



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20140131

## DSC 法测定联苯乙醇/异丙醇/正丙醇二元溶液的 比定压热容

杨兴红, 王彦飞, 黄岐汕, 朱 亮, 杨立斌, 沙作良, 王学魁  
(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘 要:** 利用差示扫描量热仪(DSC)测定了联苯+乙醇/异丙醇/正丙醇二元体系在不同温度不同组成下的比定压热容( $c_p$ ). 并将联苯+乙醇/异丙醇/正丙醇二元体系的  $c_p$  与联苯质量分数和温度进行了多项式关联, 推导出各体系计算  $c_p$  的方程. 实验结果表明: 联苯+乙醇/异丙醇/正丙醇溶液的  $c_p$  随温度的升高而增大, 随联苯质量分数的增加而减小; 对比关联  $c_p$  方程的计算值与实验值可知: 3种二元溶液联苯+乙醇/正丙醇/异丙醇的  $c_p$  平均相对误差分别为 0.187%、0.386%、0.222%, 表明这些方程可用于计算联苯+乙醇/异丙醇/正丙醇溶液在一定温度和组成下的  $c_p$ , 为联苯结晶过程提供所需的基础热力学数据.

**关键词:** DSC; 二元体系; 比定压热容; 数据关联

**中图分类号:** TQ522.59      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2015)04-0040-05

## Determining the Heat Capacity at Constant Pressure of Biphenyl + Ethanol/2-propylalcohol /1-propylalcohol Solutions with DSC Method

YANG Xinghong, WANG Yanfei, HUANG Qishan, ZHU Liang, YANG Libin,  
SHA Zuoliang, WANG Xuekui

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,  
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The heat capacity at constant pressure of biphenyl + ethanol/2-propylalcohol /1-propylalcohol solutions at different temperature and concentration were determined by DSC.  $c_p$  was correlated with Biphenyl content and the temperature ( $T$ ) by means of polynomial regression analysis, and the equation of binary system was established to calculate  $c_p$ . The results showed that the  $c_p$  of biphenyl + ethanol/2-propylalcohol/1-propylalcohol solutions increased with the increasing temperature and decreased with the increasing biphenyl content. Calculated values were compared with the experimental data. The average relative deviations of  $c_p$  for biphenyl + ethanol/1-propylalcohol/2-propylalcohol solutions are 0.187% ,0.386% and 0.222% respectively. With these equations,  $c_p$  of biphenyl + ethanol/2-propylalcohol/1-propylalcohol solutions can be calculated under different temperatures and with different biphenyl contents. The research can provide some basic thermodynamics data for the biphenyl crystallization process.

**Key words:** DSC; binary system; heat capacity at constant pressure; correlation

联苯是重要的化工原料, 广泛应用于医药、塑料和染料等行业. 随着市场需求的迅速增长, 其发展前景广阔<sup>[1-5]</sup>. 目前联苯的制备方法有苯热解制联苯化

学合成法和煤焦油提取法. 而工业上煤焦油提取法一般采用精馏-结晶耦合的方法, 即先通过减压精馏, 得到 70% 以上联苯富集馏分, 再通过乙醇二次结

收稿日期: 2014-10-13; 修回日期: 2014-12-30

作者简介: 杨兴红(1987—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生; 通信作者: 王彦飞, 副教授, wangyanfei@tust.edu.cn.

晶得到高纯度的联苯产品<sup>[2,6-7]</sup>。为了找到结晶过程中的最佳工艺条件,在进行相关理论研究和工艺设计时,需要联苯的热力学数据作为依据。有专利<sup>[8]</sup>报道用乙醇、正丙醇、异丙醇等溶剂结晶纯化联苯,但缺乏联苯+乙醇/异丙醇/正丙醇溶液的比定压热容( $c_p$ )数据。本文测量了联苯在乙醇、正丙醇、异丙醇中不同温度和组成下的比定压热容,并对数据进行了关联,对联苯结晶过程涉及到的热力学基础数据进行了补充。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

联苯,质量分数 99.7%,使用之前经过多次结晶提纯,经色谱检测无杂峰;无水乙醇、异丙醇,分析纯,维科特(天津)化工产品贸易有限公司;正丙醇,分析纯,博欧特(天津)化工产品贸易有限公司。

DSC-200F3 型差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司。

### 1.2 仪器校正

测量前首先对仪器进行温度校正和灵敏度校正。为了验证仪器的可靠性,利用 DSC 测试了标准样品钢的熔点为 156.60 °C,与理论温度 156.61 °C 比较吻合。

