

氧弹法测定反应热的数据处理系统

栗 智

(新疆师范大学生命与环境科学学院 乌鲁木齐 830054)

摘 要 根据氧弹燃烧法测定燃烧热的原理, 利用可视化编程语言 Matlab, 建立了一个界面合理、操作简便的反应热测定数据处理系统。通过对测定数据分段采用最小二乘法进行曲线拟合, 能比较精确地计算出反应过程中的温差变化, 而且在屏幕上显示出雷诺校正曲线图。

关键词 氧弹热量计 反应热 数据处理 Matlab 语言

The Data Analysis System of Reaction Heat in the Oxygen Bomb

Su Zhi

(Life and Environment Science Institute of Xinjiang Normal University, Urumqi 830054)

Abstract According to the theory of combustion in the oxygen bomb, an analysis system for calculation of the ΔT and Q_v or Q_p value of all kinds of heating effect was developed by using Matlab language. The system can not only calculate the ΔT and Q_v or Q_p value of any heating effect accurately and rapidly by the least square method, but also draws the Reynolds calibrating curve very conveniently.

Key words Oxygen bomb, Reaction heat, Data analysis, Matlab language

用氧弹量热计测定可燃物质的燃烧热的方法不仅在生产中有实用价值, 而且历来作为经典的热化学实验开设于大学物理化学实验课程中。其测定体系不限于苯甲酸、萘等, 已扩展到其他反应热和结构的测定, 文献[1]用于测定液体燃烧热和苯共振能的测定, 文献[2]用于测定有机物中磷的样品的灰化处理。而用氧弹燃烧法测定反应热, 其关键问题是求出反应前后的测定体系温差。通常的方法是采用雷诺校正法作温度~时间曲线图, 确定样品燃烧前后的温差 ΔT [3~5], 这种数据处理方法烦琐、费时, 且误差较大。文献[6]报道了利用 Basic 语言, 编写了燃烧热的测定数据处理程序, 将实验数据分成三组, 采用分段线性回归求出三组数据的直线方程。而实际上样品在氧弹中燃烧后测定体系温度的变化不是简单的直线关系, 再加上该程序缺乏通用性和使用上的烦琐, 故不常采用。本文利用目前比较流行的可视化编程语言 Matlab 编程, 可迅速、准确计算出任何能在氧弹中进行反应的反应热并绘制和显示雷诺温度校正曲线。

1 燃烧热数据处理系统原理

利用氧弹量热计测定燃烧热是依据以下计算式:

$$\frac{m}{M} Q_v + \Delta W_F q_F + \Delta V_{\text{NaOH}} q_{\text{NaOH}} = (C_{\text{H}_2\text{O}} W_{\text{H}_2\text{O}} + W') \Delta T$$

其中: m 是样品的质量, M 是样品的摩尔质量, Q_v 为样品的等容燃烧热, ΔW_F 是燃烧掉的燃烧丝质量, $q_F = 6.695 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ (燃烧丝的燃烧热), ΔV_{NaOH} 、 q_{NaOH} 分别为氧气中含碳、氮、硫等杂质所产生氧化物(在燃烧前可在氧弹中加 1 mL 水)所消耗的 0.1 mol/L NaOH 的体积与所相当的热效应(每毫升 0.1 mol/L NaOH 溶液相当于 0.005983 kJ), $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的比热容, $W_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的质量, W' 为仪器的水当量。一般因每次测定水量相等,

$(C_{\text{H}_2\text{O}}W_{\text{H}_2\text{O}} + W')$ 可将作为一个定值 C 来处理。故

$$\frac{m}{M} Q_v + \Delta W_F q_F + \Delta V_{\text{NaOH}} q_{\text{NaOH}} = C \Delta T$$

且 $Q_p = Q_v + \Delta n RT$ (Δn 为反应前后中气体的摩尔数之差)。

在燃烧热测量实验中, 由于热量计与环境热交换无法完全避免, 因此通常对温差测量值的影响是采用雷诺温度校正图求出样品燃烧前后体系温度的变化值。图 1 和图 2 分别表示热量计在绝热较差和绝热良好的情况下的雷诺温度校正曲线。图中 b 点相当于开始燃烧的点, c 点为样品燃烧后观察到的最高温度读数, 线段 EF 的长度相当于欲求温度的升高值。

