

计算机联用测定无机盐溶解热

一 实验目的

1. 用量热计测定 KCl 的积分溶解热。
2. 掌握量热实验中温差校正方法以及与计算机联用测量溶解过程动态曲线的方法。

二 实验原理

盐类的溶解过程通常包含着两个同时进行的过程：晶格的破坏和离子的溶剂化。前者为吸热过程，后者为放热过程。溶解热是这两种热效应的总和。因此，盐溶解过程最终是吸热或放热，是由这两个热效应的相对大小所决定的。

常用的积分溶解热是指等温等压下，将 1 摩尔溶质溶解于一定量溶剂中形成一定浓度溶液的热效应。

溶解热的测定可以在具有良好绝热层的量热计中进行的。在恒压条件下，由于量热计为绝热系统，溶解过程所吸收的热或放出的热全部由系统温度的变化反映出来。为求 KCl 溶解过程的热效应，进而求得积分溶解热（即焓变 ΔH ），可以根据盖斯（Гесс）定律将实际溶解过程设计成两步进行，如图 2-1。

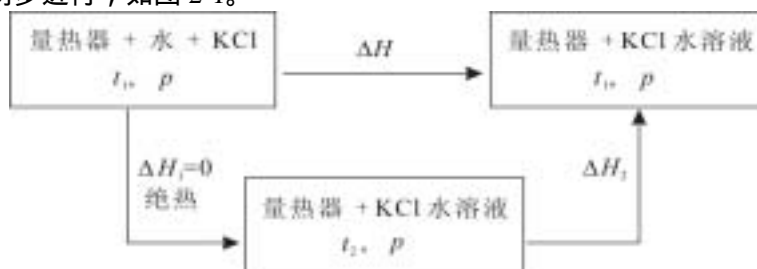


图 2-1 KCl 溶解过程的图解

由图可知，恒压下焓变 ΔH 为两个过程焓变 ΔH_1 和 ΔH_2 之和，即：

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (2-1)$$

因为量热计为绝热系统， $Q_p = \Delta H_1$

所以在 t_1 温度下溶解的恒压热效应 ΔH 为：

$$\Delta H = \Delta H_2 = K(t_1 - t_2) = -K(t_2 - t_1) \quad (2-2)$$

式中 K 是量热计与 KCl 水溶液所组成的系统的总热容量， $(t_2 - t_1)$ 为 KCl 溶解过程系统的温度变化值 $\Delta t_{\text{溶解}}$ 。

设将质量为 m 的 KCl 溶解于一定体积的水中，KCl 的摩尔质量为 M ，则在此浓度下 KCl 的积分溶解热为：

$$\Delta_{\text{sol}} H_m = \frac{\Delta H \cdot M}{m} = -\frac{KM}{m} \Delta t_{\text{溶解}} \quad (2-3)$$

K 值可由电热法求取。即在同一实验中用电加热提供一定的热量 Q ，测得温升为 $\Delta t_{\text{加热}}$ ，则 $K \cdot \Delta t_{\text{加热}} = Q$ 。若电热丝电阻为 R ，电流强度为 I ，通电时间为 τ ，则：

$$K \cdot \Delta t_{\text{加热}} = I^2 R \tau \quad (2-4)$$

所以

$$K = \frac{I^2 R \tau}{\Delta t_{\text{加热}}} \quad (2-5)$$

由于实验中搅拌操作提供了一定热量，而且系统也并不是严格绝热的，因此在盐溶解的过程或电加热过程中都会引入微小的额外温差。为了消除这些影响，真实的 $\Delta t_{\text{溶解}}$ 与 $\Delta t_{\text{加热}}$ 应用图 2-2 所示的外推法求取。

图 2-2 表示电加热过程的温度 ~ 时间 ($t \sim \tau$) 曲线。AB 线和 CD 线的斜率分别表示在电加热前后因搅拌和散热等热交换而引起的温度变化速率。 t_B 和 t_C 分别为通电开始时的温度和通电后的直线段的最初温度。真实的 $\Delta t_{\text{加热}}$ 必须在 t_B 和 t_C 间进

