

# 化学反应的热动力学方程及其应用

高胜利\* 陈三平 胡荣祖 李焕勇 史启祯

(陕西省物理无机化学重点实验室/西北大学化学系, 西安 710069)

材料学、电子学和计算机技术促进了微量热计对“动态热化学”的研究, 该原理被应用于 RD496-Ⅲ型微量热计中, 由其得到的热动力学数据, 依物理化学的基本原理可推导出等温等压下不可逆化学反应的热动力学研究方程, 从中可简便地求出所研究反应的热动力学参数(活化焓、活化熵及活化自由能), 速率常数和动力学参数(表观活化能、指前因子及反应级数), 并以实验示例说明其应用。

关键词: 微量热计 不可逆化学反应 热动力学  
分类号: O6140.24 O643.1

根据物理变化或化学变化过程中放热或吸热速率, 研究过程动力学规律融热化学与化学动力学于一体的物理化学分支学科称为热动力学。就已了解的情况, 热动力学之所以引起人们的重视, 以及在诸如物理化学、生物化学、有机化学和无机化学、化工生产等众多领域中展示出广阔的应用前景, 就在于它是目前唯一通过一个实验方法同时得到热力学和动力学信息, 或者说使其统一的研究方法。也许, 至今我们尚无法估计这一统一的巨大意义。

国内许多学者已对这一新兴学科分支的研究逐渐深入, 并已得到了许多有益的结论。为此, 他们大都从 Tian's 方程出发建立了许多热动力学数学理论模型, 建立了化学热动力学的多种研究方法并根据实验数据提出了一些已知反应的可能机理<sup>[1-3]</sup>。本文拟从热导式热量计热动力学曲线的获得, 推导出等温等压条件下不可逆化学反应的热动力学研究方程, 并以实验说明其使用方便、有效。

## 1 热动力学曲线

### 1.1 动态热化学

自然界所发生的物理变化、化学反应和生物代谢过程通常都伴随着能量的变化, 其中一部分以热效应的形式表现出来。热化学即是对其进行的精密测定和研究的物理化学学科分支。但是, 以往的测

定是“静态的”, 得到的是一个过程完结后的总热效应。当对反应的了解深入时, 这种“静态的”热化学研究方法显然有其局限性, 它不能提供变化过程的“细节”。深入了解变化过程无非是引入“时间”概念, 当热化学研究过程中引入动力学, 显然, 这就产生了“动态热化学”。由于材料科学、电子学和计算机技术的飞速发展, 高灵敏度、高自动化的微热量计便应运而生, 为“动态热化学”的诞生提供了必需的实验条件, 使我们获得了热量计某一变化过程热功率随时间的变化关系, 即热焓发生函数( $H$ ), 由此可以获得该变化过程有关的热动力学信息。

### 1.2 热动力学曲线

对于一个化学反应, 在等温等压下, 其热焓变化大小正比于反应进度, 热焓变化的时间变率正比于反应速率。量热中如果能连续、准确记录下一个变化过程的量热曲线, 就可同时提供该过程的热力学和动力学信息。图1为从 RD496-Ⅲ型热导式微热量计<sup>[4]</sup>上读出的放热热谱曲线(吸热热谱曲线向下)。该变化过程的总热效应就是曲线下的积分面积:

$$\int_{t_0}^t \frac{dH_t}{dt}$$

$dH/dt$  是热焓变率, 与时间有关, 因此它又称为“热动力学曲线”。

在 RD496-Ⅲ型热导式微热量计上, 通过 AD 转

收稿日期: 2001-09-10。收修改稿日期: 2001-11-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 29871023)。

