

應用化學系物理化學實驗 實驗 3.

燃燒熱之測量與應用

Measurement and Application of Heat of Combustion

實驗報告重點

預報重點

現象與定義

1. 何謂燃燒熱？寫下有機物質(僅含 C, H 之化合物)燃燒反應的通式。
2. 寫下苯甲酸、蔗糖及 naphthalene 燃燒反應之反應式。
3. 何謂彈卡計？有何功用？基本構造為何？
4. 如何使用苯甲酸校正彈卡計之熱容量？其目的為何？
5. 簡述如何由燃燒熱推算有機化合物之生成熱？
6. 簡述如何根據燃燒熱判定同分異構物之穩定性？
7. 整理測量燃燒熱所需之公式及計算流程。

測量與操作

1. 熱卡計之操作步驟。
2. 測量項目：

記錄個樣品燃燒過程中溫度變化

1. 熱卡計熱容量之測量。
2. 蔗糖燃燒熱之測量。
3. naphthalene 及 azulene 燃燒熱之測量。

結報重點

1. 作圖： 苯甲酸水溶液之燃燒升溫曲線[時間 vs 溫度]。
2. 作圖： 蔗糖水溶液之燃燒升溫曲線[時間 vs 溫度]。
3. 計算熱卡計之熱容量。
4. 計算蔗糖、naphthalene 及 azulene 之燃燒熱。與文獻值比較。
5. 根據 4.之結果計算蔗糖、naphthalene 之生成熱。
6. 根據 5.之結果判斷 naphthalene 及 azulene 二異構物何者較穩定。

應用化學系物理化學實驗 實驗 3.

燃燒熱之測量與應用

Measurement and Application of Heat of Combustion

實驗內容

● 實驗目的 ●

使用彈卡計以定容程序測量 (一) 蔗糖之燃燒熱，並換算其生成熱；(二) naphthalene 及 azulene 之燃燒熱以比較異構物之穩定性。

● 學習重點 ●

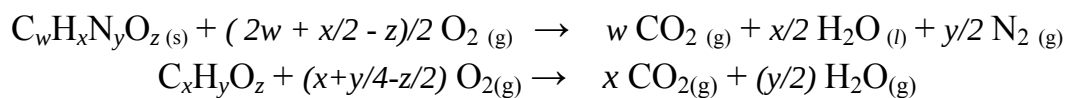
- 了解各種燃燒熱(heat of combustion)之定義、單位及其測量方法。
- 熟悉彈卡計(bomb calorimetry)之基本構造及其使用方法。
- 了解如何使用燃燒熱計算有機物之生成熱(heat of formation)。
- 利用燃燒熱之值比較物質之穩定度。

● 網路資源 ●

- <http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che115/Bomb/Bomb.htm>
- <http://web.umn.edu/~gbert/animation.html>

