

在溶解焓实验中热效应影响因素分析

沈志农, 刘建华, 肖利, 龚文强, 胡洵璞

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 在教学实验中, 采用热电补偿法测量 KNO_3 晶体的溶解焓时, 实验结果往往与文献值不相符合, 其原因是晶体粒径的大小会对溶解焓测量精度有影响。通过对 KNO_3 晶体进行研磨和筛分, 得到了不同粒级的晶体, 分别对其进行了溶解焓的测定, 由此得出了积分溶解热, 并用图解法得出了微分溶解焓和积分冲淡热。实验结果表明, 晶体粒径对溶解热测量的偏差影响较大, 晶体粒径越小, 积分溶解热、微分溶解焓和积分冲淡热偏离文献值越小。因此实验中应当尽量将晶体充分研磨。

关键词: 粒径; 溶解焓; 热电补偿法

中图分类号: O6-339

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)05-0101-04

Analysis on Affecting Factors of Thermal Effect in Solution Enthalpies Experiments

Shen Zhinong, Liu Jianhua, Xiao Li, Gong Wenqiang, Hu Xunpu

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In experiments teaching, the results of solution enthalpies of KNO_3 crystal measured by electric heating compensation measurement are often not consistent with the literature value. Particle size of the crystal will affect measurement accuracy of solution enthalpies. Different grain size of the crystal are obtained by grinding and sieving, their solution enthalpies are measured respectively and integral solution heat are obtained. Differential solution enthalpies and integral dilute enthalpies are obtained by graphic method. The experimental results show that crystal size has greater impact on the measurement error of dissolution heat, and with the particle size of crystal decreasing the deviation from the literature values of integral solution heat, differential solution enthalpies and integral dilute enthalpies reduces. Therefore the crystal should fully grind in the experiments.

Keywords: particle sizes; solution enthalpies; electric heating compensation measurement

在物理化学中的热化学部分阐述了几种化学的热效应, 其中溶解焓是学生较难理解的部分, 为了加深对溶解焓的理解, 在物理化学实验教学中开设了溶解焓的测定实验项目。在过去的教学实验中, 学生实验得出的溶解热往往与文献值有些误差, 究其原因, 往往是在 KNO_3 研磨不够细的情况下, 才会导致实验数据误差较大。因此, 本文考察了实验试剂 KNO_3 的粒度对溶解热数据产生的影响, 以期为本科学实验教学提

供理论指导。

1 基本概念

在溶解过程中, 溶质与溶剂微粒间的作用所产生的能量与拆开原先溶质微粒间作用所产生的能量之差, 这种热效应称为溶解热。溶解热分为积分溶解热和微分溶解焓 2 种。

收稿日期: 2010-07-10

基金项目: 湖南工业大学精品课程基金资助项目(湖工大教字[2010]6-8)

通信作者: 沈志农(1963-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学工程师, 主要研究方向为物理化学及粉末冶金成型工艺,

E-mail: zhilong138138@sina.com

积分溶解热指在等温等压条件下, 1 mol B 溶质溶解在一定量的溶剂 A 中形成某指定浓度溶液时的焓变, 在此过程中溶液的浓度逐渐改变, 称为变浓溶解热, 以 Q_s 表示, 也称为变浓溶解焓 $\Delta_{\text{int}} H_{\text{m}}^{\text{e}[1]}$ 。

微分溶解热指在定温定压条件下, 1 mol 溶质溶于无限量的某一浓度溶液中产生的热效应, 在此过程中溶液的浓度可视为不变, 称为定浓溶解热或微分溶解焓 $\Delta_{\text{inf}} H_{\text{m}}^{\text{e}}$ 。微分溶解焓难以直接测量, 但可通过间接的方法求得^[2]。

把溶剂加到溶液中使之稀释, 其热效应称为冲淡热。它有积分(变浓)冲淡热和微分(定浓)冲淡热 2 种。积分冲淡热指在定温定压条件下, 把原来含 1 mol 溶质 A 和 n_{01} mol 溶剂 B 的溶液冲淡到含溶剂 B 为 n_{02} mol 时的热效应, 以 Q_d 表示^[3]。微分冲淡热指 1 mol 溶剂加到某一浓度的无限量溶液中所产生的热效应, 以

$$\left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2}$$

表示。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

实验仪器: SWC-RJ 溶解热测定装置 1 套, 南京桑力电子设备厂生产; TEP-200 电子天平 1 台, 湘仪天平仪器设备有限公司生产; 干燥器 1 个。

实验试剂: KNO_3 (AR 级), 符合 GB647-93, 经研磨、筛分, 得到不同粒径的 KNO_3 , 经 110°C , 2 h 烘干后放入干燥器内备用。