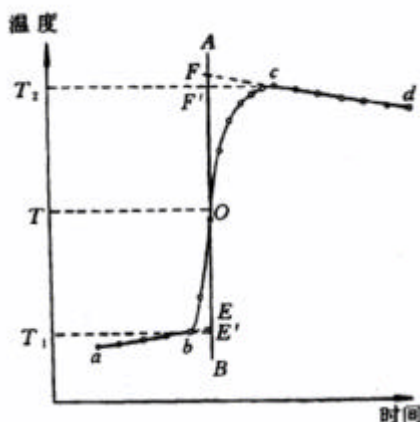


图 1 绝热较差时雷诺温度校正图

Fig.1 The figure of Reynolds temperature correction in disappointing adiabatic condition

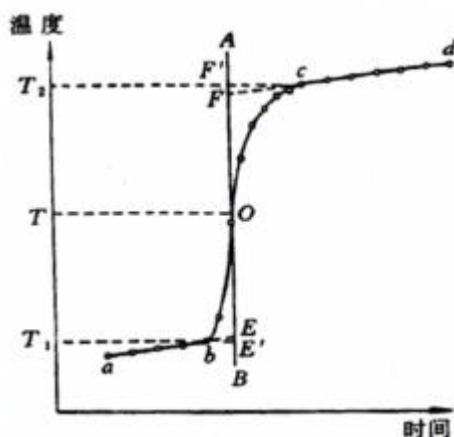


图 2 绝热良好时雷诺温度校正图

Fig.2 The figure of Reynolds temperature correction in well adiabatic condition

从图 1 和图 2 上可以看出, 从开始计时到点火燃烧(或曲线上出现第 1 个拐点, 即图中 b 点)以及从水温升高之最高点时(或曲线上出现第 2 个拐点, 即图中 c 点)到结束计时两过程(设为 I, II)中时间~温度是符合典型的线性关系 $y = a + bx$, 而在点火燃烧后到体系温度升之最高点(曲线上两个拐点之间的曲线, 即图中曲线 bc)过程中时间~温度间关系曲线符合函数 $f(T) = \frac{1}{a + be^{-t}}$ 曲线, 即 S 型曲线, 而 S 型曲线可通过直线化方法: 令 $Y = 1/f(T)$, $X = e^{-t}$, 可化为 $Y = a + bX$ 的直线方程。因此可以将测量数据分成三组分别采用线性最小二乘法求出 a 、 b 之值^[6]。当分别求出三组数据的 a 、 b 后, 在 S 曲线上求出当温度为室温 T_0 时所对应的时间 t_m , 然后通过点 $O(t_m, T_0)$ 作时间轴的垂线分别交直线 I, II 于点 $E(t_1, T_1)$ 与点 $F(t_2, T_2)$, 则 $\Delta T = T_2 - T_1$ 。

2 系统设计

2.1 系统开发平台

考虑到系统的可移植性、通用性、易操作性和可视化。系统采用了目前集数据分析、图形绘制和可视化编程 Matlab 语言 5.0 版,设计了集数据拟合、图形显示、计算结果于一体的反应热测量数据处理系统。系统操作界面如图 3~图 5 所示。系统界面是利用 Matlab 语言的图形用户(GUI)进行设计^[7],系统界面分为左右两部分,其中右部是操作者输入有关的实验数据,左部是显示系统处理结果。

2.2 系统主程序的实现

在设计好系统界面后,结合燃烧热数据处理系统原理,调用系统主程序 xy.m,即可进行数据处理和图形显示。系统主程序清单如附表所示。

2.3 系统功能与特点

该系统具有以下功能:(1)操作者可通过操作界面输入实验原始数据。其中界面上的输入测量时间 $t(\text{min})$ 是利用 Matlab 语言的"Edit x.m"语句完成样品燃烧前后记数时间;输入测量温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 是利用 Matlab 语言的"Edit y.m"语句完成测量过程中的温度变化数据;(2)可通过选择“绘制 $t \sim T$ 测量数据图”是用于绘制测定的时间~温度数据关系的散点图,用户可根据散点图选择最佳 S 曲线所包含的数据点;(3)系统中设有“计算反应热”功能,当没有选定此项功能时,系统将进行雷诺温度校正,并显示出校正后的反应前后体系的温度变化值、分段数据的相关系数以及雷诺校正曲线图,如图 3、图 4 所示;当用户选定此项功能时,系统将计算并显示出被测物质的等容反应热和等压反应热。如图 5 所示。