\* 通讯联系人。E-mail: weizhang@nwu.edu.cn

第一作者: 高胜利, 男, 55岁, 教授; 研究方向: 相化学与热化学。

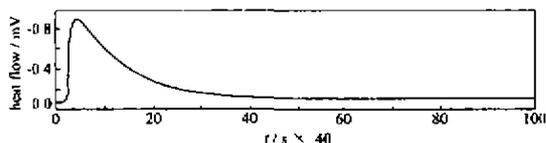


图 1 放热反应热力学曲线

Fig. 1 Thermokinetic curve of exothermic reaction

换, 可将热信号变成的电信号通过计算机程序“复原”于界面上, 并记录下详细的热力学数据, 其工作原理如图 2 所示。

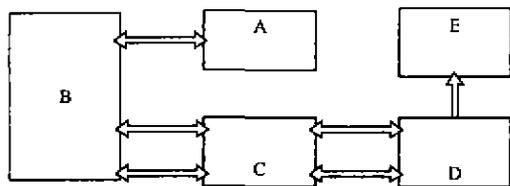


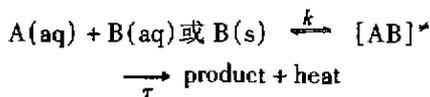
图 2 RD496-III 型微量热计原理示意图

Fig. 2 Sketch of RD496-III microcalorimeter

A: Main body, B: Temperature control, microvolt amplifier and calibrations system, C: Modulus, D: Computer, E: Printer

## 2 等温等压下不可逆反应的热力学方程

对等温等压下的任一不可逆反应:



当  $t=0$  时,  $C_0=1$  则  $C^* \alpha=0 \quad H_0=0$

当  $t=t$  时,  $C_t \quad \alpha_t \quad H_t$

当  $t=\infty$  时,  $C_\infty=0 \quad \alpha_\infty=1 \quad H_\infty$

由反应边界条件知反应进度与反应体系能量变化的关系:

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty} = \frac{0 - \alpha_t}{0 - \alpha_\infty} = \frac{0 - H_t}{0 - H_\infty} \quad (1)$$

由(1)式知

$$\alpha_t = \frac{H_t}{H_\infty} \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha_t}{dt} = \frac{1}{H_\infty} \frac{dH_t}{dt} \quad (3)$$

将式(2)和(3)带入  $n$  级微分速率方程

$$\frac{d\alpha_t}{dt} = k(1 - \alpha_t)^n \quad (4)$$

得

$$\frac{1}{H_\infty} \frac{dH_t}{dt} = k(1 - \frac{H_t}{H_\infty})^n \quad (5)$$

$$\ln \left[ \frac{1}{H_\infty} \frac{dH_t}{dt} \right] = \ln k + n \ln \left[ 1 - \frac{H_t}{H_\infty} \right] \quad (6)$$

用最小二乘法回归反应的热力学数据, 可求出反应速率常数  $k$  (截距) 和反应级数  $n$  (斜率)。

由不同  $T$  下的  $k$ , 再经 Arrhenius 方程(7), 可求出反应的表现活化能  $E$  和指前因子  $A$ :

$$\ln k = \ln A - \left[ \frac{E}{RT} \right] \quad (7)$$

由绝对反应速率理论、量子理论和能量分布定理, 知:

$$\begin{aligned} -\frac{d[AB]}{dt} &= \frac{C^*}{\tau} = C^* \nu = \nu [AB]^* \quad (8) \\ &= \frac{k_B T}{h} [AB]^* = \frac{RT}{N_A h} [AB]^* \end{aligned}$$

式中  $\nu$  为振动频率, 振动一次引起一个  $C^*$  分子解离;  $\epsilon$  为一个振动自由度的能量,  $h$  为 Planck 常数;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $N_A$  为 Avogadro 常数。

由化学动力学中反应速率与浓度的关系, 知

$$-\frac{d[AB]}{dt} = k[A][B] \quad (9)$$

平衡时,

$$[AB]^* = K^* [A][B] \quad (10)$$

由式(8)~(10), 知

$$k = \frac{RT}{N_A h} K^* \quad (11)$$

已知热力学关系式

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* \quad (12)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (13)$$

则由式(11)、(12), 知

$$\Delta G^* = RT \ln \left[ \frac{RT}{N_A h k} \right] \quad (14)$$

再由式(11)~(13), 知

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \frac{RT}{N_A h} e^{\frac{T \Delta S^* - \Delta H^*}{RT}} = \frac{RT}{N_A h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (15)$$

由式(15)知

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (16)$$

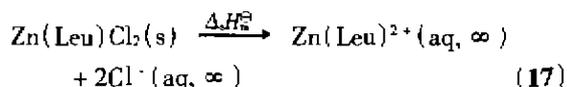
最后以  $\ln \frac{k}{T} \sim \frac{1}{T}$  为关系, 仍用最小二乘法回归, 可求出  $\Delta H^*$  (斜率) 和 (截距)。据此, 可用建立的方程(6)、(7)、(14) 和 (16) 求等温等压下不可逆化学反应过程的动力学参数和热力学参数。

