水合盐的几种脱水过程探讨

冯海燕 刘晓地* 葛艳蕊! 武克忠 张建军2

(河北师范大学化学系,石家庄 050016)

(¹河北科技大学化工系,石家庄 050011)

(²河北师范大学试验中心,石家庄 050016)

通过差热/热重联机(DTA/TGA)和差示扫描量热法(DSC)测定几种盐(NæSO4•10H2O、CuSO4•5H2O、 NæS2Os•5H2O)的失水过程,对水合盐脱水过程几种可能的类型进行探讨。研究表明低温(100℃以下)水合盐脱水有两种类型,一种直接失去气态水,另一类先脱去液态水再进一步变为气态水。并从热力学上理论分析两类脱水过程的原因。

关键词: 水合盐 脱水过程 热分析 热力学 分类号: 0611.65

通过热分析方法来研究水合盐的脱水过程是实际研究中^[1-3] 经常采取的方法,前人也曾对 水合盐的脱水过程进行分类^[2-4]。而对某些水合盐的脱水过程也有不同的说法^[5]。我们通过对几 种水合盐的差热/热重(DTA/TGA)联机及差示扫描量热法(DSC)的测定,对水合盐低温范围内 (室温-100℃)脱水过程的几种可能类型进行探讨和分析。

1 实验

1.1 仪器和药品

仪器:美国 TA 公司 SDT 2960 差热/ 热重(DTA/TGA) 同步分析仪, αAl₂O₃ 为参比物, 静态空气气氛, 敞口瓷坩埚。CDR-1型差示扫描量热仪(上海天平仪器厂), α-Al₂O₃ 为参比物, 静态空气气氛, 敞口和密闭铝坩埚。

药品: Na²SO⁴•10H²O, 分析纯, 北京化工厂; CuSO⁴•5H²O, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; Na²S₂O³•5H²O, 分析纯, 天大化工实验厂。

1.2 实验

将 Na2SO4•10H2O、CuSO4•5H2O 和 Na2S2O3•5H2O 三种盐分别取样研磨,用样品筛分成 不同粒度,在 2960 差热/热重(DT A/T GA) 同步分析仪上进行升温脱水测定。另在 CD R-1 型差 示扫描量热仪上分别用敞口和密闭坩埚对上述几种含水盐失水过程进行 DSC 测定。

2 结果和讨论

2.1 热现象分析

* 通讯联系人。

^{2.1.1} Na2SO4•10HsO 的失水过程

收稿日期: 1999 06 08。收修改稿日期: 1999 08 24。 河北省教委专项科研项目(No. 97116)。

第一作者:冯海燕,女,25岁,硕士研究生;研究方向:化学热力学。

十水硫酸钠是一种应用较广的储能物质,在 32.4℃将发生如下的脱水反应⁶⁶:

NæSO4・10H2O(s) → NæSO4(s)+10H2O(l) (1) 实验观察 NæSO4・10H2O(s) 升温至 33℃左右确实析出液态水。在差热/ 热重同步分析仪上测 定其升温脱水热分析曲线(见图 1, 升温速率 5℃・min⁻¹, 粒度: 80~ 120 目)。差热(DTA) 曲线



图 1 Na2SO4 • 10H2O 的 DTA/TGA/DTGA 曲线 Fig. 1 DTA/TGA/DTGA curves for Na2SO4 • 10H2O a: TGA b: DTA c: DTGA

上出现两个未完全分开的吸热峰,第一个吸热峰由 33.32℃开始,第二个吸热峰于 90℃左右结束。而热重(TGA)和微分热重(DTGA)曲线表明失重也从 33℃开始,于 90℃左右结束。微分热 重曲线仅一个峰,但其峰温与差热(DTA)曲线第二个吸热峰峰温(71.89℃)一致,说明差热第二

个吸热峰与微分热重峰为同一过程,即水的气化过程:

H₂O(1) 一 H₂O(g) (2) 热重和微分热重曲线对应失重为 54. 24 % (失 10 个 水理论值为 56%), 即一步失去 10 个结晶水, 对应差 热曲线第一个吸热峰应为失 10 个液态水的式(1) 过 程。水的气化过程与第一个过程基本同时发生, 即失 液态水过程开始发生就同时发生水的气化过程, 差 热第一个吸热峰实为失液态水峰和水开始气化过程 的叠加峰, 热重曲线出现偏移, 但在第一个过程基本 完成后水的气化才明显进行, 故差热曲线出现两个 未完全分开的吸热峰。为了进一步证实上述分析, 分 别用敞口和密闭坩埚在 CDR-1 型热分析仪上进行 DSC 测定(见图 2)。敞口坩埚 DSC 曲线与上述差热 (DTA)曲线相同, 出现两个未完全分开的吸热峰; 密闭



