

# 七水硫酸锌脱水机理热力学初探\*

冯琳, 杨淑琼

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

**摘要** 通过差热/热重综合分析仪(DTA/TGA)测定  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  的失水过程,并对 DTA、TG 图谱进行分析。分析结果表明:在低温下(373K 以下),水合盐先失液态水,由  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  分别失去 1 分子、5 分子液态水,而生成  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 。在高温下(513~553K)  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  直接失去气态水,而生成  $ZnSO_4$ 。并从热力学理论上对  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  的脱水过程机理进行解释。

**关键词**  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  热重分析 差热分析 脱水过程

中图分类号:O611.65

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2006)01-0055-03

## The Study of the Dehydrating Mechanism of Seven Water Zinc Sulfate

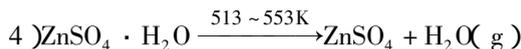
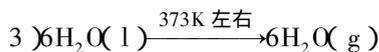
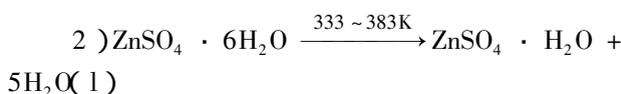
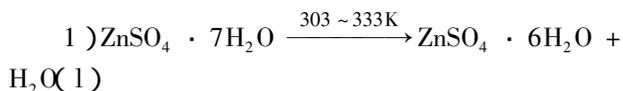
FENG Lin, YANG Shu-qiong

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

**Abstract** Differential thermal and thermogravimetric analysis instruments were applied for the determination of dehydrate process of the Seven water zinc sulfate. Analysis of the diagram of TG/DTA of the dehydrate process indicated that at low temperature(under 373 K) the hydrated salt lost one and five molecules liquid water respectively to form  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  and at high temperature(513K~553K) lost one vapor water molecule from one water zinc sulfate to form solid  $ZnSO_4$ . The dehydrate mechanism of the hydrated salt  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  is explained by thermodynamics theory.

**Key words** Seven water zinc sulfate; thermogravimetric analysis; differential thermal analysis; Dehydrate process

热分析技术常常用于分析和研究水合盐的脱水过程<sup>[1~3]</sup>。文献中也有报导<sup>[4]</sup>,热分析技术是研究物质在加热或冷却过程中产生某些物理变化和化学变化的技术。在该技术中,通过 TG 图中失重峰的个数和失重峰台阶的高度,来判断和计算水合盐失水的次数和失去液态水分子或气态水分子的个数。而 DTA 可进一步说明在失水的过程中热量的吸收或散失。由此可通过一定的热力学理论计算来加以验证和说明。热重和差热分析也有用于水盐体系的相图分析<sup>[5]</sup>,聚丙烯老化的研究<sup>[6]</sup>,有机盐类的脱水分析<sup>[7,8]</sup>等等。而对  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  脱水过程目前报道不多。通过综合热分析仪对  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  进行了热重和差热分析,并通过相关的热力学数据推导,得出其失水过程的初步结论:



## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

1) 仪器。综合热分析仪 ZRY-1P,上海精密科学仪器厂有限公司天平仪器厂,敞口瓷坩埚,静态空气。

2) 试剂。 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  分析纯,重庆北碚化学试剂厂。

### 1.2 试验

将  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  取样研磨至粉末状,称重为 7.73mg,在综合热分析仪(ZRY-1P)上进行程序升温