## 3 热力学方程的应用

目前,由于 RD496-III 型热导式微热量计的计算机程序所限,只能对纯固相物质的溶解焓、液相物质的稀释焓,以及不可逆进行的有机、无机反应的焓变进行精密测定和过程的热动力学研究<sup>[5,6]</sup>。

### 3.1 Zn(Leu)Cl<sub>2</sub> 溶解焓的测定及其溶解过程的热动力学研究

Zn(Leu)Cl<sub>2</sub> 固态配合物在水中的溶解方程式如下:



准确称取 Zn(Leu)Cl<sub>2</sub> 置于加样装置中<sup>[5]</sup>,移取 8.00mL 去离子水于反应池中,使水与样品的物质的量之比于 3599 ~ 39071 之间(视为无限稀释条件),装入炉体,待热平衡后测试,获得其热动力学曲线。该溶解反应为放热反应。经 6 次测试得  $\Delta_r H_m^\ominus = (-26.518 \pm 0.518) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所得热动力学数据汇列于表 1。

由表 1 中数据,经方程(6)回归,得其溶解过程的速率常数  $k = 1.592 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,反应可认为是一级反应(计算值  $n = 0.914$ ),相关系数  $r = 0.999$ 。

### 3.2 氯亚乙基胍基甲酸乙酯生成反应的热动力学研究

由胍基甲酸乙酯(A)和氯乙醛(45%水溶液)(B)生成氯亚乙基胍基甲酸乙酯(C)的反应在乙醇中进行,在乙醇中可完全溶解,存在溶解焓  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus$ ,同时(B)有一事实上的稀释,存在稀释焓  $\Delta_{\text{dil}} H_m^\ominus$ ,因此,对该反应焓变测定,设计了如下热化学

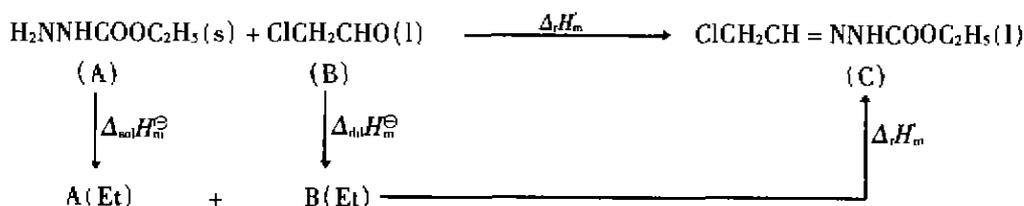


表 2  $\Delta_{\text{dil}} H_m^\ominus$ ,  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus$  和  $\Delta_r H_m^\ominus$  实验数据

Table 2 Experimentsl Data of the  $\Delta_{\text{dil}} H_m^\ominus$ ,  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus$  and  $\Delta_r H_m^\ominus$

	$\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus$		$\Delta_{\text{dil}} H_m^\ominus$		$\Delta_r H_m^\ominus$	
	W/g	Q/(mJ · g <sup>-1</sup> )	W/g	Q/(mJ · g <sup>-1</sup> )	W/g	Q/(mJ · g <sup>-1</sup> )
1	0.05230	-1758.731	0.03116	2100.584	0.05227	-6126.198
2	0.05227	-1750.286	0.03121	2114.332	0.05230	-6140.345
3	0.05236	-1767.427	0.03118	2106.831	0.05225	-6122.546
4	0.05220	-1744.656	0.03120	2112.067	0.05240	-6164.931
5	0.05232	-1761.505	0.03127	2137.604	0.05241	-6164.883
6	0.05223	-1746.366	0.03124	2125.790	0.05229	-6165.766
mean		-1754.829 ± 9.102		2116.201 ± 13.434		-6140.34 ± 19.288
		(-2.633 ± 0.014) kJ · mol <sup>-1</sup>		(7.061 ± 0.045) kJ · mol <sup>-1</sup>		(-20.502 ± 0.064) kJ · mol <sup>-1</sup>

