

## ENTHALPIES DE FORMATION DU NITRATE D'YTTRIUM HEXAHYDRATÉ ET DE L'ION $Y^{3+}$

GUY PERACHON, JACK THOUREY ET DANIEL MATHURIN

*Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS n° 116,  
Laboratoire de Chimie Minérale de l'INSA, 20, Avenue Albert-Einstein,  
69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 8 avril 1976)

### ABSTRACT

The dissolution enthalpies of yttrium and hexahydrated yttrium nitrate in nitric acid at different concentrations have been measured and the following enthalpies have been determined:

$$\Delta H_f^\circ (Y(NO_3)_3, 6H_2O, c, 298 K) = -727.5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (Y^{3+}, \text{aq}, 298 K) = -173.0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

### RÉSUMÉ

Les enthalpies de dissolution dans des solutions aqueuses d'acide nitrique à différentes concentrations ont été déterminées pour l'yttrium et le nitrate d'yttrium hexahydraté. De ces résultats, les enthalpies standards suivantes ont été déduites :

$$\Delta H_f^\circ (Y(NO_3)_3, 6H_2O, c, 298 K) = -727,5 \text{ kcal}^* \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (Y^{3+}, \text{aq}, 298 K) = -173,0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

### INTRODUCTION

La recherche des enthalpies de formation standard de certains composés de l'yttrium nous a conduits à déterminer l'enthalpie de formation du nitrate d'yttrium dans l'eau et en milieu acide nitrique. Ces déterminations ont été effectuées à partir de la mesure des enthalpies de dissolution du métal et du sel hexahydraté dans des solutions nitriques à différentes concentrations. De ces mesures, nous avons déduit l'enthalpie standard de formation du sel cristallisé  $Y(NO_3)_3, 6H_2O$  et de l'ion  $Y^{3+}$  dans l'eau à dilution infinie.

### APPAREILLAGE

Le calorimètre utilisé est un calorimètre « LKB 8700 » de type isopéribolique mis au point par Sunner et Wadso<sup>1,2</sup>. Toutes les réactions sont faites à 25°C, le

\*Dans cet article : 1 cal = 4,184 J.

calibrage s'effectuant par effet Joule. Nous avons vérifié expérimentalement que l'éventuelle correction provenant de l'effet thermique dû à la saturation en eau et acide nitrique de l'air libéré lors du bris de l'ampoule est négligeable dans tous les cas. Les courbes obtenues lors des diverses réactions sont exploitées selon la méthode de Dickinson<sup>3</sup>.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans tous les cas, la quantité de composé dissous correspond à une molarité finale d'environ  $10^{-3}$  M en ions  $Y^{3+}$ .

### *Enthalpie standard de formation du nitrate d'yttrium dans les solutions aqueuses d'acide nitrique*

*Principe de la méthode.* L'yttrium (produit Merck pour analyse) est dissous dans la solution initiale d'acide nitrique ( $HNO_3, aq_1$ ) selon la réaction globale :



La dissolution de l'yttrium s'effectuant avec consommation de protons, la normalité acide du milieu réactionnel a donc varié; nous exprimons l'acide nitrique à l'état final sous la forme  $HNO_{3,aq_2}$ .

L'effet thermique global ( $\Delta H_r$ ) déterminé expérimentalement et ramené à une mole d'yttrium est égal à :

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(Y(NO_3)_{3,aq_2}, \text{liq}, 298 \text{ K}) - 3 \Delta H_f^\circ(HNO_{3,aq_1}, \text{liq}, 298 \text{ K}) + \Delta H(\text{dil})$$

expression dans laquelle :

$\Delta H_f^\circ(Y(NO_3)_{3,aq_2}, \text{liq}, 298 \text{ K})$  est l'enthalpie de formation standard du nitrate d'yttrium en solution dans l'acide nitrique  $HNO_{3,aq_2}$

$\Delta H_f^\circ(HNO_{3,aq_1}, \text{liq}, 298 \text{ K})$ , l'enthalpie de formation standard de l'acide nitrique  $HNO_{3,aq_1}$

$\Delta H(\text{dil})$ , l'effet thermique correspondant à la dilution de l'acide résultant de la consommation de protons.

