

# 燃烧热的测定

## 一、实验目的

1. 掌握氧弹量热计的使用；用氧弹量热计测定萘的燃烧热；
2. 明确燃烧热的定义，了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别
3. 学会雷诺图解法校正温度改变值

## 二、实验原理

根据热化学的定义，1 mol 物质完全氧化时的反应热称作燃烧热。所谓完全氧化，对燃烧产物有明确的规定。譬如，有机化合物中的碳氧化成一氧化碳不能认为是完全氧化，只有氧化成二氧化碳才可认为是完全氧化。燃烧热的测定，除了有其实际应用价值外，还可以用于求算化合物的生成热、键能等。量热法是热力学的一个基本实验方法。在恒容或恒压条件下可以分别测得恒容燃烧热  $Q_V$  和恒压燃烧热  $Q_P$ 。由热力学第一定律可知， $Q_V$  等于体系内能变化  $\Delta U$ ； $Q_P$  等于其焓变  $\Delta H$ 。若把参加反应的气体和反应生成的气体都作为理想气体处理，则它们之间存在以下关系：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (5-1)$$

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT \quad (5-2)$$

式中， $\Delta n$  为反应前后反应物和生成物中气体的物质的量之差， $R$  为气体常数， $T$  为反应时的热力学温度。热量计的种类很多，本实验所用氧弹热量计是一种环境恒温式的热量计，如图 5.1。

氧弹热量计的安装如图 5.2 所示。图 5.3 是氧弹剖面图

氧弹热量计的基本原理是能量守恒定律。样品完全燃烧所释放的能量使得氧弹本身及其周围的介质和热量计有关附件的温度升高。测量介质在燃烧前后温度的变化值，就可求算该样品的恒容燃烧热。其关系式如下：

$$-\frac{W_{\text{样}}}{M} Q_V - l \cdot Q_l = (W_{\text{水}} C_{\text{水}} + C_{\text{计}}) \Delta T \quad (5-3)$$

式中， $W_{\text{样}}$  和  $M$  分别为样品的质量和摩尔质量， $Q_V$  为样品的恒容燃烧热， $l$  和  $Q_l$  是引燃铁丝的长度和单位长度燃烧热， $W_{\text{水}}$  和  $C_{\text{水}}$  是以水作为测量介质时，水的质量和比热容；

$C_{\text{计}}$ 称为热量计的水当量，即除水之外，热量计升高  $1^{\circ}\text{C}$  所需的热量； $\Delta T$  为样品燃烧前后水温的变化值。



