

## 热导式热量计冷却常数的化学标定法\*

易平贵 商志才 俞庆森 梅明辉 林瑞森

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 热动力学, 热量计, 仪器常数

学科代码: B030801, B030806

热导式热量计是热力学研究的重要工具, 其量热体系之仪器常数的标定目前所广泛采用的方法是电能标定法, 有时也采用化学标定法. 前者简单、方便, 能满足热静力学与热动力学研究中的需要, 但电能标定所得仪器常数与化学反应时的仪器常数不一定完全相同<sup>[1]</sup>, 特别是有些热量计, 其电能标定所用焦尔池与测量所用反应池在结构上并不相同, 标定与测量之间的差异更为明显. 化学标定所得仪器常数与化学反应体系吻合, 但目前该方法仅适合于热静力学测定而不能满足热动力学研究的需要. 鉴于热动力学方法之应用广泛, 建立一种能用于化学反应体系热动力学研究需要的热量计仪器常数的化学标定方法是很有意义的.

本文根据热动力学理论, 针对热导式热量计, 提出了标定量热体系冷却常数  $k$  或  $\alpha$  和感温元件冷却常数  $\beta$  的化学方法.

### 1 理论与方法

#### 1.1 热导式热量计的理论方程

热导式热量计的理论基础是 Tain 方程, 考虑感温滞后效应后, 该方程可扩充到如下的一般形式<sup>[2]</sup>

$$\Omega_t = K\Delta_t + K(1/\alpha + 1/\beta)(d\Delta_t/dt) + (K/\alpha\beta)(d^2\Delta_t/dt^2) \quad (1)$$

上式称为热导式热量计含时间变量的双参数理论方程, 式中  $\Omega_t$  是热变过程时的放(或吸)热速率,  $\Delta_t$  是  $t$  时热谱峰高,  $\alpha$ ,  $\beta$  分别称为量热体系和感温元件的冷却常数,  $K$  为体系的热量常数,  $K$ 、 $\alpha$  及  $\beta$  统称为热量计的仪器常数, 在热动力学研究中它们都是需要标定的.

根据不同的量热体系, 方程(1)可作适当的简化, 所需标定的仪器常数也有差异.

对于热静力学研究, 只需测定反应结束时的总热效应, 即

$$Q_\infty = \int \Omega_t dt = KA \quad (2)$$

$A$  为热谱曲线下的总面积, 此时待标定的常数只有热量常数  $K$ .

当热变过程非常缓慢时, 量热体系热滞后效应可以忽略, 即  $(d\Delta_t/dt)/\alpha \ll \Delta_t$  时, 由于  $\beta > \alpha$ , 故(1)式成为:

1999-03-29 收到初稿, 1999-06-07 收到修改稿. 联系人: 易平贵. \* 国家自然科学基金重点研究项目基金资助 (29633020)

$$\Omega_t = K\Delta_t \quad (3)$$

待标定常数亦只有热量常数  $K$ , 此时热导式热谱还原为绝热式热谱。

当热变过程较慢时, 感温滞后可忽略, 即当  $(d\Delta_t/dt)/\beta \ll \Delta_t$  或当  $(d^2\Delta_t/dt^2)/\alpha = -\Delta_t$  时, 并令  $k = \alpha$ , (1)式便成为:

$$\Omega_t = K\Delta_t + (K/k)(d\Delta_t/dt) = K\Delta_t + \Lambda(d\Delta_t/dt) \quad (4)$$

上式即为 Tain 方程, 或称单参数热导式方程<sup>[3]</sup>, 可见 Tain 方程只是双参数热导式方程的一种特例, 此时体系待标定常数有  $K$ 、 $k$ (或  $\Lambda$ )两个。

当体系进行的是快速反应时, 感温滞后效应不容忽视, 描述体系的热谱方程即为方程(1), 待标定常数有三个, 即  $K$ 、 $\alpha$  及  $\beta$ 。

可见, 对于不同的体系, 需标定的仪器常数情况亦不同。可以看出, 常数  $K$  反映的是静态性质, 而  $k$ 、 $\alpha$  及  $\beta$  体现的却是热传导性质, 是热动力学研究中所需要的。目前对  $k$ 、 $\alpha$  及  $\beta$  的电标定一般是通过停止恒功率加热后由体系热谱曲线的冷却段按热动力学理论方程进行解析计算得到的。而一般的化学过程其热谱曲线冷却段不会是纯粹的冷却曲线, 往往是反应过程与冷却过程的综合表现。但现有的化学标定法能得到的只有热量计热量常数  $K$ , 对  $k$ 、 $\alpha$  及  $\beta$  的化学标定未有报导。