坩埚 DSC 曲线仅出现第一个吸热峰,气化过程的吸热峰并未出现。对密闭 DSC 峰进行热的测量, $H_{\rm m}$ 值为 73. 3kJ•mol⁻¹,与文献中^[7]式(1) 过程 $\Delta H_{\rm m}$ 测定值由 72. 5 至 77. 6 kJ•mol⁻¹ 相 吻合,进一步证实第一个吸热峰为脱去 10 个液态水的过程。作为储能物质为了避免气化过程发 生,实用时应封闭于芯体内。由于脱去的是液态水,形成 N aSO4(s) 和水溶液两相,因相分离而降 低了储能效率。

2.1.2 CuSO4•5H2O 的失水过程

CuSO4•5H₂O的失水过程有较多的文献报道和不同的结论^[1~4],其中对最后一个结晶水的 脱去过程无分歧,主要不同集中在前四个结晶水的失去过程。不同的实验条件(升温速率、粒度 和重量)当然是导致不同结论的原因,但就热分析条件相近,其所得结论也不尽相同。例如在 1°C•min⁻¹升温速率下,CuSO4•5H₂O的失水机理较为经典的分析是^[2]:

$$CuSO_4 \bullet 5H_2O(s) \xrightarrow{\rightarrow} CuSO_4 \bullet 3H_2O(s) + 2H_2O(l)$$
(3)

$$H_{2}O(1) - H_{2}O(g)$$
(4)

$$CuSO_{4} \cdot 3H_{2}O(s) - CuSO_{4} \cdot H_{2}O(s) + 2H_{2}O(g)$$
(5)

CuSO4•3H2O(s) - CuSO4•H2O(s) + 2H2O(g) (5) 而式(3)和式(4)两步过程类似于 Na2SO4•10H2O 的失水机理,由于样品粒度和重量等条件的不 同,式(4)水的气化吸热峰将与式(3)或式(4)失水过程的吸热峰部分相迭加,出现三个峰。这个结 论被较多的热分析专业书所引用。88年潘云祥等人通过实验给出如下的结论^[5]:

$$CuSO_4 \bullet 5H_2O(s) = CuSO_4 \bullet 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$$
 (6)

$$CuSO_4 \bullet 3H_2O(s) \stackrel{\rightarrow}{\longrightarrow} CuSO_4 \bullet 2H_2O(s) + H_2O(g)$$
(7)

$$CuSO_4 \bullet 2H_2O(s) \stackrel{\frown}{\longrightarrow} CuSO_4 \bullet H_2O(s) + H_2O(g)$$
(8)



图 3 CuSO4 • 5H2O 的 DTA/TGA/DTGA 曲线 Fig. 3 DTA/TGA/DTGA curves for CuSO4 • 5H2O a: TGA b: DTA c: DTGA

认为第三、四个结晶水是分步失去的。我们通过 DTA / TG 联机测定 (图 3, 升温速率为 1℃・ min⁻¹, 粒度: 80~120 目)。其中 DTA 出现三个峰, 第二和第三个峰未完全分开而相互叠加。 热重 (TGA) 和微分热重(DTGA) 曲线与差热(DTA) 曲线一致, 说明其脱水过程是分三步进行的, 且脱去的水是气态水。第一个峰对应失重为 13.99%,相应失去两个结晶水(理论失水量为 14.43%)第二和第三个峰分别失重为 6.501%和 7.174%,之和为 13.675%,近似失去两个结晶 水,说明 CuSO4•5H2O 失水机理确实为以上三步过程,第二种说法是正确的,而不是经典的第一种说法,与 NacSO4•10H2O 的失水机理是完全不同的。对 CuSO4•5H2O 也分别用敞口和密闭坩埚在 CDR-1型热分析仪上进行 DSC 测定,结果与文献²¹报道相同。在升温速率 1℃•min⁻¹, 粒度:80~120 目条件下,敞口坩埚 DSC 曲线与上述差热(DTA)曲线相同;密闭坩埚DSC 曲线仅出现两个吸热峰,且峰温有较大增加,可认为是密闭体系压力增大而造成的。

2.1.3 Na2S2O3•5H2O的失水过程

 $Na_2S_2O_3 \bullet 5H_2O$ 作为一种长期储能物质也被广泛应用,文献报道其失水过程是^[8]:

 $Na^{2}S^{2}O^{3} \cdot 5H^{2}O(s) \xrightarrow{\longrightarrow} Na^{2}S^{2}O^{3}(aq) + 5H^{2}O(l)$





