

曾宪诚 张元勤 著 ●

化学反应热动力学 理论与方法



化学工业出版社

化学反应热力学 理论与方法

曾宪诚 张元勤 著

化学工业出版社
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应热动力学理论与方法/曾宪诚, 张元勤著.
北京: 化学工业出版社, 2003.7
ISBN 7-5025-4608-1

I. 化… II. ①曾…②张… III. 化学反应-反应
动力学: 热力学 IV. 0643.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 051640 号

化学反应热动力学理论与方法

曾宪诚 张元勤 著

责任编辑: 叶 露

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10¼ 字数 271 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4608-1/TQ·1757

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

研究化学反应的动力学对于了解反应的速率、各种因素（如分子结构、温度、压力、浓度、介质和催化剂等）对反应的影响，了解反应历程，对于指导生产实践有十分重要的意义。传统的动力学研究方法主要包括浓度法、光谱法、电导法和旋光法等。这些方法的局限性是众所周知的，因此探索一种快速、准确，而又对反应物、反应的溶剂性质、电学性质及光谱性质等没有任何限制条件的动力学研究方法引起了科学家极大的关注。

我们知道，自然界所发生的一切物理变化和化学变化以及生物代谢过程都伴随着热效应的产生，而反应所产生的热效应或反应的放热速率的大小与反应的速率和反应时间等密切相关。随着现代科学技术的发展，各种类型的热量计相继问世，反应过程中所产生的微量热效应可以被准确测定，同时还可以测定出变化过程中热功率随时间的变化关系（称为热发生函数），该热发生函数中包含了变化过程的有关动力学信息。根据热发生函数来获取这些动力学信息的方法称为热动力学研究法。对于化学反应而言，在一定条件下，其热效应的大小与反应进度之间有着严格的定量关系，这种关系在化学动力学和化学热力学之间起着桥梁作用，化学动力学与化学热力学相结合形成了一门新的物理化学边缘科学——化学反应热动力学。热动力学的研究手段与经典的化学动力学研究手段不同，它是通过测定化学反应过程中反应的热焓变化来确定化学反应的速率和动力学参数的。热动力学研究始于 20 世纪初，但由于量热技术的限制而使其进展十分缓慢，直到 20 世纪 80 年代，我们课题组才开始建立了一套比较完整的热动力学理论与方法。这些理论与方法的建立为我们提供了一种快速有效的动力学研究手段，在国防工业、材料、药理学、环境、化学、化工和生物过程的动力学研究中有十

分重要的应用价值。

系统论述化学反应热动力学理论与方法的专著还未见报道，本书的目的是向读者介绍我们自 20 世纪 80 年代以来，用热导式热量计研究化学反应动力学所建立的理论和方法，同时简要介绍国内外同行的一些研究工作。如果说本书对读者有所帮助的话，那将是我们最大的收获。

在写作本书的过程中受到了多方面的鼓励、支持和帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢。首先，我们要感谢四川大学化学学院的邓郁、田安民、秦自明等教授，正是他的鼓励使我们有勇气和信心完成本书的写作工作。我们还要感谢国内外的同行专家和多年来一起从事研究工作的同事们屈松生、安储武、林瑞森、陈勇、孟祥光等，本书中的许多工作凝聚着他们的智慧和辛勤的汗水。同时我们还要感谢乐山师范学院的领导对本书写作的关心和在经济上的大力支持。

由于我们水平有限，加上写作时间仓促，不妥和错误之处在所难免，甚盼读者不吝赐教。

作者

2002 年 12 月

内 容 提 要

化学反应热动力学是依据自然界一切物理变化、化学变化以及生物代谢过程都伴随着热效应，而且反应热效应（或反应的放热速率）与反应的速率及反应时间等密切相关的规律，通过测定化学反应过程中反应的热焓变化来确定化学反应的速率和动力学参数的一门学科。

本书介绍了化学反应热动力学的基础理论及国内外的研究成果；化学反应热动力学的主要研究方法，如无量纲参数法，对比进度法，模拟热谱曲线法，特征参量法，时间参量法，自函数回归法，简单级数化学反应、复合反应、较快反应、酶促反应热动力学研究法，绝热式热动力学研究法等。

