

# 硝酸铈和钐的水合物在水中溶解热的测定\*

高胜利 杨祖培 谭钦德 刘翊纶

(西北大学化学系,西安)

本文用补偿式数字量热计测定了六水、四水硝酸铈和六水、五水硝酸钐 298.15K 时在水中的溶解热,求得了它们的标准生成热、相应的标准脱水焓和晶格能。

关键词: 硝酸铈水合物 硝酸钐水合物 溶解热

## 前 言

硝酸铈和钐的水合物在水中的溶解热文献虽有报道<sup>[1-3]</sup>,但结果不尽相同,且五水硝酸钐未见报道。本文用补偿式数字量热计测定了六水、四水硝酸铈和六水、五水硝酸钐在水中的溶解热,计算了它们的标准生成热、相应的标准脱水焓和晶格能。

## 实 验 部 分

### 一. 实验仪器

补偿式数字量热计由恒温槽(温度由微机控制在  $298.15 \pm 0.0001\text{K}$ ),补偿式量热单元及两个微机控制箱构成<sup>[4-6]</sup>。量热容器容积 40ml,紫铜镀金。搅拌器转速 379rp/min。加热器由 42<sup>#</sup> 双丝包锰铜丝用无感绕法绕制,封入  $\Phi 1.5\text{mm}$  的钽管内制成。

为考核量热系统的可靠性,测定了 298.15K 时 1molKCl 分别在 200ml 和 500ml 水中的溶解热为  $17.544 \pm 0.026\text{kJ/mol}$  和  $17.583 \pm 0.024\text{kJ/mol}$ ,与文献值  $17.55 \pm 0.04$ <sup>[7]</sup> 和  $17.584 \pm 0.017$ <sup>[8]</sup> 十分接近,证明量热系统是可靠的。

### 二. 样品

KCl 为优级纯,773K 下灼烧 4 小时,冷却、研细、过筛,装入玻球( $\Phi 12-14\text{mm}$ )内备用。四种水合物按文献[9]的方法制备和鉴定。在盛  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  的手套箱内磨细,装入玻球备用。试样重量均作浮力校正。二次蒸馏水的电导率不大于  $2.3 \times 10^{-6}\Omega^{-1}$ 。

### 三. 实验方法

启动控制系统,自动调节恒温槽为  $298.15 \pm 0.0001\text{K}$ 。在量热器内称入定量水,夹持器上放好盛试样的玻球。密封量热单元,放入恒温槽中。至恒温槽重新达  $298.15 \pm 0.0001\text{K}$ 。启动补偿控制系统,自动调节量热体系与恒温槽温度相等(温差  $\Delta T < 0.001\text{K}$ )。

本文于 1987 年 8 月 11 日收到。

\* 国家自然科学基金资助课题。

平衡 30 分钟, 打破玻球开始溶解过程。同时进行补偿, 直至热效应终结。

## 结果与讨论

### 一. 溶解热的测定

测得 298.15K 时四种水合物在水中的溶解热数据见表 1。

表 1  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 6, 4)$  和  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O} (m = 6, 5)$

在水中的溶解热(298.15K)

Table 1 Solution Heats of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 6.4)$  and  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O} (m = 6.5)$  in Water (298.15k)

| sample   | concentration, mole ratio | number of experiment | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) |  |
|--|---------------------------|----------------------|-----------------------------|--|
|  |                           |                      | experiment                  | literature   |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1:1000                    | 6                    | $18.859 \pm 0.028$          | $17.736 \pm 0.100^{[1]}$<br>$17.602 \pm 0.013^{[3]}$ |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1:1000                    | 6                    | $10.301 \pm 0.082$          | $0.761 \pm 0.038^{[2]}$                              |
| $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1:1000                    | 6                    | $19.283 \pm 0.193$          | $17.380 \pm 0.071^{[1]}$                             |
| $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1:1000                    | 6                    | $10.642 \pm 0.096$          | —  |

所测溶解热数据与文献有差别, 五水硝酸钐无参考数据。根据我们所用仪器的精度和所测 KCl 溶解数据的可靠性, 本文所测数据应是可靠的。

### 二. 标准生成热的计算

根据所得溶解热数据并考虑到试样浓度很小, 稀释热很小<sup>[3]</sup>, 可以认为所测  $\Delta H_f^\circ$  近似为  $\Delta H_f^\circ$ 。水合物在水中的溶解反应如下:

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \xrightarrow{\Delta H_f^\circ} \text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + n\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  则计算标准生成热的公式为

$\Delta H_{f, \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{c})}^\circ = \Delta H_{f, \text{Ln}^{3+}, \text{aq}}^\circ + 3\Delta H_{f, (\text{H}_2\text{O}, \text{l})}^\circ - \Delta H_f^\circ$  式中  $\Delta H_{f, \text{Nd}^{3+}, \text{aq}}^\circ = -696.2 \text{ kJ/mol}^{[10]}$ ,  $\Delta H_{f, \text{Sm}^{3+}, \text{aq}}^\circ = -691.62 \text{ kJ/mol}^{[10]}$ ,  $\Delta H_{f, (\text{NO}_3^-, \text{aq})}^\circ = -207.36 \text{ kJ/mol}^{[10]}$ ,  $\Delta H_{f, (\text{H}_2\text{O}, \text{l})}^\circ = -285.83 \text{ kJ/mol}^{[10]}$ , 计算结果见表 2。

三.标准脱水焓的计算

应用本文标准生成热数据, 计算下列脱水反应的热效应(结果见表 2):

