应用化学 1990;7(1):88—90·研究简报
Chinese Journal of Applied Chemistry

三甲醇丙烷-季戊四醇固体溶液的热容和相变焓

张志英* 杨孟林

(西北大学热化学研究所，西安710069)

关键词 三甲醇丙烷 季戊四醇 热容 相变焓

前曾报道季戊四醇在461.60K有一个固-固相变，其相变含为41.37kJmol^{-1}[1]。但是，作为低温储能材料，该物质的相变温度偏高。从有关固-固相变储能材料的热力学研究中，我们发现三甲醇丙烷-季戊四醇固体溶液具有较低的固-固相变温度。本文测定了三甲醇丙烷-季戊四醇（摩尔比60:40）固体溶液的相变热参数和热容。

实 验 部 分

（一）试样

季戊四醇（化学纯，上海试剂一厂）经减压升华（250℃，2kPa）后，再用二次蒸馏水重结晶两次。纯度为99.96%[1]。三甲醇丙烷（实验试剂，上海试剂一厂）经干燥乙醚重结晶，产品经量热法分析其纯度为99.12mol%[2]。将三甲醇丙烷与季戊四醇按60:40(mol比)混合，研细并加热熔化，摇匀，冷却后研细作试样。

（二）热容和相变焓的测量

热容和相变热参数用本实验室的80-600K自动绝热量热计[3]测量，取样量27.5970g。在非相变温区测量热容时每次实验的温升约5K。在每个实验温度范围内的平均热容用下式计算[4]：

$$C_m = q_o/[(T_2 - \int_{t_m}^{t_2}\alpha_2 dt) - (T_1 t\int_{t_1}^{t_m}\alpha_1 dt) - \int_{t_1}^{t_2}\beta\theta dt]$$

式中q_o是通入的电能量；α_1和α_2分别为试样容器在实验的前一半和后一半时间的温度变率；t_1，t_2和t_m分别为实验的开始，终结和平均时间；T_1和T_2分别为实验的初期和末期的平衡温度；β是热交换系数，$d^2T/dtd\theta$；θ为容器和绝热屏间的温差。本实验中α_1和α_2一般均为5×10^{-4}K/min左右，θ接近于零。

相变焓用长时间加热法[5]测量，按下式计算：

$$\Delta_{tr}H_m = q/n - \int_{T_1}^{T_{tr}} C_{p(晶\,I)}dT - \int_{T_{tr}}^{T_2} C_{p(晶\,I)}dT$$

式中q为经过热交换改正后的电能量；n为试样的摩尔数；T_1和T_2分别为实验的初期和末期平衡温度；T_{tr}为试样的相变温度；$C_{p(晶\,I)}$和$C_{p(晶\,I)}$分别为试样相变前后的热容。

结 果 和 讨 论

（一）热容

三甲醇丙烷-季戊四醇固体溶液的摩尔热容测算结果列于表1，并示于图1。在非相变温区内大多数热容实验点与其平滑值的偏差在±0.3%以内。在相变温区内由于温升值很小，实验热容值的偏差估计在±10%以内。

表 1　三甲醇丙烷-季戊四醇（mol比60:40）固体溶液的摩尔热容

T,K	C_p,JK^{-1}mol^{-1}	T,K	C_p,JK^{-1}mol^{-1}
292.91	203.69	348.02	350.22
299.08	210.04	356.26	359.26
304.71	217.91	364.05	366.89
310.07	226.86	371.75	383.76
315.34	245.24	379.62	393.14
317.77	259.28	386.96	398.33
320.08	261.48	393.80	430.20
320.44	265.58	400.14	469.03
324.62	354.62	406.08	502.03
324.78	388.30	411.78	555.27
327.64	782.48	417.20	562.17
329.20	1709.0	422.91	711.97
330.02	2744.4	427.17	803.35
330.51	4285.0	431.00	899.62
330.79	4247.1	434.64	884.12
331.62	1038.8	438.60	746.54
334.18	401.99	443.43	567.89
337.90	368.16	448.98	543.59
340.01	350.22		

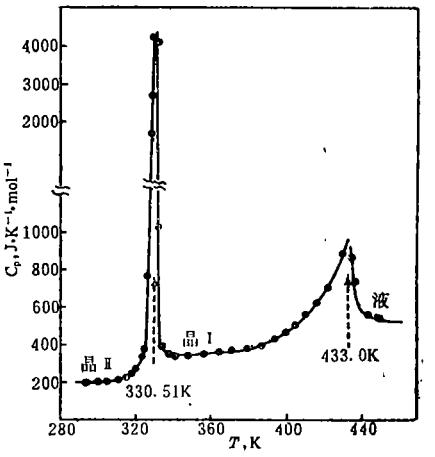


图 1　三甲醇丙烷-季戊四醇固体溶液的摩尔热容

（二）相变焓

从图1可以看出，三甲醇丙烷-季戊四醇（mol比60:40）在290—450K间有两个相变。330.51K处的固-固相变和433.0K处的固-液相变。并得其相应的相变焓$\Delta_{tr}H_m$分别为9.72±0.35（二次结果平均）和5.76kJmol^{-1}。

同季戊四醇相比较，三甲醇丙烷-季戊四醇（mol比60:40）的固-固相变温度下降了约131K，固-固相变焓下降了约31kJmol^{-1}。尽管作为表征相变储能材料的固-固相变焓偏低，但其固-固相变温度的下降幅度很大。因此，三甲醇丙烷-季戊四醇固体溶液的组成与固-固相变温度、相变焓之间的关系及其相变性质是值得深入研究的课题。有关工作正在进行中。

本工作为国家自然科学基金资助项目。

参 考 文 献

1. 张志英，杨学军，杨孟林. 物理化学学报，1989;5:594
2. 张志英，杨孟林. 高等学院化学学报，(待发表)
3. 张志英. 中国科学，B 辑，1986; (5) : 469
4. Westrum E F Jr, Furukawa G T, McCullough J P. "Experimental Thermodynamics" Vol 1. London: Butterworths, 1968:186
5. White M A, Granville N W, Staveley L A K. *J Phys Chem Solids*, 1982;43:341

(收稿：1989年5月12日，修改稿：1989年7月12日)

HEAT CAPACITY AND PHASE TRANSITION ENTHALPY OF TRIMETHYLOLPROPANE-PENTAERYTHRITOL SOLID SOLUTION

Zhang Zhiying* and Yang Menglin

(*Thermochemistry Institute, Northwestern University, Xi'an* 710069)

The heat capacity of the solid solution of trimethylolpropane and pentaerythritol (60: 40 mol%) was measured by means of an automated adiabatic calorimeter. A solid-solid transition and a melting transition of the solid solution were found at 330.51 K and 433.0 K with the transition enthalpies of 9.72 and 5.76 $kJmol^{-1}$, respectively.

Keywords: trimethylolpropane, pentaerythritol, heat capacity, phase transition enthalpy