝酸钇水溶液的稀释热 本文用如下方法测定硝酸钇溶液的稀释热: 测定三水硝酸钇在不同浓度的溶解热(表 1), 利用测定数据导出计算溶解热的经验公式^[3], 进而得出计算稀释热的经验公式。

将不同浓度下的 $\Delta\bar{H}_s$ 对 $c^{1/2}$ 作图, 得到三水硝酸钇的溶解热曲线(图 1)。

根据 Spedding 计算, 3-1 类型电解质在水溶液中的理论极限斜率为 29246.2 ^[7]。用最小二乘法处理表 1 的实验数据, 处理时, 以 29246.2 作为多项式中 $c^{1/2}$ 项的系数, 得到三水硝酸钇溶解热的经验公式

$$\Delta H_s = -32969.5 + 29246.2c^{1/2} - 73801.6c + 68088.7c^{3/2} \quad (1)$$

该式剩余标准偏差的平均值

$$\hat{\sigma} = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \nu_i^2}{N-M-1}} = \pm 75.3 \text{ J/mol}$$

(ν 为溶解热实验值与计算值之差, N 为实验值个数, M 为多项式最高次幂)。相关指数 $R^2 = 1 - \frac{\sum (y - \hat{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2} = 0.99$ (y 为实验值, \bar{y} 为实验值的算术平均值, \hat{y} 为计算值)。说明该公式拟合较好。

根据式(1), 当 $c \rightarrow 0$ 时, 三水硝酸钇的标准溶解热为 -32969.5 J/mol。

从式(1)导出硝酸钇溶液稀释热的经验公式:

$$\Delta H_{1,2} = \sum_{i=1}^3 A_i [(c_2^{1/2})^i - (c_1^{1/2})^i] \quad (2)$$

式中, $A_1 = 29246.2$, $A_2 = -73801.6$, $A_3 = 68088.7$ 。

硝酸钇的相对表观摩尔焓和相对偏摩尔焓 根据相对表观摩尔焓、溶解热和标准溶解

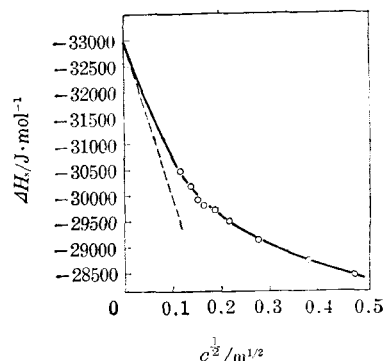


图 1 三水硝酸钇的溶解热曲线
图中虚线表示理论极限斜率

热的关系式 $\phi_L = \Delta H_s - \Delta H_s^{[8]}$, 由式(1)得到硝酸钇的相对表观摩尔焓的经验公式:

$$\phi_L = 29246.2c^{1/2} - 73801.6c + 68088.7c^{3/2} \quad (3)$$

根据偏摩尔焓的定义, 由式(1)得到溶液中硝酸钇和水的相对偏摩尔焓的经验公式:

$$\bar{L}_2 = 43869.2c^{1/2} - 147603.2c + 170221.9c^{3/2} \quad (4)$$

$$\bar{L}_1 = -263.6c^{3/2} + 1328.8c^2 - 1839.7c^{5/2} \quad (5)$$

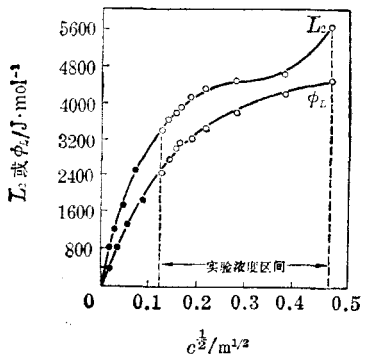


图2 硝酸钇的相对表观摩尔焓和相对偏摩尔焓

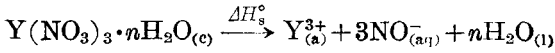
●——实验浓度区间数据;
○——非实验浓度区间数据

由式(3), (4) 计算得各实验点的相对表观摩尔焓和偏摩尔焓的数值亦列于表1.

将 ϕ_L 和 \bar{L}_2 分别对 $c^{1/2}$ 作图, 得硝酸钇的相对表观摩尔焓曲线和相对偏摩尔焓曲线(图2).

$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n=6, 4, 3$) 的标准溶解热 根据公式 $\Delta H_s^\circ = \Delta H_{0.219} + \Delta H_{0.219 \rightarrow 0}$, 计算了硝酸钇水合物的标准溶解热(表2). 式中, $\Delta H_{0.219}$ 为各水合物在 0.219 m 时的溶解热; $\Delta H_{0.219 \rightarrow 0}$ 为 0.219 m 硝酸钇溶液的无限稀释热, 用式(3)计算, 其值为 -4480.2 J/mol .

