

热导式热量计反应动力学方法

张来英, 李巍巍, 陈良坦*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 根据热力学基本理论, 推导了适用于几种常见的不可逆反应的热动力学方程, 建立了热谱曲线解析一级反应以及二级反应的热动力学方法, 该方法进一步拓展了热动力学方法的应用范围. 利用本方法研究乙酸乙酯皂化反应和蔗糖水解反应体系, 实验结果验证了本方法的准确性.

关键词: 热动力学; 量热法; 热动力学研究法; 乙酸乙酯皂化; 蔗糖水解

中图分类号: O 642; O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)06-0847-04

热动力学是利用量热手段研究动力学问题的一个物理化学分支, 也是量热学在化学领域的一个重要应用. 它主要是通过自动量热计连续、准确地检测和记录一个化学反应的热谱曲线, 从热谱曲线并结合有关的热动力学方程, 为化学反应过程提供重要的热力学和动力学数据^[1]. 由于热动力学使量热学从传统的“静态”研究发展到“动态”研究领域, 而且它又有不受反应体系的溶剂性质、光谱学性质和电学性质限制的特点, 因此, 热动力学方法已在包括物理化学^[2-6]、生物化学^[7-15] (如酶促反应、生物振荡反应、细胞的新陈代谢、细菌的生长及抑制过程)、表面/界面化学^[16-26] (如溶解反应、表面吸附、界面作用) 等领域展示了其日益广阔的应用前景^[27].

1 理论与方法

1.1 理论方程

目前的量热计一般为热导式量热计, 其输入函数 Ω (放热速率, 单位为 mJ/s) 与输出函数 Δ (温差电信号, 单位为 mV) 之间可用 Tian 方程描述

$$\Omega = K\Delta + A(d\Delta/dt) \quad (1)$$

式(1)中: K 为热量常数, 是一个单位为 1 的量; A 为热容系数, 单位为 s .

Tian 方程是热谱曲线的微分方程式, 当从 0 到 t 的时间范围内进行积分, 便有

$$Q_t = \int_0^t \Omega dt = \int_0^t K\Delta dt + A \int_0^t d\Delta = Q_{\text{前}} + A\Delta_t \quad (2)$$

其中 Q_t 为化学反应在时刻 t 前的实际热效应, 若为恒压体系, 则为 ΔH_t ; $Q_{\text{前}}$ 为反应在时刻 t 前的热效应, 其

值可由热谱曲线上直接得到; Δ 为 t 时热谱峰(谷)的大小.

反应结束后, $\Delta_{\infty} = 0$, 则有

$$Q_{\infty} = KA \quad (3)$$

其中 Q_{∞} 为反应过程的总热效应, 若为恒压, 则为 ΔH_{∞} ; A 为热谱曲线的总面积, 单位 mJ .

当对热谱曲线横坐标即时间从 0 到 t 的时间范围内积分, 可得

$$Q_t = - \left(\partial H / \partial \xi \right)_{T,p} \xi_t \quad (4)$$

对反应的全过程进行积分, 则有

$$Q_{\infty} = - \left(\partial H / \partial \xi \right)_{T,p} \xi_{\infty} \quad (5)$$

可见, 在容积不变的反应体系中

$$Q_t / Q_{\infty} = \xi / \xi_{\infty} = (\alpha - x) / \alpha \quad (6)$$

其中 α 为反应物初始浓度; x 为 t 时刻反应物剩余浓度.

将式(2)代入式(6)可得

$$(Q_{\text{前}} + A\Delta_t) / Q_{\infty} = 1 - x / \alpha \quad (7)$$

下面对式(7)进行讨论: 在反应结束前,

$$Q_{\text{前}} + A\Delta_t < Q_{\infty} \text{ 或 } A\Delta_t < (Q_{\infty} - Q_{\text{前}}) = Q_{\text{后}}$$

因 A 为大于零的常数, $A d\Delta < dQ_{\text{后}}$ 或 $A < [(dQ_{\text{后}} / dt) / (d\Delta / dt)]$, 因此有

$$[(dQ_{\text{后}} / dt) / (d\Delta / dt)] > 0 \quad (8)$$

从热谱曲线上看, 最大峰高前的热谱曲线由于 $Q_{\text{后}}$ 随着时间 t 而减小, Δ 随着时间 t 而增大, 所以 $[(dQ_{\text{后}} / dt) / (d\Delta / dt)] < 0$ 而不符合条件. 因此, 求反应速率系数时, 应取最大峰高后的时间段.