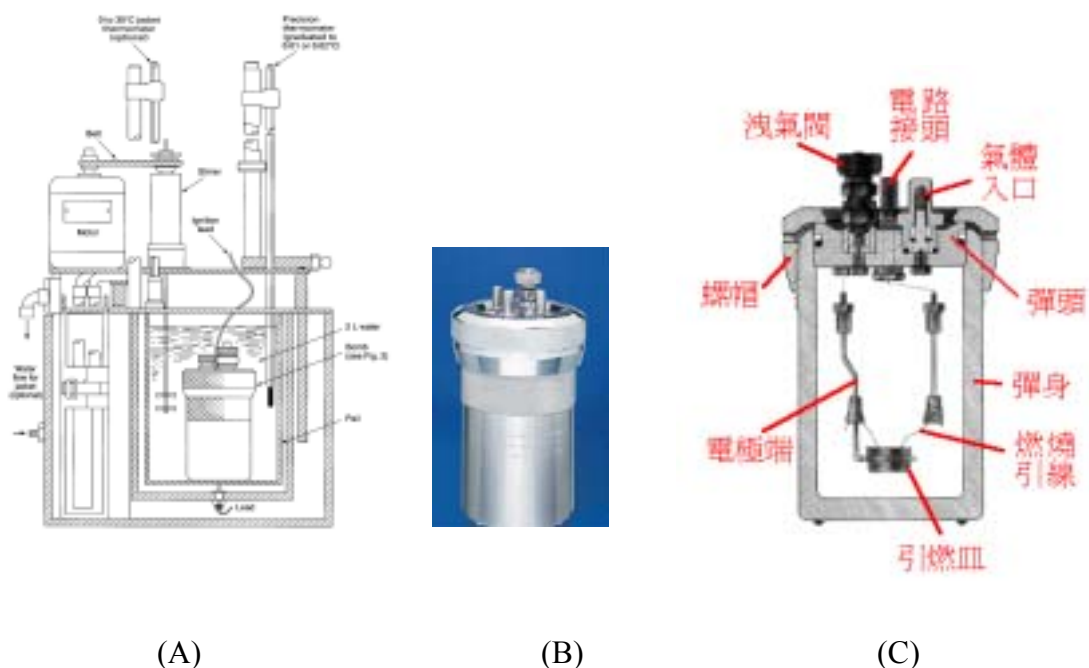
● 定義與原理 ●

1. 一莫耳物質完全燃燒所放出的熱量稱為該物質之**燃燒熱** (heat of combustion)。通常以 ΔH_C 表示。



2. **燃燒熱之測量**：主要之測量儀器為彈卡計(bomb calorimetry)。

將待測物置於彈卡計之燃燒器(oxygen bomb)中，灌入氧氣後，引燃使之燃燒。藉由觀測彈卡計中因燃燒所引發固定量的水溫度增加之度數即可推算該物質燃燒所放出之熱量。燃燒器(oxygen bomb)之結構如圖一所示。



圖一. (A)彈卡計剖面圖⁽³⁾；(B)燃燒器(oxygen bomb)外觀及(C)剖面圖

3. 由於彈卡計之測量為一定容程序亦即體積不變。由於測量環境幾乎絕熱，因此總內能的改變如公式1

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 = \Delta U_{\text{reaction}} + q \quad (\text{公式1})$$

$$q = -\Delta U_{\text{reaction}} \quad (\text{公式2})$$

$\Delta U_{\text{reaction}}$ 為燃燒反應之內能變化 q 則為所釋放的熱量。

實驗中熱量(q)可由溫度的變化(ΔT)與卡計系統的熱容量(C_V)乘積表示(公式3)：

$$q = C_V \Delta T \quad (\text{公式3})$$

由於彈卡計的操作中含包含了燃燒器(bomb)極其周邊大量的水，而此二者之熱容量遠大於待測樣品之熱容量，因此在實驗中使用固定之燃燒器並使用固定的水量時，公式3中之 C_V 就可視為一個常數。

在實際的測量中，先使用已知燃燒熱的樣品(例如：苯甲酸)測量彈卡計之熱容量(C_V)，其後再置入待測樣品，根據燃燒所造成之溫度變化推算代冊品燃燒過程所釋放之熱量。

$$(1) \text{ 先求彈卡計之熱容量} \quad C_{\text{卡計}} = q_{V,(\text{已知樣品})} / \Delta T_1 \quad (\text{公式4})$$

$$(2) \text{ 再求樣品燃燒之熱量} \quad q_{V,(\text{樣品})} = -\Delta E = C_{\text{卡計}} \times \Delta T_2 \quad (\text{公式5})$$

ΔT_1 為標準品燃燒所造成之溫度變化量； ΔT_2 為燃燒待測物所造成的溫度變化。

燃燒熱測量過程是一個定容程序，公式5所求得的 q_v 就等於內能變化（ ΔU ）。由於焓與內能有公式6之關係

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) \quad (\text{公式6})$$

因為液體與固體可壓縮性低，體積變化小，反應過程中如果僅有固體或是液體， ΔPV 也就可以省略。 $\Delta H = \Delta U$ 。

但是如果反應中有氣體產生，公式6中 $\Delta(PV)$ 項則不可省略，燃燒熱（ ΔH_C ）必需根據公式7換算而得。

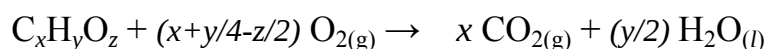
$$\Delta H_C = \Delta E + RT \Delta v_{\text{gas}} \quad (\text{公式7})$$

