

文章编号: 1001- 2486(2009) 02- 0041- 03

Na₂SO₄·10H₂O 相变过程及其相变潜热的计算^{*}

满亚辉¹, 吴文健

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 利用 CDR-34P 差动热分析仪测试 Na₂SO₄·10H₂O 相变前后的热效应, 结合 Na₂SO₄-H₂O 体系的二元相图, 分析相变前后热效应的来源及体系相态、组分的变化; 提出无机水合盐相变潜热除来源结晶水脱离外还包括固相物质溶解、溶液浓度梯度变化的热效应的观点; 根据上述相变过程计算 Na₂SO₄·10H₂O 相变潜热, 误差仅为 2%。

关键词: Na₂SO₄·10H₂O; 相变潜热; 计算

中图分类号: O611.65 **文献标识码:** A

Analysis of Phase Change for Na₂SO₄·10H₂O and Calculation on Latent Heat

MAN Ya-hui, WU Wen-jian

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

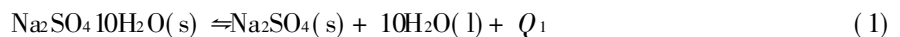
Abstract: The enthalpies of phase change have been studied by means of CDR-34p Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Phase diagram for Na₂SO₄-H₂O system. The current study found that latent heat for inorganic hydrated salt is made of reaction enthalpies, dissolution heats, integral dissolution heats. In addition, the latent heat of phase change was calculated. Compared with experimental data, the relative error of the calculated results is just 2%.

Key words: hydrated salt; phase change of latent heat; calculation

无机水合盐是重要的中、低温(相变点 < 150℃)相变材料, 因潜热高、相变过程温度稳定而广泛应用于太阳能、建筑业等领域^[1-2], 但国内外对其理论研究不深入和系统。Na₂SO₄·10H₂O 是一种应用较广的储能物质, 通常认为在它相变点 32.4℃ 脱去全部 10 个结晶水, 并吸收 77.06 kJ·mol⁻¹ 的热量, 此热量即为相变潜热^[3], 这与无水无机盐在相变点熔化发生相变的过程完全不同。Na₂SO₄ 的熔点为 884℃, Na₂SO₄·10H₂O 的相变点仅有 32.4℃, 前者是克服正、负离子间的静电引力, 故熔点/相变点比较高, 而后者除在相变点脱去全部或部分结晶水吸收热量外, 还包括更复杂的过程。目前这方面的研究工作没有突破性进展, 但是如不考虑此类物质复杂的相变过程, 理论上计算相变潜热值偏差比较大。为此, 本文首先设法将相变效应形成过程拆开, 分别讨论 Na₂SO₄·10H₂O 复杂的相变过程; 再结合 Na₂SO₄-H₂O 体系的二元相图^[4], 分析讨论相变发生前后, 体系的相态、组分的变化情况; 最后尝试从理论上计算 Na₂SO₄·10H₂O 的相变潜热。研究发现, 考虑其复杂的相变过程后, 理论计算结果与文献[3]报道的结果相差不大, 误差仅为 2%。这一结论反过来又证明了文中率先提出的无机水合盐相变包括结晶水脱离、固相物质溶解、溶液浓度梯度变化的复杂过程是合理的。

1 热现象分析

Na₂SO₄·10H₂O 的相变过程通常用下式表示^[3], 式中 Q₁ 被定义为相变潜热。事实上, 储能物质的潜热值常常是通过 DSC 直接测量而得。



* 收稿日期: 2008-09-02

基金项目: 国家部委资助项目(41101050202)

作者简介: 满亚辉(1972-), 女, 在职博士生。

用 CDR-34P 差动热分析仪测试 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线,如图 1。图中第一个吸热峰的热效应 $H_1 = 73.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与文献中^[3]测定值 $72.5 \sim 77.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相吻合,但与 Q_1 (见下文潜热计算 $Q_1 = 81.15\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相差比较大。分析表明,式(1)中 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是一次脱去 10 个结晶水,而不是多次逐步脱去结晶水。因为,如果 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在相变点脱去部分结晶水,则第二个吸热峰的热效应应为水的蒸发热效应与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 脱结晶水热效应之和,它大于水的蒸发热效应。第二个吸热峰的热效应 $H_2 = 1313.15\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$,样品中水只占 $(m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \times 100\% = 56\%$,故此部分水的蒸发热效应为: $H_{\text{H}_2\text{O}} = 1313.15\text{J} \cdot \text{g}^{-1} / 0.56 = 42.20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与水的理论蒸发热^[5] $40.68\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 基本一致。排除 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 多次逐步脱结晶水的情况,即 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在相变点一次脱去 10 个结晶水,固相物质 Na_2SO_4 溶解于结晶水中形成 Na_2SO_4 溶液发生相变,相变后体系温度继续升高,体系吸收热量 H_2 其实是 Na_2SO_4 溶液中溶剂水的脱除过程。为证实上述分析,一方面直接配制 Na_2SO_4 溶液,利用 DSC 测试其热效应;另一方面利用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的二元相图,分析相变前后组分变化情况。