若不考虑到产物的抑制或促进作用对反应速率的影响, 则用于求动力学参量的反应时间范围应介于最大峰高时间 t_m 和反应结束时间 t_e 之间, 即 $t_m < t < t_e$. 值得注意的是, 由于仪器的时间滞后, t_e 应小于热谱曲线回到基线时的时间 t_{∞} .

收稿日期: 2008-05-15

* 通讯作者: cwh@xmu.edu.cn

从式(7)并结合几种常见的不可逆反应的动力学方程,可得到以 $F(t) = (Q_{\text{前}} + \Delta)/Q_{\infty} = 1 - x/c_0$ 表示的热动力学方程,如表1所示.

表1 几种常见的不可逆反应的热动力学方程

Tab.1 Some thermokinetics equations of irreversible reaction

反应级数	热动力学方程
零级反应	$F(t) = (k_0 t) / c_0$
一级反应	$F(t) = 1 - \exp[-k_1 t]$
二级反应	
等浓度	$F(t) = 1 - 1 / (1 + c_0 k_2 t)$
不等浓度($b > a$)	$\ln\{1 + (b - a) / [a \cdot (1 - F(t))]\} = \ln(b/a) + (b - a) k_2 t$
n 级反应($n \neq 1$)	$F(t) = 1 - [1 + c_0^{(n-1)} (n - 1) k_n t]^{1/(1-n)}$

在 $F(t)$ 的表达式中, Q_{∞} , $Q_{\text{前}}$, Δ , t 均可从热谱曲线上得到. 因此,只要求得热容常数 Δ ,则可求得各种不可逆反应的速率系数. 若测定各不同温度下的 k 值,可进一步求得表观活化能 E_a .

1.2 求 Δ 的方法

1) 在恒功率热谱曲线上,当稳态峰高出现后,以恒功率法求. 这时热容常数与稳态峰高 Δ 及断开恒功率源的热效应 Q_e 有如式(9)的关系.

$$\Delta = Q_e / \Delta_0 \quad (9)$$

当 $x = 0$, 反应结束, 则有 $Q_{\text{后}} = \Delta$ 或 $\Delta = Q_{\text{后}} / \Delta$. 原则上从反应结束到热谱曲线回到基线的热谱曲线段内,取不同时间的 $Q_{\text{后}}$ 对 Δ 作图应为直线,其直线斜率应为 Δ .

2) 当 $\Omega = 0$ 时,从 Tian 方程可得

$$-\Delta d\Delta/dt = K\Delta \text{ 或 } d\ln\Delta/dt = -K/\Delta \quad (10)$$

若从断开恒功率源或反应结束后至基线的热谱曲线上,取一组 $\{\Delta, t\}$, 并以 $\ln\Delta$ 对 t 作图,从直线斜率可求得 K/Δ ,最后结合量热常数 K (可由仪器的标定得到)可求得 Δ . 本实验数据采用本方法求 Δ 值.

1.3 Δ 的校正

在 Tian 方程中, Δ 应为对热滞后的校正. 其中 Δ 已由上述方法求出,而 Δ 原则上应是热谱曲线的 t 时峰(谷)高,但是具体处理时应应对 Δ 加以校正. 理由是:既然是对热滞后的校正,则 Δ 应是当反应在某一时刻突然停止时热谱峰高的位置. 理论上可通过加入阻化剂、酸碱中和剂、酶失活剂等手段来确认. 但由于在实际操作中,难以避免引入新的热效应,因此,提出了一种校正 Δ 的方法,即从放热结束后的热谱曲线上选择某一时间 t_e 的 Δ_e 作为基准,并利用式(10)的积分式(11)来计算对应于某反应时刻时的 Δ (校正). 计算公式为:

$$\ln\Delta_t = \ln\Delta_e + K(t_e - t)/\Delta \quad (11)$$

1.4 求解动力学参量

求得 Δ 值后,在介于最大峰高时间 t_m 和反应时间 t_e 之间的热谱曲线段内,取一组 $\{Q_{\text{前}}, \Delta_t (\text{校正})\}$ 值,代入求得对应的 $F(t)$. 并根据表1选择相应的作图公式,从图上直线段斜率可求得 k 值. 改变温度,可求得活化能 E_a .

