

实验三 燃烧热的测定

XXX PBXXXXX

中国科学技术大学 化学与材料科学学院 某某系 某某专业

【摘要】 燃烧热是可燃物的一个重要化学数据。本实验通过雷诺校正图的思想 and 弹式量热计测定萘的恒压燃烧热。其中根据雷诺校正图的思想实验构建一个近似“理想的绝热环境”是实验的关键。实验结果具有较小的实验误差。报告中进行了详细的数据处理与误差分析，并进行了实验改进和实验总结。对实验者的实验能力的提高有较大帮助。

The heat of combustion is an important chemical data of combustibles. In this experiment, the constant pressure combustion heat of naphthalene was measured by the idea of Reynolds correction chart and bomb calorimeter. Among them, constructing an approximate "ideal adiabatic environment" based on the thought experiment of the Reynolds correction diagram is the key to the experiment. The experimental results have smaller experimental errors. The report carried out detailed data processing and error analysis, and carried out experiment improvement and experiment summary. It will greatly help the experimenter to improve the experiment ability.

【关键词】 燃烧热, 萘, 雷诺校正图, 热力学第一定律; Heat of combustion, naphthalene, Reynolds correction diagram, first law of thermodynamics

1 引言

在热力学中，热效应一直是一个十分重要却又很难测定的物理量。由已知反应的热效应，通过 Hess 定律可以计算出其他许多难以测定反应热反应的热效应。热效应分为等压和等容两种。

燃烧热是可燃物的一个重要化学性质，也是热效应的一种体现。燃烧热 ΔH 是指 1mol 的物质完全燃烧生成稳定氧化物所放出的热量，对于 C 元素，其稳定氧化物为 CO_2 ，而 H 元素对应的则是 H_2O 。

化学反应的热效应可以使用弹式量热计测量，热效应的测量的难点在于制造一个理想的绝热环境，本实验采用雷诺校正图的思想构造“理想的绝热环境”。

2 实验

2.1 实验原理

^[1] (1) 燃烧热是指 1mol 物质完全燃烧时放出的热量。其中完全燃烧是指，组成反应物的各个元素，经过燃烧后，必须显示该元素的最高化合价。还要要求反应的反应物和生成物在指定的温度下都属于标准态。

(2) 根据热力学第一定律，恒容过程的热效应 $Q_V = \Delta U$ ，恒压过程的热效应 $Q_P = \Delta H$ 。存在下列关系式：

$$Q_P = Q_V + \Delta n(RT)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT)$$

其中 Δn 是反应前后气态物质的量的差值。

实验时间: 2021-12-02

报告时间: 2021-12-09

实验室: 环资楼 504

实验室温度: 292.58K

实验室大气压: 101.00KPa

(3) 本实验通过测定萘完全燃烧时的恒容燃烧热,再计算出萘的恒压燃烧热 ΔH 。在计算萘的恒压燃烧热时,应注意其数值的大小与实验的温度有关,其关系式为:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta_r C_P$$

式中的 $\Delta_r C_P$ 是反应前后的恒压热容之差,它是温度的函数。一般说来,反应的热效应随温度的变化不是很大,在较小的温度范围内,我们可以认为 $\Delta_r C_P$ 是一常数。

(4) 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。如果有一种仪器,已知它每升高一度所需的热量,那么,我们就可在这种仪器中进行燃烧反应,只要观察到所升高的温度就可知燃烧放出的热量。根据这一热量我们便可求出物质的燃烧热。

在实验中我们所用的恒温氧弹量热计(恒温氧弹卡计)就是这样一种仪器。为了测得恒容燃烧热,我们将反应置于一个恒容的氧弹中,为了燃烧完全,在氧弹内充入 20 个左右大气压的纯氧。

(5) 为了确定量热卡计每升高一度所需要的热量,也就是量热计的热容,可用通电加热法或标准物质法。本实验用标准物质法来测量量热卡计的热容即确定仪器的水当量。实验中使用的标准物质为苯甲酸,其恒容燃烧时放出的热量为 $26460 J \cdot g^{-1}$ 。实验中将苯甲酸压片准确称量并扣除 $Cu-Ni$ 合金丝的质量后与该数值的乘积即为所用苯甲酸完全燃烧放出的热量。 $Cu-Ni$ 合金丝燃烧时放出的热量及实验所用 O_2 气中自带的 N_2 气燃烧生成氮氧化物溶于水,所放出的热量的总和一并传给卡计使其温度升高。根据能量守恒原理,物质燃烧放出的热量全部被氧弹和周围的介质所吸收,反应过程中温度的变化为 ΔT ,所以氧弹的热容为:

$$C_{卡} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{mQ_V + 2.9l + 5.98V}{\Delta T}$$

m 为苯甲酸的质量(准确到 10^{-5} 克)

l 为燃烧掉的 $Cu-Ni$ 合金丝的长度(cm)

2.9 为每厘米 $Cu-Ni$ 合金丝燃烧放出的热量单位($J \cdot cm^{-1}$)

V 为滴定燃烧后氧弹内的洗涤液所用的 $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 的 $NaOH$ 溶液的体积