### 1.3 联苯比定压热容的测定

#### 1.3.1 测试原理

比定压热容测量原理在很多文献<sup>[9-11]</sup>有详细介绍,本文采用蓝宝石作为测量的标准样品。

#### 1.3.2 参数设定

为保证测试结果的准确性,测量前进行空烧及温度和灵敏度校正。吹扫气  $N_2$  的流量为 20 mL/min,保护气  $N_2$  的流量为 20 mL/min,机械制冷冷却。样品盛放器为铝坩埚,待测样品放入坩埚后用密封器封口,封口后的坩埚可承受 0.3 MPa 的内压,坩埚采用不穿孔方式,以防止样品的挥发,该操作方式可以保证坩埚内样品质量不减少。

首先在炉腔内放入一对空坩埚,使用“修正”模式进行基线测试。将仪器初始温度设定在 273.15 K,恒温 15 min(其目的是使传感器与炉体处于稳定的热平衡状态),然后以 5 K/min 的速率加热升温至终温,恒温 10 min 后冷却降温至初始温度;在样品坩埚内加入蓝宝石或者样品,使用“修正+样品”模式,

在基线的基础上进行标样或样品测试。每个样品进行 2 次实验,取其平均值作为最终结果。

### 1.4 可靠性验证

为了确定仪器的可靠性,测得的联苯液体比定压热容数据与文献[12]给出的联苯比定压热容相比较,结果如图 1 所示。本文液体联苯的实验值均比文献值大,但文献值和实验值的平均相对偏差为 0.77%,可见实验值与文献提供的数据吻合较好,比定压热容的测试误差在 2% 以内,说明此方法满足一般分析的要求。

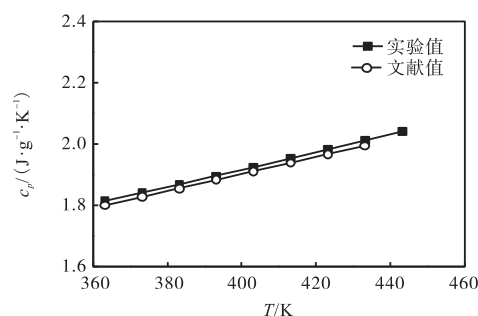


图 1 液体联苯的实验值与文献值对比

Fig. 1 Comparison of the values of biphenyl in liquid state in literature and those in the experiment

## 2 实验结果及其关联

### 2.1 实验结果

为了保证在测试条件下无晶体溶解等相变发生,选择联苯的质量分数为 0.00 ~ 0.09。二元溶液联苯+乙醇/正丙醇/异丙醇在不同温度和组成下的  $c_p$  见表 1—表 3。

表 1 联苯+乙醇溶液的实验值  $c_p$

Tab. 1 The experimental values of  $c_p$  for biphenyl + ethanol solution

T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$				
	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08
298.15	2.426	2.407	2.392	2.371	2.357
303.15	2.480	2.459	2.447	2.430	2.410
308.15	2.542	2.517	2.505	2.485	2.468
313.15	2.606	2.581	2.563	2.546	2.525
318.15	2.673	2.647	2.628	2.613	2.592
323.15	2.746	2.720	2.699	2.684	2.662
328.15	2.825	2.796	2.770	2.759	2.736

表2 联苯 + 异丙醇溶液的实验值  $c_p$ Tab. 2 The experimental values of  $c_p$  for biphenyl + 2-propylalcohol solution

T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$				
	0.00	0.02	0.04	0.07	0.09
308.15	2.753	2.726	2.697	2.653	2.629
313.15	2.839	2.804	2.773	2.726	2.695
318.15	2.925	2.886	2.854	2.802	2.770
323.15	3.014	2.972	2.937	2.882	2.847
328.15	3.111	3.063	3.026	2.966	2.930
333.15	3.214	3.157	3.120	3.052	3.021
338.15	3.320	3.256	3.217	3.142	3.116
343.15	3.428	3.358	3.316	3.234	3.216

表3 联苯 + 正丙醇溶液的实验值  $c_p$ Tab. 3 The experimental values of  $c_p$  for biphenyl + 1-propylalcohol solution

T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$				
	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08
308.15	2.655	2.613	2.580	2.532	2.502
313.15	2.694	2.650	2.632	2.585	2.559
318.15	2.754	2.724	2.684	2.643	2.616
323.15	2.817	2.785	2.743	2.706	2.673
328.15	2.884	2.851	2.805	2.771	2.734
333.15	2.955	2.919	2.872	2.841	2.799
338.15	3.029	2.991	2.959	2.914	2.871
343.15	3.107	3.065	3.023	2.990	2.946

从实验数据可知:对于由联苯 + 乙醇/异丙醇/正丙醇组成的溶液,在同一浓度下  $c_p$  与温度呈线性关系,随温度的升高而增大,符合物质  $c_p$  随温度变化的一般趋势;而在同一温度下,联苯 + 乙醇/异丙醇/正丙醇溶液的  $c_p$  随联苯质量分数的增大而减小,这是因为同一温度纯联苯的比定压热容小于溶剂的比定压热容,所以由联苯分别和3种溶剂组成的混合物的比定压热容随着比定压热容较小的物质(联苯)质量分数的增加而减小.文献[9, 13–15]研究的各种体系的混合物比定压热容均有类似趋势.

