

應用化學系物理化學實驗 實驗 2.

溶解熱之測量

Heat of Solution

實驗報告重點

預報重點

現象與定義

1. 何謂溶解熱？定義微分溶解熱及積分溶解熱，並比較其差異。
2. 定義稀釋熱。說明稀釋熱與溶解熱之差異。
3. 何謂凡特何夫方程式？根據此方程式說明溫度變化對溶解度的影響。
4. 何謂量熱器的水當量？如何測量？為何要測量量熱器的水當量？
5. 如何以量熱器法測定溶解熱？需測量哪些參數？需用到哪些公式？哪些參數需查表？——列舉，並予以說明。

測量與操作

1. 量熱器之組合。（包含哪些器材，應如何裝配）
2. 貝克曼溫度計之操作步驟。
3. 測量項目：

<ol style="list-style-type: none">1. 量熱器熱容量之測量。2. 氯化鈣（CaCl_2）溶解熱之測量。3. 氯化鉀（KCl）溶解熱之測量

結報重點

1. 作圖： CaCl_2 水溶液之[溶解過程變溫曲線(時間 vs 溫度)]。
 KCl 水溶液之[溶解過程變溫曲線(時間 vs 溫度)]。
2. 由 1.繪出之變溫曲線標示並記錄 CaCl_2 及 KCl 溶解前後溫度變化。
3. 計算量熱器之熱容量(水當量)。
4. 由 2. 3.之結果計算 CaCl_2 、 KCl 之莫耳溶解熱(cal/mole)。
5. 比較 4.之計算結果與查表所得之標準值。計算並討論誤差。

應用化學系物理化學實驗 實驗 2.

溶解熱之測量

Heat of Solution

實驗內容

● 實驗目的 ●

使用量熱器及貝克曼溫度計測定氯化鉀及氯化鈣之溶解熱。

● 學習重點 ●

- 了解溶解熱(*heat of solution*)之定義、單位。
- 熟悉使用量熱器(*calorimetry set*)測量溶解熱之方法。
- 熟悉量熱器水當量(*water equivalent*)的定義及測定方法。
- 熟悉貝克曼溫度計之操作與應用。

● 網路資源 ●

● 模擬實驗

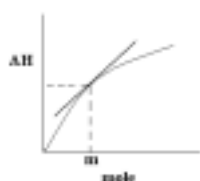
http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/thermochem/heat_soln.html

● 鹽類溶解程序之動畫

<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/thermochem/solutionSalt.html>

● 定義與原理 ●

1. 溶質溶於溶劑中形成溶液時會伴隨熱含量(*heat content*)的變化。其變化量的大小視溫度及溶劑量(溶液濃度)而定。通常所稱的溶解熱(*heat of solution*)指的是以大量之溶劑溶解微量溶質所伴生的熱含量變化。
2. 在定量溶劑(例如 1000g 水)中若以溶質之莫耳數為橫座標以熱量變化(ΔH)為縱作標作圖若得如圖一之曲線。曲線之中點即為飽和溶液。圖一中曲線在 x 點的斜率($d\Delta H/dm$)為該濃度下溶解 1 莫耳溶質所產生之熱含量變化。



圖一. 溶液濃度(溶質莫耳數)與熱含量之變化曲線

有幾個溶解熱相關的定義要注意：

微分溶解熱(*differential heat of solution*)指的是稀薄溶液(非常大量溶劑的狀態)，並不會因為加入微量溶質而造成溶劑濃度的變化。此時所量測到曲線的斜率稱之為微分溶解熱。

積分溶解熱 (*integral heat of solution*) 指的是一般溶解程序中所伴生的吸熱或放熱的效應。其值即為圖一 x 點的斜率 ($d\Delta H/dm$)，表示是 1 莫耳溶質溶解成特定濃度(m)之溶液所產生的熱含量變化。通常在極稀薄溶液狀態下，微分溶解熱與積分溶解熱數值近似。但是當溶液不再是稀薄狀態的情況下，微分溶解熱與積分溶解熱就不再相近。其間的差異即包含了稀釋程序所伴生的熱含量變化。

