

# 升华热量热计的建立 和有机氯化物的蒸发热和升华热的测定

阎海科 顾建国 胡日恒

(中国科学院化学研究所热力学与热化学实验室)

本文参照 Wadsö 设计的蒸发热量热计<sup>[1]</sup>建立一升华热量热计。利用此升华热量热计和 LKB8700 蒸发热量热计, 测得如下化合物在 298.15K 时的蒸发焓和升华焓:

化合物	升华焓 (kJ mol <sup>-1</sup> )	蒸发焓 (kJ mol <sup>-1</sup> )
水		43.72 ± 0.15
正癸烷		51.21 ± 0.25
萘	75.25 ± 0.92	
1,2,3-三氯苯	75.14 ± 0.75	
1,2,4-三氯苯		55.06 ± 0.50
1,2,5-三氯苯	72.68 ± 0.50	

## 引 言

物质的蒸发焓和升华焓是工程设计和基础热化学研究中的重要参数之一。但准确的量热测定的结果还不多。已有的蒸发焓和升华焓数据中, 绝大多数是在不同温度下测定物质的蒸气压, 用 Clapeyron 方程计算得到的。一些热化学研究者<sup>[1,2]</sup>相继建立了一些蒸发热量热计和升华热量热计, 并作出了很好的工作。本实验室为开展基础的数据工作和热化学键能研究, 从 LKB 公司引进一台由 Wadsö 设计的、用于 298.15K 时液体有机物质的蒸发热量热计。测定蒸气压范围在 298.15K 时为 0.5~200mmHg。为能测定固体样品在此温度下的升华热, 我们参照 Wadsö 的蒸发热量热计自己建立一升华热量热计。本文将报导这一量热计的建立和利用。

## 实 验

### 仪器和实验手续

升华热量热计除量热计本体外, 其余和 LKB8700 蒸发热量热计的装置共用。LKB8700 蒸发热量热计的详细描述见文献<sup>[1]</sup>。量热计本体是由本实验室设计和加工, 见图 1。它与 LKB8700 蒸发热量热计基本相似。整个量热计用银制成。内外表面抛光镀金。为了能够方便地装入和清洗固体样品, 我们将量热计分为上下两部分。上半部 A 带有一个直径为 5mm 的中心孔 a。下半部 B 的底部有一螺旋槽 k。量热计用焊在主体上半部上的两片 0.6mm 厚的银片将其分为 b、c 和 d 三层。b 层是升华(或蒸发)室, 它由银管 e 和上银片上的两个 J

孔(见图1右图)同c和d层沟通。f为出气管。g为载气进气管, h为气体缓冲室与c和d层隔绝, 银管e'是载气从缓冲室h到升华室b的通道。

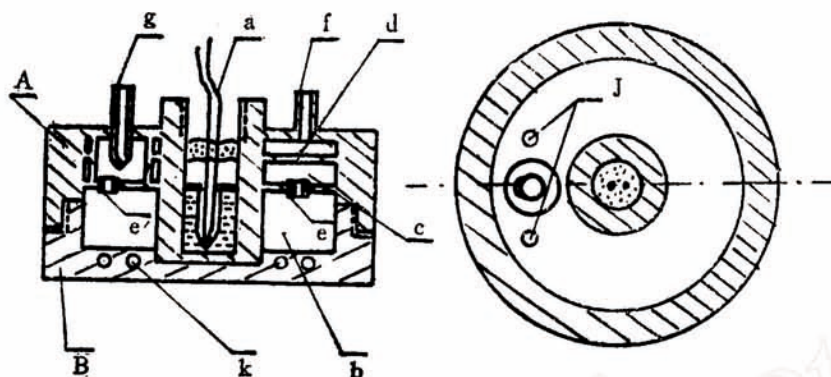


图1 升华热量热计剖面示意图  
Fig.1 Sectional drawing of sublimation calorimeter

加热器是用直径为0.1mm的锰铜丝制成。加热器电阻为49.034欧姆。将其放入底部的螺旋槽k中, 引出导线为直径0.4mm的铜线, 它与加热器的焊接点保持在底部螺旋槽k内。量热计上半部的中心孔a中放置一支热敏电阻m(由瑞典Lund大学化学中心热化学实验室送给), 电阻为3600欧姆, 在孔a中加入适量三十烷, 然后用环氧树脂密封。

实验手续除去升华热量热计的装样和装样后的密封以外, 其余则和蒸发热量热计的实验手续相同, 详见文献[1]和[3]。

#### 样品:

水采用二次蒸馏水。

正癸烷是天津试剂二厂色标样品, 纯度大于99.9%。

萘是分析纯试剂, 熔点80.4℃。

1, 2, 4-三氯苯是二级试剂, 由天津试剂二厂用液体制备色谱进行纯化和分析, 纯度大于99.9%。

1, 2, 3-三氯苯和1, 3, 5-三氯苯是由北京化工厂特制。经本实验室用区域融熔法进行纯化。纯化后的样品用DSC进行纯度分析, 其纯度分别为99.95%和99.98%。

## 结 果 和 讨 论

实验结果的处理和文献[1]相同。原子量采用1975年国际原子量表。样品的蒸发(或升华)量换算为真空中质量。

从表1所列出的水和正癸烷的蒸发焓的测定结果可以看出, 本实验室的蒸发热量热计测定的结果同文献值是一致的。

如前所述, LKB8700的蒸发热量热计适用于298.15K时蒸气压在0.5~200mmHg的有机液体样品, 当用升华热量热计在此系统上测固体样品的升华热时, 将碰到一定的困难, 就三