为确保 Na_2SO_4 溶液的组成与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变后体系的组成一致, Na_2SO_4 溶液这样配制:按重量比 $\text{Na}_2\text{SO}_4 : 10\text{H}_2\text{O} = 142 : 180$ 称取试样于烧杯内,置于相变点 33°C 的恒温水浴内加热溶解,取 5mg 上层清液(40°C , Na_2SO_4 的溶解度为 32.8% ^[6],且下文相图表明该条件下物相中存在固相 Na_2SO_4 与 Na_2SO_4 溶液两相)在 CDR-34P 差动热分析仪上测试,见图 2。图中仅有一个吸热峰,是溶剂水汽化的结果, $H = 1310.6\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$,同样水只占 56% , $H_{\text{H}_2\text{O}} = 1310.6\text{J} \cdot \text{g}^{-1} / 0.56 = 42.12\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与水的理论蒸发热效应也基本一致,从而确证 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的第二个吸热峰是溶剂水的气化引起的,即

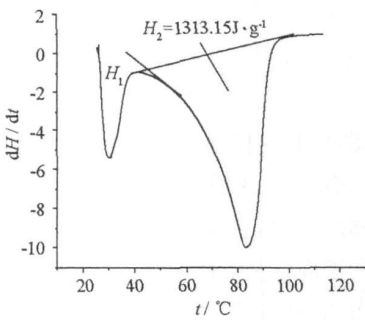


图 1 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线

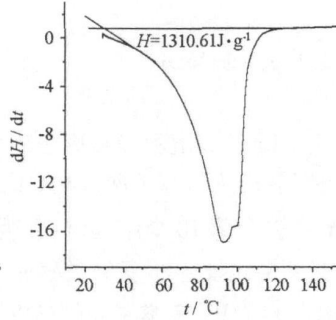


图 2 Na_2SO_4 溶液的 DSC 曲线

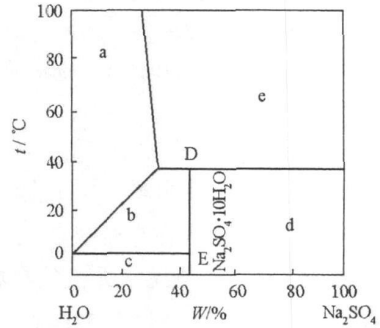


图 3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的二元相图

Fig. 1 DSC curves for $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2 DSC curves for Na_2SO_4

Fig. 3 Phase diagram for $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system

2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变过程分析

图 3 是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的二元相图^[4]。相图中 a 区: Na_2SO_4 溶液的单相区; b 区: Na_2SO_4 溶液与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 两相平衡; c 区: 冰与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 两相平衡; d 区: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 两相平衡; e 区: Na_2SO_4 溶液与 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 两相平衡。图中实线 DE 对应组分: $\text{Na}_2\text{SO}_4\% = m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / m_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = 44\%$, D 点温度对应 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变点,当 $T \geq 32.0^\circ\text{C}$, ED 延长线进入 e 区,体系转变为固相 Na_2SO_4 与液相 Na_2SO_4 溶液两相,且随着温度升高,组分变化情况不大。从图 1 的 DSC 曲线可看出,当体系 $T > 50^\circ\text{C}$,溶剂水开始汽化失水,直至 120°C 水基本汽化完毕,体系只留下 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 单相。因此相变过程应修正为下式:



上式较形象地说明了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变包括结晶水脱离、固相物质溶解,式中 Q_2 除包括结晶水脱离、固相物质溶解溶液,还包括浓度梯度变化引起的热效应的变化。结晶水脱离、固相物质溶解引起体系热效应的变化可从理论上计算,但溶液浓度梯度变化对热效应的影响不易求出,且下面理论计算发