## 2.2 实验数据的关联

### 2.2.1 理想溶液模型

对于服从理想溶液体系溶液的比定压热容,若忽略溶解热,可采用 Dimoplona 法<sup>[16]</sup> 进行计算.

$$c_p = c_{p,l} X_l + c_{p,s} X_s \quad (1)$$

对于二元体系,  $X_l = 1 - X_s$ , 则式(1)可简化为

$$c_p = c_{p,l}(1 - X_s) + c_{p,s} X_s = c_{p,l} + (c_{p,s} - c_{p,l}) X_s \quad (2)$$

式中:  $c_{p,l}$  为溶剂的比定压热容,  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $c_{p,s}$  为溶质的比定压热容,  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $X_l$  为溶剂的质量分数;  $X_s$  为

溶质的质量分数.

利用该法分别计算了二元溶液联苯 + 乙醇/正丙醇/异丙醇在不同温度和组成下的  $c_p$ , 其中联苯的  $c_p$  值来源于参考文献[17], 关联结果见表4—表6.

表4 联苯 + 乙醇溶液的计算值  $c_p$ Tab. 4 The calculated values of  $c_p$  for biphenyl + ethanol solution

T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$				
	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08
298.15	2.426	2.404	2.384	2.362	2.341
303.15	2.480	2.458	2.436	2.415	2.393
308.15	2.542	2.519	2.497	2.474	2.452
313.15	2.606	2.583	2.559	2.536	2.513
318.15	2.673	2.649	2.625	2.600	2.576
323.15	2.746	2.721	2.696	2.670	2.645
328.15	2.825	2.799	2.772	2.746	2.720

表5 联苯 + 异丙醇溶液的计算值  $c_p$ Tab. 5 The calculated values of  $c_p$  for biphenyl + 2-propylalcohol solution

T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$				
	0.00	0.02	0.04	0.07	0.09
308.15	2.753	2.726	2.699	2.659	2.632
313.15	2.839	2.811	2.839	2.741	2.713
318.15	2.925	2.896	2.866	2.823	2.793
323.15	3.014	2.983	3.014	2.907	2.876
328.15	3.111	3.079	3.047	2.999	2.967
333.15	3.214	3.180	3.147	3.096	3.063
338.15	3.320	3.285	3.250	3.197	3.161
343.15	3.428	3.391	3.354	3.262	3.262

表6 联苯 + 正丙醇溶液的计算值  $c_p$ Tab. 6 The calculated values of  $c_p$  for biphenyl + 1-propylalcohol solution

T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$				
	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08
308.15	2.655	2.630	2.605	2.581	2.556
313.15	2.694	2.669	2.644	2.619	2.594
318.15	2.754	2.728	2.702	2.676	2.651
323.15	2.817	2.790	2.764	2.737	2.711
328.15	2.884	2.857	2.829	2.802	2.774
333.15	2.995	2.927	2.898	2.870	2.841
338.15	3.029	3.000	2.970	2.941	2.911
343.15	3.107	3.077	3.046	3.016	2.985

通过计算可知:3种二元溶液联苯 + 乙醇/正丙醇/异丙醇的  $c_p$  实验值和计算值的平均相对偏差分别为0.354%、0.723%、1.027%.

### 2.2.2 多项式经验模型

采用经验关联式进行计算,本文认为溶液的比定压热容是关于温度  $T$  和组成  $X$  的函数,即

$$c_p = f(T, X) \quad (3)$$

则采用如下多项式函数关联所研究的3种二元溶液的 $c_p$ 值.

$$c_p = c_{p,1} + AX \quad (4)$$

$$c_{p,1} = a_1 + b_1T + c_1T^2 \quad (5)$$

$$A = a_2 + b_2T + c_2T^2 \quad (6)$$

式中: $c_p$ 的单位为 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $c_{p,1}$ 、 $A$ 与温度的关系用多项式来描述; $a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ 、 $a_2$ 、 $b_2$ 、 $c_2$ 为拟合参数; $X$ 为联苯的质量分数.将上述溶液在不同温度和组成下的 $c_p$ 值按式(4)~式(6)关联,关联参数列于表7.