2 实验部分

2.1 反应体系

为了验证本文方法的正确性,实验选取了乙酸乙酯皂化反应(二级反应)和蔗糖水解反应(一级反应)两个经典反应研究其体系的热动力学.

2.2 试剂与仪器

乙酸乙酯、蔗糖、NaOH 和 Na_2CO_3 (AR, 中国医药集团上海化学试剂公司); 盐酸 (AR, 上海振兴化工二厂有限公司); 苯二甲酸氢钾 (优级纯, 上海试剂三厂); 溶液配制用水为二次蒸馏水. NaOH(aq) 的准确浓度用苯二甲酸氢钾标定, HCl(aq) 的准确浓度用干燥处理后的 Na_2CO_3 标定.

Thermometric AB Sweeden 3114/ 3236 TAM Air 微量等温量热仪; 分析天平; 滴定装置; 玻璃器皿.

2.3 热谱曲线的测定

以乙酸乙酯皂化反应为例. 在 20 mL 参比安瓿瓶中装入 10.00 mL 蒸馏水; 移取准确浓度的乙酸乙酯溶液 (V_1) 于 20 mL 样品安瓿瓶内, 用 1.00 mL 注射器移取适量标定好的 NaOH 溶液 ($10.00 - V_1$), 安装好搅拌装置, 将其放入 Thermometric 3114/ 3236 TAM Air 等温量热仪搅拌恒温, 待基线稳定后测定相关热谱曲线.

3 结果与讨论

3.1 实验结果(表 2、3)

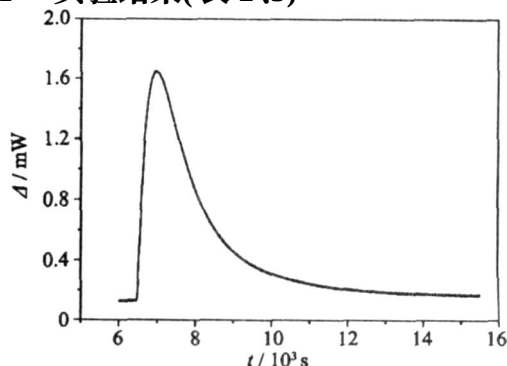


图1 乙酸乙酯皂化反应热谱曲线

Fig.1 Thermokinetic curve of saponification of ethyl acetate

表 2 308.15 K 时乙酸乙酯皂化反应的热谱数据和反应速率常数

Tab.2 Thermogram data and rate constant for saponification of ethyl acetate at 308.15 K

c乙酸酯/ (mol · L ⁻¹)	cNaOH/ (mol · L ⁻¹)	Q _∞ /J	k ₂ / (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹)	k ₂ ,Av./ (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹)	k ^[28] */ (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹)
0.002038	0.002038	0.9235	0.1960	0.2007	0.2037
0.004076	0.004076	2.362	0.2052		
0.006114	0.006114	3.056	0.2012		
0.006000	0.008152	4.004	0.2025		
0.01630	0.008152	6.490	0.1987		

*lg[k/ (L · mol⁻¹ · min⁻¹)] = - 1780/ (T/ K) + 0.00754 T/ K + 4.53.

表 3 蔗糖水解反应的热谱数据和反应速率常数

Tab.3 Thermogram data and rate constant for the conversion of sucrose

T/ K	c _{HCL} / (mol · L ⁻¹)	Q _∞ /J	k ₁ × 10 ⁴ / s ⁻¹	k ₁ × 10 ⁴ [29] / s ⁻¹
298.15	0.4137	79.94	0.6663	0.6733
	0.2512	86.94	0.3757	0.3758
308.15	0.4137	70.95	2.832	2.833
	0.2512	84.14	1.539	1.559

注:Q_∞与蔗糖水解量大小有关,而与 c_{HCL} 无关.

