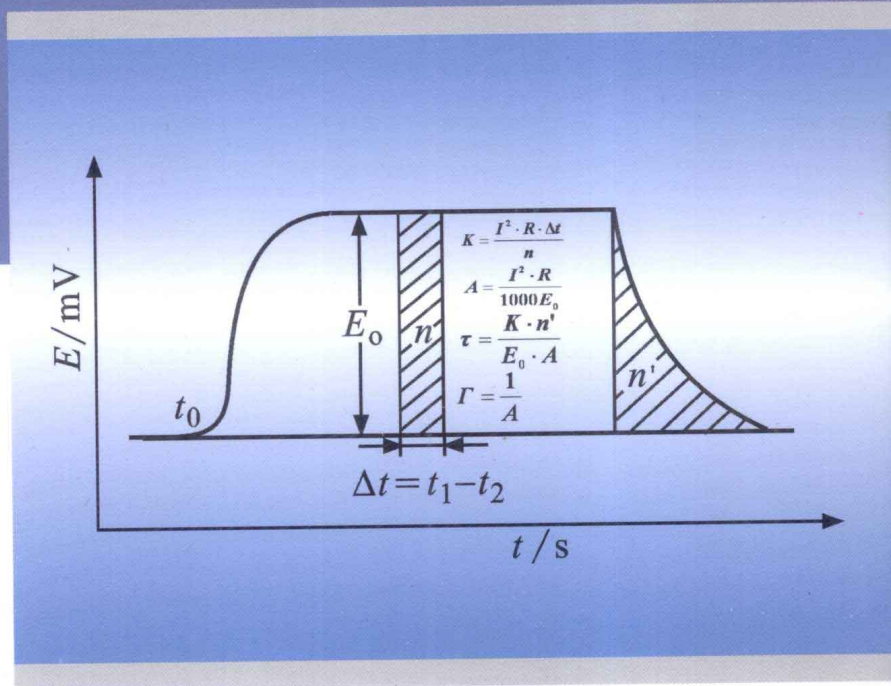


量热学基础与应用

胡荣祖 赵凤起 主编
高红旭 宋纪蓉



科学出版社

现代化学基础丛书 25

量热学基础与应用

胡荣祖 赵凤起 高红旭 宋纪蓉 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以热效应准确度和热动谱定量描述、解析与应用为主线,汇集了近 70 年来国内外量热研究的学术成果。全书共 24 章,阐述了微量热学的技术基础——热电效应,量热原理,基线移位后热动谱峰面积的计算,热导式微热量计的性能检定,量热系统的可靠性,热动力学的基础理论,溶解/反应过程的动力学和热力学,熔化/凝固过程热流曲线的分析方法,热化学循环的设计,聚合/生成/稀释/结晶/生物代谢/振荡反应热动谱的解析和参数的数值计算,正负离子水合焓的估算,热力学参量比热容和热物性参量热导率的测定方法,热爆炸临界温度、热点起爆临界温度、撞击感度(特性落高)、放热系统热感度的估算,含能材料对爆轰区热作用的温度响应,小药量含能材料热安全性的评估。书中还编入了 303 道源自最新文献的习题,书末附有简明答案。

本书可作为高校物理化学、化学热力学、物理无机/物理有机化学、材料物理化学专业的硕士研究生和博士研究生的教材,也可供科研院所的科技工作者及从事热化学、热力学、热分析研究的专业科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

量热学基础与应用/胡荣祖等主编. --北京:科学出版社,2011

(现代化学基础丛书 25/朱清时主编)

ISBN 978-7-03-032479-5

I. ①量… II. ①胡… III. ①量热学-基本知识 IV. ①O551.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 202463 号

责任编辑:杨 震 周 强 杨 然 / 责任校对:刘亚琦 钟 洋 张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 10 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011 年 10 月第一次印刷 印张:41 3/4

印数:1—2 200 字数:837 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长;知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

前 言

量热学的研究目的在于准确度量反应热效应($\Delta_r H_m^\ominus$)、定量描述热产生函数 $W(t)$ (温度 $T = \text{constant}$) 和 $W[T(t)]$ ($T = T_0 + \beta t, \beta = \text{constant}$), 确定其遵循的最概然机理函数 $f(\alpha)$, 求出热动力学参数, 提出模拟热动(TK)曲线的反应速率 $\frac{dH}{dt}$ 表达式, 得出比热容和导热率随温度变化的表达式, 为新型材料稳定性、相容性和热安全性的判定, 工业纯化、结晶、转晶、熔融、浇注、凝固最佳生产工艺条件的确定, 以及反应物或产物标准摩尔生成焓的计算提供科学依据。