表 1 298.15K 时溶解反应的热动力学数据

Table 1 Thermokinetic Data of Solution Reaction at 298.15K

t/s	(dH/dt) · 10 <sup>3</sup> /(J · s <sup>-1</sup> )	H <sub>t</sub> /H <sub>∞</sub>
184	1.366	0.232
200	1.327	0.253
300	1.261	1.293
240	1.245	0.306
253	1.208	0.323
280	1.163	0.357
299	1.116	0.380
320	1.088	0.405
345	1.038	0.434
360	1.006	0.451
400	0.936	0.495
440	0.861	0.537
520	0.772	0.583

所以,  $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_{\text{dil}} H_m^\ominus + \Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus$  实验测得的  $\Delta_{\text{dil}} H_m^\ominus$ ,  $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus$  和  $\Delta_r H_m^\ominus$  值列于表 2。

因此, (C) 生成反应的焓变  $\Delta_r H_m^\ominus = [(-2.633 \pm 0.014) + (7.061 \pm 0.045) + (-20.502 \pm 0.064)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (-16.074 \pm 0.064) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

实验温度下所得的热动力学数据列于表 3, 该反应为一级放热反应。由表 3 的数据, 依方程(6)回归, 得知该反应的速率常数  $k = 1.190 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $n = 1$ , 相关系数  $r = 0.997$ , 298.15K 时的活化能变依方程式(14)算得为  $89.718 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将  $n$  次实验所得反应产物合并, 减压蒸除乙醇。析出固体结晶, 过滤。重结晶三次。测其熔点为  $120 \sim 121^\circ \text{C}$ , 与文献<sup>[7]</sup>报道一致。元素分析结果

表3 反应的热力学数据

Table 3 Thermodynamic Data of the Reaction

t/s	(dH/dt) · 10 <sup>4</sup> / (J · s <sup>-1</sup> )	H <sub>t</sub> /H <sub>∞</sub>
450	5.318	0.341
600	4.530	0.462
750	3.736	0.562
900	3.050	0.644
1200	2.010	0.765
1500	1.350	0.844
1800	0.933	0.897
2100	0.653	0.932
2400	0.481	0.956
2700	0.370	0.972

(%): 计算值: C 36.47; H 5.47; N 17.02。实验值: C 36.49; H 5.50; N 17.05。红外光谱在 1574cm<sup>-1</sup> 处出现了 C=N 双键特征吸收峰, 而与两种原料(A)、(B)的 IR 光谱测定不同。

表4 氯化锌与牛磺酸反应的热力学数据

Table 4 Thermokinetic Data of 1:2 Reaction for Zinc Chloride and Ethyl Thiondiamic Acid

t/s	298.15K		303.15K		308.15K		313.15K		318.15K	
	(H/H <sub>0</sub> )	(dH/dt) · 10 <sup>4</sup> / (J · s <sup>-1</sup> )	(H/H <sub>0</sub> )	(dH/dt) · 10 <sup>4</sup> / (J · s <sup>-1</sup> )	(H/H <sub>0</sub> )	(dH/dt) · 10 <sup>4</sup> / (J · s <sup>-1</sup> )	(H/H <sub>0</sub> )	(dH/dt) · 10 <sup>4</sup> / (J · s <sup>-1</sup> )	(H/H <sub>0</sub> )	(dH/dt) · 10 <sup>4</sup> / (J · s <sup>-1</sup> )
180							0.3972	29.83	0.3786	42.30
200	0.2400	9.351	0.2544	12.61	0.3996	20.75	0.4376	27.87	0.4448	39.09
220	0.2639	9.116	0.3048	12.04	0.4484	18.64	0.4757	26.07	0.5062	35.47
240	0.2871	8.766	0.3536	11.35	0.4898	17.33	0.5114	24.19	0.5623	31.87
260	0.3096	8.504	0.4005	10.73	0.5299	15.83	0.5448	22.40	0.6132	28.08
280	0.3313	8.275	0.4451	9.868	0.5669	14.27	0.5761	20.84	0.6589	24.32
300	0.3523	7.960	0.4872	9.202	0.6012	13.16	0.6055	19.44	0.6996	20.81
320	0.3725	7.760	0.5267	8.483	0.6329	11.92	0.6332	18.04	0.7358	17.93
340	0.3920	7.533	0.5636	7.774	0.6625	11.05	0.6590	16.72	0.7684	15.08
360	0.4108	7.281	0.5982	7.017	0.6902	10.04	0.6832	15.41	0.7980	13.07
380	0.4288	7.057	0.6302	6.501	0.7159	9.182				

H<sub>0</sub> = 0.104, 0.108, 0.166, 0.177, 0.201 和 0.314 J.