Δv_{gas} 為反應方程式中氣體反應係數的變化量。

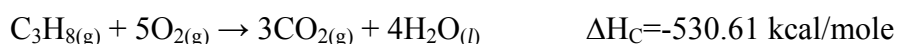
總而言之，在本次實驗中燃燒熱之測量主要需經由實驗求得：(1) 燃燒苯甲酸的溫度變化，由此求得測量系統的熱容量(C_v)；(2) 燃燒該物質前後溫度的變化(ΔT)。根據這些參數就可以計算待測樣品的燃燒熱。

3. 燃燒熱應用之一：燃燒熱可直接計算有機物之生成熱。

有機物燃燒反應的通式為



若 $O_{2(g)}$ $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ 的生成熱數據為已知，就可以計算有機物 $C_xH_yO_z$ 之生成熱。以氣態丙烷為例：在 25°C 時 1 莫耳氣態丙烷燃燒放出 530.61 Kcal 熱量



$$\Delta H_C = [3 \Delta H_f(CO_2) + 4 \Delta H_f(H_2O)] - [\Delta H_f(C_3H_8) + 5 \Delta H_f(O_2)]$$

$$-530.61 \text{ kcal/mole} = [(3 \times -94.0518 \text{ kcal/mole}) + (4 \times -68.3174 \text{ kcal/mole})] - [\Delta H_f(C_3H_8) + (5 \times 0 \text{ kcal/mole})]$$

$$\Delta H_f(C_3H_8) = -24.82 \text{ Kcal/mole} \quad \text{此即為由元素形成氣態丙烷之標準生成熱}$$

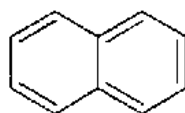


本次實驗將測量蔗糖之燃燒熱並據以推算蔗糖之生成熱。蔗糖的分子式為 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。當蔗糖之燃燒熱由實驗測量而得即可按照上述方法計算生成熱。下表所列即為一些代表性化合物之燃燒熱。

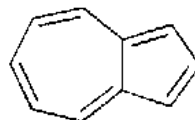
物 質	ΔH_f° Kcal /mole	物 質	ΔH_f° Kcal /mole
氫, $H_2(g)$	- 68.317	乙烯, $C_2H_4(g)$	- 337.230
石墨, $C(s)$	- 94.050	乙炔, $C_2H_2(g)$	- 310.620
金剛石, $C(s)$	- 94.500	苯, $C_6H_6(g)$	- 787.200
一氧化碳, $CO(g)$	- 67.636	苯, $C_6H_6(l)$	- 780.980
乙醇, $C_2H_5OH(l)$	- 326.660	甲苯, $C_7H_8(l)$	- 934.500
甲烷, $CH_4(g)$	- 212.800	萘, $C_{10}H_8(s)$	- 1,228.180
乙烷, $C_2H_6(g)$	- 372.820	蔗糖, $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	- 1,348.900
丙烷, $C_3H_8(g)$	- 530.600	甲醇, $CH_3OH(l)$	- 173.700
正丁烷, $C_4H_{10}(g)$	- 687.980	醋酸, $CH_3COOH(l)$	- 208.340
正戊烷, $C_5H_{12}(g)$	- 845.160	苯甲酸, $C_6H_5COOH(s)$	- 771.200

4. 燃燒熱應用之二：燃燒熱可用以推算同素異性體的熱含量(焓)之差別，因而可斷定其穩定度。例如金剛石與石墨均為固態之碳元素所形成。然而在室溫下金剛石的燃燒熱為-94.50 Kcal/mole。而石墨的燃燒熱為-94.05Kcal/mole。由此可知金剛石之焓較石墨高 0.45Kcal/mole。此一焓差值並不大，然而由石墨轉化為金剛石之反應活化能相當高，此一轉化反應實際上十分困難。