表7 式(5)和(6)中的拟合参数值

Tab. 7 Values of fitting parameters in eq. (5) and eq. (6)

二元体系	$a_1$	$b_1$	$c_1$
联苯+乙醇	7.166	-0.042	$8.571 \times 10^{-5}$
联苯+异丙醇	5.674	-0.035	$8.276 \times 10^{-5}$
联苯+正丙醇	8.593	-0.048	$9.437 \times 10^{-5}$
二元体系	$a_2$	$b_2$	$c_2$
联苯+乙醇	-5.380	0.036	$-6.905 \times 10^{-5}$
联苯+异丙醇	16.683	-0.086	$8.979 \times 10^{-5}$
联苯+正丙醇	-31.889	0.189	$-2.979 \times 10^{-4}$

通过关联计算发现:对于3种二元溶液联苯+乙醇/正丙醇/异丙醇的 $c_p$ 实验值和计算值的平均相对偏差分别为0.187%、0.386%、0.222%.

图2~图4给出了由式(4)~式(6)计算的 $c_p$ 值与实验值的比较,从图中可知,二者吻合较好,说明这些方程可计算用于联苯+乙醇/异丙醇/正丙醇溶液在一定温度和组成下的 $c_p$ ,计算得出结果满足一般工程分析的要求.

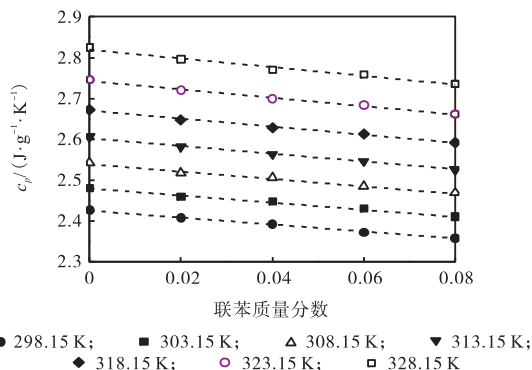


图2 联苯+乙醇溶液在不同联苯质量分数下比定压热容的关联曲线

Fig. 2 Correlation curve of specific heat capacity of biphenyl + ethanol solution at different mass fraction of biphenyl

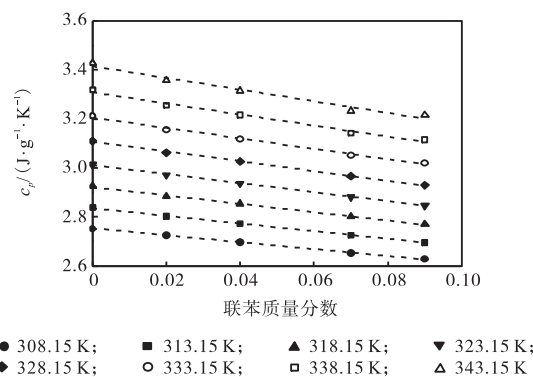


图3 联苯+异丙醇溶液在不同联苯质量分数下比定压热容的关联曲线

Fig. 3 Correlation curve of specific heat capacity of biphenyl + 2-propylalcohol solution at different mass fraction of biphenyl

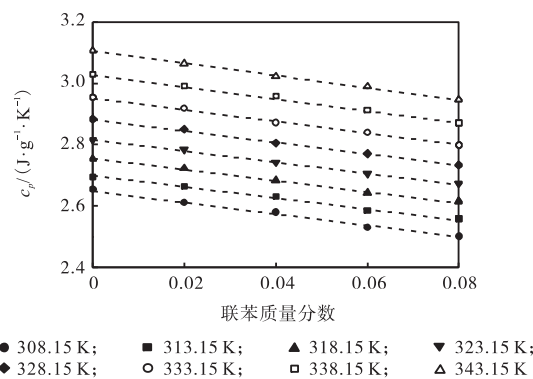


图4 联苯+正丙醇溶液在不同联苯质量分数下比定压热容的关联曲线

Fig. 4 Correlation curve of specific heat capacity of biphenyl + 1-propylalcohol solution at different mass fraction of biphenyl

### 3 结论

(1) 联苯+乙醇/异丙醇/正丙醇溶液的 $c_p$ 随温度的升高而增大,随联苯质量分数的增加而减小.

(2) 通过理想溶液模型和多项式经验模型对测定的不同二元体系的比定压热容数据进行了关联.结果显示两种关联方法均可用于计算本实验范围内的比定压热容,经验模型对比定压热容数据的关联精度比理想溶液模型高.