## 1.2 单参数模型仪器常数 $k$ 的标定原理

热量计热量常数  $K$  用现行的化学法标定。冷却常数  $k$ (或  $\Lambda$ )用速率常数和反应级数确定的已知反应根据热动力学方程及所测热谱曲线进行标定。

现以一级反应为例加以说明。一级反应的热动力学方程为:

$$(Ka^* - \Lambda\Delta_t)/KA = \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

故 
$$\Lambda = [K(A - a_t) - KA \exp(-k_1 t)]/\Delta_t \quad (6)$$

若选用特征参数  $\Delta_m$ ,  $a_m$ ,  $t_m$ (即热谱曲线极值点之参数), 则有:

$$\Lambda = K[A - a_m - A \exp(-k_1 t_m)]/\Delta_m \quad (7)$$

$$k = K/\Lambda \quad (8)$$

这里  $k_1$  是一级反应的速率常数,  $A$  为热谱曲线下的总面积,  $a_t$  为反应时间为  $t$  时热谱曲线下的面积,  $a^*$  为  $t$  以后热谱曲线下的面积。对于其它动力学级数的反应亦可作类似的推导。

此外, 可以证明<sup>[4]</sup>一级反应热谱曲线上各阶导数  $d^n\Delta_t/dt^n$  为零时所对应的峰高在时间轴上是等距离分布的。即:

$$t_n - t_{n-1} = \dots = t_2 - t_1 = t_1 - t_0 \quad (9)$$

根据上式由热谱曲线的极值点可以方便地确定其它各特征点的位置。还可证明<sup>[4]</sup>:

$$\Delta_t(t_2)/\Delta_t(t_1) = (1+R)^{R/(1-R)} \quad (10)$$

$$k_1 = (\ln R)/[(t_2 - t_1)^{-1}(R-1)^{-1}] \quad (11)$$

我们可以将(10)式推广到如下的一般形式:

$$\Delta_t(t_{n+1})/\Delta_t(t_n) = [(R^{n+1} - 1)/(R^n - 1)](1+R)^{R/(1-R)} \quad (12)$$

式中  $R = k/k_1$  称为一级反应的无量纲参数。由热谱曲线确定各特征点的时间及峰高值, 按(10)式和(12)式计算  $R$  值, 再按(11)式计算  $k_1$ , 仪器常数  $k$  或  $\Lambda$  分别由下面两式确定:

$$k = k_1 R \quad \Lambda = K/(k_1 R) = K/k \quad (13)$$

可见即使在不知道速率常数的情况下, 利用一级反应的无量纲参数法亦能方便地标定热量计仪器常数  $k$  或  $\Lambda$ 。

### 1.3 双参数模型中仪器常数 $\alpha$ 和 $\beta$ 的标定原理

对(1)式从  $0 \sim t$  时间内积分, 得:

$$Q_t = Ka_t + K(1/\alpha + 1/\beta)\Delta_t + K(\alpha\beta)^{-1}(d\Delta_t/dt - d\Delta_0/dt) \quad (14)$$

对于一级反应, 按文献[1]的方法可以导出其热动力学方程:

$$A[1 - \exp(-k_1 t)] = a_t + (1/\alpha + 1/\beta)\Delta_t + (\alpha\beta)^{-1}(d\Delta_t/dt - d\Delta_0/dt) \quad (15)$$

选取极值点特征参数, 则有:

$$A[1 - \exp(-k_1 t_m)] = a_m + (1/\alpha + 1/\beta)\Delta_m - (d\Delta_0/dt) \quad (16)$$

(15)和(16)两式相减可得:

$$A[\exp(-k_1 t_m) - \exp(-k_1 t)] = (a_t - a_m) + (1/\alpha + 1/\beta)(\Delta_t - \Delta_m) + (\alpha\beta)^{-1}(d\Delta_t/dt) \quad (17)$$

在热谱曲线上读取一系列点, 按(17)式作曲线拟合或解方程组即可求得仪器常数  $\alpha$  及  $\beta$ .