本书的写作始于 2007 年, 其素材源自西安近代化学研究所火炸药燃烧国防科技重点实验室微量热课题组的研究报告和编著者从事微量热学研究, 跟踪、消化、验算国内外热化学研究学术成果的演算笔记。由于编著者一直从事含能材料(EMs)微量热学性能检测方法及应用研究, 曾在该领域获省部级科技进步奖一等奖 1 项、二等奖 4 项、三等奖 6 项和多篇省级自然科学优秀论文奖, 所以这方面的科研成果构成了本书的若干章节。

本书共 24 章, 以热效应的准确度量、热动谱的定量描述、解析及应用为贯穿全书的主线, 分别就: ①微量热学的技术基础——热电效应和量热原理; ②基线移位后热动谱峰面积的计算; ③热导式微热量计性能及技术指标的检定; ④量热系统的可靠性检验; ⑤热动力学的基础理论; ⑥溶解/反应过程的动力学和热力学; ⑦熔化/凝固过程热流曲线的分析方法; ⑧实施热化学循环的原则; ⑨聚合/生成反应热动谱的解析; ⑩稀释/结晶动力学; ⑪水合焓的估算和环脲化合物的吸湿/水解过程热行为; ⑫细菌生长过程热动谱的解析; ⑬振荡反应热动谱的解析; ⑭微量热法测材料的比热容; ⑮微量热法测固体材料的热导率; ⑯DSC 法测固体材料的热导率; ⑰瞬时热流法测液体的热导率; ⑱热分析动力学方程; ⑲非等温条件下热爆炸临界温度的估算方法; ⑳含能材料热点起爆临界温度的估算; ㉑含能材料撞击感度(特性落高, H_{50})的估算; ㉒放热系统热感度的估算; ㉓含能材料在爆轰区热作用下的温度响应; ㉔小药量含能材料热安全性判据等做一些讨论, 并未企图对量热学及其应用作全面的介绍。

为了便于读者尽快求知、释疑、引据, 并了解我国学者的工作, 书中对基础理论模型作了尽可能详细的数学推导, 专门强调了我国学者的贡献, 如四川大学邓郁教授、曾宪诚教授关于热动力学的基础理论和研究方法的工作, 武汉大学屈松生教授、刘义教授关于热化学循环、生物热化学研究的工作, 曲阜师范大学张洪林教授

关于振荡反应热动力学的工作。

为了巩固、加深、牢记所学知识,理清知识脉络,引发新思,开拓思路,拓展视野,触类旁通,通过读书、上网查资料、编程等手段培养科学思维方法和分析问题、解决问题的能力,各章均附有源自最新文献而编写的习题,书末附有简明参考答案,供师生参考。

我们与中国工程物理研究院西南化工材料研究所的楚士晋研究员、陈学林研究员,中国科学院青海盐湖所的高世扬教授、夏树屏教授、李军博士,曾进行过成功而愉快的合作研究,书中包含了这部分合作成果,在本研究方向先后获得博士学位的张同来、宋纪蓉、张教强、高红旭、薛亮等同志,以及先后获得硕士学位的杨得锁、李楠、孟子晖、刘金河、刘蓉等同志,都在微量热学研究中获得一定成绩,对本书的问世做出了重要贡献,在此向他们表示感谢。

本书编委成员中,绝大多数是从事材料热化学研究工作的大学教授、副教授和具有硕士、博士学位的科技工作者,本书内容的充实、完善及再版任务就落在他们身上,我们期待这一天的到来。

本书能够顺利问世应感谢西安近代化学研究所火炸药燃烧国防科技重点实验室的资助和科学出版社的编辑同志们,他们为此付出了辛勤的劳动。

最后本书的编著者们十分殷切期望这本书问世后能得到来自同行们的批评与帮助。

胡荣祖 赵凤起 高红旭

2010年12月

于西安近代化学研究所火炸药燃烧国防科技重点实验室

符号和缩写说明

A ——指前因子(s^{-1})或热功率常数($mW \cdot mV^{-1}$)或热流曲线峰面积(字或 mm^2 或 $\mu V \cdot s$)

A_a ——表观指前因子(s^{-1})