研究化学反应的动力学对于了解反应的速率、反应历程及各种影响因素（如分子结构、温度、压力、浓度、介质和催化剂等），指导生产实践有十分重要的意义。作者利用自主开发的热导式热量计建立了一系列化学反应热动力学理论与方法，在国防工业、材料、药理学、环境、化学、化工和生物过程的动力学研究中有着十分重要的应用价值。

本书可供高等院校相关专业师生，有关科研单位、企业中的科技人员参考。

目 录

第 1 章 化学反应热力学基础理论	1
1.1 热力学方程	3
1.1.1 量热体系的理论模型	3
1.1.2 反应体系的状态变化	4
1.1.3 能量变化与反应进度的对应关系	5
1.1.4 热力学方程	6
1.2 热力学的速率定律	7
1.3 热谱曲线方程	8
1.4 热导式热量计的基本原理	9
1.4.1 基本原理	9
1.4.2 量热体系的仪器常数	9
1.4.3 电能标定	10
1.4.4 化学标定	11
1.5 绝热式热量计的基本原理	11
1.5.1 绝热式热量计的本体结构和热谱曲线	12
1.5.2 绝热式量热体系的数学模型	12
1.5.3 热容常数 Δ 的电能标定	14
1.5.4 热谱温升校正	14
参考文献	15
第 2 章 化学反应的热动力学研究法 (I) ——无量纲参数法	17
2.1 引言	17
2.1.1 Bell-Clunie 研究法	17
2.1.2 Borchardt-Daniels 研究法	18
2.1.3 无量纲参数法	18
2.2 一级反应的无量纲参数法	20
2.2.1 无量纲参数法的基本公式	20
2.2.2 关于函数 $F(R)$	20

2.3 一级反应热力学的特征峰高法	22
2.4 不等浓度二级反应的无量纲参数法	24
2.4.1 无量纲参数法的基本公式	24
2.4.2 关于无量纲参数 N 与 M	24
2.5 等浓度二级反应的无量纲参数法	26
2.5.1 无量纲参数法的基本公式	26
2.5.2 关于无量纲参数 S 和 Σ	27
2.6 等浓度三级反应无量纲参数法	30
2.6.1 无量纲参数法的基本公式	30
2.6.2 函数 $F(S, \Sigma)$ 和 $f(S, \Sigma)$ 之间的对应关系	31
2.6.3 函数 $F(S, \Sigma)$ 的基本性质	32
2.7 分数级反应的无量纲参数法	33
2.7.1 分数级反应的动力学方程和热力学方程	33
2.7.2 无量纲参数法的基本公式	34
2.7.3 无量纲参数 S 和 Σ 的对应关系	34
2.7.4 函数 $F(n, S, \Sigma)$ 的基本性质	35
2.7.5 分数级反应的无量纲参数函数表	36
2.8 可逆反应的无量纲参数法	38
2.8.1 可逆反应动力学的数学模型 I	38
2.8.2 可逆反应动力学的数学模型 II	40
2.8.3 可逆反应动力学的数学模型 III	41
2.9 化学反应热动力学无量纲参数法的应用	44
2.9.1 一级反应——正脂肪酸乙酯皂化反应	44
2.9.2 等浓度二级反应	46
2.9.3 不等浓度二级反应	48
2.9.4 等浓度三级反应	50
2.9.5 分数级反应	51
2.9.6 可逆反应	52
参考文献	55

第3章 化学反应的热动力学研究法 (II) ——对比进度法..... 57

3.1 热导式热量计的单参数理论模型与热谱重建	57
3.1.1 单参数理论模型与热谱重建	58
3.1.2 冷却常数 k 的确定与恒功率加热过程的热谱重建	60