图 5-1 氧弹分析仪

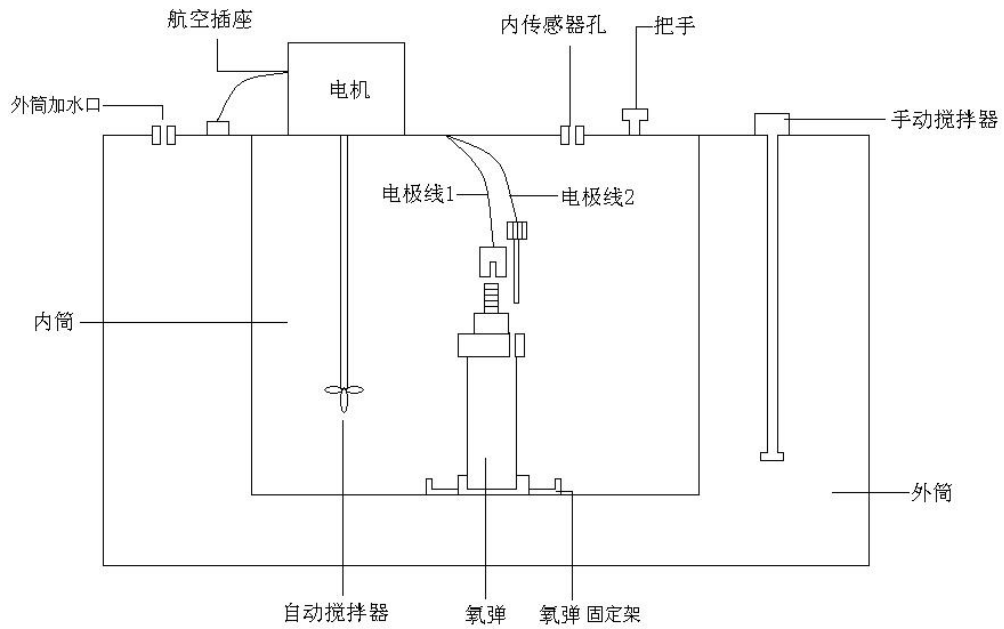


图 5-2 氧弹热量计安装示意图

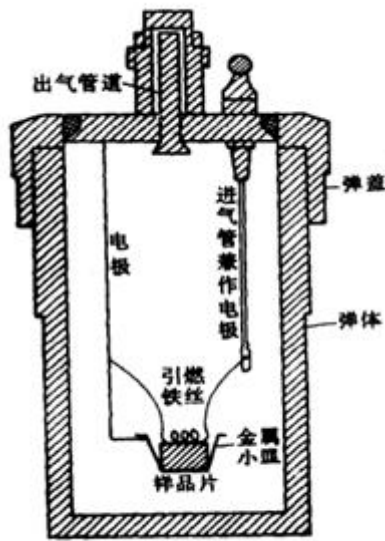


图 5-3 氧弹剖面图

为了保证样品安全燃烧，氧弹中须充以高压氧气或其它氧化剂。因此氧弹应有很好的密封性能，耐高压且耐腐蚀。氧弹放在一个与室温一致的恒温套壳中。盛水桶与套壳之间有一个抛光的挡板，以减少热辐射和空气的对流。

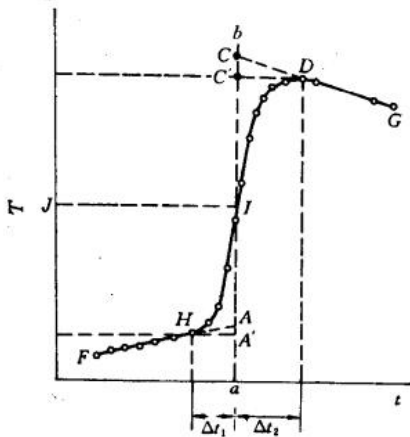


图 5.4 雷诺温度校正图

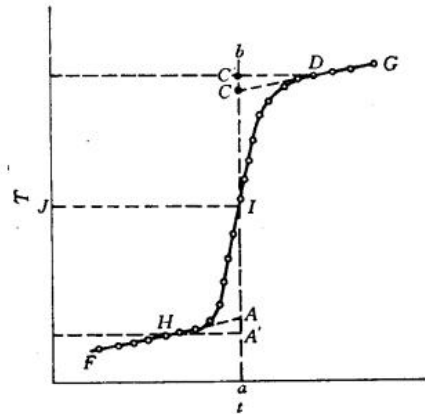


图 5.5 绝热良好情况下的雷诺校正

图

实际上，热量计与周围环境的热交换无法完全避免，它对温差测量值的影响可用雷诺 (Renolds) 温度校正图校正。具体方法为：称取适量待测物质，估计其燃烧后可使水温上升  $1.5 \sim 2.0^{\circ}\text{C}$ 。预先调节水温低于室温  $1.0^{\circ}\text{C}$  左右。按操作步骤进行测定，将燃烧前后观察所得的一系列水温和时间关系作图。得一曲线如图 5.3。图中  $H$  点意味着燃烧开始，热传入

介质； $D$  点为观察到的最高温度值；从相当于室温的  $J$  点作水平线交曲线于  $I$ ，过  $I$  点作垂线  $ab$ ，再将  $FH$  线和  $GD$  线延长并交  $ab$  线于  $A$ 、 $C$  两点，其间的温度差值即为经过校正的  $\Delta T$ 。图中  $AA'$  为开始燃烧到温度上升至室温这一段时间  $\Delta t_1$  内，由环境辐射和搅拌引进的能量所造成的升温，故应予扣除。 $CC'$  为由室温升高到最高点  $D$  这一段时间  $\Delta t_2$  内，热量计向环境的热漏造成的温度降低，计算时必须考虑在内。故可认为， $AC$  两点的差值较客观地表示了样品燃烧引起的升温数值。在某些情况下，热量计的绝热性能良好，热漏很小，而搅拌器功率较大，不断引进的能量使得曲线不出现极高温度点，如图 5.5。校正方法相同。