现,此部分对热效应的影响较小,暂可忽略不计。

3 相变过程潜热计算

上述综合分析表明, Na₂SO₄·10H₂O(s) 相变潜热来源于结晶水的脱离、固相 Na₂SO₄(s) 的溶解、溶液浓度梯度变化三部分。先分别计算各部分的反应热效应,再综合从理论上计算相变潜热的值。

3.1 脱水过程热效应

Na₂SO₄·10H₂O(s) 在相变点脱水过程: Na₂SO₄·10H₂O(s) → Na₂SO₄(s) + 10H₂O(l) + Q₁, 此过程的反应热效应计算式:

$$\Delta H_m = \Delta H_m\{Na_2SO_4(s)\} + 10 \times \Delta H_m\{H_2O(l)\} - \Delta H_m\{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s)\} \quad (4)$$

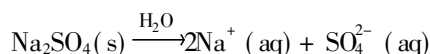
Na₂SO₄·10H₂O(s)、H₂O(l) 和 Na₂SO₄(s) 的摩尔生成热效应^[7] 分别为 -4324.04kJ·mol⁻¹、-285.84kJ·mol⁻¹ 和 -1384.49kJ·mol⁻¹, 代入式(4) 计算得

$$\Delta H_m = [-1384.49 + 10 \times (-285.84) - (-4324.04)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 81.15 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其计算结果 Q₁ 与文献[3] 报道的潜热值 77.06kJ·mol⁻¹ 存在较大的误差, 原因是 Na₂SO₄·10H₂O(s) 相变过程仅考虑脱水过程的热效应, 而未考虑脱水后固相物质 Na₂SO₄ 的溶解热效应。

3.2 Na₂SO₄(s) 溶解热效应

Na₂SO₄(s) 在水中的溶解反应用下式表示:



其溶解反应热效应计算式:

$$\Delta_d H_m = 2 \times \Delta H_m\{Na^+(aq)\} + \Delta H_m\{SO_4^{2-}(aq)\} - \Delta H_m\{Na_2SO_4(s)\} \quad (5)$$

Na⁺(aq)、SO₄²⁻(aq) 和 Na₂SO₄(s) 的摩尔生成热效应^[7] 分别为 -239.66kJ·mol⁻¹、-907.51kJ·mol⁻¹ 和 -1384.49kJ·mol⁻¹, 代入式(5) 计算得

$$\Delta_d H_m = [2 \times (-239.66) + (-907.51) - (-1384.49)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.34 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Na₂SO₄·10H₂O(s) 相变过程同时考虑结晶水脱离、固相物质溶解, 则综合热效应为: 81.15 - 2.34 = 78.81kJ·mol⁻¹, 与 77.06 kJ·mol⁻¹ 基本一致, 误差仅为 2%。

计算结果有一定误差, 原因可能是, 计算中用到的热力学数据是 101.325kPa, 298.15K, 忽略了温度对各物质生成热效应的影响; 另外计算时没有考虑固相溶于溶剂中所产生的热效应, 即浓差热效应的影响, 但此误差不大, 忽略其影响仅考虑相变过程脱结晶水、固相物质溶解两过程计算相变潜热是可行的。

4 结论

本文通过 Na₂SO₄·10H₂O 相变过程及其相变潜热的计算分析, 提出并证明了 Na₂SO₄·10H₂O 相变过程包括结晶水脱离、固相物质溶解、溶液浓度梯度变化的复杂过程。这一结论可用于无机水合盐潜热的预测, 为相变材料的初步筛选提供方便, 另外也为今后理论上研究相变潜热的形成及影响机理提供了基础。

参考文献:

[1] 葛新石, 龚堡, 陆维德, 王义方. 太阳能工程—原理和应用[M]. 北京: 学术期刊出版社, 1988.
 [2] Garg H P, Mullicks S C, Bhargava A K. Thermal Energy Storage[M]. Reidel Publishing Company, Dordrecht Holland, 1985.
 [3] 张寅平, 胡汉平, 孔祥冬, 等. 相变贮能—理论和应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.
 [4] 冯海燕, 刘晓地, 葛艳蕊, 等. 水合盐的几种脱水过程探讨[J]. 无机化学学报, 2000, 16(1): 95.
 [5] 顾庆超, 楼书聪, 戴庆年, 等. 化学用表[M]. 南京: 南京科学技术出版社, 1979.
 [6] 梁英车, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
 [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.