3.2 讨 论

- 1) 用本方法得到的反应速率常数与文献值相当一致.而量热法还具有不受体系光谱性质(如旋光法)、电学性质(如电导法) 限制的独独特性质.
- 2) 无量纲参数法^[1] 虽然处理简单,但它属单点法,且处理数据时必须要求其特征参量 a_m^{*} 和 A 落在一定的比值范围和要有相应级数的函数表.这就使其适用范围受到限制;而对比进度法^[1] 则由于需进行热谱重建,且所用数据均取自于最大峰高前,这对于一些较快反应显然并不适合.
- 3) 采用本方法,可在合适的反应区间,用作图法求速率常数 k 及表观活化能 E_a.
- 4) 对一些反应后期无产物抑制(或促进) 的反应,原则上可根据式(9) 或式(10) 从实验热谱曲线上求得 Δ 但对于一些反应后期热谱曲线无法回到基线的反应,也可以从恒功率法直接确定 Δ 值.

4 结 论

提出了一种新的热力学处理方法,该方法适用范围广,处理方便,可利用图解求反应速率常数及相关热力学参量,结果准确度较高.将此方法用于处理诸如聚合反应、胶束催化等用常规动力学方法较难以处理的反应体系有很大的优越性.

参考文献:

[1] 曾宪诚,张元勤. 化学反应热动力学理论与方法[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[2] Wilson R J ,Reezer A E,Mitchell J C. A kinetic study of the oxidation of L-ascorbic acid (Vitamin C) in solution using an isothermal microcalorimeter [J]. Thermochimica Acta,1995 ,264(1/2) :27 - 40.

[3] de Rivera M R, Socorro F. Flow microcalorimetry and thermokinetics of Liquid mixtures [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2007 ,87(2) :591 - 594.

[4] 曾宪诚,李启麟,秦自明,等. 阳、阴、非离子表面活性剂胶束对酯碱性水解的影响[J]. 高等学校化学学报,1995 ,16 (6) :937 - 942.

[5] 胡新根,林瑞森,宗汉兴. 苯甲酸乙酯皂化反应的溶剂效应和活化热力学性质研究[J]. 化学学报,1996 ,54(11) :1060 - 1064.

[6] 张洪林. 钙、镁离子对淀粉酶催化激活作用的热力学[J]. 物理化学学报,2002 ,18(12) :1125 - 1128.

[7] Yao J ,Liu Y ,Tuo Y ,et al. Studies on the growth metabolism of bacillus thuringiensis and its vegetative insecticidal protein engineered strains by microcalorimetry [J]. Applied Biochemistry and Microbiology,2006 ,42 (3) :274 - 277.

[8] Zheng D ,Liu Y ,Zhang Y ,et al. Microcalorimetric investigation of the toxic action of Cr(VI) on the metabolism of Tetrahymena thermophila BF⁵ during growth[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology,2006 ,22(2) :121 - 127.

[9] Liu P ,Liu Y ,Xie Z X ,et al. Microcalorimetric studies of the action of Er³⁺ on Halobacterium halobium R1 growth [J]. Biological Trace Element Research,2005 ,104(3) :275 - 284.

[10] McCollum A ,Geubtner J ,von Herbing I H. Metabolic cost of feeding in Atlantic cod (Gadus morhua) larvae using microcalorimetry [J]. Ices Journal of Marine Science,2006 ,63(2) :335 - 339.

