

# 溶解焓实验报告

张锦程

2020 年 9 月 27 日

## 1 实验目的

1. 测量硝酸钾在不同浓度水溶液的溶解热，求硝酸钾在水中溶解过程的各种热效应。
2. 掌握量热装置的基本组合及电热补偿法测定热效应的基本原理。
3. 复习掌握常用的测温技术。

## 2 实验原理

物质溶于溶剂中，一般伴随有热效应的发生。盐类的溶解通常包含着几个同时进行的过程：晶格的破坏、离子或分子的溶剂化、分子电离（对电解质而言）等。热效应的大小和符号决定于溶剂及溶质的性质和它们的相对量。

1. 溶解热：在恒温恒压下，溶质 B 溶于溶剂 A(或溶于某浓度溶液) 中产生的热效应  $\Delta_{sol}H$

2. 摩尔积分溶解热： $\Delta_{sol}H_m = \frac{\Delta_{sol}H}{n_B}$

3. 摩尔微分溶解热： $(\frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_B})_{n_A}$

4. 稀释热：在恒温恒压下，一定量的溶剂 A 加到某浓度的溶液中使之稀释，所产生的热效应

5. 摩尔积分稀释热： $\Delta_{dil}H_m = \Delta_{sol}H_{m_2} - \Delta_{sol}H_{m_1}$

6. 摩尔微分稀释热： $(\frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_A})_{n_B}$

在恒温恒压下，对于指定的溶剂 A 和溶质 B，溶解热的大小取决于 A 和 B 的物质的量，即： $\Delta_{sol}H = \int(n_A, n_B)$  可推导得：

$$\Delta_{sol}H_m = \frac{n_A}{n_B} \left( \frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_B} + \left( \frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_A}$$

令  $n_0 = \frac{n_A}{n_B}$ ，改写为：

$$\Delta_{sol}H_m = \frac{n_A}{n_B} \left( \frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_B} + \left( \frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_A}$$

式中的  $\Delta_{sol}H_m$  可由实验测定， $n_0$  由实验中所用的溶质和溶剂的物质的量计算得到。作出曲线。切线的斜率为该浓度下的摩尔微分稀释热，切线与纵坐标的截距，为该浓度下的摩尔微分溶解热。

因本实验测定  $KNO_3$  在水中的溶解热是一个吸热过程，热量的标定可用电热补偿法，即先测定体系的起始温度，溶解过程中体系温度随吸热反应进行而降低，再用电加热法使体系升温至起始温度，根据所消耗电能求出热效应 Q。再由下式可求出溶解热：

$$\Delta_{sol}H = Q \frac{T_2 - T_1}{T_2' - T_1'}, Q = I^2 RT$$

3 实验操作

- 1. 组装仪器，要求仪器装置绝热良好，体系和环境间的热交换尽量稳定并降至最小仪器装置如图 2-3-2 所示，采用保温瓶并加盖，以减少辐射、传导、对流、蒸发等热交换途径。
- 2. 测量室温，取不少于 500ml 的去离子水，根据室温调节水的温度，使之尽量接近室温，量取 500ml 注入保温瓶内。按图将装置安装好，记录仪量程 20mv，走纸速度 4mm/min。
- 3. 在天平上准确称量 5g 左右的  $KNO_3$  粉末待用。
- 4、开动搅拌器，调节测温电桥平衡调节旋钮，使记录仪的记录笔处于记录纸的中间位置，待温度基本稳定后，记录约 4min（约记录纸的 1 格半）。直流稳压稳流电源调至稳流，打开电源开始加热，同时将电流值调至 950mA 左右（此后不要再调节电流），温度升高，记录笔升至约 70 格左右（记录纸上的刻度），关闭电源停止加热。待记录仪记录约 8min 左右，加入称量好的  $KNO_3$ 。此时由于  $KNO_3$  溶解吸热，温度降低，记录笔降低，待温度稳定后再记录约 8min 左右。
- 5、打开加热电源加热，同时打开秒表计时，待记录笔升至 80 格左右（加热使温度升高的格数，以下次加入  $KNO_3$  的量决定），关闭电源停止加热，同时停止计时，记下加热时间。再记录约 8min 左右。
- 6、按上述步骤依次加入约 6、7、8、8、7 和 6g 的  $KNO_3$ 。
- 7、测量实验所用加热器的阻值 R