*Calcul de  $\Delta H(\text{dil})$ .* Dans ce calcul, on désigne par :

$x_1$ , le nombre de moles d'eau par mole d'acide à l'état initial ( $HNO_{3,aq_1}$ )

$x_2 = x_1 + dx$ , le nombre de moles d'eau par mole d'acide à l'état final ( $HNO_{3,aq_2}$ )

$a$ , le nombre de moles d'acide par mole d'yttrium à l'état initial

$a + da$ , le nombre de moles d'acide par mole d'yttrium à l'état final.

Le nombre de moles d'eau par mole d'yttrium est donc :

$$ax_1 = (a + da)(x_1 + dx)$$

Si  $\Delta H_a$  représente l'enthalpie de formation standard de l'acide  $HNO_3, xH_2O$ ,



l'enthalpie différentielle de mélange de cet acide s'exprime par :

$$h = \frac{d(\Delta H_d)}{dx}$$

La quantité d'acide consommée étant très faible par rapport à celle contenue dans la solution, l'effet de dilution est égal à :

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{dil}) &= (a+da) h dx \\ &= (a+da) h \left( -\frac{x_1 da}{a+da} \right) = -hx_1 da \end{aligned}$$

*Résultats.* Dans le cas étudié,  $da = -3$ . d'où :

$$\Delta H_f^\circ(Y(\text{NO}_3)_{3aq2}, \text{liq}, 298 \text{ K}) = \Delta H_f^\circ + 3 \Delta H_f^\circ(\text{HNO}_{3aq1}, \text{liq}, 298 \text{ K}) - 3hx_1$$

En fait, le titre de l'acide variant très peu, l'enthalpie de formation de  $Y(\text{NO}_3)_{3aq2}$  peut être considérée comme étant égale à celle de  $Y(\text{NO}_3)_{3aq1}$ .

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 1.

#### *Enthalpie standard de formation de $Y(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}(c)$*

*Principe de la méthode.* Le sel cristallisé (produit Merck pour analyse) est dissous dans une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_{3aq1}$ ) selon la réaction globale :



L'effet thermique  $\Delta H'_f$  mesuré correspond à :

$$\begin{aligned} \Delta H'_f &= \Delta H_f^\circ(Y(\text{NO}_3)_{3aq2}, \text{liq}, 298 \text{ K}) + 6 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}, 298 \text{ K}) \\ &\quad - \Delta H_f^\circ(Y(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}, c, 298 \text{ K}) + \Delta H'(\text{dil}) \end{aligned}$$

expression dans laquelle  $\Delta H'(\text{dil})$  représente l'enthalpie de dilution de l'acide nitrique résultant de l'apport d'eau par le sel hydraté.

*Calcul de  $\Delta H'(\text{dil})$ .* En prenant les mêmes conventions que dans le cas précédent, l'effet thermique a pour valeur :

$$\Delta H'(\text{dil}) = ad(\Delta H_d) = ah dx$$

Si  $n$  moles d'eau sont apportées par mole d'yttrium,  $dx = n/a$  d'où :

$$\Delta H'(\text{dil}) = nh$$

Dans le cas présent :

$$n = 6$$

*Résultats.* Les calculs ont été effectués à partir des enthalpies de dissolution du nitrate d'yttrium hexahydraté dans les acides 1 M et 3M. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DE  $Y(NO_3)_3, 6H_2O(c)$ 

Molarité initiale de $HNO_3$	$-\Delta H_f'$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$6\Delta H_f^\circ(H_2O, l)$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>4</sup>	$\Delta H_f^\circ(Y(NO_3)_3, aq, l)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H' (dil) = 6h$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^\circ(Y(NO_3)_3, 6H_2O, c, 298 K)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	42,35 ± 1	-409,890	-359	-1,2	-726,5 ± 3
3	47,3 ± 0,5	-409,890	-366	-108	-728,7 ± 4,5