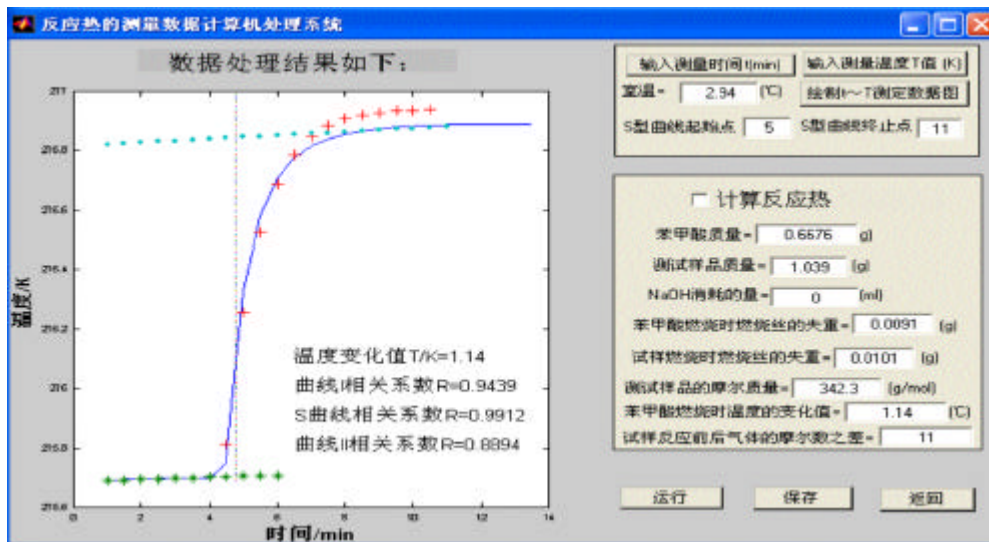


图 3 苯甲酸燃烧体系雷诺温度校正图

Fig.3 The figure of Reynolds temperature correction curve in combustion of benzoic acid

2.3 系统特点

本系统快速、方便、较精确地处理用氧弹量热计测量有关热效应中温度变化的计算,包括燃烧热、反应热、溶解热、稀释热等,允许用户根据观察图形的特点和数据间的相关系数调整数据分组,使得每一组数据间相关系数达到最大,以减少误差。此系统经过一定的修改可直接通过氧弹数字显示仪表的 RS-232C 接口与计算机连接,用于现场数据处理。由于系统程序具有

源程序开放性，用户无需经任何修改可将源程序拷贝到安装有 Matlab 5.0 以上版本的 586 以上微机上均可运行。

3 系统应用

以文献[5]测定蔗糖燃烧热为例，介绍该系统的使用。原始测定数据见表 1、表 2。

表 1 测定参量

Tab.1 The estimated parameters

参量	苯甲酸	蔗糖
物质的质量/g	0.6676	1.0390
Beckmann 温度计室温/ $^{\circ}\text{C}$	2.940	3.10
燃烧丝失重/g	0.0091	0.0101
物质的摩尔质量/($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	122.12	342.30
测定室温/ $^{\circ}\text{C}$	21.2	21.2

表 2 实验结果

Tab.2 The Experimental results

测定 次序	苯甲酸		蔗糖		测定 次序	苯甲酸		蔗糖	
	t/min	$T/^{\circ}\text{C}$	t/min	$T/^{\circ}\text{C}$		t/min	$T/^{\circ}\text{C}$	t/min	$T/^{\circ}\text{C}$
1	1.0	2.540	1.0	2.530	10	7.0	3.665	7.5	3.590
2	2.0	2.545	2.0	2.530	11	7.5	3.690	8.0	3.635
3	3.0	2.550	3.0	2.535	2	8.0	3.705	8.5	3.660
4	4.0	2.550	4.0	2.535	13	8.5	3.715	9.0	3.675
5	4.5	2.600	5.0	2.540	14	9.5	3.730	9.5	3.695
6	5.0	3.180	5.5	2.550	15	10.5	3.735	10.5	3.705
7	5.5	3.430	6.0	2.960	16	11.5	3.740	11.5	3.710
8	6.0	3.560	6.5	3.360	17	12.5	3.740	12.5	3.710
9	6.5	3.630	7.0	3.520	18	13.5	3.740	13.5	3.710