A_o ——非 Arrhenius 速率常数表达式中的指前因子(s^{-1})

A_{DM}^L ——摩尔焓的 Debye-Hückel 常数

A, B, C ——各种物质

c ——热容($J \cdot K^{-1}$)或蓄热系数($J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1/2}$)

C_A —— A 的浓度

C_p ——等压比热($J \cdot g^{-1}$)或等压比热容($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)

$C_{p,m}$ ——等压摩尔热容($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$C_{p,m}^\ominus$ ——标准等压摩尔热容($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$C^\ddagger$ ——活化复合物

D ——溶液密度($g \cdot cm^{-3}$)

DSC——差示扫描量热法

DTG——微分热重法

D' ——量热体系热不平衡系数(s)

d ——微分

d ——直径(mm)

E ——活化能($J \cdot mol^{-1}$)或热电势(μV)

E_a ——表观活化能($J \cdot mol^{-1}$)

E_p ——爆炸能力

E_0 ——温差电势率($\mu V \cdot K^{-1}$)

e ——热电势或加热器电阻的端电压(μV 或 mV)

e ——2.718281828459

F ——表面积

$f(\alpha)$ ——微分机理函数

G ——Gibbs 能($kJ \cdot mol^{-1}$)或细菌传代时间(min)

$G(\alpha)$ ——积分机理函数

g ——气态

H, H_t —— t 前热流曲线下的焓值(J)

- H_0, H_∞ ——热流曲线下的总焓值(J)
 H_{50} ——发生 50% 爆炸的特性落高(cm)
 h ——Planck 常量($6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ 或 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)或热扩散率($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 I, i ——电流(mA)
 I_{pd} ——瞬时功率密度[$\text{W} \cdot \text{mL}^{-1}$]
 K ——量热常数[$\text{J} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (峰高法)或 $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$ (面积法)]
 $K^\neq$ ——化学反应平衡常数
 k ——Arrhenius 速率常数, $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (s^{-1})或量热体系的冷却常数(s^{-1})
 k_B ——Boltzmann 常量($1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 k' ——传热系数($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 l ——液态
 l ——长度(mm)
 m ——质量(g)
 m, n, p ——经验机理函数幂指数, $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [1 - \ln(1 - \alpha)]^p$
 N_A ——Avogadro 常量($6.024 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 n —— $E-t$ 曲线下的面积(字)或反应级数或细菌数
 P ——热功率或 Peltier 系数或微热量计内外界面间介质的热导率
 P_t —— t 时细菌生长的热功率($\mu\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$)
 P_0 ——单个细菌输出的热功率($\mu\text{J} \cdot \text{细菌数}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 P_{TE} ——热爆炸概率(%)
 p ——压力
 Q ——热量(J)
 Q_∞ ——化学反应放出的总热量(J)
 q ——不平衡热(J)
 R ——摩尔气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 R_T ——热敏电阻(Ω)
 R_{eff} ——有效电阻(Ω)
 R_0 ——热阻(Ω)
 r ——半径(mm)
 S ——熵($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)或表面积(mm^2)
 S_d ——热安全度(%)
 S_p ——撞击敏感度

- S_{∞} ——热流曲线下的总面积(字或 mm^2 或 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$)
 $S(T)$ ——热感度概率密度函数
 a, S_t —— t 时间内热流曲线下的面积(字或 mm^2 或 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$)
 s ——固态
 T_b ——热爆炸临界温度(K)
 T_e ——外推始点温度(K)
 T_p ——热流曲线的峰顶温度(K)
 T_0 ——热流曲线偏离基线的温度(K)
 TG ——热重法
 θ, T ——温度(K)
 t ——时间(s)
 $W(t)$ ——热产生函数, $W(t) = \text{d}Q(t)/\text{d}t$ ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$)
 W_{PE} ——Peltier 效应热功率($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$)
 W_{JE} ——Joule 效应热功率($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$)
 W_{PCE} ——Peltier 冷却效应热功率($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$)
 Ω, W ——热功率或热流量($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}, \Delta_{\text{diss}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ ——标准摩尔溶解焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{m}}, \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$ ——摩尔溶解焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta_{\text{sol}} h^{\ominus}, \Delta_{\text{diss}} h^{\ominus}$ ——标准比溶解焓($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
 Δ ——热动曲线上的 t 时峰高(mm 或 μV)
 $\Delta_{\text{sol}} h^{\ominus}$ ——比溶解焓
 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ ——标准摩尔生成焓($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta H_{\text{L}}^{\ominus}$ ——晶格焓($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta U_{\text{L}}^{\ominus}$ ——晶格能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta H_{\text{d}}^{\ominus}$ ——标准脱水焓($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 ΔT_{c} ——绝热温升($^{\circ}\text{C}$ 或 K)
 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ ——标准摩尔反应焓($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta H_{\neq}^{\ominus}$ ——活化焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta G_{\neq}^{\ominus}$ ——活化自由能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $\Delta S_{\neq}^{\ominus}$ ——活化熵($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 ΔT ——温差(K)
 α ——反应分数($\alpha = \frac{-\Delta H}{-\Delta H_{\infty}} = \frac{Q}{Q_{\infty}}$)或角
 β ——线性加热速率($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)或细菌衰减速率常数(细菌数 $^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 γ ——单位体积热容($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mm}^{-3}$)或对流辐射系数($\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

