

实验一 燃烧热的测定

内容提要

燃烧热是热化学中重要的基本数据,利用燃烧热的数据以及盖斯定律可以计算其他反应的热效应。本实验采用氧弹式量热计测定萘的燃烧热(即定容反应热),并通过计算求定压反应热。

目的要求

- 1、了解氧弹量热计的原理、构造和使用方法,学会用其测定固定试样的燃烧热。
- 2、学习有关热化学实验的一般知识。

实验关键

- 1、用天平称量要准确,尽量做到既不引进杂质,又不丢失样品。
- 2、充氧时注意旋紧氧弹盖,以免漏气而燃烧不完全。

预备知识

燃烧热是温度为 T 时由物质 B 与氧进行完全氧化所放出的热。要注意“完全氧化反应”的含意。 C 氧化生成 CO 并非完全氧化反应,因 CO 尚能继续氧化生成 CO_2 。

实验原理

燃烧热的测定是将可燃物质、氧化剂及其容器与周围环境隔离,测定燃烧前后系统温度的升高值 ΔT ,再根据系统的热容 C ,可燃物质的质量 m ,计算每克物质的燃烧热 Q 。系统的热容,一般是利用已知燃烧热的标准物质在相同条件下完全燃烧,根据其燃烧前后系统温度的变化 ΔT ,每克物质的燃烧热 Q_F ,利用公式求出。

本实验测得的是恒容反应热, Q_p 可以通过反应热 Q_v 求得。

目的

用氧弹量热计测定萘的燃烧热。

原理

在适当的条件下,几乎所有的有机物都能迅速而完全地进行氧化反应,这就为准确测定它们的燃烧热创造了有利条件。

为了使被测物质能迅速而完全燃烧,就需要有强有力的氧化剂。在实验中经常使用压力为 $25\sim 30$ 大气压($2533\sim 3039\text{ kPa}$)的氧气作为氧化剂。用HR-15型氧弹量热计进行实验时,氧弹放置在装有一定量水的铜水桶中,水桶外是空气隔热层,再外面是温度恒定的水夹套。

标准燃烧热指的是：在标准状态下，1mol物质完全燃烧成同一温度的指定产物（C和H的燃烧产物为 CO_2 ， H_2O ）的焓变化。用 $\Delta_c H_m^0$ 表示。

在氧弹量热计中，可测得物质的定容摩尔燃烧热 $\Delta_c U_m$ ：若气体为理想气体，忽略压力影响，则

$$\Delta_c H_m^0 = \Delta_c U_m + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Δn —燃烧前后气体的物质的量的变化。

样品在体积固定的氧弹中燃烧放出的热和引火丝燃烧放出的热，大部分被水桶中的水吸收；另一部分则被氧弹、水桶、搅拌器及温度计等所吸收，在量热计与环境没有热交换的情况下，可写出如下的热量平衡式：

$$Q_v \cdot a + qb = w \cdot h \cdot \Delta t + c_{\text{总}} \cdot \Delta t$$

式中： Q_v —被测物质的定容燃烧热（kJ/g）； a —被测物质的重量（g）； q —引火丝的燃烧热(kJ/g)（铁丝为6.72kJ/g，镍丝为3.26 kJ/g）， b —烧掉了的引火丝重量（g）； w —水桶中的水重（g）， h —水的比热(kJ/g·°C)； $c_{\text{总}}$ —氧弹、水桶的总热容（kJ/°C）；

Δt —与环境无热交换时的真实温差(°C)。

如在实验时保持水桶中水量一定,把上式右端常数合并得到下式：

$$Q_v \cdot a + qb = K \cdot \Delta t \quad (*)$$

式中： $K = (w \cdot h + c_{\text{总}})$ kJ/°C，称为量热计的水当量。

实际上，氧弹式量热计不是严格的绝热系统，加之由于传热速度的限制,燃烧后由最低温度达最高温度需一定的时间，在这段时间里系统与环境难免发生热交换，因而从温度计上读得的温差就不是真实的温差 Δt 。为此，必须对读得的温差进行校正，利用雷诺曲线矫正法（方法附后）。

在考虑了温差校正后，其实温差 Δt 应该是：

$$\Delta t = t_{\text{高}} - t_{\text{低}} + \Delta t_{\text{校正}}$$

式中： $t_{\text{低}}$ —点火前读得量热计的最低温度：

$t_{\text{高}}$ —点火后，量热计达到最高温度后，开始下降的第一个读数。

从(*)式可知，要测得样品的 Q_v 必须知道仪器常数（仪器的水当量） K 。测定的方法是以一定量的已知燃烧的标准物质（常用苯甲酸,其 $Q_v = 26.58$ kJ/g）在相同的条件下进行实验，测得 $t_{\text{低}}$ 、 $t_{\text{高}}$ ，并用雷诺曲线校正法得到 $\Delta t_{\text{校正}}$ 后，就可按(*)式算出 K 值。

仪器与试剂：

- (1) 氧弹量热计(附压片机)1台； 分析天平1台；
(2) 分析纯苯甲酸； 分析纯萘； 引火丝； 纯氧气；

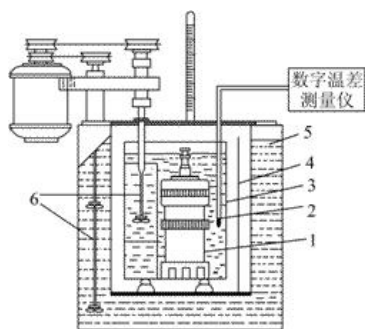


图1 氧弹量热计

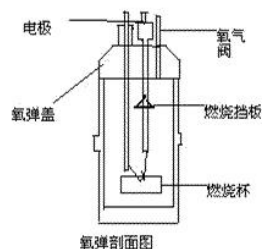


图2 氧弹结构示意图

实验步骤:

一、量热计常数的测定

- 1.在分析天平上准确称量苯甲酸片（成品）；或在台秤上称取约0.5-0.6克标准级苯甲酸，用布擦净压片机，然后把压片模装在压片机上，从上口装入台秤粗称过的苯甲酸，进行压片。压片若被沾污，可用小刀刮净，然后在干净的玻璃板上轻轻敲击2~3次，再在分析天平上准确称量。
- 2.用手拧开氧弹盖，将其放在专用架上，装好专用的石英杯或不锈钢杯。
- 3.取定长度（准确）的引火丝穿过药片，然后将两端固定在引火电极上，盖好并用手拧紧盖。关好出气口，拧下进气管上的螺钉；换接上导气管的螺钉，导气管的另一端与氧气钢瓶上的氧气减压阀连接。打开钢瓶上的阀门缓缓进气，达25~30大气压后，关好钢瓶阀门及减压阀，拧下氧弹上导气管的螺钉，把原来的螺钉装上，用万用表检查氧弹上导电的两极是否通路，若不通，则需放出氧气，打开弹盖进行检查。
- 4.在两极上接上点火导线，装上已调好的贝克曼温度计(或量热温度计)，盖好盖子。在量热计夹套中装自来水，铜水桶中装入3L自来水。然后把氧弹放入铜水桶中，若水尚未淹至弹盖上缘，还应加入一定量的水（如250或500毫升等）用手扳动搅拌器，检查浆叶是否与器壁相碰；开动搅拌器。
- 5.待温度变化基本稳定后，开始读点火前最初阶段的温度，每隔半分钟读一次，共10个间隔，该数完毕，立即按电钮点火。指示灯熄灭表示着火，继续每半分钟读一次温度，直至温度开始下降后。再读取最后阶段的10次读数，便可停止实验。温度上升很快阶段的温度读数可较粗略，最初阶段和最后阶段则需精密到0.002℃。
- 6.停止实验后关闭搅拌器，先取下温度计，再打开量热计盖，取出氧弹并将其拭干，打开放气阀门缓缓放气，放完气后，拧开盖子，检查燃烧是否完全，若弹内有炭黑或未燃烧的试样时，则应认为实验失败。若燃烧完全，则量取燃烧后剩下的引火丝长度。

二、萘燃烧热的测定

- 1.在台秤上称取约0.5-0.6克萘。

2.用布擦净压片机,然后把压片模装在压片机上,从上口装入约0.5克(台秤粗称)的萘,进行压片。压片若被沾污,可用小刀刮净,然后在干净的玻璃板上轻轻敲击2~3次,再在分析天平上准确称量。

3.以下步骤同上。

数据处理:根据实验数据计算:

(1)量热计的水当量。

(2)萘的恒压燃烧热,并与文献值比较。

思考题

1、写出萘燃烧过程的反应方程式,如何根据实验测得的 Q_v 求出 Q_p ?

2、量热计中哪些部分是系统?哪些部分是环境?系统和环境是通过哪些途径来进行热交换?

附:雷诺曲线校正法:

当适量待测物质燃烧后使量热计中的水温升高 $1.0\sim 2.0^\circ\text{C}$ 。将燃烧前后历次观测到的水温记录下来,并作图,连成 $abcd$ 线(图3)。图中 b 点相当于开始燃烧之点, c 点为观测到的最高温度读数点,由于量热计和外界的热量交换,曲线 ab 及 cd 常常发生倾斜。取 b 点所对应的温度 T_1 , c 点对应的温度 T_2 ,其平均温度为 T ,经过 T 点作横坐标的平等线 TO ,与折线 $abcd$ 相交于 o 点,然后过 o 点作垂直线 AB ,此线与 $a b$ 线和 $c d$ 线的延长线交于 E, F 两点,则 E 点和 F 点所表示的温度差即为欲求温度的升高值 ΔT 。如图3所示, EE' 表示环境辐射进来的热量所造成量热计温度的升高,这部分必须扣除;而 FF' 表示量热计向环境辐射出热量而造成量热计温度的降低,因此这部分必须加入。经过这样校正后的温差 EF 表示由于样品燃烧使量热计温度升高的数值。

有时量热计的绝热情况良好,热量散失少,而搅拌器的功率又比较大,这样往往不断引进少量热量,使得燃烧后的温度最高点不明显出现,这种情况下 ΔT 仍然可以按照同法进行校正(图4)。必须注意,应用这种作图法进行校正时,量热计的温度和外界环境温度不宜相差太大(最好不超过 $2\sim 3^\circ\text{C}$),否则会引起误差。

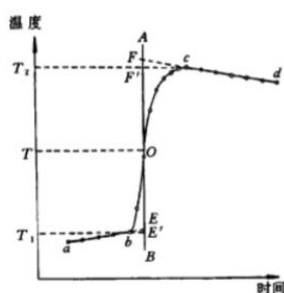


图3 绝热较差时的雷诺校正图

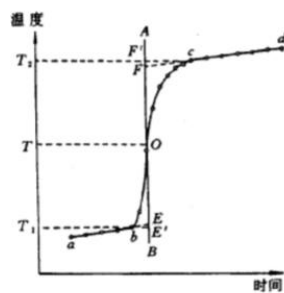


图4 绝热良好时的雷诺校正