运行程序后的得到处理结果见图 4、图 5 所示，与文献[5]的处理结果的比较见表 3。从图 4、图 5 和表 3 可以看出，该系统处理结果是令人满意的。

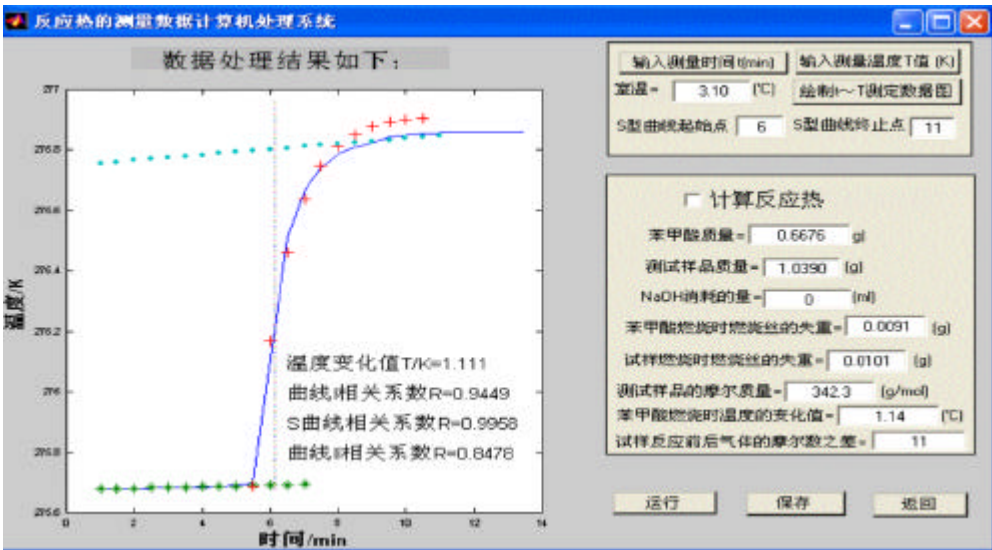


图 4 蔗糖燃烧体系雷诺温度校正图

Fig.4 The figure of Reynolds temperature correction curve in combustion of cane sugar

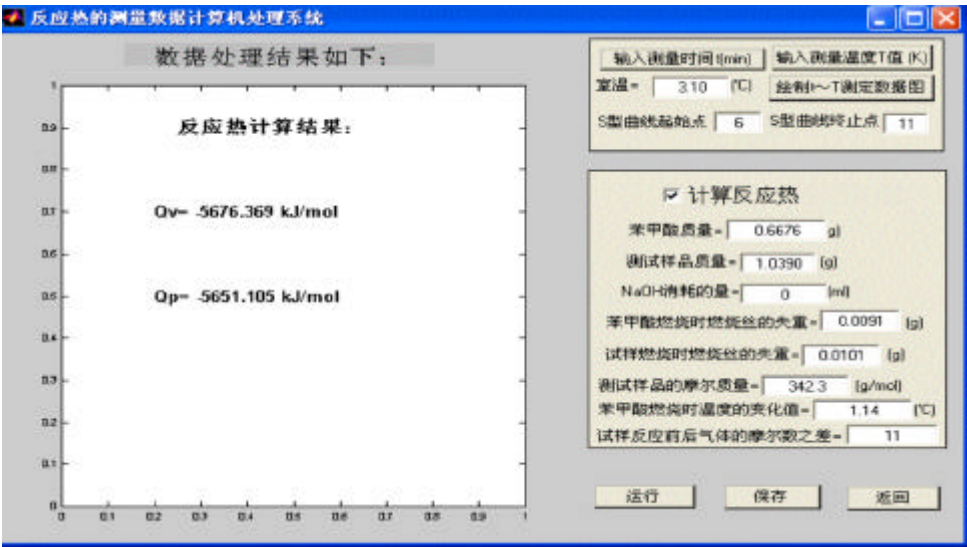


图 5 蔗糖燃烧热计算结果显示界面

Fig.5 The figure of calculate results of cane sugar combustion heat

表 3 数据处理结果

Tab.3 The data processing results

内容	文献[5]结果	本系统处理结果
苯甲酸燃烧时温度变化值/°C	1.151	1.140
蔗糖燃烧时温度变化值/°C	1.136	1.111
蔗糖燃烧热 $Q_v/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-5735.80	-5657.94
蔗糖燃烧热 $Q_p/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-5709.04	-5651.11
与文献值[9]		
$(Q_p=-5645\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 的相对误差/%	1.13	0.11

```
%xy.m
clc( 清屏 )
run=get(findobj('Tag','Checkbox1'),'Value'); (判断是否选择“计算反应热”)
t0=str2num(get(findobj('Tag','EditText1'),'string')); (调入室温数据)
n1=str2num(get(findobj('Tag','EditText2'),'string')); (s型曲线起始点)
n2=str2num(get(findobj('Tag','EditText3'),'string')); (s型曲线终止点)
m1=str2num(get(findobj('Tag','EditText4'),'string')); (苯甲酸的质量)
m2=str2num(get(findobj('Tag','EditText5'),'string')); (测试样品的质量)
V=str2num(get(findobj('Tag','EditText6'),'string')); (消耗NaOH的体积)
w1=str2num(get(findobj('Tag','EditText7'),'string')); (苯甲酸燃烧时燃烧
丝的失重)
w2=str2num(get(findobj('Tag','EditText8'),'string')); (测试样燃烧时燃烧
丝的失重)
M=str2num(get(findobj('Tag','EditText9'),'string')); (测试样品的摩尔质
量)
T=str2num(get(findobj('Tag','EditText10'),'string')); (苯甲酸燃烧时温度
```