Enthalpie standard de formation de l'ion  $Y^{3+}_{\infty H_2O}$

Principe de la méthode. L'enthalpie standard de formation de l'ion  $Y^{3+}$  dans l'eau à dilution infinie est calculée à partir de l'enthalpie standard de formation de nitrate d'yttrium dans les mêmes conditions :

$$\Delta H_f^\circ(Y^{3+}, aq, 298 K) = \Delta H_f^\circ(Y(NO_3)_3, aq, 298 K) - 3\Delta H_f^\circ(NO_3^-, aq, 298 K)$$

L'enthalpie du nitrate à dilution infinie est obtenue à partir de son enthalpie de dissolution dans l'eau :

$$\Delta H_f^\circ = -4,1 \pm 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(Y(NO_3)_3, aq, 298 K) = \Delta H_f^\circ(Y(NO_3)_3, 6H_2O, c, 298 K)$$

$$-6\Delta H_f^\circ(H_2O, liq, 298 K) + \Delta H_f^\circ$$

En prenant la valeur :

$$\Delta H_f^\circ(NO_3^-, aq, 298 K) = -49,56 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ (réf. 4)}$$

et les valeurs de l'enthalpie standard de formation du sel hydraté résultant des dissolutions dans l'acide 1 M puis 3 M, nous obtenons les résultats suivants :

$HNO_3$	$\Delta H_f^\circ(Y^{3+}, aq, 298 K)$
1 M	-172 ± 3 kcal mol <sup>-1</sup>
3 M	-174,2 ± 4,5 kcal mol <sup>-1</sup>

Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature<sup>5</sup> :

$$-172,9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

## RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

Dans le Tableau 3 sont reportés les résultats généraux obtenus précédemment.

TABLEAU 3  
RÉSULTATS GÉNÉRAUX

Conditions d'étude	Etat	$\Delta H_f^\circ$ 298 (kcal mol <sup>-1</sup> )
1 mole Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> dans 10 <sup>3</sup> moles HNO <sub>3</sub> , 52,5H <sub>2</sub> O	Aqueux	-359
1 mole Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> dans 3.10 <sup>3</sup> moles HNO <sub>3</sub> , 16,5H <sub>2</sub> O	Aqueux	-366
1 mole Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> dans 7,2.10 <sup>3</sup> moles HNO <sub>3</sub> , 5,9H <sub>2</sub> O	Aqueux	-364
1 mole Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> dans 14,4.10 <sup>3</sup> moles HNO <sub>3</sub> , 1,9H <sub>2</sub> O	Aqueux	-364
1 mole Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> dans 55.10 <sup>3</sup> moles H <sub>2</sub> O	Aqueux	-321
1 mole Y <sup>3+</sup> dans 55.10 <sup>3</sup> moles H <sub>2</sub> O	Aqueux	-173
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Cristallisé	-727,5

## CONCLUSION

Les éléments des terres rares ont des propriétés très voisines. En particulier, nous constatons que les enthalpies de formation standard des ions M<sup>3+</sup> sont du même ordre de grandeur. Il en est de même pour les nitrates. Le tableau 4 permet une comparaison de nos résultats et des valeurs données dans la littérature<sup>6</sup>.

TABLEAU 4

	La	Ce	Nd	Sm	Y littérature	Y nos résultats
M <sup>3+</sup> aqueux	-169	-166,4	-166,4	-165,4	-172,9	-171,8
M(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	-732,23	-729,14	-728,39	-727,29		-727,5
M(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> aqueux	-316,9	-314,7				-320,7
	dans 1000 H <sub>2</sub> O	dans 2600 H <sub>2</sub> O				dans 55000 H <sub>2</sub> O

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. Sunner et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1969) 97.
- 2 S. Sunner et I. Wadsö, *Sci. Tools*, 13 (1966) 1.
- 3 H. C. Dickinson, *N.B.S. Bull.*, 11 (1915) 189.
- 4 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey et R. H. Schumm, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Technical note 270-3, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1970.
- 5 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey, R. H. Schumm et K. L. Churney, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Technical note 270-5, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1971.
- 6 R. H. Schumm, D. D. Wagman, S. Bailey, W. H. Evans et B. Parker, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Technical note 270-7, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1973.