N as S₂O₃(s) 全部溶解在脱去的水中, 形成溶液, 而 气化为水的过程在 100 °C以上发生。在差热/热重 同步分析仪上测定其升温脱水热分析曲线(见图 4, 升温速率 5 °C•min⁻¹, 粒度: 80~120 目)。在 DTA 曲线上主要出现两个吸热峰, 第一个峰自 37.52 °C开始, 最后一个峰自 130.8 °C开始, 两峰 之中有一些小峰, 但吸热量很小。从 TGA 和 DTGA 曲线看, 自 37.52 °C开始失重, 几次失重率 相加: 4.242%+1.392%+2.913%+9.103%+ 2.137%+15.38% = 35.167% (理论失水量为 36.44%)。热重(TGA) 曲线与差热(DTA) 曲线 并无一致处, 可以认为 DTA 第一个峰是热焓较 大的式(9) 过程的吸热峰, 中间那些小峰是溶液逐



(9)

步气化为水的过程,最后一个峰具有最大的失重量和较大的热焓,是溶液的沸腾过程的吸热 峰。 再分别用敞口和密闭坩埚在 CDR-1 型热分析仪上进行 DSC 测定(见图 5), 进一步证实上述 分析。敞口坩埚失水 DSC 曲线和 DTA 曲线基本一致。密闭坩埚失水 DSC 曲线仅出现第一个失 水吸热峰,不发生气化。Na2S2O3•5H2O 作为长期储能物质也应封闭于芯体之中使用。 2.2 热力学分析

下面对水合盐失水过程分类及进行热力学分析。从以上实验结果可知含水盐失水过程大致 分为两类,一类是脱出水为气态水,热分析曲线体现出差热峰与热重的失重峰相吻合,上述 Cu2SO4•5H2O几步失水过程属于此类型、100℃以上失去的结晶水也属于此类型。另一类是失 液态水和失气态水的过程分开、热分析曲线体现出差热峰与热重及微分热重的失重峰位置不 同,先失液态水峰,后失气态水峰,Na2SO4•10H2O和Na2SO3•5H2O失水过程属于此类型。

通过热力学分析其原因,根据热力学关系式:

$$\Delta G_m \stackrel{\Theta}{=} \Delta H_m \stackrel{\Theta}{=} T \Delta S_m \stackrel{\Theta}{=}$$
(10)

当温度变化不大时,可视 ΔH_m \Box 和 ΔS_m \Box 为常数,则根据 ΔG_m $\Box = -RT \ln K \Box$,有: $\ln K^{\ominus} = -\Delta H_m^{\ominus} / R(1/T) + \Delta S_m^{\ominus} / R$ (11)

对式 6 过程, 代入热力学数据^[9], 式 10 和式 11 分别为:

 $\triangle G_m \cong$ 111370- 296. 2*T*

 $\ln K \stackrel{\odot}{=} - 13395.5/T + 35.627$

又 $K \stackrel{\odot}{=} ((P_{H_2}) eq/P \stackrel{\odot}{})^2$, 计算相应数据列于表 1 中。 20 表 1 不同温度下 CuSO₄ · 5H₂O 失气态水过程的平衡数据

Table 1 Equilibrium Data to Lose Vapour for CuSO₄ · 5H₂O at Various Temperature

T/K	ΔC [⊕] _m ∕(kJ·mol ^{-s})	K⊖	$(P_{\rm H_{2}0})_{\rm eq}$ / kPa
298	23. 1	8.93 × 10 ⁻⁵	0.96
303	21. 62	1.87 × 10 ⁻⁴	1.39
313	18.66	7. 69 × 10 ⁻⁴	2.81
323	15.70	2. 89 $\times 10^{-3}$	5.45
333	12. 74	1×10^{-2}	10. 13
343	9.77	3.25×10^{-2}	18.26

同理对于式 3 脱出为液态水过程可给出下列两式:

 $\Delta G_m \stackrel{\odot}{=} 23430 - 60.05T$

 $\ln K^{\ominus} = -2818.14/T + 7.223$

(14)

(12)

(13)

(15)

而 K^{\ominus} = $((a_{H_{20}})^2, \nabla a_{H_{20}} = (P_{H_{20}})^{e_{I}}/P_{H_{20}}^*, P_{H_{20}}^*$ 对应温度下水的饱和蒸气压,计算结果 列于表 2。