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

KCl, NaOH 为分析纯试剂, 乙醇, 乙酸乙酯, 丁酸丁酯均为分析纯试剂并通过重蒸馏处理作进一步纯化, 溶液配制用水为二次蒸馏水.

国产 RD496 II 精密微热量计, 恒温控制精度优于  $\pm 0.001^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ , 基线稳定性  $\pm 0.025\mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$ , 灵敏度  $50 \sim 70\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$ .

### 2.2 实验方法

热量计热量常数  $K$  用 KCl 溶解热 ( $n_{\text{KCl}}: n_{\text{H}_2\text{O}} = 1: 500$ ) 标定; 单参数模型仪器常数  $k$  (或  $\Delta$ ) 用丁酸丁酯碱性水解反应 (以水 - 乙醇混合物作溶剂) 标定; 双参数模型仪器常数  $\alpha$  和  $\beta$  用乙酸乙酯碱性水解反应标定. 所有酯水解反应均以碱相对过量使其成为准一级反应, 采用中间具有可脱落隔板式样品池作参考池和反应池, 测定  $25^\circ\text{C}$  时皂化反应的热谱曲线.

## 3 结果与讨论

### 3.1 RD496 II 微热量计单参数模型仪器常数

经标定 RD496 II 微热量计  $25^\circ\text{C}$  时的热量常数  $K$  为  $16.02\text{mJ} \cdot \text{mV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 表 1 列出了在乙醇 - 水混合溶剂 ( $w_{\text{EtOH}} = 0.35$ ) 中用丁酸丁酯准一级皂化反应的无量纲参数法对热量计单参数模型仪器常数  $k$  (或  $\Delta$ ) 标定结果, 表 2 是对其中某一次实验数据标定计算的解析示例. 各表中所有有关热谱数据均为同一实验重复三次所得数据之平均值.

由表 1 可见, 准一级反应速率常数  $k_1^*$ , 二级反应速率常数  $k_2$ , 皂化反应焓变  $\Delta_r H_m$  及热量计 Newton 冷却常数  $k$  值均呈现出较好的均匀性, 表 2 结果表明对同一次实验冷却常数  $k$  有较好的重现性. 因此, 标定结果验证了热导式热量计单参数理论模型的正确性. 此外, 可以证明  $R$  或  $R^{-1}$  均系方程(10)或(12)的解, 由(11)式可知, 它们分别与一级反应的速率常数  $k_1$  (或  $k_1^*$ ) 及冷却常数  $k$  相对应. 这样, 当标定所用一级反应的速率常数未知时, 应采用两个不同的一级反应在同一温度下对仪器进行标定以对  $k_1$  (或  $k_1^*$ ) 与  $k$  加以识别. 对于准一级反应可通过改变两反应物相对初始浓度使其成为速率常数  $k_1^*$  有异的一级反应.

### 3.2 RD496 II 微热量计双参数模型仪器常数

表 3 列出了以乙酸乙酯准一级皂化反应对热量计双参数模型仪器常数  $\alpha$  及  $\beta$  的标定结果, 表 4 是对其中某一次实验进行解析的结果. 标定中所需乙酸乙酯皂化反应速率常数  $k_2$  取

表 1 298.15K 时 RD496 II 微热量计化学标定结果(单参数模型)

Table 1 Results of chemical calibration for RD496 II microcalorimeter at 298.15K (single-parameter model)

No.	$C_{\text{NaOH}}$	$C_{\text{ester}}$	$t_m$	$\Delta_m$	$A$	$10^3 k_1^*$	$10^3 k_2$	$10^3 k$	$\Delta_r H_m$
	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	s	mV	$\text{mV} \cdot \text{s}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	0.5 867	0.05 000	228	1.44	952.115	5.356	9.129	3.541	50.862
2	0.5 867	0.03 333	228	0.97	627.979	5.551	9.461	3.397	50.325
3	0.5 867	0.02 500	228	0.75	477.143	5.421	9.240	3.592	50.978
4	0.5 867	0.01 667	228	0.48	319.239	5.506	9.385	3.429	51.151
5	0.5 867	0.01 000	228	0.31	191.887	5.427	9.261	3.488	51.253
6	0.3 911	0.03 333	282	0.83	636.503	3.622	9.260	3.482	51.054
7	0.3 911	0.02 500	282	0.62	475.037	3.732	9.542	3.368	50.753
8	0.3 911	0.01 667	282	0.42	319.794	3.704	9.471	3.392	51.240
9	0.3 911	0.01 000	282	0.25	189.779	3.689	9.432	3.407	50.690

