

025

氯化鉀溶解热的测定

馮师顏 李祥云

西北大学化学系热化学实验室

1962. 7

011.5/5227

氯化鉀溶解熱的測定

西北大學化學系熱化學實驗室

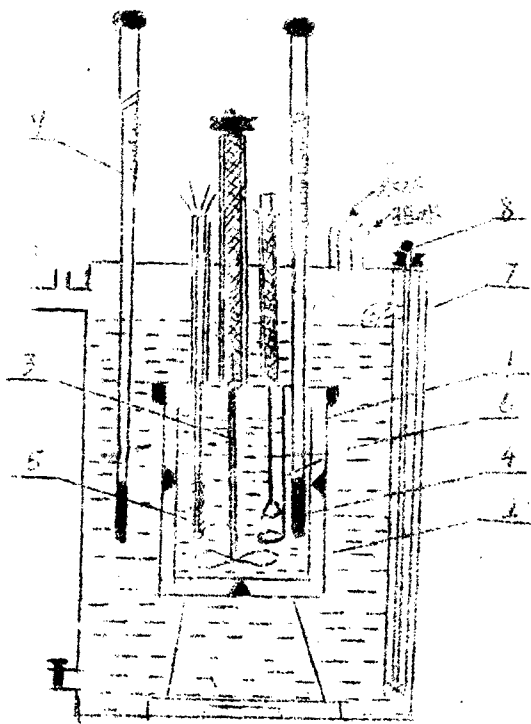
導師 顏 李祥雲

在量熱實驗中，當新裝置一種量熱計或新設計一種量熱方法時，需要用一種標準物質來標定這一量熱計和檢驗這一方法的可靠程度。例如標定燃燒熱量熱計時，國際上規定用苯甲酸作標準物質標定高溫比熱量熱計時，國際上規定用合成三氧化二鋁作標準物質。標定低溫比熱量熱計時，國際上規定用苯甲酸或正庚烷作標準物質等。但對於溶解熱量熱計，目前還沒有統一的标准物質。1949 Мищенко〔1〕總結了1873年至1947年間有關氯化鉀溶解熱的測定工作，並建議用氯化鉀作為標定溶解熱量熱計的标准物質。1959年Wadsworth和Sunner〔2〕對此提出了不同的意見，但並未提出比氯化鉀更好的标准物質。本文不打算對氯化鉀本身能否作标准物質作系統研究，而僅用氯化鉀作為标准物質，來檢驗我們新裝的量熱計（根據Поноров計溫學與量熱學〔3〕一書中的外套等溫量熱計設計）和電能測量系統的可靠性。

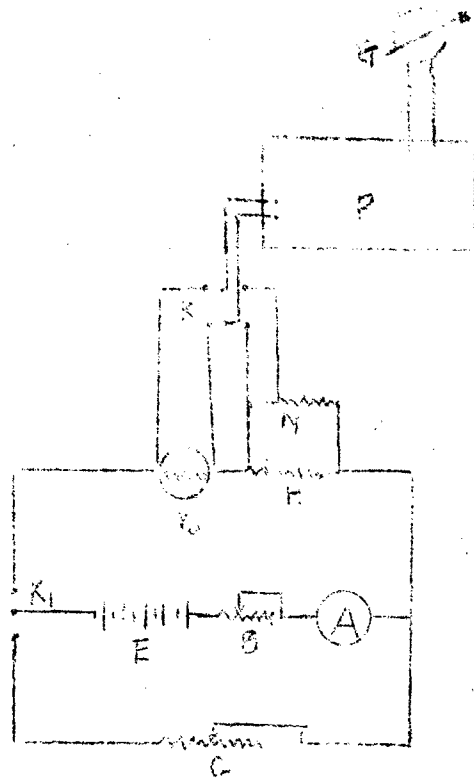
實 驗 部 分

1. 量熱計裝置 全部裝置如圖(1)所示。圖中(1)為量熱容器，厚度為1mm的銀板作成。高為9.5cm，直徑為6.3cm，容積約250毫升。為了減低溶液對容器內表面的腐蝕作用和容器外表面的輻射作用，容器內外表面分別經過鍍金和拋光。(2)為空氣外套，量熱容器用四塊膠木固定在此套內。二者之間距離為10mm〔4〕。(3)為螺旋漿式攪拌器，轉速為240—360轉/分。(4)為貝氏溫度計，刻度為0.01°。利用放大鏡可讀至0.001°。(5)為加熱