3.2 对比进度法与 n 级反应的热力学	61
3.2.1 n 级反应的对比进度研究法	61
3.2.2 n 级反应热力学的数学模型	63
3.2.3 n 级反应热力学对比进度法的应用	64
3.3 可逆反应的热力学对比进度法	65
3.3.1 可逆反应动力学通用对比进度方程	66
3.3.2 可逆反应热力学的数学模型	67
3.3.3 可逆反应热力学对比进度法的应用	68
3.4 不可逆连续反应的热力学对比进度法	71
3.4.1 不可逆连续反应动力学的对比进度方程	71
3.4.2 不可逆连续反应热力学的对比进度方程	72
3.4.3 不可逆连续一级反应热力学的数学模型	73
3.4.4 不可逆连续反应热力学对比进度法的应用	74
参考文献	77

第4章 化学反应的热力学研究法(Ⅲ)——模拟热谱

曲线法	79
4.1 简单级数化学反应的热力学模拟热谱曲线法	80
4.1.1 模拟热谱曲线方程	80
4.1.2 简单级数化学反应模拟热谱曲线法的数学模型	82
4.1.3 模拟热谱曲线方程中 β 的取值	83
4.1.4 模拟热谱曲线法的适用范围	84
4.1.5 热力学体系的冷却常数	85
4.1.6 模拟热谱曲线法在研究简单级数化学反应中的应用	86
4.2 不可逆连续一级反应的热力学模拟热谱曲线法	89
4.2.1 基本原理	90
4.2.2 模拟热谱曲线法在研究不可逆连续反应中的应用	92
4.3 可逆反应的热力学模拟热谱曲线法	93
4.3.1 可逆反应的热力学方程	94
4.3.2 可逆反应模拟热谱曲线法的数学模型	94
4.3.3 模拟热谱曲线法在研究可逆反应中的应用	97
参考文献	97

第5章 化学反应的热力学研究法(Ⅳ)——特征参量法

5.1 热力学体系冷却常数测定的线性拟合法	99
-----------------------	----

5.1.1 理论与方法	99
5.1.2 冷却常数的线性拟合法的应用	101
5.2 简单级数化学反应的热力学特征参量法	103
5.2.1 简单级数化学反应的热力学方程	103
5.2.2 简单级数反应特征参量法的数学模型	105
5.2.3 化学反应级数和速率常数的同时确定	106
5.2.4 简单级数化学反应热力学特征参量法的应用	108
5.3 可逆反应的热力学特征参量法	115
5.3.1 可逆反应的热力学方程和热谱曲线方程	115
5.3.2 可逆反应的热力学特征参量法的数学模型	117
5.3.3 可逆反应的热力学特征参量研究法的应用	120
参考文献	120
第 6 章 化学反应热动力学研究法 (V) ——时间参量法	123
6.1 简单级数化学反应的热力学时间参量法	123
6.1.1 简单级数化学反应的热力学方程	124
6.1.2 简单级数化学反应热力学时间参量法的数学模型	125
6.1.3 关于简单级数化学反应热力学时间参量法	126
6.1.4 热力学时间参量法在简单级数化学反应研究中的应用	127
6.2 可逆反应的热力学时间参量法	129
6.2.1 可逆反应的热力学方程	130
6.2.2 可逆反应热力学时间参量法的数学模型	132
6.2.3 关于可逆反应的热力学时间参量法	132
6.2.4 可逆反应热力学时间参量法的应用	133
6.3 不可逆连续一级反应的热力学时间参量法	135
6.3.1 不可逆连续一级反应的热力学方程	135
6.3.2 不可逆连续一级反应热力学时间参量法的数学模型	137
6.3.3 关于不可逆连续一级反应的热力学时间参量法	138
6.3.4 不可逆连续一级反应热力学时间参量法的应用	139
参考文献	141
第 7 章 化学反应热动力学研究法 (VI) ——自函数回归法	143
7.1 简单级数化学反应的热力学自函数回归法	143
7.1.1 自函数递推方程	143
7.1.2 一级反应的热谱曲线方程	144