表5 氯化锌与牛磺酸 1:2 反应的动力学和热力学参数

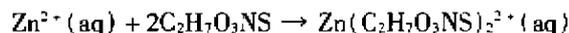
Table 5 Kinetic, Thermodynamical Parameters of 1:2 Reaction for Zinc Chloride and Ethyl Thiondiamic Acid

T/K	Eq. (6)			Eq. (7)			Eq. (14)	Eq. (16)		
	k · 10 <sup>3</sup> /s <sup>-1</sup>	n	r*	E / (kJ · mol <sup>-1</sup> )	ln A/s <sup>-1</sup>	r*	ΔG <sup>‡</sup> / (kJ · mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>‡</sup> / (kJ · mol <sup>-1</sup> )	ΔS <sup>‡</sup> / (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	r*
298.15	1.186	0.988	0.999	45.14	11.47	0.999	89.73	42.60	-158.1	0.999
303.15	1.591	0.964	0.997				90.53			
308.15	2.195	1.087	0.999				91.28			
313.15	2.836	1.025	0.999				92.10			
318.15	3.725	1.073	0.997				92.89			

r\*: The correlation coefficient.

### 3.3 氯化锌与牛磺酸液-液反应的热动力学研究

氯化锌与牛磺酸液-液反应的方程式可表示如下:



实验装置如文献<sup>[6]</sup>所示。锌盐与牛磺酸均为 0.1000 mol · L<sup>-1</sup> 水溶液, 前者对后者的物质的量比为 1:2, 其余操作如上文 3.1 所述。在实验温度下, 由 TK 曲线得到的反应热动力学数据列入表 4, 由表 4 数据计算得到的该反应的动力学和热力学参数列于表 5。

由实验结果可知, 该反应为一级反应。随着温度的升高, 反应速率常数增加。反应的活化能较小, 反应的活化焓也较小, 而活化熵却较高, 表明反应易于进行。

## 参 考 文 献

- [1] LIU Jin-Song (刘劲松), ZENG Xian-Cheng (曾宪诚), DENG Lu (邓 郁) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1993**, (4), 21.
- [2] LIANG Yi (梁 毅), QU Song-Sheng (屈松生), LIU Yi (刘义) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1998**, (3), 13.
- [3] ZHANG Yuan-Qin (张元勤), ZENG Xian-Cheng (曾宪诚), CHEN Yong (陈 勇) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chemical Research and Application)*, **1999**, **11**(2), 132.
- [4] JI Mian (冀 棉), LIU Ming-Yan (刘明燕), GAO Sheng-Li (高胜利) et al *Instrumentation Science and Technology*, **2001**, **29**(1), 53.
- [5] JI Mian (冀 棉), GAO Sheng-Li (高胜利), HU Rong-Zu (胡荣祖) et al *Chemical Journal on Internet*, **2000**, **2**(10), 46.
- [6] GAO Sheng-Li (高胜利), JI Mian (冀 棉), CHEN San-Ping (陈三平) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2001**, **59**(6), 631.
- [7] Hans K., Berlin B. et al *US Pat.* 4 113 733, **1978-09-12**.

## Derivation and Application of Thermodynamic Equations

GAO Sheng-Li\* CHEN San-Ping HU Rong-Zu LI Huan-Yong SHI Qi-Zheng

(Shaanxi Key LAB of Physico-Chemistry / Departments of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

The study on dynamic thermochemistry for the chemical reaction with microcalorimeter have been accomplished by the combination of materials, electronics and computer technology improvements, which is displayed in RD-496 III type microcalormeter. Thermodynamic equations have been derived from the principle of physical chemistry and the detrmination results on thermochemistry for non-reversible reactions at the constant temperature and pressure. On the base of thermodynamic equations, thermodynamic parameters (the activation enthalpy, the activation entropy and the activation free energy), the rate constant, kinetic parameters (the activation energy, the pre-exponential constant and the reaction order) are procured.

**Keywords:** microcaloirmeter non-reversible chemical reaction thermodynamic