$\delta_{\text{界限}}$ ——热自燃界限准数

ϵ ——能当量($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)或温差电势率 $\epsilon = \frac{dE}{d\theta} (\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$ 或振动自由能能量(J)

λ ——热导率($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)或热电偶线路的热导率($\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

μ ——有效热容($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)或细菌生长速度常数(s^{-1})

ν ——Einstein 伸缩振动频率

ξ ——反应进度

ρ ——固体材料密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 或 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$)

τ ——时间常数(s)

∂ ——偏微分

$\int$ ——积分

Γ ——量热仪灵敏度($\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$)

Φ ——热流量, $\Phi = \frac{dQ}{dt} = -\frac{dH}{dt} (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})$

$^{\circ}L$ ——稀释焓

下标:

a——apparent 的缩写,意指“表观”

ad——绝热

C——结晶或绝热或临界

e——微热量计外界面

f——终融或生成

h——水合

i——微热量计内界面

in——诱导

isolife——等寿命

lowest——最低

m——熔融或单体或摩尔

min——最小

opt——最佳

pm——聚合物单体

p——振动

r——反应

t——时间

l——文献

00—— $\beta \rightarrow 0$ 时热流曲线的初始点

arc——环境

cr, hot-spot——临界热点

cr——晶体

d——分解与脱水

dec——分解

e0—— $\beta \rightarrow 0$ 时热流曲线的 onset 点

ig——点火

p0—— $\beta \rightarrow 0$ 时热流曲线的峰顶点

room——室

上标:

°——标准状态(298.15K, 1.01325×10^5 Pa)

目 录

《现代化学基础丛书》序

前言

符号和缩写说明

第 1 章 微量热学基础	1
1.1 热电效应	1
1.1.1 Seebeck 效应	1
1.1.2 Peltier 效应	2
1.1.3 Joule 效应	3
1.1.4 Peltier 冷却效应.....	3
1.2 热电堆量热原理	3
1.3 示差量热原理	5
1.4 微热量计的分类	6
1.5 微热量热原理	7
1.6 量热原理和能量单位	8
1.6.1 量热原理	8
1.6.2 能量单位	9
1.7 量热学中的化学部分.....	10
习题	10
第 2 章 基线移位后热动谱峰面积的计算方法	12
2.1 基线移位原因.....	12
2.2 峰面积的计算方法.....	12
习题	16
第 3 章 热导式微热量计性能及技术指标的检定方法	18
3.1 性能及技术指标.....	18
3.2 检定条件.....	19
3.2.1 环境条件.....	19
3.2.2 设备	19
3.2.3 试剂和材料	19
3.3 检定方法.....	20
3.3.1 漂移和噪声的定义	20

