

## 量热法研究 $\text{Cr}^{3+}$ 水解聚合作用的热力学性质

张国鼎

于秀芳

(西北大学化学系, 西安 710069) (曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

关键词: 微量热法, 热谱,  $\text{Cr}^{3+}$  离子, 水解平衡常数, 热力学函数

水合多价金属离子在水溶液中发生水解聚合是一种普遍现象, 铬(III)离子就是这样的金属离子, 具有水解聚合特征. 铬(III)的许多应用常与其水解特性有关<sup>[1]</sup>, 虽然早在 1907 年 Bjerrum<sup>[2]</sup> 已经指出, 但迄今为止, 有关它的水解聚合的研究报道仍然较少<sup>[3]</sup>, 而用微量热法研究  $\text{Cr}^{3+}$  水解聚合作用的热力学还未见报道.

$\text{Cr}^{3+}$  水解聚合状态与其浓度有关, 在低浓度和较高浓度下发现水解聚合产物不同. 在较高浓度下形成单羟联的聚合质点, 此观点曾相继由 Hall<sup>[4]</sup>、戴安邦<sup>[5]</sup> 等人提出并得到了验证. 之后, 戴安邦等人对  $\text{Cr}^{3+}$  的水解聚合作用进行了系列研究<sup>[6-11]</sup>. 其中用 pH 法研究了  $\text{Cr}^{3+}$  在  $0.16\sim 0.32\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  浓度下的水解聚合状态为  $[\text{Cr}_2(\text{OH})]^{5+}$ ,  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2]^{7+}$ , 并用“根 + 节”法进行了处理, 得出了 313K 时水解聚合平衡常数<sup>[6]</sup>, 本文在此基础上, 用微量热法测定了  $\text{Cr}^{3+}$  水解聚合作用的热效应, 进而求出不同温度下的水解平衡常数及热力学函数.

### 1 实验

#### 1.1 仪器

热活性检测系统: 本实验采用瑞典 AB 公司产的新型热导式微量热量计. 该仪器热稳定性好, 可检测出  $10^{-6}\text{K}$  的温度变化, 恒温器的工作范围在 283~363K 之间, 温度可维持在  $\pm 2\times 10^{-4}\text{K}$  不变; 该仪器灵敏度高, 其最小检测值为  $1.5\times 10^{-7}\text{W}$ , 24h 基线漂移不大于  $2\times 10^{-7}\text{W}$ .

酸度计: TOA 酸度计, HM-20S,  $\text{pH}=0.00\sim 12.00$ , 日本东亚电波工业株式会社生产.

#### 1.2 实验方法

溶液的配制方法与文献<sup>[6]</sup>同. 称取一定量的  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ , (上海试剂一厂) 及  $\text{NaNO}_3(\text{AR})$ , 配制浓度为  $0.200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Cr}^{3+}$  溶液, 使溶液中含有  $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaNO}_3$ , 并用  $\text{HNO}_3(\text{AR})$  调节至一定的 pH 值为溶液 (I); 配制含有  $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液, 用  $\text{HNO}_3$  调节至和溶液 (I) 具有相同的 pH 值为溶液 (II).

本实验采用安瓶法, 在不锈钢安瓶中进行测试. 取溶液 (I) 2mL 放入一支 5mL 的不锈钢安瓶中作为反应体系; 再取溶液 (II) 2mL 放入另一支 5mL 的不锈钢安瓶中作为参比. 将两个安瓶同时放入热活性检测系统中预热 30min, 然后放入 313K 仪器测量处进行热效应测定. 仪器开始测量记录  $\text{Cr}^{3+}$  水解聚合作用的热谱曲线, 当记录笔返回基线时即认为实验结束.

1994-08-25 收到初稿, 1994-12-25 收到修改稿. 联系人: 张国鼎.

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

本文在 313K 时对  $\text{Cr}^{3+}$  的水解聚合作用过程中的热效应进行了测定, 实验连续测定了 147h, 得到了完整的热谱曲线, 见图 1; 并对溶液的酸度进行了测定,  $\text{pH}=2.05$ .

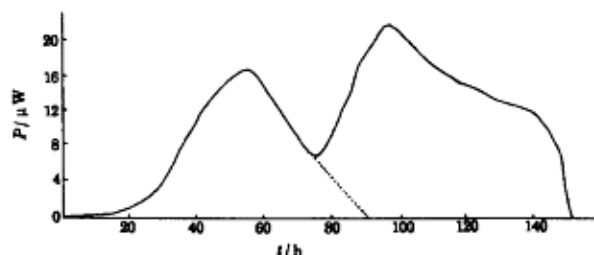
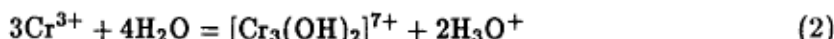
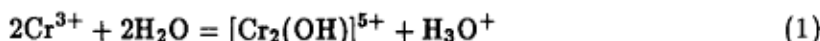


图 1 313K 时  $\text{Cr}^{3+}$  水解聚合作用的热谱图

Fig.1 Thermograms of the hydrolytic polymerization of chromium (III) at 313K

从热谱曲线可以看出, 曲线有两个峰, 这是与反应 (1) 和 (2) 的水解过程相关的, 热谱曲线下的面积即为吸热过程的热效应, 其数值可由曲线下的面积算出.

