

## 实验2 燃烧热的测定

### 1. 实验目的

- (1)明确燃烧热的定义，了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别与联系；
- (2)掌握量热技术的基本原理；学会测定萘的燃烧热；
- (3)了解氧弹卡计主要部件的作用，掌握氧弹卡计的实验技术；
- (4)学会雷诺图解法校正温度改变值。

### 2. 实验原理

物质的标准摩尔燃烧热（焓） $\Delta_c H_m^\ominus$ 是指1摩尔物质在标准压力下完全燃烧所放出的热量。在恒容条件下测得的1摩尔物质的燃烧热称为恒容摩尔燃烧热 $Q_{V,m}$ ，数值上等于这个燃烧反应过程的热力学能的变化 $\Delta_r U_m$ ；恒压条件下测得的1摩尔物质的燃烧热称为恒压摩尔燃烧热 $Q_{P,m}$ ，数值上等于这个燃烧热反应过程的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ ，化学反应热效应通常是用恒压热效应 $\Delta_r H_m$ 来表示。若参加燃烧反应的是标准压力下的1摩尔物质，则恒压热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 即为该有机物的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

若把参加反应的气体与生成的气体作为理想气体处理，则存在下列关系式：

$$Q_{P,m} = Q_{V,m} + (\sum \nu_B)RT \quad (1)$$

式中 $\sum \nu_B$ 为生成物中气体物质的计量系数减去反应物中气体物质的计量系数，R为气体常数，T为反应的绝对温度。 $Q_{P,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 的量纲为(J/mol)

本实验所用测量仪器为氧弹量热计(也称氧弹卡计)，按照结构及其与环境之间的关系，氧弹量热计通常分为绝热式和外槽恒温式，本实验所用为外槽恒温式量热计，其结构与使用方法详见2.3.2.1节。

氧弹为高度抛光的刚性容器，耐高压、耐高温、耐腐蚀，密封性好，是典型的恒容容器。测定粉末样品时须压成片状，以免充氧时冲散样品或燃烧时飞散开来。

量热反应测量的基本原理是能量守恒定律。热是一个很难测定的物理量，热量的传递往往表现为温度的改变。而温度却很容易测量。在盛有定量水的容器中，样品的物质的量为n摩尔，放入密闭氧弹，充氧，然后使样品完全燃烧，放出的热量传给水及仪器各部件，引起

温度上升。设系统（包括内水桶、氧弹本身、测温器件、搅拌器和水）的总热容为  $C$ （通常称为仪器的水当量，即量热计及水每升高 1K 所需吸收的热量），假设系统与环境之间没有热交换，燃烧前、后的温度分别为  $T_1$ 、 $T_2$ ，则此样品的恒容摩尔燃烧热为：

$$Q_{V,m} = -\frac{C(T_2 - T_1)}{n} \quad (2)$$

式中， $Q_{V,m}$  为样品的恒容摩尔燃烧热( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )； $n$  为样品的摩尔数 (mol)； $C$  为仪器的总热容( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$  或  $\text{J}/^\circ\text{C}$ )。上述公式 (3-2-2) 是最理想、最简单的情况。但是，由于一方面：氧弹量热计不可能完全绝热，热漏在所难免，因此，燃烧前后温度的变化不能直接用测到的燃烧前后的温度差来计算，必须经过合理的雷诺校正才能得到准确的温差变化（需由温度—时间曲线(即雷诺曲线)确定初温和最高温度）。另一方面，多数物质不能自燃，如本实验所用萘，必须借助电流引燃点火丝，再引起萘的燃烧，因此，(3-2-2) 式等式左边必须把点火丝燃烧所放热量考虑进去（有些教材为了保证压片时点火丝不被压断，建议采用棉线把点火丝绑在样品压片上的方法，此时左边公式还要考虑棉线燃烧所释放的热量，本教材不考虑用棉线），如式 (2-3)：

$$-nQ_{V,m} - m_{\text{点火丝}}Q_{\text{点火丝}} = C\Delta T \quad (3)$$

式中： $m_{\text{点火丝}}$  为点火丝的质量， $Q_{\text{点火丝}}$  为点火丝的燃烧热，点火丝（铁丝）燃烧热为  $-6694.4 \text{ J/g}$ ， $\Delta T$  为校正后的温度升高值。