3.3.2	放大器零点漂移和噪声的检定	20
3.3.3	恒温时基线稳定性的检定	21
3.3.4	等速升温时基线稳定性的检定	21
3.3.5	量热常数的检定	22
3.3.6	热功率常数的检定	24
3.3.7	时间常数的检定	24
3.3.8	灵敏度的检定	24
3.3.9	重复性的检定	25
3.3.10	分辨率的检定	26
3.3.11	焦耳池电阻的检定	28
3.3.12	恒电流源(恒功率源)电流(功率)的检定	29
3.3.13	示值温度的检定	31
3.3.14	量热准确度的检定	31
3.3.15	积分打印时间的检定	33
	习题	33
第4章	量热系统可靠性(准确度和精密度)的检验方法	35
4.1	方法 1. 用 KCl 在水中的 $\Delta_{\text{diss}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 值检验	35
4.2	方法 2. 用 THAM 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液中的溶解焓 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}$ 值 检验	36
4.3	方法 3. 用 THAM 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中的 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}$ 值 检验	37
	习题	37
第5章	化学反应热动力学的基础理论	44
5.1	量热体系的理论模型	44
5.1.1	Tian 方程的微分式	44
5.1.2	Tian 方程的积分式	45
5.1.3	热动力学反应速率的积分变换方程	46
5.2	反应体系的状态变化	47
5.3	反应进度与能量变化的关系	48
5.4	热动力学方程	49
	习题	60
第6章	溶解/反应过程的动力学和热力学	72
6.1	溶解反应的热动力学方程	72
6.2	TNAZ 在乙酸乙酯和 N,N-二甲基甲酰胺中的溶解反应行为	73

6.3	由 $\overline{\Delta H_m}(\text{KCl, cr, 308.15K})$ 求 $\overline{\Delta H_m}(\text{KCl, cr, 303.15K})$ 和 $\overline{\Delta H_m}(\text{KCl, cr, 298.15K})$ 的方法	77
6.4	气体 CO_2 、 H_2S 、 H_2 在甲醇中的溶解焓	79
6.5	从 $\Delta_{\text{diss}} H(b)$ 求 $\Delta_{\text{diss}} H(b=0)$ 、 $\Delta_{\text{diss}} H(\text{app})$ 、 $\Delta_{\text{diss}} H(\text{partial})$ 、 $\Delta_{\text{dil}} H_{1,2}$ 的方法	83
6.5.1	几种配合物在水中的溶解行为	83
6.5.2	FOX-7 在 DMSO 中的溶解行为	86
6.6	$\text{M}(\text{NTO})_n$ 和 $\text{M}(\text{NTO})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的热化学和热力学性质	86
6.6.1	NTO 金属盐水合物 $\text{M}(\text{NTO})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 在水中的溶解焓及 $\text{KNT} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ 与 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 的沉淀反应焓测定	86
6.6.2	$\text{M}(\text{NTO})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓	97
6.6.3	NTO 金属盐 $\text{M}(\text{NTO})_n$ 的晶格能、晶格焓和标准生成焓	99
6.6.4	$\text{M}(\text{NTO})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的晶格焓、晶格能和标准脱水焓	103
6.7	燃烧能($\Delta_c U$)的测定及标准摩尔燃烧焓($\Delta_c H_m^\ominus$)和标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)的计算	104
6.7.1	马尿酸(HA)及乙酰苯胺(AA)燃烧能的测定	104
6.7.2	燃烧能标准物质的 $\Delta_c U^\ominus(298.15\text{K})$ 值	107
6.7.3	由 $\Delta_c U$ 计算 $\Delta_c H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$	110
	习题	111
第7章	含能材料熔化/凝固过程热力学参数的计算和等速降温条件下结晶/凝固过程反应动力学参数的估算	128
7.1	含能材料熔化过程终温(T_f)、热量计热阻(R_0)、灵敏度(S)、热滞后温度(T_d)的计算方法	128
7.2	TNAZ、DNTE、NC 的熔化过程热力学参数	129
7.3	液态含能材料的凝固点、凝固热和过冷度	130
7.4	非等温结晶/凝固热流曲线的动力学分析——Hu-Zhao-Gao-Zhao 微分法	133
	习题	134
第8章	热化学循环	136
8.1	设计热化学循环的目的	136
8.2	实施热化学循环应遵循的原则	136
8.2.1	量热系统的可靠性	136
8.2.2	热力学终态的一致性	136
8.2.3	循环过程能量的守恒性	136