反应 (1) 和 (2) 分别为:



经计算知  $\Delta_r H_m(1) = 10.350\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_m(2) = 31.500\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

根据物理化学原理, 对于液相反应来说, 由于压力对凝聚体系的影响很小, 故可近似为标准压力下进行, 即  $\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m = \Delta_r S_m^\ominus$ . 根据  $\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + I$  及  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$  便可求出不同温度下的  $K^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ . 在这里, 把  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  看作与温度无关, 而  $\Delta_r G_m^\ominus$  看作与温度呈线性关系. 对于反应 (1) 和 (2) 求出的数值见表 1.

表 1 反应 (1) 和 (2) 在不同温度时的水解平衡常数和热力学函数

Table 1 The hydrolysis equilibrium constants and thermodynamical function of reaction (1), (2) at different temperatures

T/K	reaction 1 <sup>[a]</sup>		reaction 2 <sup>[b]</sup>	
	$K^\ominus(1) \times 10^3$	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K^\ominus(2) \times 10^5$	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
293	1.593	15.696	6.325	23.556
298	1.710	15.788	7.858	23.421
303	1.832	15.879	9.692	23.285
308	1.959	15.970	11.870	23.150
313	2.089	16.061	14.450	23.014
318	2.224	16.152	17.480	22.878
323	2.363	16.244	21.020	22.743

[a]  $\Delta_r S_m^\ominus(1) = -18.25\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , [b]  $\Delta_r S_m^\ominus(2) = -27.11\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 2.2 讨论

(1) 热谱图反映了  $\text{Cr}^{3+}$  水解聚合作用生成  $[\text{Cr}_2(\text{OH})]^{5+}$ 、 $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2]^{7+}$  整个过程的热效应。从热谱曲线可以看出, 有两个明显的吸热峰, 它们分别代表不同反应过程。两个峰之间的曲线未回到基线, 这说明两个反应过程有交叉。

(2) 在对反应过程热效应的计算中, 作者采用沿第一个峰下降曲线外延到基线而得到的整个峰下的面积代表反应 (1) 的热效应; 而整个热谱曲线下的面积代表反应 (2) 的热效应。

(3) 由于两个反应各有其不同的热效应和水解平衡常数, 又都是吸热过程, 所以水解平衡常数均随温度的升高而增大。这个结论与表 1 中的计算值是一致的。

总之, 本文用微热量计测定了浓度为  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Cr}^{3+}$  在  $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaNO}_3$ 、 $\text{pH}=2.05$  溶液水解聚合作用的热效应, 并根据 313K 时反应 (1)、(2) 的水解平衡常数<sup>[6]</sup>和本文测得的  $\Delta_r H_m^\ominus$ , 求出了 293~323K 间各温度下的水解平衡常数和热力学函数。此结果对从热力学上说明水解聚合作用的行为提供了有用的数据, 对进一步认识  $\text{Cr}^{3+}$  的水解聚合作用有一定意义。

## 参 考 文 献

- 1 Matsumoto S, Nakagawa D, Kaneko N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1976, 29:67
- 2 Bjerrum N, *Zeit. Physik. Chem.*, 1907, 59:336
- 3 Thompson L C. UCRL-11410, 1964
- 4 Hall, Eyring H T, Amer H J. *Chem. Soc.*, 1950, 72:782
- 5 戴安邦, 吴佑礼. *南京大学学报*, 1957, 2:631
- 6 罗勤慧, 任建国, 沈孟长等. *高等学校化学学报*, 1983, 4:407
- 7 罗勤慧, 沈孟长, 丁 益等. *化学学报*, 1982, 2:125
- 8 罗勤慧, 沈孟长, 丁 益等. *化学学报*, 1982, 6:489
- 9 罗勤慧, 任建国, 沈孟长等. *化学学报*, 1983, 2:117
- 10 罗勤慧, 沈孟长, 丁 益等. *化学学报*, 1985, 43:1138
- 11 罗勤慧, 沈孟长, 丁 益等. *化学学报*, 1986, 44:568

## Study on the Thermodynamical Functions of the Hydrolytic Polymerization of Chromium (III) Ion by Microcalorimetric Method

Zhang Guoding

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Yu Xiufang

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

**Abstract** The hydrolytic polymerization of  $\text{Cr}^{3+}$  at relative high concentrations have measured by microcalorimetric method. The thermogram have determined using the 2277 Thermoal Activity Monitor. The heat of reaction ( $\Delta_r H_m^\ominus$ ), the hydrolysis equilibrium constants ( $K^\ominus$ ) and thermodynamical function ( $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ ) at different temperatures have been calculated.

**Keywords:** Microcalorimetry, Thermogram, Chromium (III) ion, Hydrolysis equilibrium constant, Thermodynamical function