

用微量热法测定 Cr^{3+} 水解聚合 作用的反应热及热力学性质

于秀芳

(曲阜师范大学化学系, 山东曲阜 273165)

本文用微量热仪测定了 Cr^{3+} 在一定条件下的水解聚合作用的反应热, 结合戴安邦等的研究工作⁽⁴⁻¹⁰⁾, 求出了不同温度下的水解聚合作用的平衡常数及有关热力学函数。

关键词: 三价铬离子 微量热法 反应热 热力学函数

水合多价金属离子在水溶液中发生水解与聚合作用是一种普遍现象, 三价铬离子就是这类金属离子, 具有水解与聚合特征。它的许多应用常与其水解特征有关。因此, 研究这种水解聚合作用的性质不仅在理论上而且在实际应用上都有重要意义。

关于 Cr^{3+} 的水解聚合特征虽然 Bjerrum⁽¹⁾ 早在 1907 年曾指出过, 但有关它的水解聚合作用的研究一直进展缓慢。近一二十年来 Thompson⁽²⁾、Санников⁽³⁾ 等虽然有研究报道, 但是系统的研究还是戴安邦等⁽⁴⁻¹⁰⁾ 的工作。

戴安邦等^(7, 10) 用 pH 法研究了 Cr^{3+} 40℃ 时, 在 $0.04 \sim 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的一定酸度范围的水解聚合状态 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2^{5+}$ 、 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3^{6+}$, 并用“根十节”理论进行了处理, 用曲线拟合法确定了各级水解聚合作用的平衡常数为 40℃ $\lg K_1^* = -4.38$, $\lg K_2^* = -8.36$, $\lg K_3^* = -12.34$, 此结果与用离子交换法处理的结果 37.5℃, $\lg K_1^* = -4.58$, $\lg K_2^* = -7.58$ ⁽²⁾ 相近, 而比用光谱法研究的结果 40℃, $\lg K_1^* = -3.35$, $\lg K_3^* = -10.91$ ⁽³⁾ 要准确。

本文用微量热仪测定了含 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NaNO_3 为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 一定酸度时溶液在 40℃ 时的热效应。利用戴安邦等⁽⁷⁾ 用 pH 法、曲线拟合法得到的研究结果及作者测得的相同条件下各级水解聚合作用的反应热, 求出了不同温度下的水解聚合作用的平衡常数及有关的热力学函数。把微量热法用于水合多价金属离子的水解聚合作用的反应热及热力学性质的研究, 此法较简便, 测试数据可靠, 并反映出利用热谱图控制监测反应进程的可能法, 这方面的研究, 目前尚未见公开报道。

实 验 部 分

一. 仪器

热活性检测系统: 本实验采用瑞典 ThermoMetri AB 公司新产热活性检测系统(2277 Thermal Activity Monitor, Sweden)。该仪器热稳定性能好, 可检测出 $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度变化。恒温器的工作范围在 $10 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 温度可维持在 $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ 不变, 该仪器灵敏度高, 其最小检

收稿日期: 1994-09-06。

作者简介: 于秀芳, 女, 48 岁, 副教授。研究方向: 溶剂萃取化学和多价金属离子的水解性质研究。

测值为 $1.5 \times 10^{-7} \text{W}$, 24 小时基线飘移不大于 $2 \times 10^{-7} \text{W}$.

酸度计: TOA 酸度计, HM-20S, pH0.00-14.00, 日本东亚电波工业株式会社生产.

二. 实验方法

溶液的配制方法参考文献⁽⁷⁾. 溶液(1)先加入计算量的 NaNO_3 (A.R., 再经过两次重结晶)以维持离子强度为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 再加入计算量的经标定的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 为 $0.02 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 及 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ (A. R.) 1.54ml, 配制 100ml 含 $0.02 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cr}^{3+}$, $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaNO}_3$, $\text{pH}_{\text{原}} = 3.19$ 的溶液(平衡时 $\text{pH}_{\text{平}} = 2.55$).