器。用 B · S · G · No 35 双絲包錳銅線，以双繞法繞在直徑為 6 mm，長為 8 cm，用電木膠絕緣過的銅棒上。加熱器電阻約為 31.5 歐姆，經長時間使用，電阻改變不超過 0.01%。(6) 為加入樣品裝置，其下部為一托盤，用以放置裝有樣品的小玻璃球，上部為一帶有電木把的金屬小漏斗，用以壓碎小球使樣品溶解。(7) 為恆溫水套，容積約 7 公升，用加入熱水和冷水的方法可以控制溫度恆定到 0.002°C。(8) 為水套攪拌器，轉速為 1800 轉/分。(9) 為貝氏溫度計，刻度為 0.01°，用以指示外套的溫度。



圖(1) 量熱計裝置



圖(2) 電能測量線路圖

2. 电能测量系统 电能测量系统如图(2)所示。图中B为蓄电池组，电压为36V。R为可变电阻，用以调节通过加热器中的电流。A为毫安计，用来指示通过加热器中的电流的大概数值。C为放电电阻，其电阻与加热器R的电阻近于相等。为了使通过加热器R的电流稳定，在每次实验中，电流通过加热器前，均先使其通过放电电阻C不少于20分钟。K₁为换向开关，可使电流通过放电电阻或加热器。r₀为1欧姆的标准电阻。N为分压器。K₂为双刀开关。P为仿苏ПНТВ型电位计。G为AG4/1型笔式检流计。

电能测量系统中所用主要电学仪器，均经国家计量局电学处检定过。

电流通过加热器的时间用分度为0.01"的秒表测量，此秒表事前曾用广播电台的标准时间反复校正过。

3. 样品处理 氯化钾样品为北京化学试剂厂生产的保证试剂。先将样品于玛瑙研钵中研细，使其通过80号筛孔，然后在烘箱内保持温度为 $130 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘四小时，最后置于装有五氧化二磷的干燥器中备用。实验中所用的水，为普通蒸馏水通过离子交换柱处理过的水，其电导率为 $3 - 5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} (30^\circ\text{C})$ 。

4. 实验的进行 实验开始时，利用加热器调节体系温度为 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ，利用加冷水和热水的方法，控制外套温度为 $25.000 \pm 0.002^\circ\text{C}$ 。

实验初期为10个读数，每隔30秒钟读取温度一次，于第11个读数末，将小球打破，仍然每隔30秒钟记录温度一次，直至温度速率恒定后，再记录10个读数，作为实验末期。

量热计热当量的测定，与上述方法相同。在每次实验的末期完了后，通入电能，使量热体系温度升至溶解前的温度。

量热计热当量及溶解热的计算公式如下，

$$H = \frac{Q_e}{\Delta v_e}$$

$$Q_e = 0.23901 e i t$$

$$Q = \frac{H \cdot \Delta v}{w} \times M$$

式中H代表量热计的热当量， Q_e 代表通入的电能， Δv_e 代表测定热当量时对热交换改正后的温度变化。w为氯化钾在真空中的重量，M为其克分子量， Δv 为测定溶解热时对热交换改正后的温度变化，Q为氯化钾的克分子溶解热，e为加热器上的端电压，以绝对伏特为单位，i为通过加热器上的电流，以绝对安培为单位，t为通电时间，以平均太阳秒为单位，0.23901为热功当量（1热化学卡=4.1840绝对焦耳）〔5〕。

热交换改正值系根据Ренъо-Пфаундлера-усова公式〔6〕计算

$$\Delta(\Delta v) = n v_e + \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0} \left(\frac{t_n + \theta_0}{2} + \sum_{1}^{n-1} v_i - n \theta_0 \right)$$