吸釋熱(*heat of dilution*)指的是含有 1 莫耳溶質自高濃度稀釋至較低濃度時所產生的熱含量變化。稀釋熱為高濃度溶液與低濃度溶液間積分溶解熱之差值，其數值隨濃度與溫度而有所差異。

3. 溶解過程中除了溶解過程所伴隨的熱量變化外，還會因為溶解物質之特性以及在溶解過程中所產生的化學變化，而引發相關的熱量變化。例如沉澱反應液伴隨沉澱熱(*heat of precipitation*)、水合反應(固體物質包含結晶水)的水合熱(*heat of hydration*)、溶解時若產生氣體則引發汽化熱(*heat of evaporation*)，固體溶解由於相(*phase*)產生變化亦引發熱量改變。
4. **凡特何夫方程式**(*van't Hoff equation*) 溶解度(S)、溶解熱(ΔH)與溫度(T)間的關係。

$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{公式 } 1)$$

由此關係可知：溶解時產生吸熱現象(溶液的溫度降低)的物質，在溶解時若升高溫度則會提高溶解度。相對的，溶解時產生放熱現象(溶液的溫度升高)的物質，若在溶解過程中增高溫度反而降低其溶解度。

5. **量熱器的水當量**(*water equivalent*) k

由於測量溶解熱之量熱器也會在測量程序中吸收熱量，因此需要在計算溶解熱的過程中考慮此項因素，並加以校正，以獲取正確之溶解熱數值。此一校正值為水當量 k 。其定義是使量熱器改變 1 所吸收或放出的熱量，又稱為量熱器之熱容量。其測量方法是將等體積的溫水與熱水在量熱器中混合，量取平衡後的溫度帶入公式 2 計算而得

$$k = m [(t_1 - t_3)/(t_3 - t_2)] - m' \quad (\text{公式 } 2)$$

m : 溫水質量; t_1 : 溫水之溫度(約比室溫高 10 °C); m' : 冷水之質量; t_2 : 冷水之溫度(約比室溫低 10 °C); t_3 : 冷熱水混合後的溫度。在此混合程序中溫水系統釋放的熱量為 $m(t_1 - t_3)$ ，冷水系統吸收的熱量為 $m'(t_3 - t_2)$ ，而量熱器本身吸收的熱量為 $k(t_3 - t_2)$ 。因此熱平衡程序中放出的能量為冷水系統與量熱器吸收

$$m(t_1 - t_3) = m'(t_3 - t_2) + k(t_3 - t_2)$$

經過整理移項後即可得公式 2。

6. 溶解熱測量原理：

溶解 w_1 克溶質於 w_2 克溶劑產生之熱量變化 q (cal) 可以藉由偵測溶解過程中溫度的變化代入公式 3 求得。

$$q = (w_2 + k) \times (t_2 - t_3) + w_1(t_1 - t_3) \times sp.ht. \quad (\text{公式 3})$$

t_1 為溶質的溫度(固體溶質可以室溫或特定之保溫溫度條件表示)。 t_2 為盛有溶劑(例如：水)的量熱器在溶質加入前之溫度。 t_3 為溶質加入後量熱器內溶劑的溫度。 k 為量熱器的水當量，在實際測量時量熱器應包含容器本身以及攪拌棒與貝克曼溫度計等測量器材在內。 $sp.ht.$ 為溶質之比熱可查表計算而得。本次實驗所使用之溶質氯化鉀及氯化鈣之比熱公式列於公式 4 及公式 5。

$$KCl \quad sp.ht = 10.93 + 0.0037T \quad (\text{適用範圍 } 273 \text{ K} \sim 1055\text{K}) \quad (\text{公式 4})$$

$$CaCl_2 \quad sp.ht = 16.9 + 0.00386T \quad (\text{適用範圍 } 273 \text{ K} \sim 1043\text{K}) \quad (\text{公式 5})$$