### 参考文献:

- [1] 何涛. 联苯乙烯基衍生物和多烯烃化合物的设计、合成以及光电性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [2] 侯文杰, 夏剑忠. 联苯资源的开发[J]. 现代化工, 2007, 27(3): 55-58.

- [3] 李峻海,侯文杰. 联苯及其衍生物的研究进展[J]. 燃料与化工,2005,36(3):27-29.
- [4] Okada J, Shimokawa N, Koibuchi N. Polychlorinated biphenyl (PCB) alters acid-sensitivity of cultured neurons derived from the medulla oblongata[J]. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 2005, 37(7): 1368-1374.
- [5] 代惊奇,章明秋,曹民. 聚联苯醚联苯砜的合成与表征[J]. 化工新型材料,2012,40(7):121-122.
- [6] 侯文杰,孙剑. 从煤焦油回收洗油中提取联苯的研究[J]. 宝钢技术,2006(增刊):40-42.
- [7] 侯文杰. 从苯塔残液中提取联苯的研究[J]. 燃料与化工,2004,35(4):37-39.
- [8] 侯文杰,郑胜华. 一种溶析结晶纯化联苯的方法:中国,200610027072.0[P]. 2009-07-01.
- [9] 杨长生,马沛生,夏淑倩. DSC 法测定醋酸-水溶液的比热[J]. 高校化学工程学报,2002,16(5):479-483.
- [10] Zou G L, Tan Z C, Di Y Y, et al. Calorimetric study on two biphenyl liquid crystals[J]. Thermochemica Acta, 2004, 423(1/2): 83-88.
- [11] Hirasawa Y, Urakami W. Study on specific heat of water adsorbed in Zeolite using DSC[J]. International Journal of Thermophysics, 2010, 31(10): 2004-2009.
- [12] 刘光启. 化学化工物性数据手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002:318-319.
- [13] Cabaleiro D, Pastoriza-Gallego M J, Piñeiro M M, et al. Thermophysical properties of(diphenyl ether + biphenyl)mixtures for their use as heat transfer fluids [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 50: 80-88.
- [14] 赵建华,晏双华,赵宗昌. 乙基甲基咪唑磷酸二乙酯 + 水/乙醇/甲醇二元溶液混合热及比热容的测量与关联[J]. 计算机与应用化学,2011,28(9):1167-1170.
- [15] 李倩. Octopirox 中间体 4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2-吡喃酮的合成及相关比热容的测定[D]. 杭州:浙江大学,2010.
- [16] 骆有寿. 液体混合物比热的估算和简捷计算[J]. 浙江化工,1982(3):59-63.
- [17] 王彦飞,黄岐汕,李福涛,等. DSC 法测定联苯的热力学性质和纯度[J]. 天津科技大学学报,2013,28(6):40-43.

责任编辑:周建军

(上接第39页)

- [4] Jin Y K, Park Y W. SDS-PAGE of proteins in goat milk cheese ripened under different conditions[J]. Journal of Food Science, 1996, 61(3): 490-495.
- [5] Andrews A T. Proteinases in normal bovine milk and their action on casein[J]. Journal of Dairy Research, 1983, 50(1): 45-55.
- [6] 李立英,汪建明,王奕云. 响应面分析法优化豆浆加工工艺的研究[J]. 食品与发酵科技,2012,48(6):51-56.
- [7] 曹瑞博. 新型成熟腐乳及其品质的研究[D]. 天津:天津科技大学,2009.
- [8] 贵州省质量技术监督局. DB 52/525—2007 腐乳[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 5009.3—2010 食品中水分的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
- [10] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1988.
- [11] 无锡轻工大学,天津轻工业学院. 工业发酵分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [12] 无锡轻工大学,天津轻工业学院. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [13] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 5009.5—2010 食品中蛋白质的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 12457—2008 食品中氯化钠的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [15] 孙雁,朱有勇,朱永平,等. 蛋白质电泳在豌豆品种鉴定中的应用[J]. 种子,2004(2):24-26.
- [16] Bárcenas P, Perez Elortondo F J, Albisu M, et al. An international ring trial for the ripening evaluation of raw ewes' milk cheese texture[J]. International Dairy Journal, 2007, 17(9): 1139-1147.
- [17] 蒋丽婷. 白腐乳物化性质与感官品质的相关性研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [18] 郑晓婷,赵新淮. 毛霉发酵对豆制品的质构和微观结构的影响[J]. 食品与发酵工业,2008,34(9):38-41.
- [19] 励建荣,苏虎. 酸奶凝胶的组织特性与物理特性[J]. 食品工业科技,2004,25(4):152-155.

责任编辑:常涛