表 2 不同温度下 CuSO4 · 5 H₂O 失液态水过程的平衡数据

Table 2 Equilibrium Data to Lose Aqua. for CuSO4 • 5H₂O at Various Temperature

T/K	$\Delta G^{\ominus}_{\mathbf{m}} / (\mathbf{kJ \cdot mol^{-1}})$	K⊖	<i>a</i> _{H20}	P [*] _{₩o} ∕kPa	(<i>P_{H,0}</i>) _{oq} /kPa
298	5. 534	0. 107	0. 327	3. 167	1.036
303	5. 235	0. 125	0. 354	4. 243	1. 501
313	4. 634	0. 169	0. 410	7. 376	3. 028
323	4.034	0. 223	0. 472	12. 33	5.824
333	3. 433	0. 289	0. 538	19. 92	10. 71
343	2. 833	0.370	0.608	31. 16	18. 95

表 1 和表 2 体现不同温度下脱液态水和失气态水过程的 🛆 Gm ^Θ均大于零. 但只要实验过程

第16卷

(17) (18)

۰e

中气氛中水的蒸气压 P_{H} 小于任一过程的 $(P_{\text{H}})_{eq}$ (一般情况下可以满足, 如室温 20 $^{\circ}$ C时实 $_{20}^{20}$ 验, 空气中水达饱和时蒸气压仅有 2. 334kPa, 313K 以上便符合条件), 则根据化学反应等温 方程式:

 $\Delta G_m = RT \ln(Q_a/K^{\ominus})$ (16) $Q_a/K^{\ominus} = P_{H_{2O}} / (P_{H_{2O}})_{eq}, \Delta G_m < 0,$ 两过程正向均可自发进行。比较表 1 和表 2 数据将发现不同温度下两种脱水过程水的平衡蒸气压数值相近,则脱出液态水随之变为气态水,体现出上述含水盐失水第一类过程。

同理对 N a2SO4 • 10H2O 的失水过程进行分析,式1 脱出液态水过程可得如下关系

 $\triangle G_m \stackrel{\ominus}{=} 81970 - 2595.3T$

$$\ln K = -9859.27/T + 31.216$$

其中 K^{\ominus} = (($a_{H}_{2O}^{eq}$)¹⁰,又 $a_{H}_{2O}^{eq}$ = ($P_{H}_{2O}^{eq}$ / $P_{H}_{2O}^{*}$,表 3列出计算的平衡数据。 表 3 不同温度下 Na₂SO₄ · 10H₂O 失液态水过程的平衡数据

able 2	Familibuium	Data to	Logo A	ana far	No SO .	1011 O at	Vaterna	T
able 5	Equinorium	Data to	LUSE A	TOL RUP	IN825U4 *	IUH2U AL	v arious	remperatur

<i>T /</i> K	$\Delta G^{\ominus}_m / (\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1})$	K⊖	aHto	P [*] _{H,0} ∕kPa	$(P_{\rm H,0})_{\rm eq}/{\rm kPa}$
298	4. 630	0. 155	0. 830	3. 167	2. 627
303	3. 332	0.266	0.876	4. 243	3.717
308	2. 035	0. 454	0. 924	5.490	5.070
313	0. 737	0. 753	0. 972	7.376	7. 169
318	- 0. 560	1.219	1.020	9.583	9. 775
323	- 1. 858	1. 998	1.031	12.334	12. 710

同理式 2 脱出气态水过程可得如下关系:

 $\triangle G_m \stackrel{\ominus}{=} 521270 - 1439T$

 $\ln K^{\ominus} = - 62697.86/T + 173.081$

其中 K^{\ominus} = (($P_{H_{2O}}$, eq/ P^{\ominus})¹⁰, 可得数据如表 4。

表4 不同温度下 Na2SO4・10H2O 失气态水过程的平衡数据

Table 4	Equilibrium	Data to	Lose	Vapour	for	Na ₂ SO ₄ ·	10H ₂ O	at	Various	Temperature
---------	-------------	---------	------	--------	-----	-----------------------------------	--------------------	----	---------	-------------

T/K	$\Delta G_{\mathfrak{m}}^{\Theta} / (\mathbf{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1})$	K⊖	a H ₂ 0	P [*] _{H₁0} ∕kPa	$(P_{H,0})_{\rm eq}/{\rm kPa}$
298	5. 534	0. 107	0. 327	3. 167	1.036
303	5. 235	0.125	0.354	4.243	1. 501
313	4. 634	0.169	0. 410	7.376	3.028
323	4.034	0. 223	0. 472	12.33	5.824
333	3. 433	0. 289	0. 538	19.92	10. 71
343	2.833	0. 370	0. 608	31.16	18.95