仪器热容  $C$  的求法是用已知燃烧焓的物质(如本实验用苯甲酸)，放在量热计中燃烧，测其始、末温度，经雷诺校正后，按上式即可求出  $C$ 。

样品完全燃烧是实验成功的第一关键，为此氧弹充以  $10 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$  的高压氧，因此要求氧弹密封耐压，耐腐蚀。同时，为燃烧完全，避免充氧时样品散开，粉末状样品必须压成片状。第二个关键是使燃烧后放出的热量尽可能全部传递给卡计本身和其中盛装的水，而几乎不与周围环境发生热交换。为了减少卡计与环境的热交换，卡计放在一水恒温的套壳中，故称外壳恒温卡计。另外卡计壁高度抛光也是为了减少辐射。

虽然采取了多种措施，但热漏还是无法完全避免，因此，燃烧前后温度的变化值还是不能直接精确测出来，必须经过雷诺作图法或计算法校正(见本节附录)。本实验用精密数字

式贝克曼温度计来测量温度差。

**[注]**精确测量时还要减去由于氮气氧化生成硝酸时所产生的热量，方法为燃烧完毕用蒸馏水（每次 10 mL）洗涤氧弹内壁三次，洗涤液收集在 150 mL 锥形瓶中，煮沸片刻，以 0.1 mol/L 标准氢氧化钠溶液滴定。计算公式为：

$$-nQ_{V,m} - m_{\text{点火丝}}Q_{\text{点火丝}} - 5.98V_{\text{NaOH}} = C\Delta T \quad (4)$$

式中：5.98（J/mL）为每滴定 1 mL 0.1 mol/L 标准氢氧化钠溶液相当于氮气氧化生成硝酸时产生的热量， $V_{\text{NaOH}}$  为滴定时所消耗 NaOH 溶液的体积。

### 3. 仪器和试剂

外槽恒温式氧弹卡计(一个)	氧气钢瓶(一瓶)
压片机 (2 台)	数字式贝克曼温度计(一台)
0~100℃温度计(一支)	万用电表 (一个)
扳手 (一把)	萘 (A.R)
	苯甲酸 (A.R)
	点火丝 (铁丝) (约 10 cm 长)

### 4. 实验步骤

#### 4.1 测定氧弹卡计和水的总热容 $C$

##### 4.1.1 样品压片

压片前，先检查压片用模子，若发现压模有铁锈、油污和尘土等，必须擦净后才能进行压片。用台秤称取约 0.8 克左右的苯甲酸，压好样品，再用分析天平分别准确称取一段 10 cm 长的点火丝和棉线，再用棉线将点火丝绑在样品（不能有粉末）上，然后在分析天平上准确称重。

##### 4.1.2 装置氧弹、充氧气

将绑好点火丝的苯甲酸样品放在氧弹卡计的燃烧皿中，压片应尽量进入燃烧皿（切忌把压片悬挂于燃烧皿上方），将点火丝的两端分别嵌入绑紧在氧弹中的二根电极上（见 2.3.2.1 节图 2-3-10），旋紧氧弹盖，用万能电表检查电极是否通路。

氧气钢瓶的构造原理、使用方法与安全事项参阅 2.2.3 节。连接好氧气瓶和氧气减压阀表，并用铜导管（高压管）将减压表与氧弹进气管相连接，打开氧气瓶上端阀门，此时减压阀表中指针旋转所指示的压力即为氧气瓶中氧气总压力，然后略为旋紧减压阀（即打开），使减压表上另一表盘的指针压力读数约为 10 Kg/cm<sup>2</sup>。随即放松（即关闭）减压阀。按动充氧装置的手柄，使充氧仪上压力表的指针为 10 MPa，保持数秒，此时氧弹已充有约 10 MPa