\* 收稿日期 2005-07-01 修回日期 2005-12-12

作者简介:冯琳(1963-)女,四川温江人,副教授,硕士,研究方向为物理化学、热化学分析。

脱水测定,升温速度为 5K/min,温度量程:287 ~ 723K。

## 2 结果与讨论

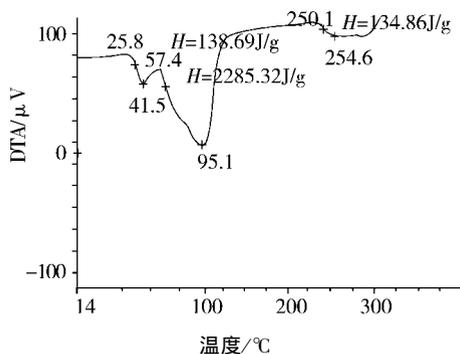


图1 ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O的差热 DTA 曲线图

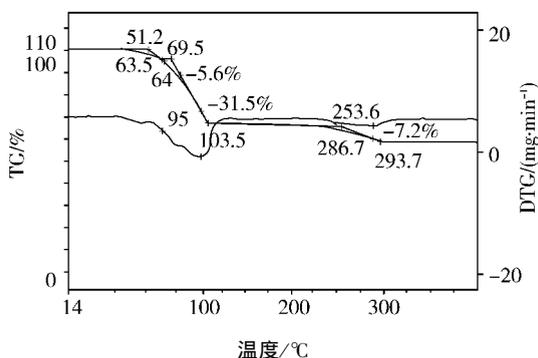


图2 ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O的热重/差热(TGA/DTA)曲线图

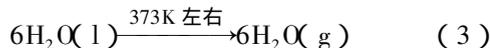
### 2.1 ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 失水过程分析

ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 的失水过程从图2可以看出,失重曲线上出现3个失重台阶。第一个台阶小,不明显,后两个台阶为明显的失重过程。第一失重过程从303K左右开始至337K,其失重率为5.6%,失去一个液态水(理论值为6.3%)。在脱一个液态水分子过程中紧接着又脱5个液态水。从热重曲线上看两个失水峰分开不明显,但从图1看,在303~337K与337~376K间是没有完全分开的两个吸热峰,说明这两个过程是独立并连续进行的。第二失重峰失重率31.5%,失去5个液态水(理论值31.3%),从对应的差热曲线(图1)上可观察到这一温度段303~383K有3个不完全分开的峰,有重叠。说明这6个液态水的脱水是分步进行的,且第三个吸热峰在对应的热重曲线上没有明显的失重台阶,即表明第三个吸热峰是这6分子液态水发生了汽化(约376K左右)即:

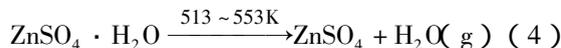
第一吸热峰 表明的失水过程为



第二、三峰 表明了失液态水和水的汽化过程:



热重曲线上的最后一个失重台阶与差热曲线上的最后一个吸热峰相吻合,失重峰在513~563K之间,失重率为7.2%,失去一个结晶水(气态)(理论值为6.3%),其失水过程为



### 2.2 热力学分析

从实验结果可知,含水盐脱水过程大致分为两类<sup>[4]</sup>。一类是脱出水为气态水,在热分析曲线上体现出差热峰与热重台阶位置相吻合,上述最后的一个峰就属于该类型。373K以上失去的结晶水也属于此种类型。另一类是失液态水与水的汽化过程分开。在热分析曲线上体现出差热峰与热重及热重微分曲线上的失重台阶位置不同,先出现失液态水的峰,后出现失气态水或水的汽化峰,ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O的前两个失重峰与差热吸热峰个数不同就属于此种类型。下面通过热力学分析其机理。

由热力学关系式  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$  (5) 在温度变化不大(实验温度范围内)时,可视  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  为常数,再根据

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$$

有

$$\ln K^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (6)$$

对(1)式的过程,代入热力学数据<sup>[9]</sup>,则(5)、(6)式分别为

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 14456 - 44.81T$$

和

$$\ln K^\ominus = -\frac{1738.75}{T} + 5.39$$

由  $K_p^\ominus = (a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}}$  有  $(a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}} = (P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}} / P_{\text{H}_2\text{O}}^* [10]$

其中  $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$  为对应温度下水的饱和蒸汽压,可通过查阅文献<sup>[11]</sup>而得,有关计算结果列于下表1。

表1 过程(1)式的相关热力学数据

T/K	$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$K^\ominus$	$(a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}^* / \text{kPa}$	$(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}} / \text{kPa}$
303	0.88	0.71	0.71	4.243	3.01
313	0.43	0.85	0.85	7.376	6.27
323	-0.18	1.01	1.01	12.330	12.45
333	-0.47	1.18	1.18	19.920	23.51
343	-0.91	1.38	1.38	31.160	43.00

从表1中数据可知,在温度323~343K间脱去液态水,其  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ,该过程在此温度段内是自发的。

对(2)式过程,代入热力学数据,则(5)、(6)式分别为

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 43\,832 - 124.47T \quad (7)$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{5\,275.68}{T} + 14.97 \quad (8)$$