溶液(2): 先加入计算量的 NaNO_3 (A.R., 再经两次重结晶), 以维持离子强度为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 再加入 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HNO}_3$ (A.R.) 2.55ml, 配制 100ml 含 $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaNO}_3$, $\text{pH}_{\text{原}} = 2.55$ ($\text{pH}_{\text{平}} = 2.55$) 的溶液.

本实验采用安瓶法, 在 4ml 不锈钢安瓶中测定. 取溶液(1)2ml 放入一支不锈钢安瓶中作为测量反应体系; 再取溶液(2)2ml 放入另一支 4ml 不锈钢安瓶中作为参比, 两安瓶同时放入热活性检测系统中在 40°C 的温度下预热 30 分钟, 然后放入 40°C 的仪器测量处, 进行反应热的测定. 仪器记录 Cr^{3+} 水解聚合作用的热谱曲线, 当记录笔返回基线, 即认为实验结束.

结果与讨论

一. 实验结果

本文维持在 40°C 温度时对 Cr^{3+} 的水解过程的热效应进行了测定, 实验过程进行了 710 小时, 得到了完整的热谱曲线, 见图 1.

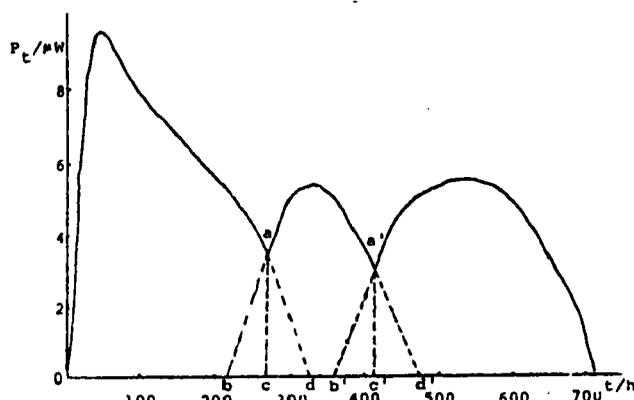


图 1 40°C 时 Cr^{3+} 水解聚合的热谱图

Fig.1 Thermogram of the hydrolytic polymerization of chromium(III) at 40°C

$[\text{Cr}^{3+}] = 0.02 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{NaNO}_3] = 0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH}_{\text{eq}} = 2.55$

从热谱曲线上可以看出, 曲线上有三个峰, 是与 Cr^{3+} 水解聚合过程有关, 分别对应于生成三种产物 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+}$, $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2^{5+}$, $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3^{6+}$, 热谱曲线下的面积即为反应热.

根据 Gibbs Helmholtz 方程及 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$, 当 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数

时, 可得积分式 $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + I$, 利用已知数据, 可求出其他温度下的平衡常数(K^\ominus)及

二. 讨论

1. 热谱图反映了 Cr^{3+} 水解聚合作用生成 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2^{5+}$ 、 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3^{6+}$ 时各过程的热效应。从热谱曲线可看到, 有三个吸热峰, 它们分别代表三个不同的吸热过程。第一个峰主要是 $2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+}$ 的过程; 第二个峰主要是 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2^{5+}$ 的过程; 第三个峰主要是 $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2^{5+} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3^{6+}$ 的过程。峰与峰之间曲线没有回到基线, 这说明三个反应进行时有交叉现象。

2. 在反应热的计算中, 作者以曲线上的两个最低点为界划分成三个部分, 从零点到第一个最低点曲线下的面积代表了第一个反应的反应热; 两个最低点之间曲线下的面积代表了第二个反应的反应热; 从第二个最低点到曲线返回基线时曲线下面的面积代表了第三个反应的热效应。根据热谱图, 可以从 a、a' 点沿曲线外延到基线 b、c、d 及 b'、c'、d' 得 Δabc 和 Δacd 面积大体相等, $\Delta a'b'c'$ 和 $\Delta a'c'd'$ 面积大体相等, 可见, 对第二个反应的反应热可看作 $baa'd'$ 下的面积, 而 acd 的面积可看作第一个反应的反应热的一部分, $a'b'c'$ 可看作第三个反应的反应热的一部分, 由于 Δabc 和 Δacd 面积大体相等, $\Delta ab'c'$ 和 $\Delta a'c'd'$ 的面积大体相等, 故作者认为上述处理基本是合理的。