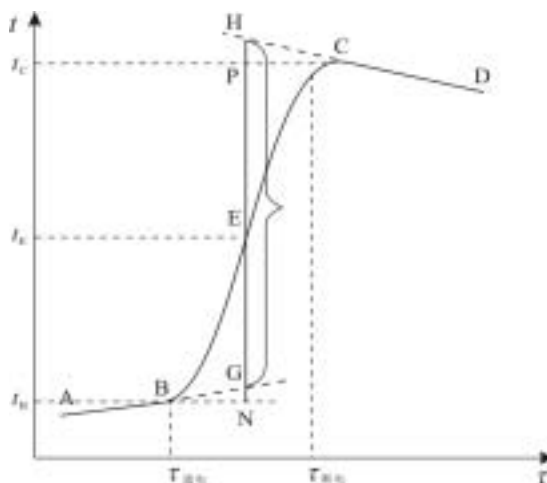


图 2-2 求 $\Delta t_{\text{加热}}$ 的外推法作图

行校正，去掉由于搅拌和散热等所引起的温度变化值。为简便起见，设加热集中在加热前后的平均温度 t_E （即 t_B 和 t_C 的中点）下瞬间完成，在 t_E 前后由搅拌或散热而引起的温度变化率即为 AB 线和 CD 线的斜率。所以将 AB、CD 直线分别外推到与 t_E 对应时间的垂直线上，得到 G、H 两交点。显然 GN 与 PH 所对应的温度差即为 t_E 前后因搅拌和散热所引起温度变化的校正值。真实的 $\Delta t_{\text{加热}}$ 应为 H 与 G 两点所对应的温度 t_H 与 t_G 之差。

本实验用半导体温度计测温，并将电讯号直接输入信号处理器与计算机组成在线检测系统，所有的测量均可由计算机完成，并能屏幕显示溶解过程的温度~时间动态曲线。计算机在线检测控制原理见图 2-3。

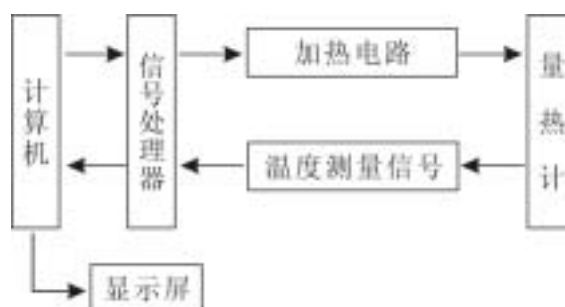


图 2-3 计算机在线检测控制示意图

三 试剂与仪器

试剂：干燥过的分析纯 KCl。

仪器：量热计，磁力搅拌器，直流稳压电源，电流表，信号处理器，电脑，天平。

实验装置见图 2-4。

四 实验步骤

1.用量筒量取 225 mL 去离子水，倒入量热计中并测量水温。

2. 在干燥的试管中称取 4.5 ~ 4.8 g 干燥过的 KCl（精确到 $\pm 0.01\text{g}$ ）。

3. 先打开信号处理器，调压器，再打开电脑。自动进入实验软件，在“项目管理”中点击“打开项目”，选择“溶解热测定”，点击“打开项目”。

4. 点击“测量”，设定采样总时间为 20 分钟；选择“编辑时间表”，在“输出量”一栏中。选择“加热控制”；在“时间表的名称”一栏中任意输入一名称；相对开始时间设定为 600 秒，输出参数设定为“开”，点击“加入”；再输入 900 秒相对开始时间，输出参数设定为“关”，点击“加入”。选择“自动运行”后退出。

5.在“同时测量参数”中，左侧“温度”“电压”“电流”三项皆选中；右侧只选中温度的动态曲线显示。然后选择“自动存盘”。

6. 启动磁力搅拌器并调节转速至中等速度，然后点击“开始采样”并切换到“动态曲线”。

7. 单击鼠标右键，选择“设置绘图范围”，将各项调整至最佳观察状态。

8. 待采样时间将至 300 秒时，切换到“周期采样”观察时间表，300 秒时将 KCl 快速从加盐口倒入，塞好瓶口，再切换到“动态曲线”继续观察。600 秒时自动进入加热状态，此时电流表与电脑显示窗口均有加

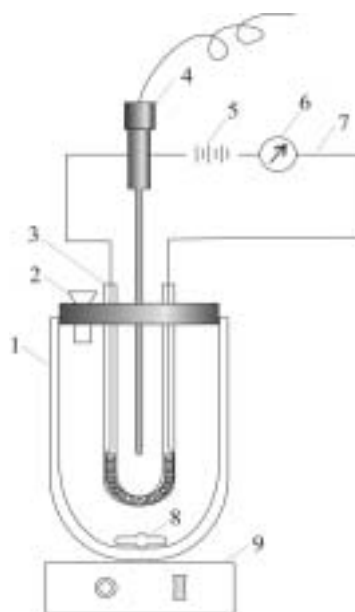


图 2-4 溶解热测定装置

- 1-保温杯；2-加盐口 3-电热丝加热管；
4-半导体温度计；5-直流电源；6-电流表；
7-开关；8-磁搅拌子；9-磁力搅拌器

热电流值显示。900 秒后自动停止加热。

9. 20 分钟后，实验自动结束。注：若采样前未点击“自动存盘”，此时在“周期采样”中点击“保存数据”（自己设文件名）

10. 切换到“数据处理”，点击“读入数据”，打开刚才保存的文件，切换到“数据表格”。每一分钟记录一个数据点。

五 数据处理

1. 作盐溶解过程和电加热过程温度~时间图，用外推法求得真实的 $\Delta t_{\text{溶解}}$ 与 $\Delta t_{\text{加热}}$ 。