2.2 实验方法

采用电热补偿法^[4], 实验时先测定体系的起始温度, 随着样品的溶解, 溶液温度会随之降低, 即为吸热过程, 通过电加热方法使体系恢复到起始温度, 根据所耗电能求出热效应 $Q=Pt$ 。

2.3 实验操作

1) 在分析天平上分别精确称取 2.500 g, 1.500 g, 2.500 g, 2.500 g, 3.500 g, 4.000 g, 4.000 g 和 4.500 g 的 KNO_3 各 1 份。

2) 精确称取 216.200 g 蒸馏水放入杜瓦瓶内, 放入磁珠, 将温度传感器浸入蒸馏水下约 100 mm 深度。

3) 调节加热功率 P 为 2.5 W, 调节磁珠转速为所需要的转速。

4) 实验时, 先让加热器正常加热, 使温度高于环境温度 0.5°C 时, 打开杜瓦瓶加料, 按编号加入第一份样品并同步计时, 溶液温度很快下降, 随着加热的进行, 温度慢慢上升, 观察温差值回到 0 时, 加入第二份样品, 依次类推, 每加一份料的同时, 同步记录温差值回 0 的时间, 直至加完所有的样品。

5) 实验结束, 关闭电源开关, 拆去实验装置。

2.4 实验数据

为了考察不同粒径的 KNO_3 对溶解焓的影响, 在实验前对 KNO_3 进行研磨、筛分处理, 将样品筛分成 5 种粒级并编号, 如表 1 所示。

表 1 不同粒径 KNO_3 的编号 (25°C)

样品编号	1	2	3	4	5
目数	-150~-60	-60~-40	-40~-30	-30~-16	-16~-12
粒径 / mm	0.1~0.25	0.25~0.38	0.38~0.55	0.55~1.06	1.06~1.40

按 2.3 中实验操作得出的实验数据, 计算 H_2O 与 KNO_3 的物质的量之比 n_0 和积分溶解热 Q_s , 计算公式如下:

$$n_0 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{KNO}_3}} = \frac{1214.21}{m_{\text{KNO}_3}}, \quad (1)$$

式中: $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 为实验中加入 H_2O 的物质的量;

n_{KNO_3} 为实验中累计加入 KNO_3 的物质的量;

m_{KNO_3} 为实验中累计加入 KNO_3 的质量, 单位 g。

$$Q_s = \frac{252.75}{m_{\text{KNO}_3}} \times t, \quad (2)$$

式中: t 为累计通电时间, 单位 s。

将实验结果代入式 (1) 和式 (2), 求出 n_0 和积分溶解热 Q_s , 分列于表 2 中。

表 2 不同粒径 KNO_3 的 $Q_s(25^\circ\text{C})$

n_0	$Q_s / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
80	32.49	32.49	32.49	32.49	32.49
100	33.28	33.28	33.28	33.28	33.28
200	34.50	34.50	34.50	34.50	34.50
300	35.01	35.01	35.01	35.01	35.01
400	35.33	35.33	35.33	35.33	35.33

表 2 数据为不同粒径 KNO_3 在 n_0 取不同值时所对应的积分溶解热 Q_s 的实验值。

3 数据处理

3.1 图解法

如图 1 所示, 在 Q_s-n_0 曲线上不同 Q_s 点的切线斜率为对应于该浓度溶液的微分冲淡热, 如在 n_{01} 的微分冲淡热即

$$\left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_0}\right)_{T, p, n_2} = AD/CD。该切线在纵坐标上的截距$$

OC , 即为相应于该浓度溶液的微分溶解焓 $\Delta_{\text{inf}} H_{\text{m}}^{\text{e}}$ 。积分冲淡热 $Q_d = (Q_s)_{n_{02}} - (Q_s)_{n_{01}}$ 即为图 1 中的 BE ^[2]。