4 实验结果讨论

4.1 计算处理过程

- 1. 采用雷诺图解法，校正各步加热、溶解过程的峰高。
- 2. 分别计算出各次加入样品 B 后的热效应，计算出摩尔积分溶解热  $\Delta_{sol}H_m$ ，并分别计算出对应的  $n_O = n_{H_2O}/n_B$ 。3. 将  $\Delta_{sol}H_m$  与  $n_0$  列表并作图。从图中分别求出  $n_0$  为 80、100、200、300、400 处的摩尔积分溶解热、微分溶解热、微分稀释热。再从图中求出为 80 → 100、100 → 200、200 → 300、300 → 400 过程的摩尔稀释热。

4.2 测定结果

首先根据雷洛修正法可作出下图的温度曲线：

4.3 讨论分析

根据实验结果整理得下表：

组别	1	2	3	4	5	6	7
电流（A）	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
电阻（R）	16.39	16.39	16.39	16.39	16.39	16.39	16.39
加热时间（s）	0	143.3666667	132.3166667	191.72	201.2	115.7833333	143.4166667
电功（J）	0	2120.676149	1957.224825	2835.917447	2976.14537	1712.664172	2121.415748
加热温度改变量（℃）	0	4.3775	4.0663	5.8166	6.0808	3.5483	4.3428
降温温度改变量（℃）	3.2556	4.2547	4.7634	5.3428	5.2325	4.3104	3.6066
加入硝酸钾质量（g）	5. 0061	5.9971	6.917	8.0010	8.0012	6.9918	6.0011