氟苯而言。它们在298.15K时的蒸气压约为0.1mmHg<sup>[4]</sup>。此值远低于量热系统所许可的0.5mmHg的下限值。同时,我们采用的是3600欧姆的热敏电阻(LKB8700蒸发热量热计用的是2000欧姆的热敏电阻),所以仪器的灵敏度有所降低。为了考查我们建立的升华热量热

表1 水、正癸烷和1,2,4-三氯苯的蒸发焓

Table 1 Enthalpies of vaporization of H<sub>2</sub>O, n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> and 1,2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>

化合物 Compound	实验数 No. of experiment	蒸发焓 $\Delta H_v^{**}$ Enthalpy of vaporization kJ mol <sup>-1</sup>	文献值 $\Delta H_v$ Literature data kJ mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	8	43.72 ± 0.18	44.02 <sup>[1]</sup>
			43.99 <sup>[1]</sup>
			43.84 <sup>[4]</sup>
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	7	51.21 ± 0.09	51.35 <sup>[1]</sup>
			4
1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	8	55.06 ± 0.50	

表2 萘, 1,2,3-三氯苯和1,3,5-三氯苯的升华焓

Table 2 Enthalpies of sublimation of C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, 1,2,3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> and 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>

化合物 Compound	实验数 No. of experiment	升华焓 $\Delta H_{sub}^{**}$ Enthalpy of sublimation kJ mol <sup>-1</sup>	文献值 $\Delta H_{sub}$ Literature data kJ mol <sup>-1</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	6	73.26 ± 0.92	72.68 ± 0.33 <sup>[5]</sup>
			72.05 ± 0.25 <sup>[6]</sup>
			73.00 ± 0.25 <sup>[7]</sup>
			72.30 ± 0.55 <sup>[8]</sup>
			72.60 ± 0.6 <sup>[9]</sup>
			76.0 ± 2.0 <sup>[10]</sup>
			72.5 ± 0.1 <sup>[11]</sup>
			72.8 ± 0.3 <sup>[12]</sup>
			72.52 ± 0.33 <sup>[13]</sup>
1,2,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	6	75.14 ± 0.75	
1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	6	72.68 ± 0.50	

\* 此数据用升华热量热计测定的。

\*\* 本实验的误差表示为两倍总的平均值的标准偏差。

计是否可用于象三氯苯这些低蒸气压的固体样品的升华热测定,特意选取了298.15K时蒸气压接近三氯苯的蒸气压的固体样品——萘作为参考标准,进行升华热测定。实验中,我们对气体密度校正,样品遗失修正和零效应<sup>[1]</sup>都进行了实验和计算。结果表明,在我们的实验条件下,气体密度和样品遗失校正可以忽略不计;而零效应相对于LKB8700的蒸发热量热计则比较大。在固体样品的升华热测定实验里,平均每个实验中零效应对升华热的影响约为0.1—0.2kJ mol<sup>-1</sup>。由表2所列萘的升华热测定结果与文献值的比较可以看出两者是一致的。这表明我们建立的升华热量热计可以用于测定像萘和三氯苯等在常温下蒸气压接近0.1mmHg以上的固体样品的升华热。

## 参 考 文 献

- [1] Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, 2, 536 (1966)  
 [2] Morawetz, E., *Chem. Ser.*, 1, 103 (1971)  
 [3] Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, 14, 566 (1960)  
 [4] Saffah, R., Chastel, R. and Laffitte, M., *Thermochim. Acta.* 5 (2), 177 (1972)  
 [5] Miller, G. A., *J. Chem. Eng. Data*, 8, 69 (1963)  
 [6] Morawetz, E., *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 455 (1972)  
 [7] Irving, R. J., *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 793 (1972)  
 [8] Miroshnichenko, E. A. and Lebedev, Yu. A., *Mezhmal. Vzaimodeistvie Kkomform. Mol. Tezisy Dokl. Vaes. Simp.*, 3rd., 40-1 1976.  
 [9] de Kruif, G. G., *J. Chem. Thermodyn.*, 12, 243 (1980)  
 [10] Murry, J. P., Cavell, K. J. and Hill, J. O., *Thermochim. Acta*, 36, 97 (1980)  
 [11] de Kruif, C. G., Kuripers, T., Van Miltenburg, J. C. Schaake, R. C. F., and Stevens, G., *J. Chem. Thermodyn.*, 13, 1081 (1981)  
 [12] Colomina, M., Jimenez, P., and Turrión, C., *J. Chem. Thermodyn.*, 14, 779 (1982)  
 [13] Mureta, S., Sakiyama, M. and Seki, S., *J. Chem. Thermodyn.*, 14, 707 (1982)

## SUBLIMATION CALORIMETER AND THE MEASUREMENT OF ENTHALPIES OF VAPORIZATION AND SUBLIMATION OF TRICHLOROBENZENES

Yan Haike    Gu Jiangou    Hu Rihen

(Chemical Thermodynamic and Thermochemical Laboratory  
Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

### ABSTRACT

A sublimation calorimeter has been constructed in our laboratory for solid compounds in pressure range  $\geq 0.1$  mmHg at 298.15K. Using this calorimeter and LKB 8700 vaporization calorimeter, the enthalpies of vaporization,  $\Delta H_v$ , or the enthalpies of sublimation,  $\Delta H_{sub}$ , of trichlorobenzenes were measured to be,

Compound	$\Delta H_v$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{sub}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Water	43.72 ± 0.18	
n-Decane	51.21 ± 0.25	
Naphthalene		73.26 ± 0.92
1, 2, 3-Trichlorobenzene		75.14 ± 0.75
1, 2, 4-Trichlorobenzene	55.06 ± 0.50	
1, 3, 5-Trichlorobenzene		72.68 ± 0.50