3. 由于三个反应各有其不同的反应热和水解聚合反应的平衡常数, 都是吸热反应。所以水解聚合反应的平衡常数都随温度升高而增大, 而反应的自由能变化都随温度升高而降低。这种分析和表 1、2、3 中的数据是一致的。

总之, 本文用微量量热系统连续测定了 710 小时, 对 Cr^{3+} 在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NaNO_3 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH}_\mp = 2.55$ 的溶液测定了完整的热谱曲线, 并得到了反应的热效应, 又根据 40°C 时的水解平衡常数和测得的 $\Delta_r H_m^\ominus$, 求出了 $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 间各温度下的水解平衡常数和有关的热力学函数。此结果对从理论上说明水解聚合作用的行为提供了大量的数据, 为进一步认识 Cr^{3+} 的水解聚合过程将有重大的理论意义和应用前景。

参 考 文 献

- [1] Bjerrum, N., *Zell. Physik. Chem.*, 59, 336(1907).
- [2] Thompson, L. C., UCRL-11410, (1964).
- [3] Самников, Ю. И., Крылов, Е. И., Винограцов, В. М., *ЖНХ*, 2651(1967).
- [4] 罗勤慧、沈孟长、丁 益、戴安邦, *化学学报*, 40(6), 489(1982).
- [5] 罗勤慧、任建国、沈孟长、戴安邦, *化学学报*, 41(2), 117(1983).
- [6] 罗勤慧、任建国、沈孟长、戴安邦, *高等学校化学学报*, 4(4), 407(1983).
- [7] 罗勤慧、沈孟长、丁 益、戴安邦, *化学学报*, 40(2), 125(1982).
- [8] 罗勤慧、沈孟长、丁 益、屠庆云、戴安邦, *化学学报*, 43(12), 1138(1985).
- [9] 罗勤慧、沈孟长、丁 益、屠庆云、戴安邦, *化学学报*, 44, 568(1986).
- [10] 罗勤慧、沈孟长、丁 益、任建国、戴安邦, *中国科学(B)辑*, 137(1986).

DETERMINATION OF HEAT OF REACTION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES ON THE HYDROLYTIC POLYMERIZATION OF CHROMIUM(III) ION BY MICROCALORIMETRIC METHOD

Yu Xiufang

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

The hydrolytic polymerization of Cr^{3+} was studied with microcalorimetric method. Solution of reaction system contains $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ chromium nitrate, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium nitrate and $\text{pH} = 2.55$ (chemical equilibria), solution kept at 40°C . In every reaction system, reaction processes produce heat, the thermogram were determined using the 2277 Thermal Activity Monitor. From the thermogram, identified heat of reaction ($\Delta_r H_m^\ominus$) at 40°C

for reaction (1) $2\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \overset{K_1^\ominus}{=} \text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$, $\Delta_r H_m^\ominus(1) = 149.4 \text{ kJ/mol}$

for reaction (2) $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{4+} + \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \overset{K_2^\ominus}{=} \text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2^{5+} + 2\text{H}^+$, $\Delta_r H_m^\ominus(2) = 58.50 \text{ kJ/mol}$

for reaction (3) $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2^{5+} + \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \overset{K_3^\ominus}{=} \text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3^{6+} + 2\text{H}^+$, $\Delta_r H_m^\ominus(3) = 116.1 \text{ kJ/mol}$

Under the present experimental conditions, the hydrolysis constants obtained are as follows $\lg K_1^\ominus = -4.38$, $\lg K_2^\ominus = -8.36$, $\lg K_3^\ominus = -12.34$ by the Luo Qinhui, Dai Anbang et al.^(7,10)

Using the every heat of reaction ($\Delta_r H_m^\ominus$) and hydrolysis constants (K^\ominus) data, according to Gibbs-Helmholtz equation and $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K$, $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$, we have calculated the equilibrium constants (K^\ominus) of hydrolytic polymerization and thermodynamic function $\Delta_r G_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ at different temperature.

Keywords: chromium(III) ion microcalorimetry heat of reaction thermodynamic function