$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n=6, 4, 3$) 的标准生成热 硝酸钇水合物的溶解反应式如下:



计算标准生成热的公式为

$$\Delta H_{f(c)}^\circ = \Delta H_{f(Y^{3+}, aq)}^\circ + 3\Delta H_{f(NO_3^-, aq)}^\circ + n\Delta H_{f(H_2O, l)}^\circ - \Delta H_s^\circ$$

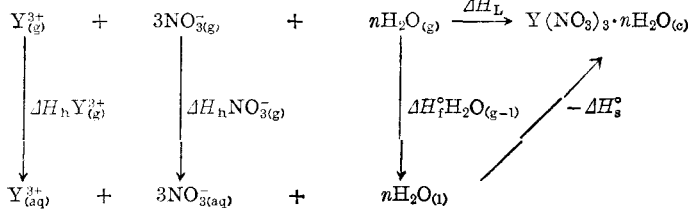
式中, $\Delta H_{f(Y^{3+}, aq)}^\circ = -702.9 \text{ kJ/mol}^{[9]}$, $\Delta H_{f(NO_3^-, aq)}^\circ = -207.4 \text{ kJ/mol}^{[10]}$, $\Delta H_{f(H_2O, l)}^\circ = -285.9 \text{ kJ/mol}^{[9]}$. 计算结果见表2.

表2 $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ 的标准溶解热、生成热、晶格能和脱水焓 (25°C)

n	标准溶解热 (kJ/mol)	标准生成热 (kJ/mol)	晶 格 能 (kJ/mol)	标 准 脱 水 焓 (kJ/mol)	
6	2.452	-3042.6	-4836.7	ΔH_{6-4}	27.447
4	-25.050	-2443.5	-4726.2	ΔH_{4-3}	7.866
3	-32.970	-2149.7	-4676.9	—	—

Peraichon 等人利用测定 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 在稀硝酸中的溶解热, 计算得 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的标准生成热为 -3043.9 kJ/mol . 本文的数值是 -3042.6 kJ/mol . 尽管测量途径不同, 但结果十分接近.

$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n=6, 4, 3$) 的晶格能 本文用水合焓循环法计算了 $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ 的晶格焓. 其循环如下:



硝酸钇水合物晶格焓的计算公式为

$$\Delta H_L = \Delta H_h Y_{(g)}^{3+} + 3\Delta H_h NO_{3(g)}^- + n\Delta H_f^\circ H_2O_{(g \rightarrow l)} - \Delta H_s^\circ$$

晶格能与晶格焓的关系是

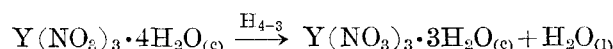
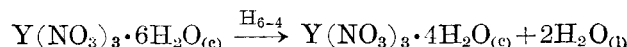
$$\Delta U = \Delta H_L - \Delta nRT$$

根据下式计算 $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ 的晶格能:

$$\Delta U = \Delta H_h Y_{(g)}^{3+} + 3\Delta H_h NO_{3(g)}^- + n\Delta H_f^\circ H_2O_{(g \rightarrow l)} - \Delta H_s^\circ - \Delta nRT$$

式中, $\Delta H_h Y_{(g)}^{3+} = -3710.4 \text{ kJ/mol}^{[11]}$, $\Delta H_h NO_{3(g)}^- = -295.0 \text{ kJ/mol}^{[13]}$, $\Delta H_f^\circ H_2O_{(g)} = -241.8 \text{ kJ/mol}^{[9]}$, $\Delta n = -(4+n)$ [n 为水合盐的水合度], $RT = 2.5 \text{ kJ/mol}$. 计算结果见表 2.

$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n=6, 4, 3$) 的标准脱水焓 这些水合物间的脱水反应如下:



利用本文的标准生成热数据, 计算了这些脱水反应的热效应(见表 2).

讨 论

(一) 本文测定 $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 的溶解热为 -0.188 kJ/mol . 由于量热体系总温升仅 0.009°C , 故误差较大. 但在估算 $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 的其它热力学数据以及考虑各种水合物热效应的相对大小和变化趋势方面, 这个数据可作一定参考. 根据这个数据, 估算 $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 的标准溶解热、标准生成热和晶格能分别是 -4.669 kJ/mol , -2749.7 kJ/mol 和 -4788.2 kJ/mol .