公式 4 與公式 5 中 T 為溶質之溫度，需以絕對溫度(K)表示。比熱的單位則為 cal / K mole。

公式 3 所求得之熱量為任一質量(w_1)溶質溶解的熱量，若要求莫耳溶解熱 ΔH_{sol} 則需按公式 6 換算

$$\Delta H_{sol} = q (M/w_1) \quad (\text{公式 6})$$

公式 6 中 M 為溶質之分子量， w_1 為進行溶解溶質之重量。

表一所列出部份常見之無機氯化物在水中之溶解熱。溶解熱以 cal/mole 為單位。

表一

化合物	分子式	稀釋	溶解熱 cal /mole
Ammonium chloride	NH ₄ Cl	∞	-3280
Calcium chloride	CaCl ₂	∞	-4900
	CaCl ₂ ·H ₂ O	∞	+12300
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	∞	+12500
	CaCl ₂ ·4H ₂ O	∞	+2400
	CaCl ₂ ·6H ₂ O	∞	-4110
Lithium chloride	LiCl	∞	+8660
	LiCl·H ₂ O	∞	+4450
	LiCl·2H ₂ O	∞	+1070
	LiCl·3H ₂ O	∞	-1980
Magnesium chloride	MgCl ₂	∞	+36300
	MgCl ₂ ·2H ₂ O	∞	+20800
	MgCl ₂ ·4H ₂ O	∞	+10500
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	∞	+3400
Potassium chloride	KCl	∞	+4404

● 器材與藥品 ●

器材

量熱器 (可以保溫杯代用)×1, 攪拌棒×1, 貝克曼溫度計×1, 溫度計(0~50)×1, 碼錶, 秤量瓶×2, 角匙×1, 250 mL 燒杯×2, 電動天秤×1, 加熱板×1

藥品。

氯化鉀, 氯化鈣, 蒸餾水, 碎冰。

● 實驗步驟 ●

一、量熱器水當量之測定：

1. 利用少許碎冰配製約低於室溫 10 之冰水。需要用量約為量熱器內槽 2/5 體積。
2. 秤取量熱器之淨重。將 1.中之冷水注入量熱器後再以天秤秤取量熱器加水的重量。
3. 以燒杯盛取約高於室溫 10 之熱水,其體積亦約為量熱器容量的 2/5 體積。以天秤秤重。(事先需先秤空燒杯之重量)
4. 以溫度計精細測量燒杯中之熱水水溫及量熱器內冷水水溫,記錄之。
5. 將溫水迅速注入量熱器內,並以攪拌棒攪動。需避免注入之液體濺出。觀察溫度的變化,並記錄達到熱平衡之溫度。
6. 將紀錄之數據代入公式 2 求水當量。
7. 重複以上步驟兩次求水當量之平均值。

二、溶解熱之測定：

1. 調整貝克曼溫度計備用。貝克曼溫度計需調整適用於指定的校正溫度,令其有上升 3 (或下降 3 視實驗需求而定)的觀測範圍。
2. 貝克曼溫度計調整原理及步驟請參閱附錄。
3. 取適量溶質(本次實驗之溶質為 KCl 及 CaCl_2)置於秤量瓶中,精秤並記錄之。溶質之量不宜過多以免溫度變化過大超出貝克曼溫度計觀測範圍。當溶劑量為 1000 克左右時氯化物溶質的量約可取 20 克。
4. 以燒杯盛入較室溫低 2 之蒸餾水(此適用於溶解過程為放熱反應之測量,若溶解為吸熱反應則需注入較室溫高約 2 之蒸餾水)。秤重並記錄之。
5. 將蒸餾水注入量熱器約 4/5 滿。
6. 秤取燒杯及剩餘的蒸餾水重量並記錄之。
7. 於量熱器插入貝克曼溫度計並以攪拌棒均勻攪拌,每隔 30 秒讀取貝克曼溫度計讀數,紀錄之。持續觀測約 5 分鐘,確認溫度保持固定,不再有明顯變化。
8. 將步驟 3.中秤好的溶質迅速倒入量熱器中。此一過程需小心避免溶質沾黏於器壁。稍加攪拌。