7.1.3 k_1 和 k 的计算	145
7.1.4 关于热动力学自函数回归法	145
7.1.5 简单级数化学反应热动力学自函数回归法的应用	146
7.2 不可逆连续一级反应的热动力学自函数回归法 (I)	148
7.2.1 基本原理	149
7.2.2 关于不可逆连续一级反应的热动力学自函数回归法 (I)	151
7.2.3 不可逆连续一级反应热动力学自函数回归法 (I) 的应用	152
7.3 不可逆连续一级反应热动力学自函数回归法 (II)	153
7.3.1 基本原理	153
7.3.2 关于不可逆连续一级反应的热动力学自函数回归法 (II)	155
7.3.3 不可逆连续一级反应热动力学自函数回归法 (II) 的应用	155
7.4 可逆连续一级反应的热动力学自函数回归法	157
7.4.1 基本原理	157
7.4.2 可逆连续一级反应热动力学自函数回归法的应用	160
参考文献	162
第 8 章 简单级数化学反应的其他热动力学研究法	164
8.1 一级反应的热动力学精选峰高法	164
8.1.1 基本原理	164
8.1.2 一级反应热动力学精选峰高法的应用	166
8.2 简单级数化学反应的热动力学时间变量法	167
8.2.1 基本原理	167
8.2.2 关于简单级数化学反应的热动力学时间变量法	169
8.2.3 简单级数化学反应热动力学时间变量法的应用	170
8.3 简单级数化学反应的热动力学双谱法	172
8.3.1 基本原理	172
8.3.2 关于简单级数化学反应的热动力学双谱法	173
8.3.3 简单级数化学反应热动力学双谱法的应用	174
8.4 简单级数化学反应的热动力学对比参量法	177
8.4.1 基本原理	177

8.4.2 关于简单级数化学反应的热力学对比参量法	179
8.4.3 简单级数化学反应热力学对比参量法的应用	180
8.5 简单级数化学反应的热力学特征时间法	181
8.5.1 基本原理	181
8.5.2 关于简单级数化学反应的热力学特征时间法	182
8.5.3 简单级数化学反应的热力学特征时间法的应用	183
8.6 简单级数化学反应的热力学线性拟合法	184
8.6.1 基本原理	184
8.6.2 关于简单级数化学反应的热力学线性拟合法	186
8.6.3 简单级数化学反应的热力学线性拟合法的应用	187
8.7 简单级数反应的热力学流动混合法	189
8.7.1 流动混合法的基本原理	189
8.7.2 混合流动法的应用	192
参考文献	193
第9章 复合反应的其他热力学研究法	195
9.1 可逆反应的热力学线性拟合法	195
9.1.1 基本原理	195
9.1.2 可逆反应线性拟合法的应用	197
9.2 准 1-1 型可逆反应的双谱解析法	199
9.2.1 基本原理	199
9.2.2 关于准 1-1 型可逆反应的热力学双谱解析法	201
9.2.3 准 1-1 型可逆反应热力学双谱解析法的应用	202
9.3 可逆反应的热力学对比参量法	204
9.3.1 基本原理	204
9.3.2 可逆反应的热力学对比参量法的应用	205
9.4 不可逆连续一级反应的热力学时间比法	208
9.4.1 基本原理	208
9.4.2 不可逆连续一级反应的热力学时间比法的应用	210
9.5 平行反应的热力学研究法	211
9.5.1 基本原理	211
9.5.2 关于平行反应的热力学研究法	214
9.5.3 平行反应热力学研究法的应用	215
参考文献	219

第 10 章 较快反应的热动力学研究法	221
10.1 热导式热量计的双参数理论模型	222
10.1.1 理论模型	222
10.1.2 参数的标定与恒功率加热过程的热谱重建	226
10.1.3 热导式热量计双参数理论模型的应用	227
10.2 较快反应的热动力学失真热谱曲线修正法	230
10.2.1 基本原理	230
10.2.2 热导式热量计的热滞后现象和热谱失真	234
10.2.3 热导式量热体系的动态性质	235
10.2.4 关于较快反应的热动力学失真热谱曲线修正法	236
10.2.5 热动力学失真热谱曲线修正法在研究较快反应中的应用	236
10.3 较快一级反应的热动力学热弛豫法	241
10.3.1 理论与方法	241
10.3.2 关于热弛豫现象和热弛豫法	245
10.3.3 较快一级反应的热动力学热弛豫法的应用	245
10.4 较快一级反应的热动力学研究法——双参数法	248
10.4.1 基本原理	248
10.4.2 一级反应热动力学双参数与单参数研究法的比较	250
10.4.3 较快一级反应热动力学双参数法的应用	251
参考文献	252
第 11 章 酶促反应热动力学研究法	255
11.1 单底物酶促反应热动力学的对比进度法	256
11.1.1 基本原理	256
11.1.2 关于酶促反应的热动力学对比进度法	258
11.1.3 单底物酶促反应热动力学对比进度法的应用	258
11.2 单底物酶促反应的热动力学滴定量热法	261
11.2.1 基本原理	261
11.2.2 单底物酶促反应热动力学滴定量热法的应用	264
11.3 单底物酶促反应产物抑制作用的热动力学对比进度法	266
11.3.1 基本原理	267
11.3.2 关于有产物抑制的单底物酶促反应热动力学的对比进度方程和热动力学的数学模型	269
11.3.3 热动力学对比进度法与初始速率法的比较	270

