

硫酸氢钾(KHSO_4 , A. R.)的低温热容和热化学性质

邱友莹^{*,1,2} 孟霜鹤² 谭志诚² 屈松生¹

(¹ 武汉大学化学与环境科学学院, 武汉 430072)

(² 中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 大连 116023)

关键词: 硫酸氢钾 低温热容 热分解

分类号: O642.3

硫酸氢钾(KHSO_4 , A. R.)是一种重要的无机化工原料。在化肥工业中,它是生产复合肥硫酸铵钾(KNH_4SO_4)的主要原料之一。为了找到工业上生产复合肥硫酸铵钾的最佳工艺条件,提高其产率和经济效益,并且开发其新的应用领域,迫切需要该化合物准确的热力学数据作为理论分析的依据。

硫酸氢钾的导热系数,溶解度,熔点等部分热物性数据^[1-3]已有报道,但是,迄今为止,文献中未见到它的低温热容和热分解过程的详细报道。本文用精密自动绝热量热计直接测定了硫酸氢钾在 78~373K 温区的热容,并且将实验热容值用最小二乘法拟合,得到摩尔热容与温度的多项式方程。另外,用热重法(TG)对硫酸氢钾的热分解过程进行了研究。

1 实验

1.1 试样

硫酸氢钾为白色晶体。低温热容和热重法测量中所使用的硫酸氢钾样品是由北京福利化工厂生产,分析纯试剂,纯度大于 99.90%。用 D/max-rb 型 X 射线衍射仪进行物相分析表明,该样品属于正交晶系。用 BY-1 型显微熔点仪测量试样的熔点为 213.7~214.4℃,与文献值^[2]相吻合。通过 P. E. 公司生产的 2400 型元素分析仪和化学分析证实了该样品的纯度大于 99.99%。绝热量热实验前,将样品放入 135~145℃ 的烘箱中约 6 小时,使样品烘干。

1.2 绝热量热实验

绝热量热测定是在小样品精密自动绝热量热系统中进行的。系统中的绝热量热计主要由样品池,电加热器,铂电阻温度计,内屏,外屏,差示热电偶和真空室等部分组成。有关该系统的原理和结构细节在文献^[4,5]中已详细报道。

试样量为 5.0238g,即 0.03689mol。热容测量是以间歇加热和交替测温程序进行,测量温度范围为 78~373K。样品池的加热速率控制在 $0.2 \sim 0.4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,温升间隔控制在 2~4K。在热容测定过程中,内屏与样品容器之间的温差可以自动控制在 0.001K 以内,样品容器在平

收稿日期:2000-03-13。收修改稿日期:2000-05-09。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773048)。

* 通讯联系人。

第一作者:邱友莹,男,38岁,博士生;研究方向:热化学。

衡期的温度变化率可控制在 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。液氮作为冷冻剂。量热实验中,包括电能和温度在内的所有测试数据均由计算机自动采集和适时处理。

为了证实该绝热量热计测量结果的准确性,预先测量了标准参考物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $78 \sim 375 \text{K}$ 温区的摩尔热容。结果表明,实验数据与标准参考数据之间的相对偏差在 $\pm 0.2\%$ 以内,并且在整个温区内,和美国标准局(N. B. S.)所提供的数据^[6]相比,相对误差在 $\pm 0.25\%$ 以内。

1.3 热重法(TG)实验

热重法所使用的仪器为日本岛津(shimadzu)生产的 DT-20B 型热重仪。实验条件为,量程: 10mg ;走纸速度: $2.50 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$;升温速率: $10 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$;氮气流速: $60 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;样品质量: 12.9038mg 。

2 结果和讨论

2.1 热容

硫酸氢钾的热容测量结果如表 1 和图 1 所示。在 $78 \sim 373 \text{K}$ 温区测定了 105 个温度点的热容值。因为硫酸氢钾在 $78 \sim 373 \text{K}$ 温区为固相区,由图 1 可见,固相区的热容曲线是连续光滑的。这就表明该化合物在此温度区间结构稳定,无相变及其它热异常现象发生。

将实验热容值用最小二乘法拟合,得到热容与温度的下列方程:

$$C_{p,m} = 110.381 + 47.376X - 5.197X^2 + 5.694X^3 - 0.833X^4, /(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