### 三、仪器与药品

SHR-15B 燃烧热实验装置，YCY-4 充氧器，压片机，氧气钢瓶、减压阀，燃烧丝，萘，苯甲酸，烧杯(1000mL)，塑料桶，直尺，剪刀，万用电表，案秤(10 kg)，温度计( $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ )  
 分析纯苯甲酸 ( $Q_v = -26480 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
 燃烧丝 (Ni-Cr 丝,  $Q_v = -2.9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

#### SHR-15B 燃烧热实验装置说明：

##### (一) 面板示意图

图 5.6 前面板示意图

图 5.7 顶面板示意图

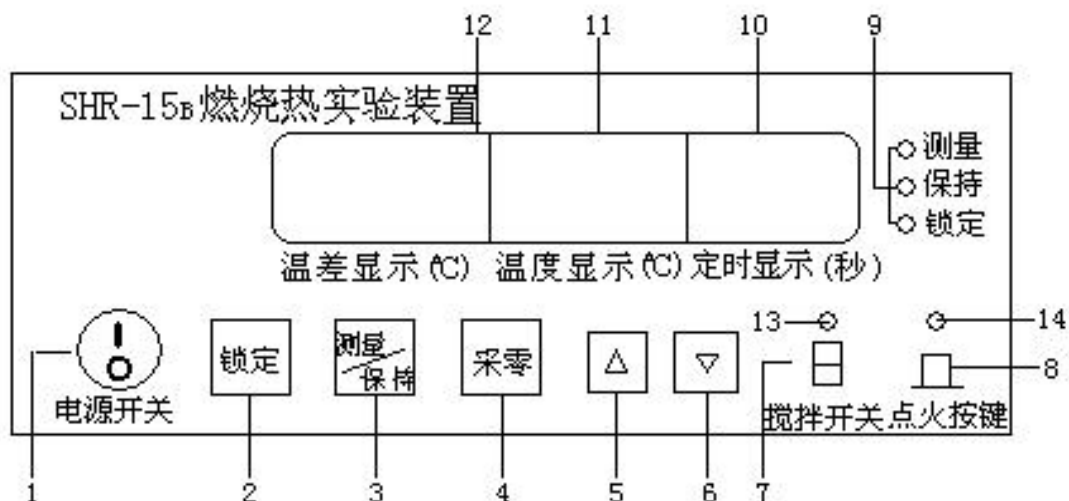


图 5.6 (前面板示意图)

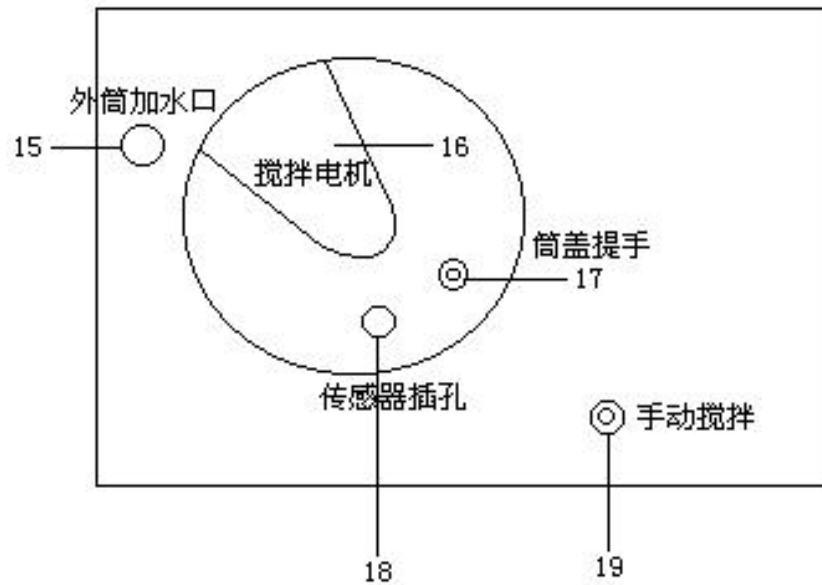


图 5.7 (顶面示意图)