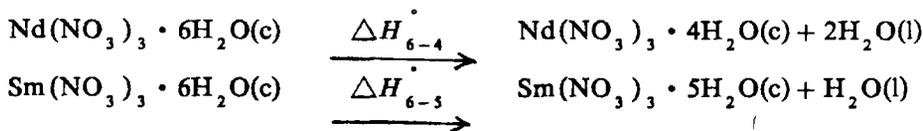


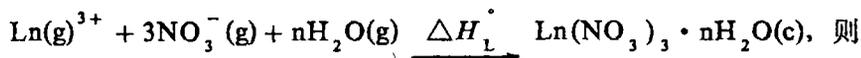
表 2  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n=6,4)$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}(m=6,5)$ 的标准生成热、脱水焓和晶格能(298.15K)

Table 2 The Standard Formation Heats, Dehydration Enthalpies and Lattice Energies of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n=6,4)$  and  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}(m=6,5)$

| sample   |      | standard formation heats(kJ/mol) | dehydration enthalpies(kJ/mol) |      | lattice energies(kJ/mol) |
|--|------|----------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------|
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | exp. | -3052.1                          | $\Delta H_{6-4}$               | 8.54 | -4662.3                  |
|  | lit. | -3071.1                          |                                | 8.49 | -4681.6                  |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | exp. | -2471.9                          | —                              |      | -4570.7                  |
|  | lit. | -2482.4                          | —                              |      | -4581.5                  |
| $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | exp. | -3048.0                          | $\Delta H_{6-5}$               | 8.67 | -4712.2                  |
|  | lit. | -3064.8                          |                                | 8.37 | -4729.3                  |
| $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | exp. | -2753.5                          | —                              |      | -4664.5                  |
|  | lit. | —                                | —                              |      | —                        |

四.晶格能的计算

设 $\Delta H_L^\circ$ 是 298.15K 从气体阴、阳离子和分子形成晶体格过程时的生成焓:



$$\Delta H_L^\circ = \Delta H_{f, \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{c})}^\circ - \Delta H_{f(\text{Ln}^{3+}, \text{g})}^\circ - 3\Delta H_{f(\text{NO}_3^-, \text{g})}^\circ - n\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}^\circ, \text{ 而 } \Delta H_L^\circ = \Delta U_L^\circ + \Delta nRT, \text{ 所以晶格能}$$

$$\Delta U_L^\circ = \Delta H_{f, \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{c})}^\circ - \Delta H_{f(\text{Ln}^{3+}, \text{g})}^\circ - 3\Delta H_{f(\text{NO}_3^-, \text{g})}^\circ - n\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}^\circ - \Delta nRT$$

式中  $\Delta H_{f(\text{Nd}^{3+}, \text{g})}^\circ = 4041.3\text{kJ/mol}^{[10]}$ ,  $\Delta H_{f(\text{Sm}^{3+}, \text{g})}^\circ = 4095.3\text{kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{f(\text{NO}_3^-, \text{g})}^\circ = -318.4\text{kJ/mol}^{[10]}$ ,  $\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}^\circ = -241.8\text{KJ/mol}^{[10]}$ , 并取  $R = 8.314\text{J/mol} \cdot \text{K}$ , 计算结果见表 2.

表 2 表明所求标准生成热、脱水焓和晶格能数值与文献值接近, 差异源于溶解热数据的不同。

## 参 考 文 献

- [1] Афанасьева, Ю.А., Клева, Т.И., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **3**, 14 (1971).  
 [2] Афанасьева, Ю.А., Клева, Т.И., *Изв. АН СССР. Сер. ХИМ.*, **5**, 143 (1971).  
 [3] Sepedding, F. H., Dercer, J. L., Mohs, M. A., and Rard, J. A., *J. Chem. Eng. Data*, **21**(4), 474 (1976).  
 [4] Zhong Guangxue, Ma Songtao, Zhao Hongan, and Shen Jieru, Sino-Japanese Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, C-29 (1986).  
 [5] 黄日安, 钟广学, *仪器仪表学报*, **4**(4), 350 (1983).  
 [6] 钟广学, 黄日安, *半导体敏感器件*, **2**, 47 (1985).  
 [7] Collator, J. D., Cox, *Pure and Applied Chemistry*, **40**, 399 (1974).  
 [8] Kilday, M. V., *J. Res. Nat. Bur. Stand (U.S.)*, **85**(6), 407 (1980).  
 [9] 谭钦德, 过伟, 何明安, 高胜利, 刘翊纶, *高等学校化学学报*, **7**, 12, 106 (1986).  
 [10] Weast, R. C., (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63th Edn., (1982-1983).  
 [11] Афанасьева, Ю.А. Королева, Т.И., *Радиохимия*, **2**, 249 (1973).

## MEASUREMENTS OF SOLUTION HEAT FOR NEODYMIUM NITRATE HYDRATES AND SAMARIUM NITRATE HYDRATES IN WATER

Gao Shengli Yang Zupei Tan Qinde Liu Yilun

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian)

The solution heats of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 6, 4$ ) and  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 6, 5$ ) in water have been measured by digital compensation calorimeter at 298.15K. The values are  $18.859 \pm 0.028$ ,  $10.301 \pm 0.082$ ,  $19.283 \pm 0.913$ , and  $10.642 \pm 0.096$  kJ/mol, respectively. The standard formation heats, dehydration enthalpies and lattice energies of the hydrates are reported.

**Keywords:** neodymium nitrate hydrate samarium nitrate hydrate  
solution heat