式中, X 为折合温度, $X = (T - 225.5)/147.5$ 。此式适用于 $78 \sim 373 \text{K}$ 温区。

除个别实验点(两端温度处)外,热容测量的实验值和拟合值的相对偏差在 $\pm 0.3\%$ 以内。

2.3 热分解

TG-DTG 曲线示于图 2,由图可见,硫酸氢钾在 360°C 以前有两个明显的失重过程。第一次失重从 230.50°C 开始,在 272.37°C 结束。最大微分失重(DTG 曲线)对应的失重百分率为 4.62% ,温度为 258.47°C 。第一次失重过程的总失重百分率为 6.75% ,这与二分子硫酸氢钾失去一分子水的失重百分率(6.61%)相吻合。第二次失重从 285.02°C 开始,在 349.30°C 结束。最大微分失重(DTG 曲线)对应的失重百分率为 76.82% ,温度为 324.58°C 。第二次失重过程的总

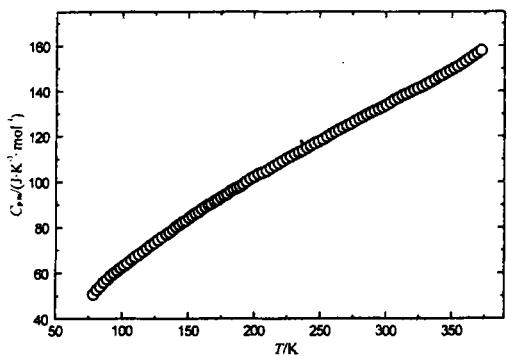


图 1 硫酸氢钾在 $78 \sim 373 \text{K}$ 温区的实验摩尔热容

Fig. 1 Experimental molar heat capacities of potassium hydrogen sulfate over the temperature range from 78 to 373K

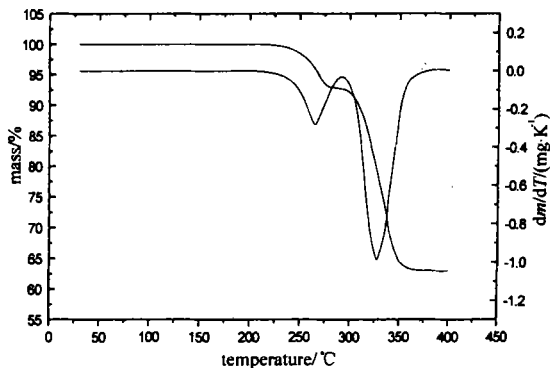


图 2 硫酸氢钾的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curve of potassium hydrogen sulfate

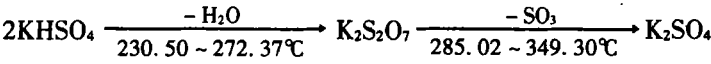
表 1 硫酸氢钾在 78 ~ 373K 温区的实验摩尔热容

Table 1 Experimental Molar Heat Capacities of Potassium Hydrogen Sulfate over the Temperature Range from 78 to 373K