Ave.  $k_2 = (9.353 \pm 0.128) \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k = (3.44 \pm 0.055) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$   
 $\Delta_r H_m = (50.923 \pm 0.0284) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

表 2 冷却常数解析示例(表 1 中序号 5)

Table 2 Example (No. 5 in table 1) of analysis of the cooling constant  $k$

$n$	$\Delta_n/\text{mV}$	$t_n/\text{s}$	$\Delta_{n+1}/\Delta_n$	$R$	$10^3 k_1^*/\text{s}^{-1}$	$10^3 k/\text{s}^{-1}$
1	0.310	228	0.7419	0.6361	5.453	3.469
2	0.230	456	0.5652	0.6403	5.436	3.481
3	0.130	684	0.5115	0.6300	5.477	3.451
4	0.065	912	0.4812	0.6647	5.342	3.550
5	0.033	1140				

Ave.  $k_1^* = (5.427 \pm 0.051) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ;  $k = (3.488 \pm 0.037) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$

表 3 298.15K 时 RD496 II 微量热计化学标定结果(双参数模型)

Table 3 Results of chemical calibration for RD496 II microcalorimeter at 298.15K (double-parameter model)

No	$C_{\text{NaOH}}$	$C_{\text{ester}}$	$A$	$10^3 \alpha$	$10^2 \beta$	$\Delta_r H_m$
	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mV} \cdot \text{s}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	0.9 799	0.05 000	756.232	3.741	1.312	40.397
2	0.9 799	0.02 500	373.033	3.734	1.319	39.854
3	0.4 899	0.02 500	374.643	3.719	1.324	40.026
4	0.4 899	0.01 667	250.940	3.707	1.334	40.206
5	0.3 266	0.01 667	245.893	3.694	1.339	39.398
6	0.3 266	0.01 000	151.654	3.684	1.342	40.506

Ave.  $\alpha = (3.714 \pm 0.020) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ;  $\beta = (1.329 \pm 0.012) \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $\Delta_r H_m = (40.065 \pm 0.369) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

自文献[5],其值为  $0.0926\text{dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ .

由表3与表4可知,对不同实验或同一实验  $\alpha$  与  $\beta$  之值都表现出较好的重现性,两常数之比  $\beta/\alpha=3.6$ ,此值是合理可信的<sup>[6-8]</sup>;比较表1与表3易见:  $\alpha > k$ ,这是因为双参数模型考虑了感温元件滞后效应的影响,此结果是正常的.

表4 冷却常数  $\alpha, \beta$  解析示例(表3中序号4)

Table 4 Example (No. 4 in table 3) of analysis of the cooling constant  $\alpha$  and  $\beta$

$i$	$t_i$ s	$\Delta_i$ mV	$a_i$ mV · s	$\frac{10^3 d\Delta_i}{dt}$ mV · s <sup>-1</sup>	data groups	$\frac{10^3 \alpha}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{10^2 \beta}{\text{s}^{-1}}$
1	72	0.60	32.58	0.708	(1, 2)	3.648	1.361
2	168	0.56	93.09	-1.160	(1, 3)	3.688	1.349
3	264	0.42	139.81	-1.080	(1, 4)	3.705	1.342
4	360	0.30	174.40	-0.920	(2, 3)	3.720	1.325
					(2, 4)	3.739	1.321
					(3, 4)	3.744	1.307
Ave.						$\alpha = (3.707 \pm 0.033) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	$\beta = (1.334 \pm 0.018) \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$

\*  $t_m = 78\text{s}$ ,  $\Delta_m = 0.62\text{mV}$ ,  $a_m = 42.11\text{mV} \cdot \text{s}$ ,  $A = 250.94\text{mV} \cdot \text{s}$

本文标定结果验证了所采用的热量计仪器常数( $K, k, \alpha$  和  $\beta$ )计算公式的正确性. 由于仪器常数与热量计的结构有关,不同型号的热量计其仪器常数应有差异,本文所标定的 RD496 II 型微热量计的仪器常数与文献所报导的 LKB-2107 型 Batch 微热量计<sup>[9]</sup>或 TKC-8700 型热量计<sup>[2]</sup>的仪器常数不一致,也是这些热量计结构上差异的反映.