表 3 钇和重稀土硝酸盐的标准生成热、晶格能数据 (kJ/mol) 比较

盐 类	六 水 硝 酸 盐			四 水 硝 酸 盐		
元 素	Y	Dy	Ho	Y	Dy	Ho
标准生成热	-3042.6	-3042.6 ^[12]	-3030.5 ^[13]	-2443.4	-2446.4 ^[14]	-2441.8 ^[14]
晶格能	-4836.7	-4810.8 ^[13]	-4848.8 ^[13]	-4726.2	-4716.6 ^[14]	-4761.4 ^[14]

(二) 与其它稀土硝酸盐的标准生成热和晶格能数据比较, 六水硝酸钇和四水硝酸钇的标准生成热和晶格能多在镱和铥之间(表 3). 这与 Y^{3+} 半径落在重稀土系列之内的结果相一致. 从热力学方面支持了把钇列入重稀土的见解.

(三) 用六水和四水重稀土硝酸盐的晶格能分别对三价重稀土离子半径作图(图 3).

可以看出, 六水和四水硝酸钇的晶格能虽然在重稀土盐范围之内, 但都与镧系硝酸盐的晶格能曲线有不同程度的偏离. 说明钇和镧系元素在许多性质上虽有相似之处, 但由于原子结构不同, 仍有所差别.

与离子半径相近的镧系元素比较, 六水和四水硝酸钇的晶格能偏低的原因, 可能是镧系元素的 4f 电子以某种方式(通过 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁或 $4f$ 电

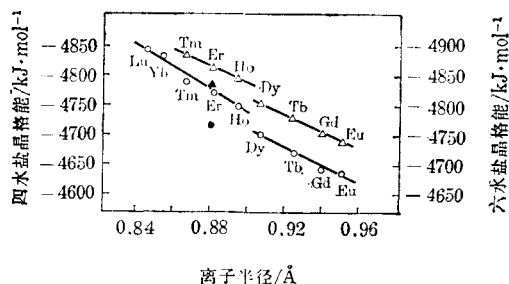


图 3 六水和四水重稀土硝酸盐的晶格能

$\triangle-L_n(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $\circ-L_n(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$;

$\blacktriangle-Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $\bullet-Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$

计算晶格能时, 六水和四水盐溶解热均取自文献[13]、[14]; $\Delta H_h L_n^{3+}(aq)$ 取自文献[11]; 离子半径取自文献[15]

子部分地)参与了成键作用,使镧系化合物中具有一定程度的共价性,增强了 Ln^{3+} 与配位体的键合作用。因而, Y^{3+} 与半径相近的 Ln^{3+} 相比,其成键能力要弱一些。

参 考 文 献

- [1] Perachon, G.; Thourey, J.; Mathurin, D., *Thermochim. Acta*, **1977**, 18, 229.
- [2] 宋迪生,张泉珍,朱盛华,王淑琴,刘翔纶,西北大学学报(自然科学版), **1982**, 2, 63.
- [3] Skinner, H. A. (Ed.), *Physical Chemistry, Series 1*, Vol. 10, 1st Edn., Butterworths, London, **1972**, p. 186.
- [4] 谭钦德,宋迪生,刘翔纶,未发表。
- [5] Попов, М. М., *“Термометр и калориметрия”*, Изд-во МТУ, Москва, **1954**, стр. 337.
- [6] Spedding, F. H.; Miller, C. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 74, 3158.
- [7] Spedding, F. H.; Derer, J. L.; Mohs, M. A.; Rard, J. A., *J. Chem. Eng. Data*, **1976**, 21, 474.
- [8] Harned, H. S.; Owen, B. B., *“The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions”*, 2nd Edn, New Haven, Connecticut, **1950**, p. 224.
- [9] Weast, R. C. (Ed.), *“CRC Handbook of Chemistry and Physics”*, 58th Edn., CRC Press, Cleveland, Ohio, **1977~1978**, D-71, D-77.
- [10] Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Shumm, R. H., *“Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Technical Note 270~3”*, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., **1970**.
- [11] 尹敬执,私人通讯。
- [12] 尹敬执,化学教育, **1983**, 6, 4.
- [13] Афанасьев, Ю. Ю.; Королева, Т. И., *Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. н.*, **1971**(3), 14.
- [14] Афанасьев, Ю. Ю.; Королева, Т. И., *Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. н.*, **1971**(5), 143.
- [15] 中山大学金属系,“稀土物理化学手册”,冶金工业出版社,北京, **1978**, 第3页。

THE MEASUREMENT OF SOLUTION HEAT FOR $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ IN WATER AND THE CALCULATION OF THEIR STANDARD FORMATION HEAT

TAN QING-DE* SONG DI-SHENG LIU YI-LUN

(Department of Chemistry, Northwestern University, Xian)

ABSTRACT

The integral solution heats of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 5, 4$) at 0.219 m and of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from 0.014 to 0.219 m were measured calorimetrically at 25°C. The empirical equations of solution heat for $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and of relative apparent molal enthalpy and relative partial molal enthalpy for yttrium nitrate have been derived. The data for heat of solution of $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 5, 4, 3$) at infinite dilution were obtained. The standard heat of formation of these hydrates, their enthalpies of dehydration and lattice energies were calculated.