

卟啉化合物的热化学研究

IV. 精密转动氧弹燃烧热量计的建立与标定

张发明 徐桂端* 屈松生

(武汉大学化学系)

静止弹燃烧热量计对含 C、H、O 及 C、H、O、N 的化合物可以给出精度非常高的实验结果,但对于含卤素、硫及金属的有机化合物,由于:(1)不能形成单一氧化态的末态产物;(2)不能形成平衡的气液两相分布;(3)末态产物在弹体与弹壁各部分不能均匀分布;所以在燃烧末态不能获得一个均匀稳定的热力学平衡态,因而得不到精密的实验结果。现在国内外采用的转动弹热量计由于当试样燃烧后可使氧弹同时沿水平轴和垂直轴转动,从而克服了上述困难,得到了稳定的热力学终态。目前转动弹燃烧量热法日益广泛地应用于含硫、卤素及金属的有机化合物等热化学研究。为了对一系列含溴、含硫卟啉化合物的热化学性质进行深入研究,我们建立了一套转动氧弹燃烧量热装置。

仪 器

本仪器为水帽式环境恒温热量计,分恒温环境、外套和量热系统三部分^[1]。

量热筒容积4.5升,筒内搅拌器转速为768转/分并保持恒定。氧弹结构与胡日恒等人研制的相似^[1],氧弹内壁全部衬以铂金,点火电极,充、放气装置等弹内附件均用铂金加工制成,除去所有铂金附件,氧弹容积为0.2254升。转动装置采用了玛瑙滚珠轴承,转动滑轮由与同步马达相连的尼龙丝牵引,氧弹绕水平轴的转速为13转/分,每次实验均在点火后1分20秒开始使氧弹转动,共转15圈。

采用直流稳压电源熔断直径为0.1mm的铂丝再引燃棉线的方式点火,每次实验测出铂丝电阻、回路总电阻及回路端电压。点火回路串联 JRXB-1 中间继电器及电子计时装置,可以准确测定通电时间,计算点火电能。

用热敏电阻作感温元件来控制恒温水槽的温度已证明具有很好的重现性和稳定性^[2]。其原理为:将 RC₃ 型热敏电阻(室温下约90kΩ)接入 QJ19 型电桥的回路中,温度波动引起的偏差讯号送入置于 AC15/2 型检流计光点前的 3DU912-D 型光敏管,产生的光电流经一三极管回路放大,使 121 型高灵敏继电器动作,从而带动电子继电器闭合或断开精调加热器的电源达到恒温控制的目的,实验证明此装置可使水槽温度控制在 299.150±0.001K。

1987年9月10日收到初稿,1988年2月10日收到修改稿。

测温元件亦采用热敏电阻。将其接入 QJ36 型电桥回路，电桥电源由 JW-III 型精密稳压电源供给。当量热系统温度发生变化时，热敏电阻阻值变化，使电桥产生不平衡电流，用 AC4/3 型直流镜式检流计检出，检流计中光点的偏转使二个硅光二极管之间产生光电势差，经放大后，驱动 XW-100A 型记录仪快速跟踪量热系统的温度变化，从而自动记录下温度—时间曲线。

热敏电阻阻值 R 与温度 T 的关系为

$$R = A \exp(B/T) \quad (1)$$

$$\text{或 } \ln R = B \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

测定了测温热敏电阻在 $298.15 \pm 1.5\text{K}$ 范围的一系列 R - T 值于表 1。

表1 测温热敏电阻在 $298.15 \pm 1.5\text{K}$ 的 R - T 值

Table 1 Results of R and T of thermistor

R/Ω	T/K	$\ln R$	$\frac{1}{T} \times 10^3$
72680.7	297.950	11.193831	3.35582
72495.5	298.060	11.191294	3.35503
72092.4	298.216	11.185704	3.35327
71282.8	298.528	11.174410	3.34977
70933.1	298.660	11.169492	3.34829
70585.0	298.800	11.164573	3.34672
70160.7	298.968	11.158544	3.34484
69785.6	299.113	11.153183	3.34322
69539.3	299.208	11.149647	3.34216
69165.8	299.358	11.144262	3.34048
68811.7	299.502	11.139129	3.33888

在计算机上进行直线拟合，得 $A = 1.4227 \Omega$ ， $B = 3230.66\text{K}$ ，即 $\ln R = 3230.66 \times 1/T + \ln 1.4227$ ，相关系数 $r = 0.9999$ ，说明在所测温度范围内， $\ln R$ 与 $1/T$ 有很好的线性关系。

实验与结果

用中国计量科学研究院提供的高纯苯甲酸 (99.999%) 对仪器进行标定，苯甲酸在标准弹条件下的燃烧能为 $26437.6 \pm 5.8\text{J g}^{-1}$ 。为尽量使标定条件与证书上的测定条件相同，每次实验向氧弹中引入 0.8ml 蒸馏水。氧压为 30atm (氧弹按实际称重值计算)。标定实验与燃烧实验中用同一方式在相同时间内转动氧弹，由此引起的热量校正可部分抵销。实验操作程序大致同文献 [2]。点火棉线其燃烧热值为 17.76kJ g^{-1} 。燃烧后的弹液以甲基红作指示剂用 NaOH 滴定 HNO_3 的生成量。