11.3.4 有产物抑制的单底物酶促反应热动力学对比进度法的应用	271
11.4 单底物酶促反应不可逆抑制作用的热动力学比值法	272
11.4.1 基本原理	272
11.4.2 单底物酶促反应不可逆抑制作用的热动力学比值法的应用	274
11.5 较快酶促反应的热动力学双参数初始速率法	276
11.5.1 基本原理	276
11.5.2 较快酶促反应的热动力学双参数初始速率法的应用	277
11.6 酶促反应热动力学模拟热谱曲线法	279
11.6.1 基本原理	279
11.6.2 酶促反应热动力学模拟热谱曲线法的应用	281
11.7 过氧化氢酶催化过氧化氢分解反应的热动力学研究法	283
11.7.1 基本原理	283
11.7.2 过氧化氢酶催化过氧化氢分解反应的热动力学研究法的应用	285
参考文献	286
第 12 章 绝热式热动力学研究法	291
12.1 可逆反应绝热式热动力学研究法	292
12.1.1 可逆反应动力学的数学模型	292
12.1.2 可逆反应绝热式热动力学研究法的应用	296
12.2 不可逆化学反应的绝热式热动力学研究法	298
12.2.1 基本原理	298
12.2.2 不可逆化学反应的绝热式热动力学研究法的应用	303
12.3 复合反应的绝热式热动力学数学模型	307
12.3.1 一级平行反应	307
12.3.2 二级平行反应	308
12.3.3 不可逆连续一级反应	309
参考文献	310

第 1 章 化学反应热动力学基础理论

自然界所发生的一切物理变化、化学变化和生物代谢过程通常都伴随着热效应的发生。随着人们认识自然的不断深入,人们逐渐并不满足于对某一研究对象的总的热效应的“静态”测量,而对热焓变化的“动态”测量兴趣日益倍增。现代科学技术的发展,特别是材料科学和电子学的飞速发展,提供了极为精确的控制装置、优良的保温系统和非常灵敏的温度测量工具。于是,高灵敏度、高自动化的微量热量计不断涌现,从而使量热测量从过去的“静态”到“动态”成为可能,实现了量热学这一古老学科的一大飞跃,一门旨在研究热焓变化动态过程的新兴学科——热动力学应运而生^[1~4]。

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。因此,在量热体系中观察一个化学反应在等温等压下的放(吸)热速率和各种因素对它的影响,可以同时研究化学热力学和动力学,称为化学反应的热动力学研究法。它建立于量热学、化学热力学、化学动力学的基础上,通过自动热量计连续、准确地监测和记录一个化学反应(或其他变化过程)的热谱曲线,同时提供热力学和动力学信息。热动力学方法对反应体系的溶剂性质、光谱性质和电学性质等没有任何限制,因此具有独特的优势。1908年, Duclaux^[5]第一次从量热实验数据得到了动力学参数。20世纪50年代, Bell^[6]、Calvet^[7]提出了“热动力学”的概念。以后,世界各国的热化学家^[8]、动力学家、生物化学家以及其他科学家对这一研究方法越来越感兴趣^[1~4]。它已在物理有机化学、生物物理化学、溶液化学、配位化学、无机化学、有机化学以及化学工程等领域展示出广阔的应用前景。