9. 持續讀取溫度，平均每隔 5 秒讀取一次，並依次紀錄持續記錄約 10 分鐘。
10. 觀測完畢按助教協助處理廢液。
11. 重複測量步驟一次。

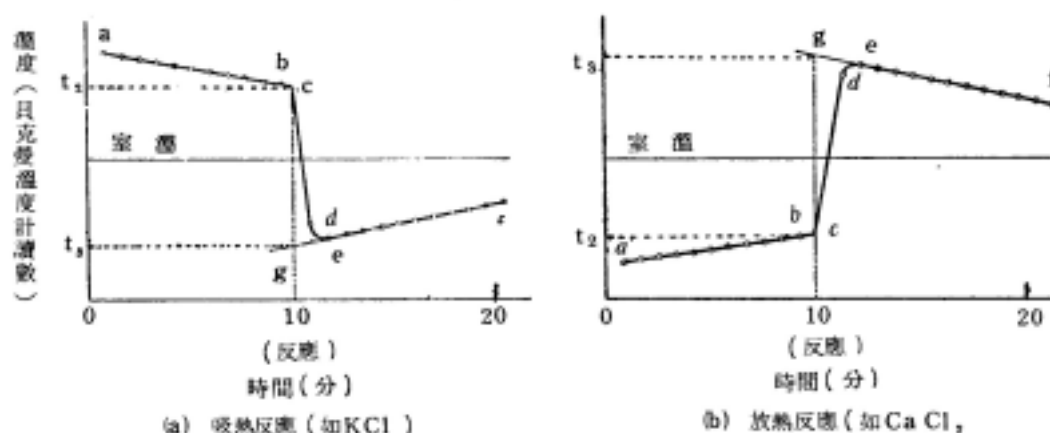
● 數據分析 ●

一、量熱器水當量之測定：

將溫水、冷水的溫度及重量，以及平衡後之水溫，代入公式 2 求量熱器之水當量。此一測量至少需重複兩次，並求取平均值。

二、溶解熱之測定：

溶解熱之測定首先需分析溫度變化曲線。圖二為兩種可能之溫度曲線。



圖二、溶解程序溫度變化曲線

溶質溫度 t_1 可以實驗時之室溫代入，而溶解前水溫 t_2 與溶解後之溶液溫度 t_3 則根據圖二的標示由溫度曲線讀取。請於圖上清楚標明 t_1 t_2 t_3 。並於報告中詳細列出溶解過程中各階段溫度變化之正確數值。分別使用公式 4 及公式 5 計算 KCl 與 CaCl₂ 之比熱。再代入公式 3 及公式 6 求二化合物之莫耳溶解熱(ΔH_{sol})。單位請採用 cal/mole。將實驗結果與表一之標準值比較並計算誤差。

範例 (取材自黃定加著新編物理化學實驗)

一、量熱器的水當量：

冷水及量熱器的溫度 t_2 : 23.40°C 冷水的質量 m' : 402 克 室溫 30.50°C

溫水的溫度 t_1 : 38.20°C 溫水的質量 m : 398 克

混合後溫度 t_3 : 30.20°C

$$k = \frac{m(t_1 - t_3)}{t_3 - t_2} - m' = \frac{398(38.20 - 30.20)}{30.20 - 23.40} - 402 = 66.2 \text{ 克}$$

二、溶解熱的測定：

試樣：KCl 晶體

溶質的質量 w : 15.8943 克

溶劑（蒸餾水）的質量 W : 712.5 克

水溫 t_2 : 28.6°C (貝克曼溫度計讀數 3.621°)

溶質的溫度 t_1 : 2.731° (貝克曼溫度計讀數)

溶液的溫度 t_3 : 2.513° (貝克曼溫度計讀數)

溶質的比熱： 在室溫 30.50°C 為 $10.93 + 0.00376 T$. cal / deg. mole

將其換算所將相當之比熱值為：

$$\begin{aligned} \text{Sp. ht} &= \frac{10.93 + 0.00376 \times (30.50 + 273.15)}{\frac{74.55 \text{ g}}{1 \text{ mole}}} \frac{\text{cal}}{\text{deg. mole}} \\ &= 0.16 \text{ cal / g - }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore q &= (W+k)(t_2 - t_3) + w(t_1 - t_3) \times \text{Sp. ht.} \\ &= (712.5 + 66.2)(3.621 - 2.513) + 15.8943(2.731 - 2.513) \times 0.16 \\ &= 863 \text{ Cal / 15.8943 g KCl} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \frac{q \cdot M}{w} = \frac{863 \times 74.55}{15.8943} = 4048 \text{ cal / mole}$$