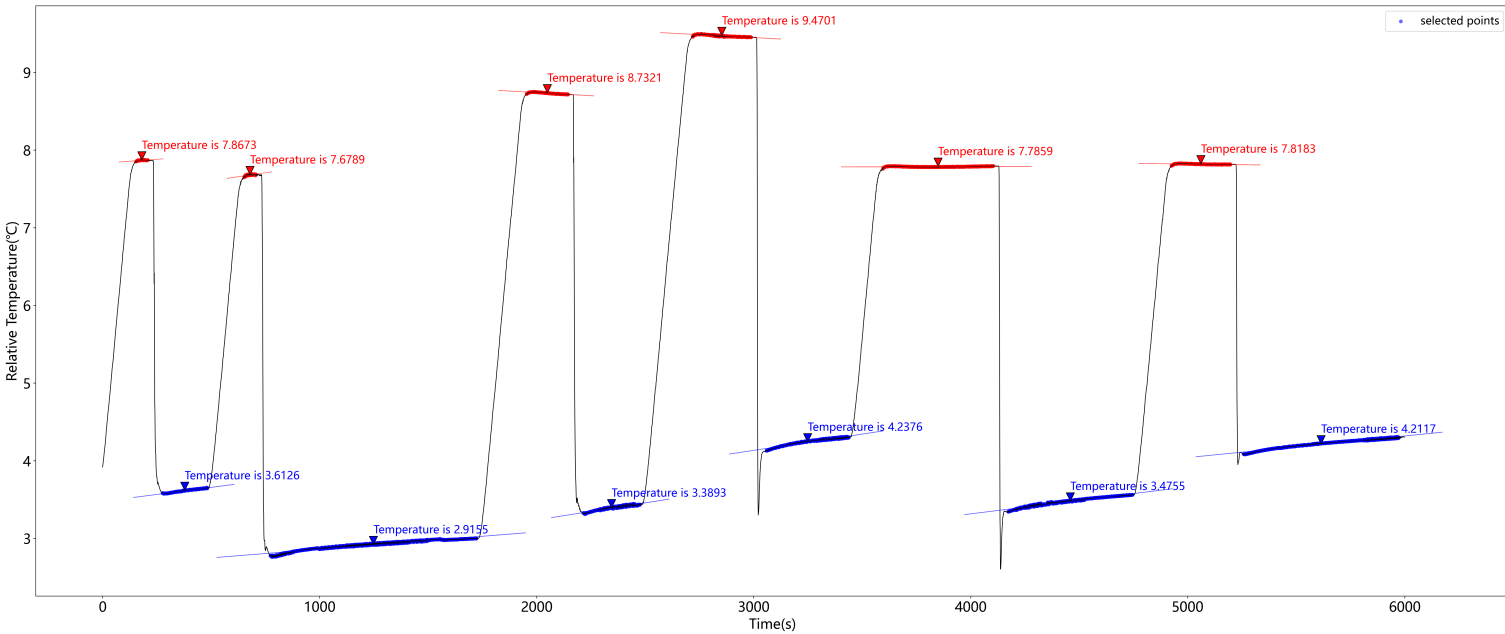


图 1: 实验数据的雷洛图解法

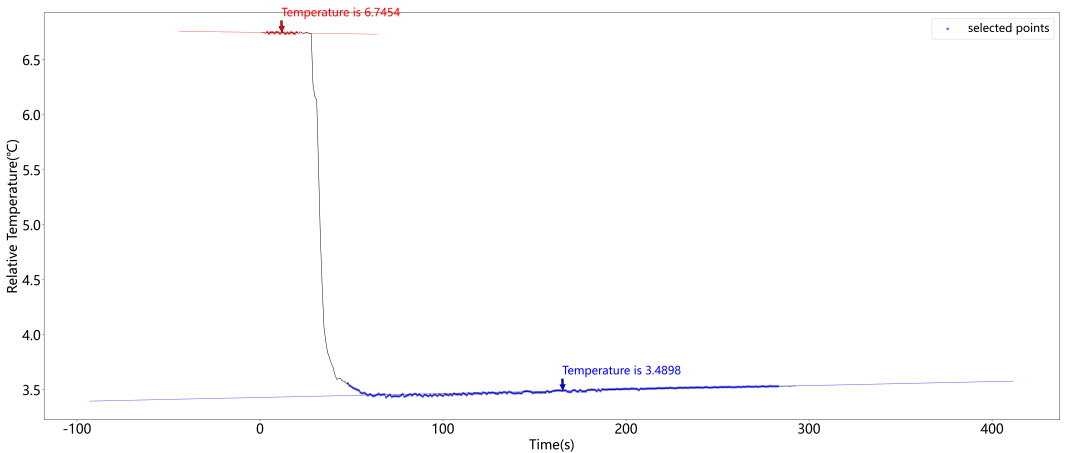


图 2: 附图：加入 5g  $KNO_3$  时的降温曲线

雷洛图解法要求每次升温后回到同一温度，但是观察图像可得这一要求并不满足，所以需要根据曲线来将每次加热所作电功数据转化为降温时  $KNO_3$  的溶解热数据。

具体操作上，我们可以近似将每次加热时的体系总热容  $C = \frac{dQ}{dT}$ （非比热容）与紧邻的上一次降温时的系统比热容视作相等的，根据

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

求得修正后的结果：

组别	1	2	3	4	5	6	7
硝酸钾质量 / g	5.0061	5.9971	6.917	8.0010	8.0012	6.9918	6.0011
修正后溶解热 / J	1577.17	2047.90	2322.42	2614.94	2525.58	2105.59	1761.79

作图验证可得我们的修正是合理的

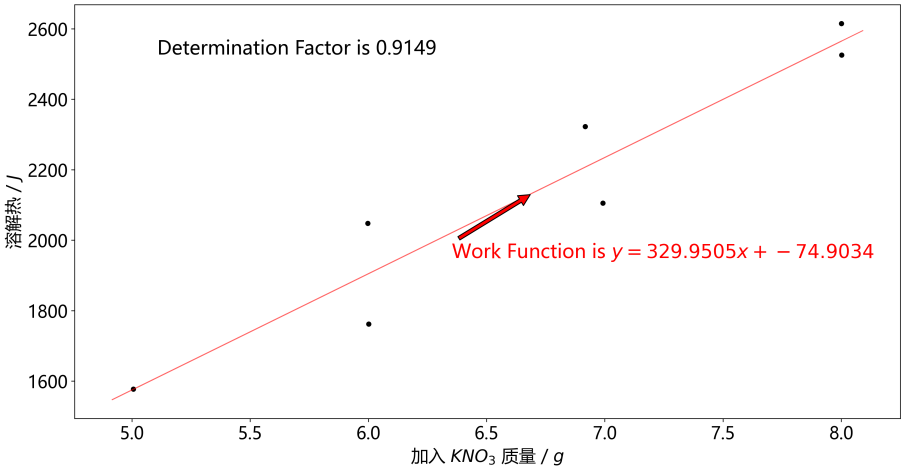


图 3: 修正后的溶解热 - 加入  $KNO_3$  质量

计算出  $\Delta_{sol}H_m$  与对应的  $n_O = n_{H_2O}/n_B$  见下：

组别	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta_{sol}H_m$ / J	1577.172	3625.079	5947.503	8562.446	11088.026	13193.615	14955.404
$n(KNO_3)$ / mol	0.04951	0.108834	0.177252	0.256391	0.335533	0.404690	0.464048
$n_O = n_{H_2O}/n_B$	560.5089496	255.0134372	156.5810567	108.2497667	82.71713831	68.58166242	59.80914228