## 参 考 文 献

- Deng Yu. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1985**, **6**: 621  
[邓 郁. 高等学校化学学报(*Gaodengxue Xiao Huaxue Xuebao*), **1985**, **6**: 621]
- Liu Jingsong, Zeng Xiancheng, Tian Anmin, et al. *Sci. China, Ser. B*, **1995**, **25**: 246  
[刘劲松, 曾宪诚, 田安民等. 中国科学(*Zhongguo Kexue*), B 辑, **1995**, **25**: 246]
- Liu J S, Zeng X C, Deng Y, et al. *Thermochim. Acta*, **1994**, **236**: 113
- Xu Yinghong, Deng Yu. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1991**, **7**: 601  
[徐映红, 邓 郁, 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1991**, **7**: 601]
- Song Shimo, Wang Zhenglie, Li Wenbin. *Physical Chemistry*. 3th Ed. Beijing: Higher Education Press. 1993. 244p  
[宋世谟, 王正烈, 李文斌. 物理化学. 下册. 第3版, 北京: 高等教育出版社, 1993. 244p]
- Nicolaus M M. *Thermochim. Acta*, **1989**, **151**: 345
- Sargent D F, Moeschler H J. *Anal. Chem.*, **1980**, **52**: 365
- Fujieda S, Nakanishi M. *Thermochim. Acta*, **1985**, **88**: 273
- Liang Yi, Wang Cunxin, Zou Guolin, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1997**, **18**: 486  
[梁 毅, 汪存信, 邹国林等. 高等学校化学学报(*Gaodengxue Xiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**: 486]

# Chemical Calibration for Cooling Constants of Conduction Calorimeter\*

Yi Pinggui      Shang Zhicai      Yu Qingsen      Mei Minghui      Lin Ruisen

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** A new chemical method to calibrate the instrument constants of conduction calorimeter, including the cooling constant  $\alpha$  of thermal system and the cooling constant  $\beta$  of thermal element which are related with thermal conductivity of the thermal system, has been proposed on the basis of the single parameter or double parameters theoretical model of conduction calorimeter and thermokinetic equation of chemical reaction. This method has been applied to calibrate RD496 II microcalorimeter, and a significant result has been obtained.

**Keywords:** Thermokinetics, Conduction calorimeter, Instrument constant

Received 1999-03-29, revised 1999-06-07. Correspondent: Yi Pinggui. \*The Project Supported by NSFC(29633020)

## 《2000'全国光催化学术会议》通知

经中国太阳能学会光化学专业委员会和中国化学会催化专业委员会研究决定,2000'全国光催化学术会议[NCP-2000]将于2000年10月在福州举行。会议由福州大学催光化研究所承办。

2000'全国光催化学术会议将全面总结、展示两年来我国光催化工作者在该研究领域中有有关基础和应用的最新进展和最新成果,将深入探讨在未来的21世纪我国光催化研究和发展的方向问题,同时会议将为广大光催化工作者提供良好的交流与学习机会。热忱欢迎全国各大专院校、科研院所和相关研究领域的科研工作者以及相关企业踊跃投稿和参加会议。

### 征稿范围

1. 光催化新反应、新构思和研究新方法;2. 光催化新材料和光催化剂制备新技术;3. 光催化作用机理及光电化学行为的研究;4. 光催化在环境保护、能源利用和化学合成中的研究与成果展示;5. 光催化学科发展、理论和热点问题的综述及论述。

### 征文要求

1. 未正式发表的论文扩展式摘要。摘要要求:占满两页A4标准纸,打印区版芯为高201mm×宽150mm;论文格式请参照《物理化学学报》。论文请用激光打印,宣读者名下加横线。一式两份。详细通讯地址附页寄会议联系人收。

2. 论坛形式的报告,需提供一页A4标准纸的发言提纲一份,不收录有关的文集中。

3. 征稿截止日期:2000年4月30日。以录用通知(会议第二轮通知)将于2000年6月30日左右发出。

4. 会议录取的水平较高的论文将在《物理化学学报》全文发表。

### 会议联系人

付贤知, 刘平; 福州大学光催化研究所,福州市202信箱,邮编350002

Tel: 0591-7893520

Fax: 0591-7893520

E-mail: liuping@Fzu. Edu. cn

Tel: 0951-3731234-8515, 8501

Fax: 0591-3731234-8501

中国太阳能学会光化学专业委员会  
中国化学会催化专业委员会  
福州大学光催化研究所

1999年11月30日