将表 2 所列的数据作图, 得到不同粒径 KNO_3 的 Q_s-n_0 关系图, 如图 2 所示。

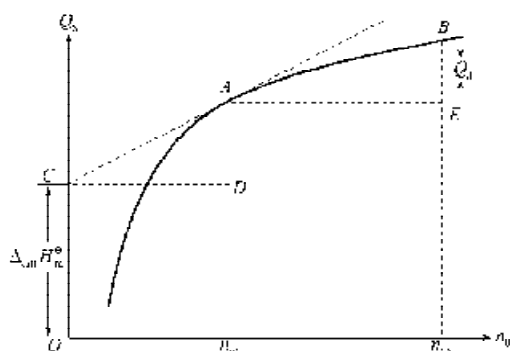


图1 各溶解热的关系图

Fig. 1 The relationship diagram of solution heat

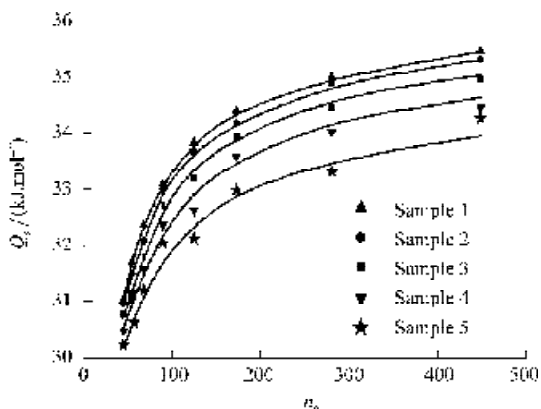


图2 不同粒径 KNO₃ 的 Q_s-n₀ 图

Fig. 2 Q_s-n₀ graph of different-sized KNO₃

3.2 实验结果讨论

据图2中的各曲线,按3.1中所述方法计算出不同n₀对应的微分溶解热 $\Delta_{diff}H_m^e$,其数据列于表3。

表3 不同粒径 KNO₃ 对应的 $\Delta_{diff}H_m^e$ (25℃)

Table 3 $\Delta_{diff}H_m^e$ of different-sized KNO₃ (25℃)

n ₀	$\Delta_{diff}H_m^e / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
80	29.74	29.57	29.40	29.36	29.17
100	30.81	30.64	30.20	30.00	29.77
200	32.94	32.84	32.53	32.00	31.95
300	33.78	33.56	33.21	32.72	32.24
400	34.01	33.91	33.75	33.22	32.64

n₀从80→100, 100→200, 200→300, 300→400时所对应的积分冲淡热Q_d见表4。

表4 不同粒径 KNO₃ 对应的 Q_d (25℃)

Table 4 Q_d of different-sized KNO₃ (25℃)

n ₀	Q _d / (kJ · mol ⁻¹)				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
80 → 100	0.79	0.78	0.60	0.53	0.43
100 → 200	1.22	1.21	1.21	1.20	1.17
200 → 300	0.51	0.50	0.50	0.49	0.46
300 → 400	0.32	0.31	0.30	0.30	0.30

KNO₃在n₀为200左右的积分溶解热Q_s文献值的计算公式如下^[5]:

$$Q_s^* = 34.98 - 0.157(t - 25^\circ\text{C}) \quad (3)$$

KNO₃在n₀由300冲淡至200时的积分冲淡热Q_d文献值的计算公式如下^[3]:

$$Q_d^* = 523 - 8.30(t - 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

当温度为25℃, n₀为200时,由式(3)计算出的文献值Q_s*为34.98 kJ · mol⁻¹。将表2中Q_s的实验值与文献值Q_s*比较可看出:当KNO₃粒径在0.1~0.25 mm时,误差为1.37%;粒径在0.25~0.38 mm时的误差为1.43%;粒径在0.38~0.55 mm时的误差为2.46%;粒径在0.55~1.06 mm时的误差为3.77%;粒径在1.06~1.40 mm时的误差为5.46%。说明随着KNO₃粒径的增大,会造成积分溶解热Q_s下降。综合实验数据可知:当粒径小于0.40 mm时,对实验精度的影响不大,而当粒径大于0.50 mm时,对实验精度则会产生较大影响。分析认为大粒径的KNO₃晶粒有可能没有全部溶解或假溶解,因而不可能释放出溶解热。

同样,在25℃且n₀为200→300时,由式(4)计算出积分冲淡热的文献值Q_d*为523 J · mol⁻¹。由表4所示的图解值表明:随着KNO₃粒径的增大,图解值Q_d与文献值Q_d*的误差由2.50%增大到12.05%,说明KNO₃的粒径引起积分冲淡热的误差相对较大。同样,表3的图解数据也说明KNO₃的粒径越大,引起微分溶解热的误差也越大。

因为积分冲淡热和微分冲淡热都是图解值,同时具有作图误差和计算的累计误差,所以导致了二者与文献值有更大的误差。

4 结论

1)通过上述实验证明,当粒径大于0.50 mm时,对实验精度会产生较大影响,这可能是大粒径的KNO₃晶粒在实验过程中没有全部溶解或假溶解而造成的。

2)随KNO₃粒径的增大,溶解焓的实验值与文献值的偏差增大,尤其微分冲淡热和积分冲淡热的偏差更大一些,这是因为二者是由积分溶解热图解求出的,累计误差更大一些。

3)必须对市售的KNO₃(AR级)进行研磨处理且尽可能地磨细,并在实验过程中强化搅拌,才能使KNO₃晶体溶解效果更好,从而可较精确地得到溶解焓并与文献值相符合。

参考文献:

[1] 王淑兰. 物理化学[M]. 3版. 北京: 冶金工业出版社, 2005:

- 23-24.
Wang Shulan. Physical Chemistry[M]. 3rd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 23-24.
- [2] 徐维清, 孙尔康, 吴奕, 等. 溶解热测定实验的自动测控系统[J]. 大学化学, 2000, 15(5): 41-42.
Xu Weiqing, Sun Erkang, Wu Luan, et al. Automatic Control System of Solution Heat Measurement Experiment[J]. University Chemistry, 2000, 15(5): 41-42.
- [3] 郑传明, 王良玉, 劳捷. 溶解热测定实验的改进[J]. 实验技术与管理, 2008, 25(12): 45-47.
Zheng Chuanming, Wang Liangyu, Lao Jie. The Improvement of Experiments for the Measurement of Solution Heat[J]. Experimental Technology and Management, 2008, 25(12): 45-47.
- [4] 庞承新, 唐文芳, 陈今浩. 微机控制溶解热的测定研究[J]. 广西师范学院学报: 自然科学版, 2005, 22(2): 39-42.
Pang Chengxin, Tang Wenfang, Chen Jinhao. Research into the Measurement of Heat Fusion[J]. Journal of Guangxi Teachers University: Natural Science Edition, 2005, 22(2): 39-42.
- [5] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 17.
Teaching Section of Physical Chemistry, School of Chemistry, Beijing University. Experiments of Physical Chemistry[M]. Beijing: Beijing University Press, 2002: 17.

(责任编辑: 李玉珍)

.....

(上接第 70 页)

- [3] Hewlett W J, Randolph M F. Analysis of Piled Embankments [J]. Ground Engineering, 1988, 21(3): 12-18.
- [4] 吴子树, 张利民, 胡定. 土拱的形成机理及存在条件探讨[J]. 成都科技大学学报, 1995, 83(2): 15-19.
Wu Zishu, Zhang Limin, Hu Ding. Studies on the Mechanism of Arching Action in Loess[J]. Journal of Chengdu University of Science and Technology, 1995, 83(2): 15-19.
- [5] 陈福全, 李阿池, 吕艳平. 桩承式路堤中土拱效应的改进 Hewlett 算法[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(6): 1278-1283.
Chen Fuquan, Li Achi, Lu Yanping. An Improved Solution of Hewlett's Method for Soil Arching Effect on Piled Embankments[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2007, 26(6): 1278-1283.
- [6] 陈云敏, 贾宁, 陈仁明. 桩承式路堤土拱效应分析[J]. 中国公路学报, 2004, 17(4): 1-6.
Chen Yunmin, Jia Ning, Chen Renming. Soil Arch Analysis of Pile-Supported Embankments[J]. China Journal of Highway and Transport, 2004, 17(4): 1-6.
- [7] 周德培, 肖世国, 夏雄. 边坡工程中抗滑桩合理桩间距的探讨[J]. 岩土工程学报, 2004, 26(1): 132-135.
Zhou Depei, Xiao Shiguo, Xia Xiong. Discussion on Rational Spacing between Adjacent Anti-Slide Piles in Some Cutting Slope Projects[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2004, 26(1): 132-135.
- [8] 蒋良潍, 黄润秋, 蒋忠信. 黏性土桩间土拱效应计算与桩间距分析[J]. 岩土力学, 2006, 27(3): 445-450.
Jiang Liangwei, Huang Runqiu, Jiang Zhongxin. Analysis of Soil Arching Effect between Adjacent Piles and Their Spacing in Cohesive Soils[J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, 27(3): 445-450.
- [9] 沈珠江. 理论土力学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2000.
Shen Zhujiang. Theoretical Soil Mechanics[M]. Beijing: China WaterPower Press, 2000.
- [10] Zhu H P, Yu A B. Averaging Method of Granular Materials [J]. Phys. Rev. E, 2002, 66(2): 021302-021302.10.
- [11] Silva M D, Rajchenbach J. Stress Transmission Through a Model System of Cohesionless Elastic Grains[J]. Letters to Nature, 2000(8): 708-710.
- [12] Claudin P, Bonchoned J P. Static Avalanches and Giant Stress Fluctuation in Soils[J]. Phys. Rev. Letters, 1997, 78(2): 231-234.
- [13] 蒋红英, 鲁进步. 碎石桩内部的拱效应分析[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(1): 111-114.
Jiang Hongying, Lu Jinbu. Analysis of Arch Effect in Gravel Pile[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2005, 31(1): 111-114.

(责任编辑: 李玉珍)