画出图像如下图所示：

最终的计算结果如下：

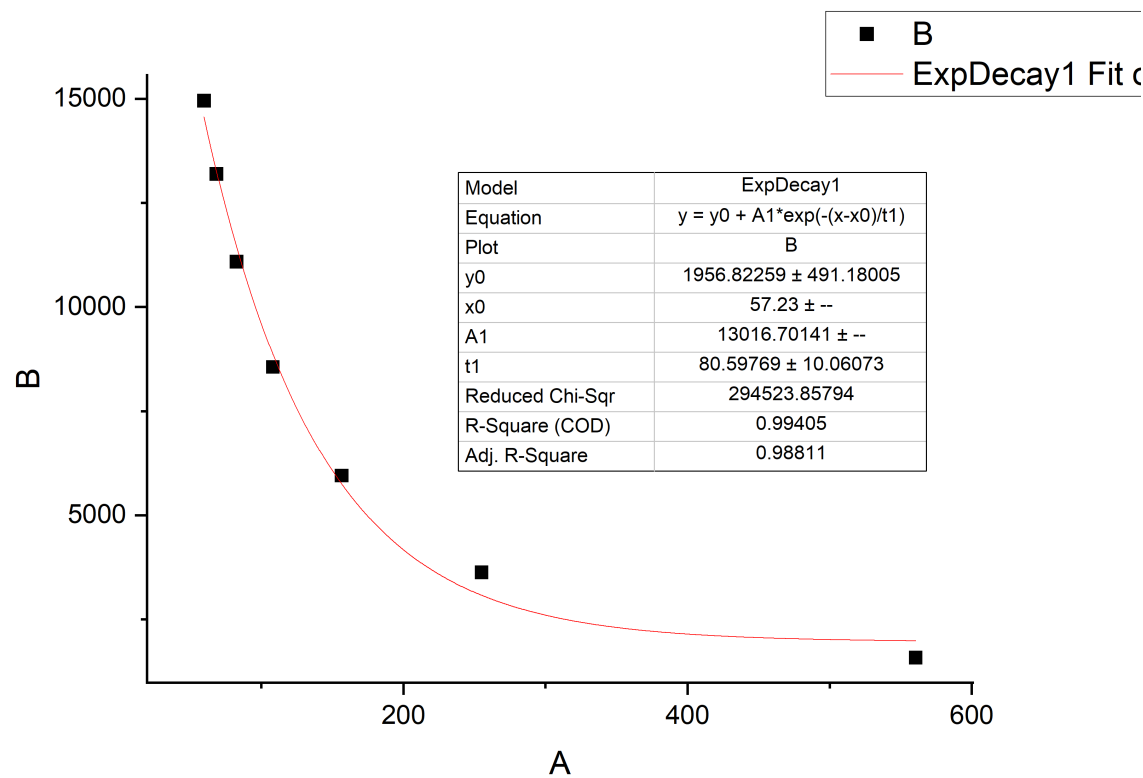


图 4: 积分溶解热  $\Delta_{sol}H_m - n_0$

组别	1	2	3	4	5
$n_O = n_{H_2O}/n_B$	80	100	200	300	400
$\Delta_{sol}H_m / J$	11769.98554	9613.552874	4171.004503	2597.110803	2141.967144
$\Delta_{dil}H_m / J$	-121.7516817	-94.99693393	-27.47151989	-7.944302765	-2.297359108

## 5 附录

### 5.1 思考题

1. 要做好这个实验关键因素有哪些？

(1) 毛细管垂直放置，其端口要和液面刚好接触，同时保证固定毛细管和外接装置的气密性，若密封度低，则气泡溢出段不稳定，而且测得压力偏低。(2) 仔细调节抽气瓶的滴水速度，出泡速度不可太快，否则不能达到平衡。(3) 溶液配制要准确，按浓度从低到高的顺序测量。(4) 表面张力对温度敏感，每次都应将溶液在恒温槽中静置一段时间，恒温后再测量。

2. 气泡形成速度过快对结果有何影响？

会。若形成速度太快则可能会难以在压差最大点保持平衡（气泡破裂）。另外气泡的形成的短暂时间内是一个非稳态的过程，形成速度过快则可能对周围溶液产生扰动。若形成速度适中则可以有充分的时间建立平衡。

3. 为什么毛细管端口要和液面刚好接触？毛细管内径均匀与否对结果有无影响？

如果毛细管深入液面下方太多，则测出的压差就包括了液面下方高度所产生的水压，导致了实验的误差。无影响。实际上毛细管主体部分没有太大作用，主要起作用的是毛细管尖部分，主要应该保证端口处平整、半径均匀即可。