在化学反应的量热过程中,化学反应的放热速率 $\Omega(t)$

(J·s⁻¹) 是通过测量量热体系的温升 $\theta(t)$ (K) 来确定的, 即

$$\Omega(t) = M\{\theta(t)\}$$

式中, $\Omega(t)$ 为输入函数; $\theta(t)$ 为输出函数; M 为变换运算。

$$\theta(t) = M^{-1}\Omega(t)$$

式中, M^{-1} 为 M 的逆运算。

在非定温非绝热量热体系中, M 和 M^{-1} 一般代表复杂的函数运算。通过数学和物理的方法, 确定 M 和 M^{-1} 的具体解析形式, 从而由热谱数据 $\theta(t)$ 确定出 $\Omega(t)$, 称为热动力学的确定。热动力学的确定的数值和模拟法有多种, 都基于一个共同的一般性前提: 在非等温非绝热热量计中, 量热体系被当作一个由 N 级微分方程描述的实体, 见下式。

$$A_n \frac{d^n \theta(t)}{dt^n} + \dots + A_1 \frac{d\theta(t)}{dt} + A_0 \theta(t) = \\ b_0 \Omega(t) + b_1 \frac{d\Omega(t)}{dt} + \dots + b_m \frac{d^m \Omega(t)}{dt^m}$$

式中, $A_0, A_1 \dots A_n, b_0, b_1 \dots b_m$ 为系数。

同时还基于以下假定: ①热量计是一个线性和稳定的实体; ②初始条件被精确确定; ③量热体系在其标定和 $\Omega(t)$ 的确定两个不同的实验过程中具有不变的参数。

目前有以下几类方法:

① 基于 Laplace 变换的动态最优化法 (method of dynamic optimization)^[9~12];

② 基于 Fourier 变换的频率分析法 (harmonic analysis method)^[13~15];

③ 热谱曲线解析法 (thermal curve interpretation method)^[16];

④ 状态变量法 (method of state variable)^[17];

⑤ 多体系统法 (method of a multi-body system)^[18,19];

⑥ 模拟和数值校正法 (methods of analogue and numerical correction)^[20,21];

⑦ 动态法 (dynamic method)^[7,8];

⑧ 流动法 (flux method)^[22]。

$\Omega(t)$ 通过以上各方法求得后^[23]，再基于等温定压下化学反应的放热速率 $\Omega(t)$ 与反应速率 dX/dt 成正比的基本假定，即可用于研究化学反应的热力学。

在热量计中进行的变化过程，称为热力学体系。其中，热量计是一个多参数系统，是输入函数和输出函数的中间体。输入函数即热变速率与时间之间的关系方程称为热动力学方程， $\Omega-t$ 曲线称为热动曲线。输出函数即温度函数 Δ （表现为 t 时热谱峰高）与时间 t 之间的关系方程称为热谱方程， $\Delta-t$ 曲线称为热谱曲线。由于输入函数 $\Omega(t)$ 是一切动力学信息的源泉，因此热动力学方法的关键是如何通过热谱曲线的解析而获得输入函数，这依赖于热量计的理论模型。

本书介绍动态法方面取得的研究成果。

1.1 热动力学方程

1.1.1 量热体系的理论模型

根据热力学第一定律，在定压条件下，量热体系的温升速度 dT/dt 决定于体系内部化学反应的放热速度 Ω ，以及环境和体系之间的热交换速度 dq/dt ：

$$\Omega + dq/dt = \epsilon dT/dt \quad (1-1)$$

式中，比例常数 ϵ 称为量热体系的能当量。

设热交换过程遵从 Fourier 热导定律，而且温差电信号 Δ 与热交换过程的温差成正比，则：

$$\Omega = K\Delta + \Lambda d\Delta/dt \quad (1-2)$$

这就是热导式量热体系的 Tian 方程。式中的 K 和 Λ 均为量热体系的仪器常数（ Λ 为热容常数， K 为热量常数）。

量热体系的温差电信号 Δ 与时间 t 之间的函数关系曲线称之为热谱曲线（图 1-1），亦称热谱。Tian 方程就是热谱曲线的微分方程式。