在本實驗中將以燃燒熱的差異判斷 naphthalene 及 azulene 二異構物何者穩定性較高。naphthalene 及 azulene 均為芳香族之碳氫化合物具有相同之分子式 $C_{10}H_8$ ，然而其立體結構卻不相同

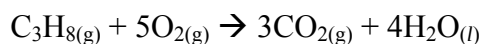


naphthalene



azulene

二化合物之燃燒反應為



然而燃燒熱卻有 32.1 kcal/mole 的差異：naphthalene 的燃燒熱為-1232.4 kcal/mole 而 azulene 的燃燒熱為-1264.5 kcal/mole。Azulene 為二異構物中能量較高的。

器材與藥品

儀器：

彈卡計(Isoperibol Bom Calorimeter)：型號 Parr 1356

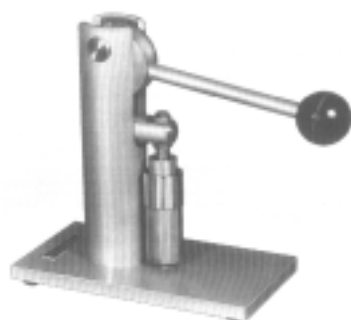


(A)

(B)

(C)

(D)



(E)



(F)



(G)

圖二、Parr-1356 型彈卡計外型及各零件配備。(A)彈卡計主機外觀;(B)燃燒器(oxygen bomb);(C)不銹鋼水槽;(D)點陣式列印機;(E)打錠器;(F)樣品碟;(G)燃燒引線(fuse wire)。

藥品：

苯甲酸(benzoic acid；每次燃燒約秤重 0.8 g)、蔗糖(每次燃燒約秤重 0.8 g)、naphthalene(每次燃燒約秤重 0.5 g)、azulene(依照助教指示使用)、蒸餾水。

實驗步驟

本實驗使用 Parr 儀器公司 1356 型 isoperibol 彈卡計配以 1108 型燃燒器(oxygenbomb)進行三部份之測量：(A)彈卡計熱容量之測量；(B)蔗糖燃燒熱之測量；(C)naphthalene 及 azulene 燃燒熱之測量與比較。

1. 卡計熱容量之測量：按照卡計之操作程序測量**苯甲酸**之燃燒過程之溫度變化，每隔 10 秒紀錄溫度，直至溫度不再持續改變時繼續紀錄約一分鐘，將時間與溫度作圖求出 ΔT_1 ，並根據苯甲酸之燃燒熱代入公式 5 計算彈卡計之熱容量 $C_{V, \text{卡計}}$ 。由於燃燒過程中包含鐵線之燃燒。因此測量過程中需量測鐵

線燃燒前後之重量，以求得實際參與燃燒反應之鐵線重量。

2. 重複測量三次，求取 $C_{v, \text{卡計}}$ 平均值及標準偏差。
3. Parr-1356 型彈卡計具有自動測量燃燒過程溫度變化(ΔT)之功能，在本次實驗中此一自動測量值僅供參考， ΔT 值需按作圖法求得。
4. 蔗糖燃燒熱之測量：量取約 0.8g 之蔗糖打片製錠後，按照**附註彈卡計操作步驟**測量蔗糖燃燒過程之溫度變化，每隔 10 秒紀錄溫度，將時間與溫度作圖求出 ΔT_2 ，代入公式 6 計算燃燒過程之熱量變化 $\Delta E (= -q_v)$ 。
5. 測量過程中需量測鐵線燃燒前後之重量，以求得實際參與燃燒反應之鐵線重量。
6. 重複實驗三次。由於三次實驗量取樣品的量未必完全相同，因此三次實驗 ΔE 值也不會相同。求出三次實驗的莫耳燃燒熱(ΔE_{mole})取平均值並計算標準偏差。將此結果與文獻值比較。
7. 根據所得之蔗糖燃燒熱計算蔗糖生成熱。
8. naphthalene 燃燒熱之測量：量取約 0.5g 之 naphthalene 樣品打片製錠後，按照**附註彈卡計操作步驟**測量 naphthalene 燃燒過程之溫度變化，每隔 10 秒紀錄溫度，將時間與溫度作圖求出 ΔT_2 ，代入公式 6 計算 naphthalene 燃燒過程之熱量變化 $\Delta E (= -q_v)$ 。
9. azulene 燃燒熱之測量：按照助教指示量取約 0.5g 之 azulene 樣品打片製錠後，按照**附註彈卡計操作步驟**測量 azulene 燃燒過程之溫度變化，每隔 10 秒紀錄溫度，將時間與溫度作圖求出 ΔT_2 ，代入公式 6 計算 azulene 燃燒過程之熱量變化 $\Delta E (= -q_v)$ 。
10. 測量過程中均需量測鐵線燃燒前後之重量，以求得實際參與燃燒反應之鐵線重量。