的氧气，为了排除氧弹内的空气，应反复充放两三次。取下氧弹。关闭氧气瓶上的阀门，打开减压阀放掉管边和氧气表中的余气。

#### 4.1.3 燃烧温度的测量

将充好氧气的氧弹再用万用表来检查是否通路。若通路则可将氧弹放入卡计的水桶内（见 2.3.2 节图 2-3-9），用量筒准确量取已被调节到低于外筒水温  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  的自来水 2800 毫升（外筒水温事先调节到低于室温  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，非精确测量时，此调节水温的步骤可不做要求，直接量取自来水倒入水桶即可）倒入水桶内，装好搅拌轴（叶片不能碰壁），盖上盖子，将贝克曼温度计探头插入水中，插到桶中氧弹一半深度的位置，此时用普通温度计读出水外筒水温和铜水桶内的水温。氧弹两电极用电线连接在点火器上，然后开动搅拌马达，待温度稳定上升后，每隔半分钟读取贝克曼温度计一次，这样连续记录 5 分钟，得到燃烧前期的温度。此刻迅速按下点火器上点火键通电点火，判断点火是否成功有两个标准：一是点火器电流表指针是否先发生偏转（表示已通电）后又迅速回零（表示点火丝已燃断）；二是温度在一分钟内是否迅速上升。否则需打开氧弹检查原因。自按下电键点火后，读数仍半分钟记录一次，直到温度出现最高点（或温度基本维持不变），此阶段的温度作为燃烧期间的温度；当温度升到最高点并开始下降后仍继续记录 5 分钟作为燃烧结束后后期温度，方可停止实验。

实验停止后，小心取出贝克曼温度计，拿出氧弹，放出氧弹中剩余气体，最后旋开氧弹盖，检查样品燃烧结果，若氧弹有许多黑色的残渣，表示燃烧不完全，实验失败。燃烧完全的，燃烧后剩下的铁丝取出称其重量（或事先称出每厘米铁丝重量，用量长度的办法计算重量），自点火丝重量中减去未燃烧铁丝重量再计算。倒去铜水桶的水并用毛巾擦干待下次实验用。用同样方法，再用苯甲酸进行一次实验，求平均值。

#### 4.2 萘燃烧热的测定

称取 0.5 克左右的萘二份，同上实验操作进行两次，求平均值。

最后倒去自来水，擦干铜水桶待下次实验用。

### 5. 数据处理

(1) 用图解法求出苯甲酸燃烧引起卡计温度变化的差值  $\Delta T$ ，计算卡计的热容  $C$ ，并求出二次实验所得水当量的平均值。

(2) 用图解法求出萘燃烧引起卡计温度变化的差值  $\Delta T$ ，计算萘的恒容摩尔燃烧热  $Q_{V,m}$ （二次实验的平均值）。

(3) 由恒容摩尔燃烧热  $Q_{V,m}$  求恒压摩尔燃烧热  $Q_{P,m}$  (即  $\Delta_C H_m^\ominus$ )

(4) 由基尔霍夫定律将  $\Delta_C H_m^\ominus (T)$  换成  $\Delta_C H_m^\ominus (298.15\text{K})$ , 并与文献值比较 (所需数据自行查表, 此处认为压力始终为一个标准大气压)。

## 6. 实验评注与拓展

本实验成功的关键:

- (1) 保证样品完全燃烧, 是实验成功的关键之一。为此, 样品压片须力度适中。
- (2) 氧弹点火要迅速而果断, 点火丝与电极要接触良好, 防止松动。
- (3) 实验结束后, 一定要把未燃烧的铁丝质量从公式中减掉。
- (4) 在测定过程中, 应该避免卡计周围的温度大幅度波动。

量热法是物理化学中一个重要的实验技术, 主要用来测定反应的热效应 (包括燃烧热、物质生成热、中和热、反应热等)、相变热和热容等。它能定性检测放热或吸热过程的存在, 定量测定这些过程的进行程度; 用来研究物质的平衡性质; 通过热化学数据研究某些有机物的结构等, 这些数据对于热力学和热化学的计算是很重要的。