T/K	C _{p,m} /(J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	T/K	C _{p,m} /(J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	T/K	C _{p,m} /(J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
78. 723	50. 683	169. 893	91. 555	270. 655	124. 706
81. 291	52. 624	172. 269	92. 174	273. 593	125. 491
83. 899	54. 079	174. 647	93. 206	276. 615	126. 688
86. 507	55. 878	177. 125	94. 032	279. 852	127. 679
89. 115	57. 334	179. 503	94. 693	282. 765	128. 575
91. 589	58. 858	181. 981	95. 931	285. 764	129. 495
94. 162	60. 014	184. 434	96. 674	288. 712	130. 321
96. 712	61. 144	186. 868	97. 252	291. 651	131. 188
99. 204	62. 299	189. 302	97. 913	294. 731	131. 972
101. 706	63. 370	191. 597	98. 904	297. 669	132. 839
104. 236	64. 483	194. 101	100. 142	300. 679	133. 830
107. 081	65. 853	197. 022	101. 339	303. 759	134. 911
109. 768	67. 095	200. 089	102. 206	306. 698	136. 101
112. 798	68. 208	203. 224	103. 321	309. 707	137. 050
115. 748	69. 535	206. 309	104. 023	312. 717	138. 083
118. 541	70. 778	209. 401	104. 766	315. 583	138. 784
121. 307	72. 018	212. 544	105. 969	318. 664	139. 611
124. 388	73. 199	215. 591	107. 037	321. 665	140. 550
127. 233	74. 471	218. 651	108. 028	324. 611	141. 303
130. 154	75. 694	221. 715	109. 059	327. 989	142. 141
133. 227	77. 015	224. 821	110. 216	330. 988	143. 142
135. 682	77. 889	227. 831	111. 041	333. 973	144. 049
138. 255	79. 128	231. 102	112. 073	337. 298	145. 142
140. 678	80. 281	234. 162	112. 982	340. 279	146. 299
143. 089	81. 266	237. 201	113. 847	343. 023	147. 028
145. 546	82. 336	240. 281	114. 881	345. 926	148. 086
148. 024	83. 064	243. 201	115. 913	348. 909	149. 083
150. 495	84. 248	246. 293	116. 904	351. 928	149. 967
152. 859	85. 279	249. 374	117. 729	354. 862	150. 881
155. 364	86. 229	252. 384	118. 679	357. 796	151. 995
157. 804	86. 931	255. 393	119. 865	360. 779	153. 151
160. 232	88. 087	258. 432	120. 949	363. 713	154. 389
162. 761	89. 119	261. 429	121. 957	366. 698	155. 587
165. 289	89. 986	264. 422	122. 849	369. 682	156. 743
167. 465	90. 482	267. 574	123. 839	372. 514	157. 899

失重百分率为 29. 73% ,这与二分子硫酸氢钾失去一分子三氧化硫的失重百分率(29. 38%)相吻合。二步失重过程的失重百分率均比理论失重百分率高,这是由于硫酸氢钾的熔点为 213. 7 ~ 214. 4℃,液态样品在升温的过程中小部分蒸发所致。

从以上分析可以看出,硫酸氢钾的热分解过程分两步进行,表示如下:



致谢: 本文工作系河北省秦皇岛市中国 - 阿拉伯化肥有限公司委托任务, 该公司高级工程师田常勤老师对本文工作的完成给予了很多指导和支持, 特此致谢!

参 考 文 献

- [1] Touloukian Y. S., Powell R. W., Ho C. Y. et al *Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids*, Plenum Publishing Corporation: New York, 1970, p691.
- [2] MA Qing-Fang(马庆芳), FANG Rong-Sheng(方荣生), XIANG Li-Cheng(项立成) et al *Manual of Applied Thermal Physical Properties*(实用热物性手册), Beijing: Agricultural Mechanic Press of China, 1986, p242.
- [3] Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B. et al *The NBS Table of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units*, American Institute of Physics, Inc.: New York, 1982, p2 ~ 337.
- [4] Tan Zhi-Cheng, Sun Guang-Yu, Sun Yi et al *J. Therm. Anal.*, 1995, 45, 59.
- [5] TAN Zhi-Cheng(谭志诚), ZHOU Li-Xing(周立幸), CHEN Su-Xia(陈淑霞) et al *Zhongguo Kexue(Scientia Sinica in China (B))*, 1983, XXVI, 1014.
- [6] Ditmars D. A., Ishihara S., Chang S. S., Bernstein G., West E. D. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1982, 87, 159.

Heat Capacities and Thermochemical Properties of Potassium Hydrogen Sulfate (KHSO₄, A. R.)

DI You-Ying^{1,2} MENG Shuang-He² TAN Zhi-Cheng² QU Song-Sheng¹

(¹ College of Chemistry and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

(² Thermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

The heat capacities of KHSO₄ crystal (A. R.) have been measured with a small sample precision automated adiabatic calorimeter over the temperature range from 78 to 373 K. The experimental results have shown that there is no phase transition or thermal anomaly in this temperature region for the present crystal. The experimental heat-capacity data have been fitted to a smoothed curve with the aid of the least square method. In addition, the process of the thermal decomposition has been studied by TG analysis.

Keywords: potassium hydrogen sulfate low-temperature heat capacity
thermal decomposition