附註

彈卡計操作步驟 (彈卡計之使用在網路上有中文版的動畫教學可供參考。
<http://web.umn.edu/~gbert/cal/cal.html>)打開熱卡計背面開關電源後依照下列程序進行準備與測試

樣品準備--壓錠

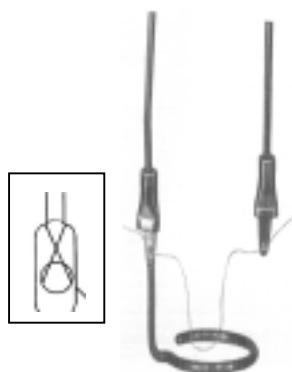
1. 秤約 0.8g 試藥級的苯甲酸(benzoic acid; C_6H_5COOH)，並加以研磨後置於鑄模中，施壓打片並秤重之。壓片的過程如圖三。



圖三

燃燒器(oxygen bomb)之準備--樣品裝填與裝灌氧氣

2. 取約 10cm 長的引燃用鐵絲(fuse wire)，秤重之。
3. 將引燃用鐵線的兩端緊接於燃燒器(oxygen bomb)之電極(圖三)。將苯甲酸片置於樣品碟(圖二 F)中央。引燃用鐵線應盡量靠近小碟但不可相互接觸。鐵線與電極的接觸會直接影響點燃的效果，應讓引燃線盡量貼緊電極。正確得線圈安裝如圖四



圖四



圖五

4. 將裝載好樣品碟燃燒引線的燃燒器之彈頭(probe head)(圖四)小心地垂直置入燃燒器彈身(圖一 B)內。套好橡膠墊圈旋緊不銹鋼帽。
5. 依照助教指示將氧氣灌入燃燒器內,直至燃燒器槽內壓力達 28 atm。此一充氣的動作可重複一次，以減低燃燒器內殘留的空氣。
9. 不銹鋼內槽加水前以天平秤出其淨重。再以量瓶量取 2 L 蒸餾水，小心注入盛水槽。內槽水溫應略低於外槽溫度 3~5°C 左右。儘量避免水花濺起。為了量測的準確性 2 L 蒸餾水量取方式及量取量應緊可能保持固定。誤差需在 $\pm 0.5\text{ml}$ 內
6. 將燃燒器置入不銹鋼盛水槽(圖二 C) 注意底部的三個凹槽需與熱卡計上的凸點對應。
7. 以提把鉤住燃燒器套蓋兩邊小洞，注意在其上蓋的兩個端子插入點火電極，將點火電線調整定位，避免與攪拌器產生揪結。

8. 將燃燒器與盛水皿一同置入卡計中已盛有 2 L 水之絕熱外槽中，連接導線。注意 BOMB 沉入水中時需在內槽底部的圓凸範圍內，此時再將提把鬆開移出水面同時把沾附的水甩入槽內中，過程中應避免氣泡的產生。
9. 蓋上卡計上蓋，攪拌器及溫度探棒將浸入水中。