$$\text{誤差}(\%) = \frac{4048 - 4404}{4404} \times 100 = -8.08$$

參考資料

“新編物理化學實驗”上冊，黃定加著，第九版，民國 88 年，高立圖書公司。
P163-176。

實驗 2. 數據紀錄

實驗日期：_____；溫度：_____；壓力：_____ mmHg

1. 量熱器水當量之測量

	第一次測量		第二次測量	
	水溫	重量 g	水溫	重量 g
冷水				
熱水				
平衡後溫度				
水當量 (g)				
水當量平均值	g			

	冷水部分		溫水部分	
	第一次	第二次	第一次	第二次
燒杯+水重 g				
倒出水後燒杯重 g				
倒入量熱器水重 g				

水當量計算過程：

助教簽核：

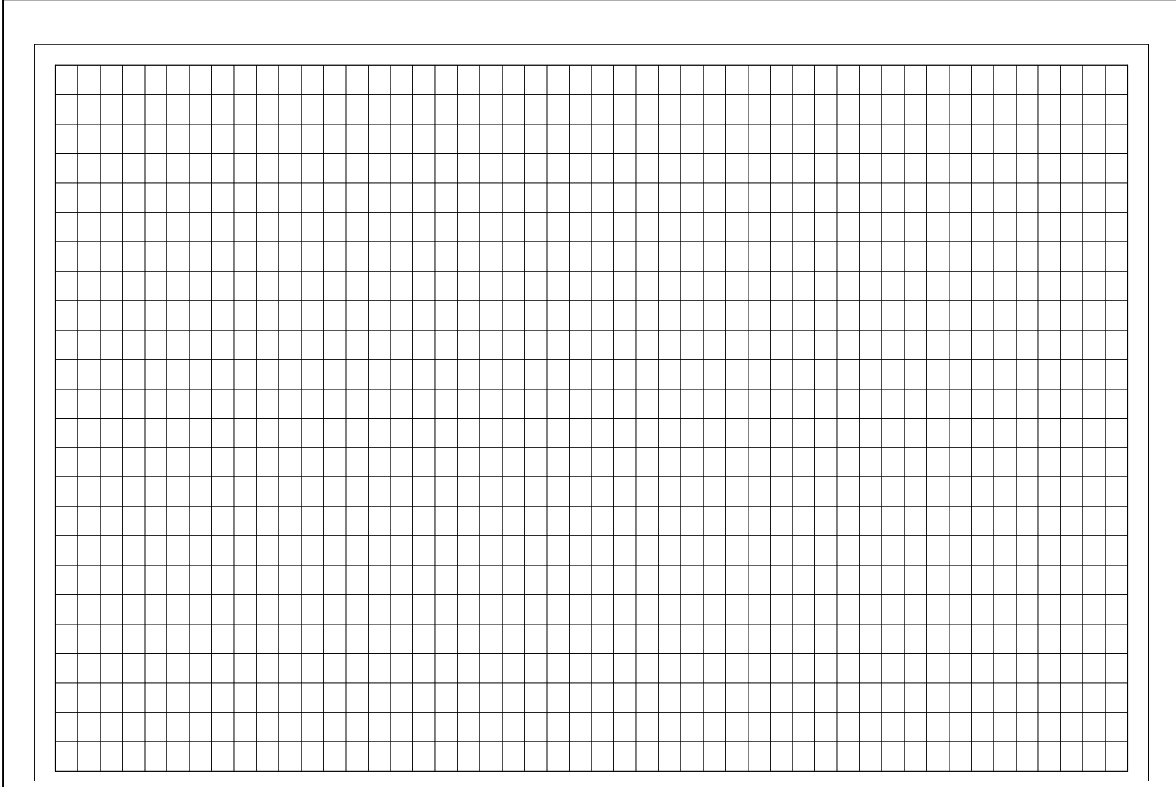
日期：

3. 氯化鉀(KCl)溶解過程溶質重 _____ g; 溶劑重 _____ g

貝克曼溫度計： 上升型； 下降型

校正結果：實際溫度 _____ → 溫度計讀數 _____

時間 sec	貝克曼 讀數	實際 溫度	時間 sec	貝克曼 讀數	實際 溫度	時間 sec	貝克曼 讀數	實際 溫度	時間 sec	貝克曼 讀數	實際 溫度



t_1 : _____ ; t_2 : _____ ; t_3 : _____