式中n为主期读数数目。

v_n, v_0 分别代表末期和初期体系的平均温度变率。

θ_n, θ_0 分别代表末期和初期体系的平均温度。

$\sum_{1}^{n-1} v_i$ 代表主期体系温度读数中除末一个读数外，所有读数的总和。

实验结果及讨论

1. 全部实验中水的重量均为 232.80 克，氯化钾与水之比近于 $1 \text{ KCl} : 200 \text{ H}_2\text{O}$ 。

2. 每次实验开始温度均为 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 。温度变化 $\Delta\vartheta$ 近于 1.105° ，热交换改正值不超过温度变化 $\Delta\vartheta$ 的 2%。

3. 测量热当量时通电时间为 6 分钟，电流约为 310 毫安，全部实验中加热器电阻的改变不超过 0.01%。

4. 表 I 为测定热当量及溶解热所得的结果，因氯化钾溶解热的温度系数较大 ($3.75 \text{ 卡/度} \cdot \text{克分子}$)，故表中所列各值均经改正为 25°C 时的溶解热。

5. 表 II 为 1949 年 Мищенко 提出氯化钾溶解热为 4194 ± 3 卡所根据的数据 [1]。

表 I 量热计的热当量及 KCl 的溶解热

No	当量测定				溶解热测定		
	电能 Q_e (卡)	$\Delta\vartheta$ (度)	热当量 H (卡/度)	加热器电阻 R (欧姆)	KCl 重量 (克)	$\Delta\vartheta$ (度)	溶解热 Q (卡/克分子)
1	260.89	1.044	249.90	31.467	4.8963	1.101	4197
2	261.80	1.052	248.86	31.467	4.8862	1.104	4191
3	261.59	1.051	248.89	31.469	4.9021	1.105	4185
4	261.51	1.051	248.82	31.467	4.9050	1.105	4182
5	261.81	1.052	248.87	31.467	4.8918	1.101	4180
6	261.61	1.051	248.91	31.467	4.8989	1.105	4190
7	261.58	1.049	248.36	31.466	4.9105	1.108	4199
8	261.87	1.053	248.69	31.466	4.9159	1.108	4183
9	260.94	1.046	248.47	31.468	4.9799	1.121	4191

表 II 25°C 时 1 克分子 KCl 溶解在 200 克分子水中的积分溶解热

№	作者	$\Delta H_m^{25^\circ}$ (卡/克分子)	发表年代	量热方法	实验温度
1	Ковен и Кой	4191(4198)	1928		25°
2	Ров и Эйван	4198	1929	外套等温	20°
3	Ланге и Роунаффелл	4196	1929	绝热	25°
4	Ланге и Мищенко	4195	1930	绝热	25°
5	Мищенко	4195	1930	绝热	25°
6	Попов, Хомяков в Феодосьев и Широких	4188	1934	绝热和外套等温	23° 和 21°
7	Мищенко и Каганович	4192	1947	外套等温	25°

平均 = 4 ± 3

从表 I 及表 II 所列数据, 可以得出,

1. 本实验所得结果与 Мищенко 所提出的 KCl 的克分子溶解热数值 4194 卡/克分子是相符合的, 二者之差在实验误差范围以内, 这说明我们量热计和电能测量系统是可以正常工作的。

2. 从不同来源的 KCl, 用不同方法测定, 所得溶解热数据能够彼此相符合, 这说明 KCl 的溶解热具有相当好的重复性, 因此 KCl 可以

作为标定溶解热及热计的标淮物质。

参 考 文 献

1. Н.П.Мищенко; Ю.Я.Каганович, Журн.Прикл.Хим.,
22, 1078, (1949)
2. S.Sunner, I. Wadsö, Acta chem. scand.,
13, 97, (1959)
3. "М.Попов, Термометрия и Калориметрия, 1954,
Стр.382.
4. 同3, Стр.324.
5. Nalt, Bur. standards, circ. C459 (1947):
6. 同3, Стр. 337.