其中  $K^\ominus = (a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}}^5 (a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}} = (P_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus) / P_{\text{H}_2\text{O}}^*$   
将相关计算的热力学数据列于表 2。

表 2 过程(2)式的相关热力学数据

$T/\text{K}$	$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$K^\ominus$	$(a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}^*/\text{kPa}$	$(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}}/\text{kPa}$
353	-0.106	1.025	1.005	47.343	47.580
363	-1.350	1.547	1.091	70.096	76.475
373	-2.600	2.284	1.180	101.325	119.564
383	-3.840	3.305	1.270	143.268	181.950

由表 2 数据可知,在 353 ~ 383K 间脱去液态水是自发过程。特别在 383K 左右由差热曲线推知有液态水汽化过程。热力学数据分析为



它对(5)、(6)式的热力学关系式为

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 264\,069 - 712.803T \quad (9)$$

$$\ln K^\ominus = \frac{31\,761.97}{T} + 85.735 \quad (10)$$

将在 353 ~ 383K 之间的计算数据列于表 3。

表 3 过程(3)式的相关热力学数据

$T/\text{K}$	353	363	373	383	393
$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	12.449	5.322	-1.807	-8.935	-16.063
$K^\ominus$	0.014 4	0.171	1.79	16.54	136.42

从表 3 数据可知,过程(3)式中的液态水的汽化过程从 373K 开始就有  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ,说明在 373 ~ 383K 间液态水的汽化过程从热力学数据上与实验结果是相符的。

第三步脱气态水,反应式为  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $\xrightarrow{513 \sim 553\text{K}} \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。从相对应的热力学数据计算可以看出此过程是热力学自发的。

反应式(4)的热力学关系式为

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 79\,847 - 169.887T \quad (11)$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{9\,603.92}{T} + 20.434 \quad (12)$$

相对应的热力学计算数据列于表 4。

表 4 过程(4)式的相关热力学计算数据

$T/\text{K}$	513	523	533	543	553
$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-7.305	-9.00	-10.703	-12.402	-14.100
$K^\ominus$	5.545	7.932	11.194	15.600	21.479

从相应的热力学计算,对过程(4)式在热力学上是自发的。

### 3 结论

通过差热曲线和热重曲线的综合分析,并从热力学理论数据进行计算,得出以下结论: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  在受热过程中是分三步脱水的,前两次共脱掉 6 分子液态水,并在 373 ~ 383K 间发生液态水的汽化,最后 1 分子结晶水在 513 ~ 553K 间直接脱去气态水。DTA/ATG 图谱的峰值与热力学理论上的计算基本吻合,由此初步建立了  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的脱水过程机理。

### 参考文献:

- [1] 神户博太郎(日). 热分析[M]. 刘振海译. 北京:化学工业出版社,1982. 127.
- [2] 陈镜泓,李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京:科学出版社,1985. 182,344.
- [3] 李余增. 热分析[M]. 北京:清华大学出版社,1987. 146,355.
- [4] 冯海燕,刘晓地. 水合盐的几种脱水过程探讨[J]. 无机化学学报,2000(1):93.
- [5] ENDON K, SUGA H. Phase Diagram of Salt-water System Determined by TG-DTA[J]. Thermo-Chimica Acta, 1999, 327(1-2):133-137.
- [6] RJEB M, LABZOUR A. TG and DSC Studies of Natural and Artificial Aging of Polypropylene[J]. Physical A Statistical Mechanics and its Applications. 2005, 358(1):212-217.
- [7] FINI A, SANCHEZ-SOTO P J. Thermal Analysis of the Dehydrated form of a Diclofenac Salt[J]. International Journal of Pharmaccatics 165, 1998, 165:79-85.
- [8] PALANIAPPAN S, NARAYANA B H. Conducting Polyani-line Salts: Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis[J]. Thermochemica Acta, 1994, 237(1):91-97.
- [9] J. A. 迪安. 兰氏化学手册[M]. 北京:科学出版社,1991. 25,66.
- [10] 鲁彬,于化江,武克忠. 五水硫酸铜脱水机理的热力学求算[J]. 河北师范大学学报,2001,25(2):211-213.
- [11] 姚允斌,解涛,高英敏. 物理化学手册[M]. 上海:上海科学出版社,1985. 609.

(责任编辑 许文昌)