5.98 为消耗 $1 ml$ $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 的 $NaOH$ 所相当的热量(单位为 J),由于该数值较小,在实际计算中常常将其忽略。

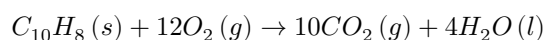
恒容燃烧热 Q_V :

$$Q_{V待测} = \frac{C_{卡} \Delta T - 2.9l}{m_{待测物质的质量}} \times M$$

恒压燃烧热:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT)$$

(6) 萘完全燃烧时的方程式为:



(7)

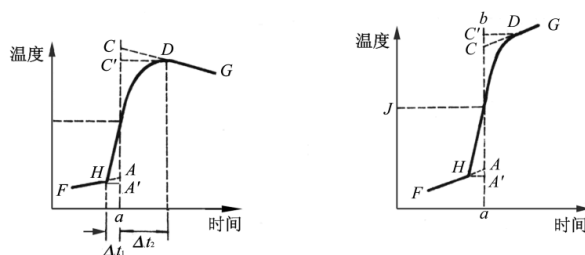


图 1 雷诺校正图

(8)

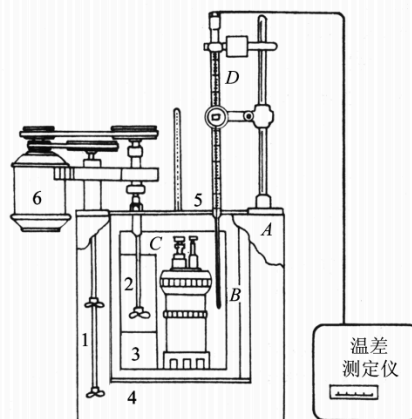


图 2 实验装置图

(9)

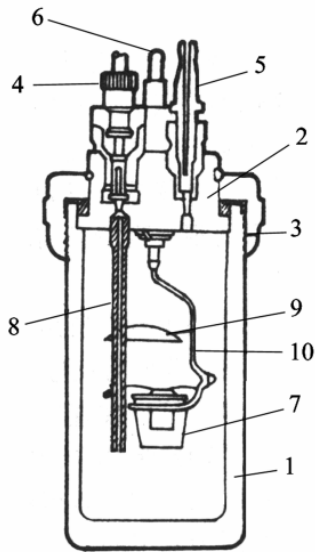


图3 氧弹构造图

2.2 实验仪器与试剂

NTY-10A 型数字千分温度计	南京南大万和科技有限公司
BH-IIS 型燃烧热数据采集接口装置	南京南大万和科技有限公司
HR-15B 型氧弹式量热计	南京南大万和科技有限公司
769YP-15A 粉末压片机	天津市科器高新技术公司
WLS 立式充氧器	南京南大万和科技有限公司
电子分析天平	Sartorius
氧气钢瓶	——
容量瓶	2000ml 与 1000ml 各一个
移液管	若干
吸耳球	一个
苯甲酸 (分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
萘 (分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
Cu-Ni 合金	——

2.3 实验步骤

简要的实验步骤如下:

(1) 量热计水当量的测定:

称取约 0.8g 苯甲酸, 截取约 20cm 金属丝并称重。随后对样品压片, 称重, 利用差量法得到苯甲酸准确质量。装置氧弹, 装置好后充入约 2MPa 氧气。将氧弹卡计装配好, 调节内筒温度比环境温度低约 0.8°C , 此时开始记录温度。约 6min 后, 进行点火。待测量体系温度不再变化后, 停止记录。拆卸装置, 对剩余合金丝称重并记录环境温度。根据公式计算出 $C_{卡}$ 的值。

(2) 萘恒容燃烧热的测定:

称取约 0.6g 的萘。按上述操作步骤, 压片、称重、燃烧等实验操作重复一次。测量萘的恒容燃烧热 Q_V , 根据公式计算 Q_P 。

3 实验结果与分析

具体的数据处理和求解已按要求放在最后的附件中, 这里对我的实验结果进行讨论:

3.1 实验结果

两个雷诺图如下图所示:

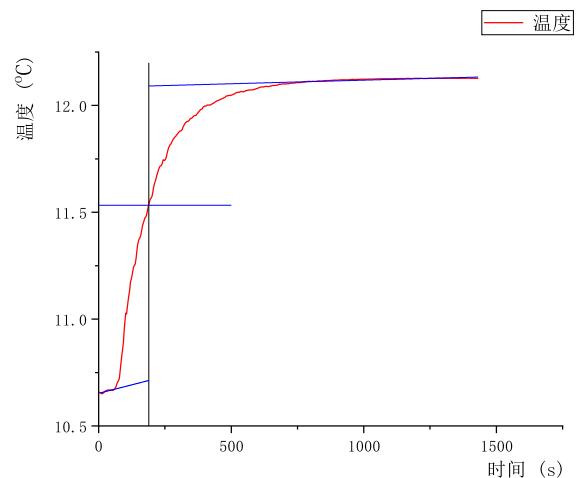


图4 苯甲酸的雷诺校正图

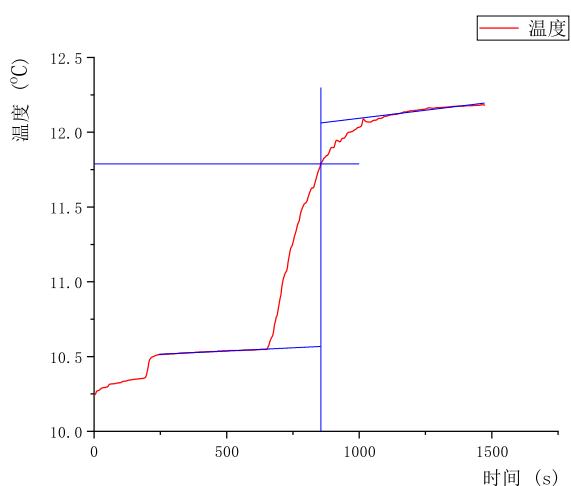


图 5 萘的雷诺校正图

实验中求出氧弹卡计的热容为:

$$C_{\text{卡}} = 15270.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

萘的摩尔恒容燃烧热为:

$$Q_V = -4972.49 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

萘的恒压摩尔燃烧热为:

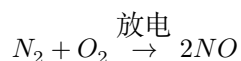
$$\Delta H = -4977.23 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据 *CRC Handbook 102nd(Internet Vision)*^[2] 上的物质的恒压摩尔燃烧热的数据, 查找得到萘的标准恒压摩尔燃烧热为 $5157 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以本实验的相对误差为:

$$\eta = -3.5\%$$

3.2 误差分析

(1) 原理部分, 我们使用的计算公式中只考虑了体系中的两种物质: 有机物(萘或者苯甲酸)和合金丝燃烧产生的热量, 忽略了氧弹中 N_2 在点火时的电火花能够反应放热:



因为空气中氮气含量达 70%, 向氧弹中充入氧气时, 不可避免的使其中混入一些氮气。我们实验中并未使用 $NaOH$ 溶液对反应后的物质进行滴定, 忽略了氮气燃烧产生的热效应, 产生了误差。

(2) 苯甲酸的雷诺校正图中反应前, 温度稳定时间太短(实验操作失误), 造成这段曲线数据点较少, 进行线性拟合时线性相关性较差, 从而产生较大的误差。

(3) 实验中观察到反应结束后剩余的合金丝表面有黑色固体附着, 可能是产生的氧化物等, 同时观察到在氧弹内部也有少量黑色物质附着, 难以一并称量。这些物质的附着会使得合金丝的实际用量不准, 产生误差。

(4) 在调节水温时, 即使采用移液管, 过程中可能移液管中的液体也会有少量滴落在外, 使得体系的总水量不是 3000 ml , 从而产生误差。

(5) 实验室温度太低, 导致厚壁圆筒的温度实际上高于环境温度, 理论上, 使用温度计测量厚壁圆筒中的水的温度即为环境的温度, 但由于厚壁圆筒的温度高于环境的温度, 导致厚壁圆筒的温度不断降低, 环境的温度测量不准确, 从而产生误差。

即实验体系并不是完全绝热的, 会向实验室散发热量从而引起误差。

(6) 雷诺校正图的核心思想是通过正负传热相抵以减小误差, 这就对点火前温差有较严的要求。从我做出的雷诺校正图中可以看出, 温度急剧变化前后的数值并不与温差为零的位置严格对称, 这将导致一定的误差。

(7) 实验中我们进行了多次拟合, 代入多个公式, 最终求出了萘的恒压摩尔燃烧热, 这其中数据的保留累计下来, 也会产生一定的误差。

3.3 实验改进

(1) 利用老师上课讲到的, 利用 $NaOH$ 滴定反应后的剩余物质, 考虑氮气的反应产生的热量, 使得实验结果更为精确。

(2) 查找相关的文献,^[3] 文献中提出可以利用程序升温法和温度跟踪法两种方法测量物质的燃烧热, 并具有较高的准确度。

3.4 实验结论

通过本实验的探究和相关的数据处理, 我们求解出萘的恒压摩尔燃烧热为: $\Delta H = -4977.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对误差为 -3.5% , 结果较为准确。

4 实验体会和心得

本次实验测量萘的燃烧热在实验的设计上有两个部分较为巧妙, 一是使用已知燃烧热的物质-苯甲酸求出, 氧弹的热容; 二是使用雷诺校正图的思想把一个非理想的绝热环境变为一个“理想的绝热环境”。

本次实验对操作的要求较高, 需要实验者细致、耐心的操作。将合金丝对折、压片、氧弹的安装、水温的调控等都需要我们细致的操作才能成功。

实验的数据处理部分并不是很难。

这个实验让我较为深入的了解了利用雷诺校正图的思想测量物质燃烧热的方法, 收获较多。

参考文献

- [1] 物理化学实验课程组. 燃烧热的测定[J]. 2021(03).
- [2] LIDE D R. Crc handbook of chemistry and physics, 102nd(internet version 2021): volume 102[M]. CRC press, 2021.
- [3] 李震. 氧弹式量热法测燃烧热实验的改进[J]. 大学化学, 2001, 16(4): 36-38.