8.2.4 实验状态的似标准状态性	136
8.2.5 能量守恒和热力学数据计算过程的似标准状态性	137
8.2.6 数据处理过程的近似性	137
8.3 热化学循环 24 例	137
习题	193
第 9 章 聚合/生成反应热动谱的解析	198
9.1 等温等压条件下不可逆反应的热动力学方程	198
9.2 绝热条件下聚合反应的动力学方程	200
9.3 应用实例	202
9.3.1 吡咯在 FeCl_3 存在下的聚合反应动力学	202
9.3.2 十二烷基苯磺酸铈和硬脂酸铈的生成反应热动力学	204
9.3.3 组氨酸锌配合物的生成反应热动力学	207
习题	208
第 10 章 稀释/结晶动力学	211
10.1 稀释/结晶生长过程的动力学方程	211
10.2 应用实例	212
10.2.1 RDX 在 DMSO 中和 HMX 在环己酮中的结晶生长过程动力学	212
10.2.2 HMX 在 HNO_3 中的结晶生长过程动力学	215
10.2.3 FOX-7 在 DMSO/ H_2O 中的稀释结晶生长过程动力学	217
习题	218
第 11 章 水合焓的估算和环脲化合物吸湿/水解过程的热行为	226
11.1 NTO 负一价离子水合焓 $\Delta_{\text{h}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{NTO}^-)$ 的估算	226
11.1.1 $\Delta_{\text{h}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{NTO}^-)$ 的热力学含义	226
11.1.2 $\Delta_{\text{h}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{NTO}^-)$ 的估算方法	226
11.1.3 估算结果	231
11.2 正负离子标准水合焓的简易估算方法	231
11.3 $\Delta_{\text{h}} G_{\text{m}}^{\circ}(\text{NTO}^-, \text{g})$ 、 $\Delta_{\text{h}} S_{\text{m}}^{\circ}(\text{NTO}^-, \text{g})$ 及 $\Delta_{\text{h}} H_{\text{m}}^{\circ}[\text{M}^{n+}(\text{g}) + n\text{NTO}^-(\text{g}) + m\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 值的估算	231
11.4 环脲化合物吸湿/水解过程的热行为	233
习题	237
第 12 章 细菌生长过程热动谱的解析	241
12.1 目的	241
12.2 理论和方法	241
习题	247

第 13 章 振荡反应热动谱的解析	250
13.1 目的	250
13.2 方法	250
13.3 实例	250
13.3.1 B-Z 振荡化学反应的热动谱	250
13.3.2 细菌 K 在不同温度不同酸度培养基中进行振荡反应的热动谱	252
习题	255
第 14 章 微量热法测材料的比热容	261
14.1 双重比较法	261
14.2 连续比热容的测定	261
14.3 比热容随温度变化的表达式	263
14.4 标样及比热容推荐值	263
习题	275
第 15 章 微量热法测固体材料的热导率	284
15.1 补偿法	284
15.1.1 补偿法热导率计算式的导出	284
15.1.2 试样	286
15.1.3 热导装置	287
15.1.4 仪器	288
15.1.5 Q_s 和 q 值的确定	288
15.1.6 c 、 r_1 、 r_2 和 ρ 值的确定	288
15.1.7 计算实例	288
15.1.8 组合柱体对热导率值的影响	294
15.1.9 试样几何尺寸对热导率值的影响	294
15.1.10 试样同轴度对热导率值的影响	295
15.1.11 误差分析	296
15.1.12 结论	299
15.2 非补偿法	300
15.2.1 非补偿法热导率计算式的导出	300
15.2.2 应用实例	305
习题	312
第 16 章 DSC 法测固体材料的热导率	315
16.1 原理和方法	315
16.2 标样及热导率的推荐值	317
习题	317

第 17 章 瞬时热流法测液体的热导率	320
17.1 原理和方法	320
17.2 标样及热导率的推荐值	323
习题	323
第 18 章 热分析动力学方程	327
18.1 含初始温度(T_0)的动力学方程	327
18.1.1 导出途径之一	327
18.1.2 导出途径之二	330
18.2 第 I 类动力学方程	332
18.3 第 II 类动力学方程	332
18.4 基于 Kooij 公式求动力学参数的理论和方法	334
18.5 基于 van't Hoff-1 公式求动力学参数的理论和方法	337
习题	339
第 19 章 非等温条件下热爆炸临界温度(T_b)的估算方法	342
19.1 方法 1	342
19.2 方法 2	350
19.3 方法 3	356
19.4 方法 4	362
19.5 方法 5	364
19.6 方法 6	365
19.7 方法 7	367
19.8 方法 8	369
19.9 方法 9	370
19.10 方法 10	372
19.11 方法 11	374
19.12 方法 12	377
19.13 方法 13	379
19.14 方法 14	381
19.15 方法 15	384
19.16 方法 16	386
19.17 方法 17	388
19.18 方法 18	390
19.19 方法 19	392
19.20 方法 20	394
19.21 计算实例	398