引燃程序

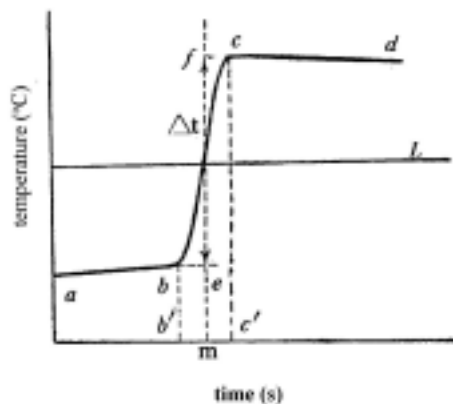
10. 由 Page1 Line1 的操作模式下使用 **左箭頭鍵** 選擇進行樣品燃燒熱測量(Drtr) 或卡計當量值校正(STD)。按下 Start (Drtr) 或是 Shift Start (STD)鍵即開始測試。
11. 熱卡計將依 Page2 及 Page6 的操作模式提示輸入 BOMB ID 編號、樣品 ID 編號、樣品重量、助燃物重量等資料。熱卡計收集到上述資料後將繼續進行測試。
12. 初始平衡狀態建立期間在狀態列畫面將顯示 **PREPERIOD**。當燃燒器準備點火燃燒前將會有連續短暫嗶聲警告知操作者稍離開熱卡計。
13. 當燃燒器內部燃燒反應完成後，畫面會顯示 **POSTPERIOD** 訊息。此時熱卡計會檢查並確認溫度上升及最後的平衡狀態，如果沒有偵測到起始及最後的平衡狀態，或是一定時間內沒有溫升，其將結束測試顯示 **error** 訊息。
14. 測試結束後熱卡計將發出訊號告訴操作者測試結束。

善後清理

15. 打開熱卡計上蓋，取出燃燒器及內槽組，再將燃燒器由內槽的水移出。
16. 旋開燃燒器套蓋前先打開上蓋的洩壓閥，以洩放多餘的氣體壓力。洩放壓力時不可太快至少要一分鐘以上。當壓力完全釋放後即可旋開套蓋，將上蓋自燃燒器之彈體取出並放置於固定之架上。
17. 檢視燃燒器內壁是否尚有未完全燃燒的樣品殘渣或痕跡，如果發現的話，測試結果失敗作廢。
18. 以蒸餾水噴射瓶清洗燃燒器內壁及上蓋的表面，並以燒杯收集此清洗液。
19. 取下電極上未燃燒完的引線，將其拉直測量長度，以原有 10CM 減去殘餘長度並在乘以 2.3 calories/cm (PARR 45C10 FUSE WIRE)就是引線燃燒產生熱量的修正值。可用引線(FUSE)紙卡上的刻度測量其長度及燃燒熱修正值。或直接秤重，再由原重中除亦可。
20. 測試結束後由背面之開關關掉熱卡計。
(以下步驟同學不需執行)
21. 步驟 18 中所蒐集之清洗液以 0.0709N 的碳酸鈉溶液滴定，並以甲基紅或甲基橙測試滴定終點時的消耗量。0.0709N 的碳酸鈉溶液是由 3.75 克的碳酸鈉以水稀釋至 1Liter。氫氧化鈉或氫氧化鉀同樣也可使用。
22. 如果含硫量超過 0.1%時，需用一般定量分析測試硫的百分比。含硫量的分析再 207M 操作說明有詳細討論。

1. 溫度變化值之計算：溫度升高值 ΔT 可按作圖法求得

將紀錄之溫度輸入試算軟體(如 excel 或 sigmaplot)，以溫度對時間作圖如圖六。圖六中 b' 為溫度開始上升之時間(或點火引燃的時間)。 c' 為達到最高溫度的時間。取 $b'c'$ 中點 m 。自 m 作一垂直橫軸之直線，交 ab 片段延長線於 e 交 cd 片段延長線於 f 。 ef 片段對應值即為溫度變化值 ΔT 。