2. 按式(2-5)计算系统总热容量 K 。

3. 按式(2-3)计算 KCl 的积分溶解热 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$ 。

六 思考题

1. 溶解热与哪些因素有关？本实验求得的 KCl 溶解热所对应的温度如何确定？是溶解前的温度还是溶解后的温度？还是两者的平均值？

2. 如测定溶液浓度为 0.5 mol KCl/100mol H₂O 的积分溶解热，问水和 KCl 应各取多少？（已知保温杯的有效容积为 225 mL）

3. 为什么要用作图法求得 $\Delta t_{\text{溶解}}$ 与 $\Delta t_{\text{加热}}$ ？如何求得？

4. 本实验如何测定系统的总热容量 K ？若用先加热后加盐的方法是否可以？

5. 在标定系统热容过程中，如果加热电流过大或加热时间过长，是否会影响实验结果的准确性？为什么？

实验指导参考

一、教学要点

1、溶解过程温度~时间图；用绝热量热计测量某温度下溶质溶于水变为同温度下溶液的热效应。

2、量热计热容的测量有电标定法与化学标定法，本实验用电标定的原理与方法。

3、作图法进行热漏校正以得出真实的 t 。通过校正，使过程模拟为

瞬时绝热完成。

4、实验监控仪的使用方法。

二、指导实验注意点

1、注意线路的连接，尤其是保温杯上的接线端容易脱落，更需为使输出的电压稳定，稳压电源不要关掉。

2、加盐管的口要用滤纸擦干，以防止盐粒粘住而不溶解在水中。

3、搅拌转速在实验过程中应保持恒定，转速要适当，保证氯化钾在半分钟内溶解。

4、若实验进行到 600 秒时不自动加热或 900 秒时不停止加热，则可能是未输入相对开始时间或未输入相对结束时间。

5、记录数据时，只需记每分钟时的温度与电流值，电压值可不记录。

三、数据处理示例

1、室温 18.2 电热丝电阻 $R = 4.83$

测得：KCl 质量 $m = 18.01 - 13.25 = 4.76\text{g}$

加热电流 $I = 1.124\text{ A}$ 加热时间 $\tau = 300\text{ s}$

盐溶解温差 $\Delta t_{\text{溶}} = 1.122 - 2.278 = -1.156\text{ K}$

加热升温 $\Delta t_{\text{热}} = 2.920 - 1.134 = 1.786\text{ K}$

求得：量热计热容 $K = I^2 R \tau / \Delta t_{\text{热}}$

$$= 1.124^2 \times 4.83 \times 300 / 1.786 = 1.025\text{ kJ/K}$$

KCl 摩尔溶解热:

$$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} = -KM\Delta t_{\text{溶}} / m = -1.025 \times 74.56 \times (-1.156) / 4.76$$

$$= 18.56\text{ kJ/mol}$$

2、1mol KCl 溶于 200mol 水中的摩尔溶解热数据如下：

$t/$	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	19.98	19.09	18.30	17.56	16.84

四、思考题解答要点

- 1、与溶质、溶剂性质、溶解温度及浓度有关。本实验对应的溶解温度即盐溶解前的水温。
- 2、水为 225mL，则 KCl 为 4.65 g。
- 3、参见教材实验原理部分。
- 4、电热法。不可以，因为要求的是量热计与盐溶液的热容量，而不是量热计与水的热容量。
- 5、本题应具体计算各项误差。

$$\Delta(\Delta H)/\Delta H = \Delta K/K + \Delta(\Delta t_{\text{溶}})/\Delta t_{\text{溶}} + \Delta m/m$$

$$\text{其中 } \Delta K/K = 2\Delta I/I + \Delta R/R + \Delta t/t + \Delta(\Delta t_{\text{热}})/\Delta t_{\text{热}}$$

$\Delta R/R = 0.01/5 = 0.002$ ，当 $\Delta m = 0.01 \text{ g}$ 时， $\Delta m/m$ 也仅为 0.002，

不必用分析天平称量 KCl

五、进一步讨论

1. 系统的总热容量 K 除用电加热方法标定外，还可以采用化学标定法，即在量热计中进行一个已知热效应的化学反应，如强酸与强碱的中和反应，可按已知的中和热与测得的温升求得 K 值。同样也可用已知积分溶解热的某物质作为标准，测量其溶解前后的温差求得 K 值。

2. 利用本实验装置尚可测定溶液的比热。基本公式是：

$$Q = (mc + K')\Delta t_{\text{加热}} \quad (2-6)$$

式中 m 、 c 分别为待测溶液的质量与比热， Q 为电加热输入的热量， K' 为除了溶液之外的量热计的热容量。 K' 值可通过已知比热的参比液体（如去离子水）代替待测溶液进行实验，按此基本公式求得。本实验装置还可用来测定弱酸的电离热或其它液相反应的热效应，也可进行反应动力学研究。