[11] Stodeman M ,Schwarz F P. Temperature dependence of the kinetics of the acylase hydrolysis reaction by differ-

- ential stopped flow microcalorimetry [J]. Analytical Biochemistry, 2003, 321(1): 1 - 7.
- [12] Fidaleo M, Lavecchia R. Kinetic study of hydrogen peroxide decomposition by catalase in a flow-mix microcalorimetric system [J]. Thermochimica Acta, 2003, 402(1/2): 19 - 26.
- [13] Prado A G S, Airolidi C. Effect of the pesticide 2,4-D on microbial activity of soil monitored by microcalorimetry [J]. Thermochimica Acta, 2000, 349(1): 17 - 22.
- [14] 朱建裕, 刘义, 胡岳华, 等. 极端嗜盐古生菌启动子序列缺失突变的微量热研究[J]. 化学学报, 2006, 64(6): 508 - 514.
- [15] 刘鹏, 刘义, 陈西贵, 等. 等温微量热法在生命科学研究中的应用[J]. 化学通报, 2002, 65(10): 682 - 687.
- [16] Gao W Y, Wang Y W, Dong L M, et al. Thermokinetic analysis of the hydration process of calcium phosphate cement[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85(3): 785 - 789.
- [17] Ardhaoui K, Ben Cherifa A, Jemal M. Calcium hydroxyapatite solubilisation in the hydrochloric and perchloric acids [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81(2): 251 - 254.
- [18] Kandori K, Murata K, Ishikawa T. Microcalorimetric study of protein adsorption onto calcium hydroxyapatites [J]. Langmuir, 2007, 23(4): 2064 - 2070.
- [19] Ushakov S V, Navrotsky A. Direct measurements of water adsorption enthalpy on hafnia and zirconia [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(16): Art. No. 164103.
- [20] Giraldo L, Huertas J I, Valencia A, et al. A heat conduction microcalorimeter for the determination of the immersion heats of activated carbon into phenol aqueous solutions [J]. Instrumentation Science & Technology, 2003, 31(4): 385 - 397.
- [21] Domingo García M, Groszek A J, López Garzón F J, et al. Dynamic adsorption of ammonia on activated carbons measured by flow microcalorimetry [J]. Applied Catalysis a- General, 2002, 233(1/2): 141 - 150.
- [22] Reucroft P J, Rivin D. Gas/vapor-flow microcalorimetry on porous carbons II. Heat of adsorption of toluene on microporous/mesoporous carbons [J]. Thermochimica Acta, 1999, 328(1): 19 - 24.
- [23] Bouvier F, Weber G. Adsorption of a polar or a non-polar chloroalkene on a ZSM-5 zeolite at 298 K [J]. Journal of Thermal Analysis, 1998, 54(3): 881 - 889.
- [24] Janchen J, Stach H, Busio M, et al. Microcalorimetric and spectroscopic studies of the acidic and physisorption characteristics of MCM-41 and zeolites [J]. Thermochimica Acta, 1998, 312(1/2): 33 - 45.
- [25] Hills A K, Gaisford S, Beezer A E, et al. Isothermal microcalorimetry as a tool to study solid-vapour interactions: design and testing of a novel hydration apparatus [J]. Thermochimica Acta, 2003, 399(1/2): 91 - 98.
- [26] Clarke S M, Inaba A, Arnold T, et al. Calorimetric investigation of the monolayers formed at solid-liquid interface [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, 57(3): 643 - 651.
- [27] 陈家玮, 鲍征宇. 量热学和热动力学研究进展概况[J]. 地质通报, 2007, 26(12): 1564 - 1568.
- [28] 孙尔康, 徐维清, 邱金恒. 物理化学实验[M]. 南京: 南京大学出版社, 1998.
- [29] 黄泰山, 陈良坦, 韩国彬, 等. 新编物理化学实验[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 1999.

Reaction Dynamic Method of Thermal Conductivity Calorimeter

ZHANG Lai-ying, LI Wei-wei, CHEN Liang-tan *

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract : According to the theoretical basis of thermokinetics, the thermokinetic equations have been deduced, which were the same with several common irreversible reaction. The thermokinetic methods for first-order reaction and second-order reaction have been established in this paper. The method further expand the dynamics of the application of thermokinetics. The saponification of ethyl acetate and the hydrolysis reaction system of sucrose have been studied, the accuracy of this method is verified by the experimental results.

Key words : thermokinetics; calorimetry; thermokinetic research method; saponification of ethyl acetate; conversion of sucrose