圖六

2. 彈卡計熱容量之計算：

苯甲酸燃燒實驗所得之 ΔT_1 及苯甲酸之燃燒熱代入公式 4 應可算得熱卡計之 $C_{v, \text{卡計}}$ 值。然而在燃燒中除苯甲酸外尚包含引燃用鐵線之燃燒，故需加以修正。

苯甲酸之燃燒熱： -6.318 kcal/g (或-26.433 kJ/g)

鐵絲之燃燒熱： -1.400 kcal/g (或- 5.860 kJ/g)

熱卡計系統之熱容量為：

$$C_{v, \text{卡計}} = -\Delta U_{\text{total}} / \Delta T_1$$

其中 $\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_{\text{燃燒, 苯甲酸}} + \Delta U_{\text{燃燒, 鐵}}$

$\Delta U_{\text{燃燒, 苯甲酸}}$ 為苯甲酸燃燒熱乘以燃燒過程中苯甲酸的重量(g)。

$\Delta U_{\text{燃燒, 鐵}}$ 為鐵線燃燒熱乘以燃燒過程中實際燃燒的鐵線重量(g)。

在實驗中若有引燃用鐵線燃燒不完全，需將殘餘鐵線之質量秤重後予以扣除。三次實驗之 C_v 取平均值，計算標準偏差。卡計中含有 2 L 的水，系統 C_v 值大約在 2.5 kcal/°C(或 10kJ/°C)左右。

3. 樣品燃燒熱的計算：

樣品(蔗糖、naphthalene、azulene)燃燒熱可由燃燒過程所測得之溫度變化 ΔT_2 ，引用上述步驟所求得的卡計 $C_{v, \text{卡計}}$ ，代入公式 5 計算即可得到該應品之燃燒熱。需注意的是要將鐵線之燃燒熱予以扣除。

$$\Delta U_{\text{燃燒, 樣品}} = -C_{v, \text{卡計}} \Delta T_2 - \Delta U_{\text{燃燒, 鐵}}$$

所得的數值換算成為以莫耳為單位的熱量值(ΔU_m)。

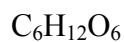
最後再根據各物質之燃燒反應求得反應中氣體莫耳數的變化(Δv_g)代入公式 7，即可求出燃燒熱 ΔH_C 。

$$\Delta H_C = \Delta U + RT \Delta v_{\text{gas}}$$

附註

A. 生成熱

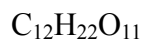
醣類



α -D-glucose (s) M.W.=180.16 g /mol $\Delta_f H = -1274$ kJ/mol

β -D-glucose (s) M.W.=180.16 g /mol $\Delta_f H = -1268$ kJ/mol

β -D-fructose (s) M.W.=180.16 g /mol $\Delta_f H = -1266$ kJ/mol



sucrose (s) M.W.=342.30 g /mol $\Delta_f H = -2222$ kJ/mol

有機化合物

C_{10}H_8 naphthalene M.W.=128.18 g /mol $\Delta_f H = +78.53$ kJ/mol

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ benzoic acid M.W.=122.13 $\Delta_f H = -385.1$ kJ/mol

B. 熱量單位換算

1 cal = 4.183 J



參考資料



1. Carl Salter and James B. Foresman "Naphthalene and azulene I : Semimicro Bomb Calorimetry and Quantum Mechanical Calculations", *J. Chem. Edu.*, 1998, 75 (10), 1341-1345 .
2. Operating Instruction Manual No. 369M, Parr Instrument Company.
3. Shoemaker, D. P.; Garland , C. W.; Nibler, J. W. *Experiments in Physical Chemistry*, 6th edition, McGraw Hill: New York, 1996, p152-167.

實驗 3. 數據紀錄

實驗日期：_____；溫度：_____°C；壓力：_____mmHg

1. 苯甲酸燃燒反應測量數據

[illegible]

2. 蔗糖燃燒反應測量數據

[illegible]

3. 萘燃燒反應測量數據

[illegible]

助教簽核：

日期：