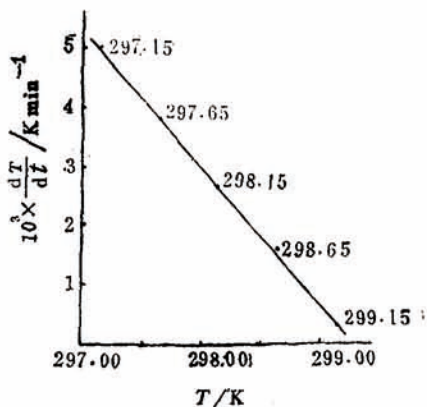


图1 $dT/dt \sim T$ 的关系
Fig. 1 Relationship of $dT/dt \sim T$

在不同温度下, 测定量热系统的温度 (T) 随时间 (t) 的变率, 然后以 dT/dt 对 T 作图 (见图 1), 得到一条较好的直线, 证明量热系统与量热环境之间的

热交换符合牛顿冷却定律, 即 $Q = -K \int_{t_1}^{t_2} (T - T_e) dt$,

K 为常数, 因此可以采用 Dickinson 等面积法计算温升 ΔT 。苯甲酸的燃烧能按含 C、H、O、N 化合物的详细 Washburn 校正^[3] 进行计算, 原子量采用 1979 年国际原子量表, $K(\text{CO}_2)$ 及 $\Delta E_{\text{soln}}(\text{CO}_2)$ 按文献[3]方法计算, 样品重量均经浮力校正。

因为在标定实验与测定实验中, 量热系统的能量是变化的, 因此按照计算“标准量热系统能当量”的方法^[4], 在所有实验中, 保持氧弹与量热筒内水

的质量之和恒定, 则本实验中标准量热系统的能当量为:

$$\varepsilon^0(\text{Calor.}) = [n' \Delta_c E^0(\text{ba.}) + n'' \Delta_c E^0(\text{fuse}) - \Delta E_x - \Delta E_{\text{ign}}] / \Delta T - \varepsilon^f(\text{cont}) + C_p(\text{H}_2\text{O}) m^1(\text{cont}) \quad (3)$$

式中, $m^1(\text{cont})$ 为氧弹内容物的总质量; $C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m^1(\text{cont})$ 为在质量上等于氧弹内容物的水量的能当量; n' 为苯甲酸物质的量; n'' 为棉线物质的量; $\Delta_c E^0(\text{ba.})$ 为苯甲酸的燃烧热值; $\Delta_c E^0(\text{fuse})$ 为棉线燃烧热值; ΔE_x 为 Washburn 百项校正中除 $\Delta E_{\text{I.B.P}}$ 外的所有能量校正项之和。

Washburn 校正用自编程序在 Apple-II 微机上进行, 七次苯甲酸标定能当量的实验结果列于表 2。能当量以标准量热系统的能当量表示, 则 $\varepsilon^0(\text{calor.}) = 18.6376 \pm 0.0022 \text{ kJ K}^{-1}$ 。标定实验的精度达 0.012% (以 2s.d.m 表示), 证明该仪器可用于含硫、含卤素及金属的有机化合物的热化学研究。

表2 苯甲酸标定能当量的实验结果

Table 2 Experimental results of calibration of calorimeter with benzoic acid

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{ba.})/\text{g}$	0.737638	0.738161	0.736578	0.734580	0.735611	0.736930	0.736751
$m(\text{fuse})/\text{g}$	0.001228	0.001101	0.001281	0.001274	0.001331	0.001133	0.000889
$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
$\Delta T_c/\text{K}$	1.05146	1.05232	1.05028	1.04702	1.04907	1.05078	1.04989
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ K}^{-1}$	0.01242	0.01247	0.01250	0.01243	0.01234	0.01254	0.01234
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ K}^{-1}$	0.01333	0.01330	0.01333	0.01326	0.01316	0.01336	0.01316
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.02157	0.02020	0.02338	0.02296	0.02418	0.02077	0.01633
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.00215	0.00210	0.00226	0.00110	0.00357	0.00160	0.00189
$\Delta U(\text{Washburn})/\text{kJ}$	0.01856	0.01574	0.01572	0.01548	0.01544	0.01579	0.01548
$\varepsilon^0(\text{calor.})/\text{kJ K}^{-1}$	18.6394	18.6370	18.6366	18.6419	18.6345	18.6338	18.6397

$$\text{mean } \varepsilon^0(\text{Calor.}) = 18.6376 \pm 0.0022 \text{ kJ K}^{-1}$$

参 考 文 献

- [1] 胡日恒、阎海科、耿玉兰, 化学学报, 1966, 32, 3, 342.
[2] 薛荣书、吴鼎泉、屈松生, 物理化学学报, 1985, 1, 73.
[3] Rossini, F.D., "Experimental Thermochemistry", Vol 1, Chap. 5, p.106, Interscience, New York, 1956.
[4] Bjeuerup, L., *Acta Chem, Scand.*, 1959, 13, 1511.

STUDIES ON THERMOCHEMISTRY OF PORPHYRINS

IV. A PRECISION ROTATING-BOMB COMBUSTION CALORIMETER AND IT'S CALIBRATION

Zhang Faming Xu Guiduan* Qu Songsheng
(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

A precision rotating-bomb combustion calorimeter in which thermistors were used as elements of temperature control and temperature measurement was constructed in our laboratory. The calorimeter was calibrated with benzoic acid of purity 99.999 percent. The energy equivalent of standard calorimeter system is 18.6376 ± 0.0022 kJ K⁻¹. The precision of the experiment was 0.012% (shown in the form of 2s, d m). Detailed Washburn correction was made in microcomputer with programme designed by ourselves.