- 1、电源开关。
- 2、锁定键——锁定选择的基温，按下此键，基温自动锁定，此时“采零”键不起作用，直至重新开机。正式实验前请务必按下锁定键。
- 3、测量/保持键——测量与保持功能之间的转换。
- 4、采零键——用于消除仪表当时的温差值。
- 5、增时键——按下此键，可延长定时时间。
- 6、减时键——按下此键，可缩短定时时间。
- 7、搅拌开关。
- 8、点火按键——按下此键，即可实现点火过程。
- 9、指示灯——灯亮，表明仪表处于相对应的状态。
- 10、定时显示窗口——显示设定的间隔时间。
- 11、温度显示窗口——显示所测物的温度值。
- 12、温差显示窗口——显示温差值。
- 13、搅拌指示灯——灯亮，表示搅拌处在工作状态。
- 14、点火指示灯——平时不亮，接上燃烧丝后，此灯亮。按动点火键，开始点火，点火完毕后此灯熄灭。
- 15、外筒加水口
- 16、搅拌电机
- 17、筒盖提手
- 18、传感器插孔
- 19、手动搅拌

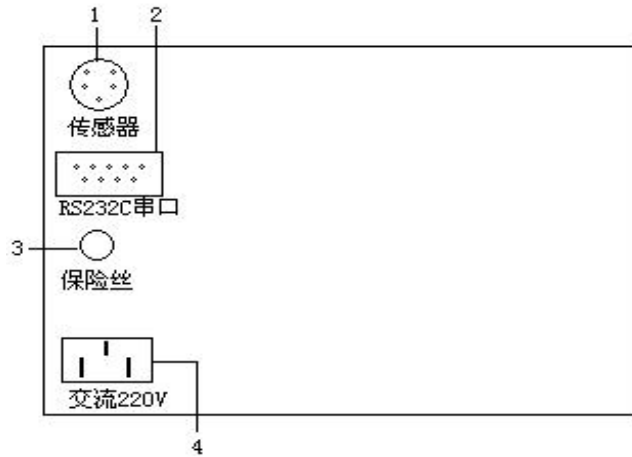


图 5.8 (后面板示意图)

图 5.8 后面板示意图

- 1、传感器插座——将传感器插头插入此插座。
- 2、RS232C 串行口——计算机接口。
- 3、保险丝——2A。
- 4、电源线插座——接 $\sim$ 220V 电源。

## 四、实验步骤

### 一、仪器预热

将量热计及全部附件加以整理并洗净，将量热计与 $\sim$ 220V 电源相接，开启电源开关，进行预热。

**注：此时不要开启搅拌开关。**

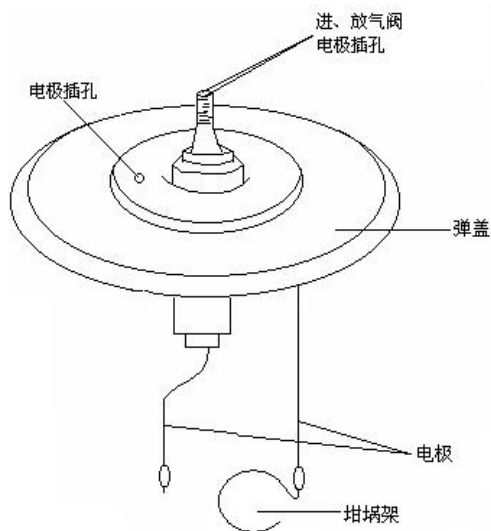


图 5.9 氧弹结构图

## 二、测量水当量

### (1) 样品压片

在天平上粗称 1.0g 左右苯甲酸，在压片机中压成片状（不能压太紧，太紧点火后不能充分燃烧）。压成片状后，再在天平上准确称重。

### (2) 装样

旋开氧弹，把氧弹的弹头放在弹头架上，将样品苯甲酸放入坩埚内，把坩埚放在燃烧架上。取一根燃烧丝测量其长度，将燃烧丝中间绕成螺旋状，然后将燃烧丝两端固定在两根电极上，中部贴紧样品。（**注意：燃烧丝与坩埚壁不能相碰**）。在弹杯中注入 10ml 水，把弹头放入弹杯中，用手拧紧。