的变化值)

n0=str2num(get(findobj('Tag','EditText11'),'string')); (测试样品燃烧前后
计量系数代数和)

load x.m; (调入测量时间数据)

load y.m; (调入测量温度数据)

y=y+273.15; (将摄氏温度换算成热力学温度)

t0=t0+273.15;

***以下是进行数据拟合和结果显示

t0=t0+273.15;

x1=x(1:n1-1);

y1=y(1:n1-1);

X1=[ones(size(x1)) x1];

a1=X1\y1;

R1=min(corrcoef(x1,y1));

R1=R1(1,1);

t1=1:0.5:n1+1;

T1=a1(1,1)+a1(2,1).*t1;

x2=x(n1:n2);

y2=y(n1:n2);

y2=1./y2;

x2=exp(-x2);

X2=[ones(size(x2)) x2];

a2=X2\y2;

R2=min(corrcoef(x2,y2));

R2=R2(1,1);

t2=n1-0.5:0.5:n2-0.5;

T2=1./(a2(1,1)+a2(2,1).*exp(-t2));

t=-log((1./t0-a2(1,1))./a2(2,1));

x3=x(n2+1:max(size(x)));

y3=y(n2+1:max(size(y)));

X3=[ones(size(x3)) x3];

a3=X3\y3;

R3=min(corrcoef(x3,y3));

R3=R3(1,1);

t3=1:0.5:n2;

T3=a3(1,1)+a3(2,1).*t3;

f=min(y):0.01:max(y)+0.1;

dT=a3(1,1)+a3(2,1).*t-(a1(1,1)+a1(2,1)*t);

plot(x,y,t1,T1,'*',t2,T2,'+',t3,T3,'.',t,f,':');

text(6.5,max(T1)+0.4,['温度变化值T/K=',num2str(dT,4)]);

text(6.5,max(T1)+0.3,['曲线I相关系数R=',num2str(R1,4)]);

text(6.5,max(T1)+0.2,['S曲线相关系数R=',num2str(R2,4)]);

```
text(6.5,max(T1)+0.1,['曲线II相关系数R=',num2str(R3,4)]);  
if run>0  
cla  
C=(-3226.8-0.0025*8.314*t0-V*0.005983-w1*6.695)*m1./(T*122.12);  
Qv=M.*C.*dT./m2-w2*6.695;  
Qp=Qv+n0*0.008314*t0;  
text(0.25,0.9,['反应热计算结果:'], 'FontWeight','bold');  
text(0.2,0.7,['Qv= ',num2str(Qv,7), ' kJ/mol'], 'FontWeight','bold');  
text(0.2,0.5,['Qp= ',num2str(Qp,7), ' kJ/mol'], 'FontWeight','bold');  
else  
xlabel('时间/min','FontSize',10,'FontWeight','bold');  
ylabel('温度/K','FontSize',10,'FontWeight','bold');  
end
```

参考文献

- [1] 朱 京, 陈 卫, 金贤德 等. 化学通报, 1984, 3: 50.
- [2] 党民团, 刘 娟. 理化检验-化学分册, 2002, 38(5): 238.
- [3] 东北师范大学等校 编. 物理化学实验. 北京:高等教育出版社, 1995: 45~55.
- [4] 蔡显鄂, 项一非, 刘衍光 修订. 物理化学实验. 北京:高等教育出版社, 1997: 43~48.
- [5] 孙尔康, 徐维清, 邱金恒 编. 物理化学实验. 南京: 南京大学出版社, 2002: 25~28.
- [6] 王作新, 赵传均, 阎泽群 等编著. 微机在物理化学中的应用——BASIC 语言程序集. 北京:科学出版社, 1988: 15~40.
- [7] 程卫国, 冯 峰, 姚东 等编. MATLAB 5.3 应用指南. 北京:人民邮电出版社, 2000: 357.
- [8] 江体乾 编著. 化工数据处理. 北京:化学工业出版社. 1980: 272.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬 编. 物理化学(第四版). 北京:高等教育出版社, 2000: 485.