比较表 3 和表 4 的数据, 虽然两过程在不同温度下的($P_{\rm H}$)_{eq}相近, 但失气态水过程的 ΔG_m^{\ominus} 数值很正, K^{\ominus} 很小, 正向难于进行; 失液态水过程的 ΔG_m^{\ominus} 数值接近零, 到 45 °C (318K)时, ΔG_m^{\ominus} 已经变为负值, 即水的平衡蒸气压 ($P_{\rm H}$)_{eq}已经大于同温下的水的饱和蒸气压 $P_{\rm H}$ ^{*}, N将作为稳定态, 而不易气化, 只有失液态水过程完成后, 气化过程才明显发生。Na2SO4•10H2O 失水过程就属于这一类, 失液态水过程与气化过程分开, 体现出两个峰。

NæSO4•10H2O 与NæS2O3•5H2O 同属第二类失水过程,但NæSO4•10H2O 失气态水在 100℃以内便完成,NæS2O3•5H2O 失气态水直至 140℃左右才完成并起多个峰。其原因是相图 ¹⁰⁰中NæSO4•10H2O 属于不稳定化合物(见图 6(a)),NæSO4•10H2O 失水过程是先分解为

(19)

(29)

固态 $NarSO_4$ 和饱和水溶液两相, 然后水溶液再脱出气态水来。而 $NarS_2O_3 \bullet 5H_2O$ 属于稳定化 合物(见图 6(b)), $NarS_2O_3 \bullet 5H_2O$ 失水过程是熔化, 即固态 $NarS_2O_3$ 溶解在其结晶水中, 形成 不饱和水溶液, 然后该水溶液再气化脱出气态水来。第二种情况似有沸点升高的现象出现。与



图 6 几种盐水体系相图



N a2S2O3•5H2O 失水过程类似的有 CH3COON a•3H2O、Zn(NO3)2•6H2O 等。各种水合盐失水过程还与升温速率、重量、粒度等因素有关,并与环境的压力,湿度(空气中水的蒸气压)有关。有待于根据不同条件进行试验,再从动力学进行分析。



- [1] SENHU BeTailang(神户博太郎), Translated by LIU ZhenrHai (刘振海) Thermal analysis(热分析), Beijing: Chemical industrial Press, 1982, p 127.
- [2] CHENG Jing Hong (陈镜泓), LI Chuarr Ru(李传儒) Thermal analysis and Application (热分析及其应用), Beijing: Science Press, 1985, 182, p344.
- [3] LI YurZeng(李余增) Thermal analysis(热分析), Beijing: Qinghua University Press, 1987, 146, p355.
- [4] Berg L.G. Differential Thermal Analysis, Vol. 1, Academic Press: London, 1970, p343.
- [5] PAN Yun-Xiang(潘云祥), FENG Zeng-Yuan(冯增媛), WU YarrSun(吴衍荪) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 1988, 4(3), 104.
- [6] LI Jing-Hua (李靖华), BAI Tong-Chun (白同春) Taiyangneng Xuebao (Chinese Solar energy Acta), 1986, 7(3), 305.
- [7] ZHANG Yim Ping (张寅平), HU Ham Ping(胡汉平), KONG Xiang-Dong(孔祥冬) Phase Change Energy Storage-Theory and Application(相变贮能-理论和应用), Hefei: University of Science and Technology of China Press, **1996**, p54.
- [8] RUAN DerShui (阮德水), ZHANG Tair Ping (张太平), ZHANG Daor Sheng(张道圣) et al Taiyangneng Xuebao (Chinese Solar Energy Acta), 1993, 14(1), 16.
- [9] Robert C., Weast. Ph. D. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., Florida U. S. A. CRC Press, 1977~ 1978.

[10] ZHANG XirrZhi (张圻之) Salt-Making Industrial Manual (制盐工业手册), Beijing: Chinese Light Industry Press, 1994, p38.

A Study on the Dehydration of Some Hydrated Salts

FENG Har Yan LIN Xiao Di GE Yan Rui¹ WU Ke Zhong ZHANG Jian Jun

(Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(¹Department of Chemical Engineering, Hebei Science and Technology University, Shijiazhuang 050011) (²Experiment Centre, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Various possible types of dehydration of hydrated salt ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) have been studied by means of on-line Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry(DTA / TG) and Differential Scanning Calorimetry(DSC). The experimental results showed that there is two different type of dehydration for studied salt. In one case, the hydrated salt loses water vapordirectly, and in the other case, which loses liquid water first and then the losing water is transformed into vapor. For those cases were discussed in terms of thermodynamics.

Keywords: hydrated salt dehydration thermal analysis thermodynamics