### (3) 氧弹充氧

使用高压钢瓶必须严格遵守操作规则。开始先充入少量氧气（减压阀表指示约 0.5MPa），然后将氧弹中的氧气放掉，借以赶出氧弹中的空气。再向氧弹中充入约 2Mpa 的氧气。

### (4) 调节水温

从外筒加水口，给量热计外筒内注满水，用手动搅拌器稍加搅动。将传感器插入加水口，测其温度，记录其温度值。再用筒取适量自来水，测其温度，如温度偏高或相平则加冰调节水温使其低于外筒水温 1 度左右。用容量瓶精取 3000ml 已调好的自来水注入内筒，再将氧弹放入，使水面刚好盖过氧弹。如氧弹有气泡逸出，说明氧弹漏气，寻找原因并排除。将电极线 1 和电极线 2 分别插在氧弹两电极插孔里，此时点火指示灯亮，盖上盖子（**注意：搅拌器不要与弹头相碰**）。同时将传感器插入内筒水中。

### (5) 点火

开启搅拌开关，搅拌指示灯亮，进行搅拌。待水温基本稳定后，按“采零”键后再按“锁定”键。然后将传感器取出放入外筒水中，待温度稳定后，记录其温差值，再将传感器插入内筒水中，待温度稳定后，设置蜂鸣 60 秒一次，每隔 60 秒记录一次温差值（精确至 $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ ），直至连续 10 次水温有规律微小变化。设置蜂鸣 15 秒一次，按下“点火”按钮。此时点火指示灯灭，停顿一会点火指示灯又亮，直到燃烧丝烧断，点火指示灯才灭。氧弹内样品一经燃烧，水温很快上升，点火成功。每隔 15 秒，记录一次温差值，直至两次读数差值小于  $0.005^{\circ}\text{C}$ ，设置蜂鸣 60 秒一次，每隔 60 秒记录一次温差值（精确至 $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ ），连续读 10 个点，实验结束。若采用计算机数据实时采样，则在上述操作同时点开燃烧热数据采集及处理软件界面，进行数据采集。实验结束后保存数据并上传至实验中心网站。

**注意：水温没有上升，说明点火失败，应关闭电源，取出氧弹，放出氧气，仔细检查燃烧丝及连接线，找出原因并排除。**

### (6) 校验

实验停止后，关闭电源，将传感器放入外筒。取出氧弹，放出氧弹内的余气。旋下氧弹盖，测量燃烧后残丝长度并检查样品燃烧情况。样品没完全燃烧，实验失败，须重做；反之，说

明实验成功。

### 三、测量待测物

称取 0.6 克左右萘，同法进行上述实验操作一次。

## 五、数据记录与处理

- 1、做苯甲酸和萘燃烧过程的雷诺校正温度图，分别确定两者的温度变化值 $\Delta T$ 。
- 2、计算仪器水当量和萘的恒容燃烧焓 $Q_V$ ，并计算其恒压燃烧焓 $Q_P$ 。
- 3、根据仪器精度，分析实验误差。

## 六、思考题

- 1、固体样品为什么要压成片状？压片太紧太松对实验结果是否有影响？
- 2、你认为本实验最关键的一步是什么？

### 参考文献

- [1] 天津大学物理化学教研室编，《物理化学》，第三版，上册，北京，高等教育出版社，1992，97
- [2] 复旦大学编，《物理化学实验》，第二版，北京，高等教育出版社，1993，43
- [3] D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. W. Nibler, Experiments in Physical Chemistry, 5th edn, New York, McGraw-Hill Book Company, 1989, 161
- [4] 北京大学化学系物理化学教研室编，《物理化学实验》，第三版，北京，北京大学出版社，1995
- [5] R. C. Weast ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., Boca Florida, 1986, 272
- [6]

恒压燃烧热	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	测定条件
苯甲酸	-3226.9	-26410	$P^\theta$ 20°C
萘	-5153.8	-40205	$P^\theta$ 20°C