例如: 有些化合物如蔗糖等, 不能从稳定的单质直接合成, 其生成焓也就无法通过实验直接测定, 只能依靠间接方法进行测定。对于有些容易在氧气中燃烧的物质 (如大多数的有机物), 则可以测定其燃烧热。在燃烧产物生成焓都已知的前提下, 利用盖斯定律可求得该化合物的生成焓。

另外, 本实验所用氧弹卡计, 除可以测定固体物质的燃烧热外, 也可以测定液体物质的燃烧热; 不仅限于物质在氧中的燃烧, 也可充以其它气体, 如充氯气研究物质氯化反应的热效应。

## 7. 提问与思考

- (1) 什么是燃烧热? 它在化学计算中有何应用?
- (2) 什么是卡计和水的当量? 如何测得?
- (3) 测量燃烧热两个关键要求是什么? 如何保证达到这两个要求?
- (4) 实验测量到的温度差值为何要经过雷诺作图法校正, 还有哪些误差来源会影响测量的结果?
- (5) 通过燃烧热测定实验, 你能否自己设计实验, 利用数据来判断煤、柴油、天然气哪个热值最大?

## 参考资料

[1]吴子生, 严忠主编. 物理化学实验指导书. 长春: 东北师范大学出版社, 1995

[2]复旦大学等编. 物理化学实验. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2005

[3]傅献彩, 沈文霞等编. 物理化学. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 1990

[4]董迨传, 郑新生主编. 物理化学实验指导. 郑州: 河南大学出版社, 1997

#### 附录: 雷诺作图法的原理:

称适量待测物质, 使燃烧后水温升高  $1.5 \sim 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 预先调节水温低于室温  $0.5 \sim 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 然后将燃烧前后历次观察的贝氏温度计读数对时间作图, 联成 FHDG 线如图 3-2-3。

图中 H 相当于开始燃烧之点, D 点为观察到最高温度读数点, 将 H 所对应的温度  $T_1$ , D 所

对应的温度  $T_2$ , 计算其平均温度  $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ , 过 T 点作横坐标的平行线, 交 FHDG 线于一

点, 过该点作横坐标的垂线 a, 然后将 FH 线和 GD 线外延交 a 线于 A、C 两点, A 点与 C 点所表示的温度差即为欲求温度的升高  $\Delta T$ 。图中 AA' 表示由环境辐射进来的热量和搅拌引进的能量而造成卡计温度的升高, 必须扣除之。CC' 表示卡计向环境辐射出热量和搅拌而造成卡计温度的降低, 因此, 需要加上, 由此可见, AC 两点的温度差客观地表示了由于样品燃烧使卡计温度升高的数值。

有时卡计的绝热情况良好, 热漏小, 而搅拌器功率大, 不断稍微引进热量, 使得燃烧后的最高点不出现, 如图 3-2-4, 这种情况下  $\Delta T$  仍可以按同法校正之。

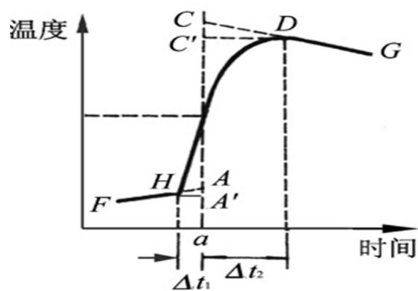


图 3-2-3 绝热较差时的雷诺校正

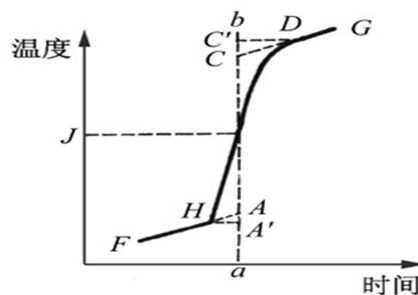


图 3-2-4 绝热良好时的雷诺校正