

实验二 燃烧焓的测定

一、实验目的

1. 通过萘的燃烧焓测定,了解氧弹热量计各主要部件的作用,掌握燃烧焓的测定技术。
2. 了解定压燃烧焓与定容燃烧焓的差别及相互关系。
3. 学会雷诺(Renolds)图解法校正温度改变值。

二、实验原理

燃烧焓 $\Delta_c H_m$ 是热化学中的基本数据之一,它是指单位物质的量的物质与氧气完全燃烧生成规定的燃烧产物时的摩尔焓(变)。所谓规定的燃烧产物是指化合物中的 C 转变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、H 转变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、S 转变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、N 转变为 $\text{N}_2(\text{g})$ 等。

燃烧焓 $\Delta_c H_m$ 的测量来源于量热实验,所依据的热力学公式为

$$\Delta_c H_m = Q_p \quad (2-1)$$

式中 Q_p 是反应在定压条件下进行时的反应热(定压燃烧热)。对于燃烧反应,反应要在定容器中,测量的是反应的定容燃烧热 Q_v 。 Q_p 和 Q_v 测量的条件不同,可按下式进行换算:

$$Q_p = Q_v + RT \sum_B \nu_{B(\text{g})} \quad (2-2)$$

式中: $\sum_B \nu_{B(\text{g})}$ 是反应式中气相物质化学计量数之和; R 为摩尔气体常数; T 为反应时的热力学温度。

本实验是利用氧弹热量计(如图 2-1 所示)测量萘(C_{10}H_8)的燃烧焓,实际上所测量的是定容燃烧热 Q_v 。热量计测量 Q_v 的原理是将一定量的待测样品在氧弹中完全燃烧,燃烧时放出的热量使热量计的温度升高,通过测量燃烧反应前后温度的变化值,就可以按下式计算出待测样品的 Q_v :

$$mQ_v = C\Delta T - Q_{\text{点火丝}} m_{\text{点火丝}} \quad (2-3)$$

式中: m 为待测样品的质量; Q_v 为待测样品的定容燃烧热; $Q_{\text{点火丝}}$ 为点火丝的定容燃烧热; $m_{\text{点火丝}}$ 为点火丝的质量; ΔT 为样品燃烧前后热量计的温度变化; C 为热量计的热容,它是指热量计(包括热量计中的水)升高 1 K 时所吸收的热量。通常用已知 Q_v 的物质标定热量计热容 C ,一般采用高纯度的苯甲酸作为标准物质(定容燃烧热 $Q_v = -26460 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。当获得热量计热容 C 之后,再通过实验测量待测样品的 ΔT ,利用式(2-3)计算待测样品的定容燃烧热。

氧弹是一个特制的不锈钢容器(如图 2-2 所示)。为了保证样品在其中完全燃烧,氧弹中应充以高压氧气,因此要求氧弹密封、耐高压、抗腐蚀。测定粉末样品时必须将样品压成片状,以免充气时冲散样品或者在燃烧时飞散开来,造成实验误差。本实验成功的首要关键是样品必须完全燃烧。其次,还必须使燃烧后放出的热量尽可能全部传递给热量计本身和其中盛放的水,而几乎不与周围环境发生热交换。为此,在热量计外面设置一个套壳,此套壳有些是恒温的,有些

是绝热的。本实验采用外壳恒温量热方式。热量计壁高度抛光,这是为了减少热辐射。热量计和套壳间设置一层挡屏,以减少空气的对流;加搅拌装置,使水温均匀。但是,热量的散失仍然无法完全避免,这可能是由于环境向热量计辐射进热量而使其温度升高,也可能是由于热量计向环境辐射出热量而使热量计的温度降低。因此燃烧前后温度的变化值不能直接准确测量,而必须经过雷诺曲线图解法进行校正,校正的方法如下。

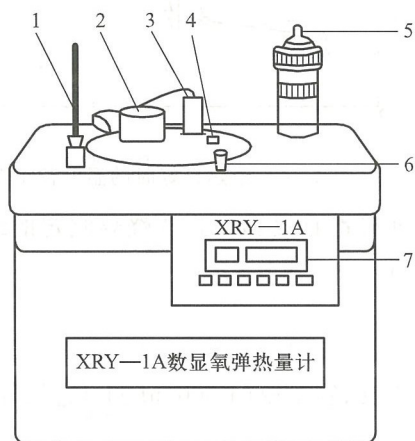


图 2-1 氧弹热量计

- 1—玻璃温度计;2—搅拌电动机;3—温度传感器;4—翻盖手柄;5—氧弹体;
6—手动搅拌柄;7—控制器面板

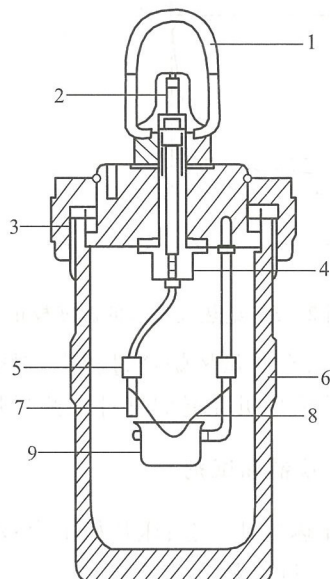


图 2-2 氧弹的构造

- 1—拉环;2—气阀柄;3—密封圈;4—气阀;
5—导电套圈;6—氧弹弹筒;7—导电柱;
8—点火丝;9—坩埚(燃烧皿)

将燃烧前后历次观测到的水温记录下来,并作图,联成 $abcd$ 线(图 2-3)。图中 b 点相当于开始燃烧之点, c 点为观测到的最高温度点,由于热量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 $(T_1 + T_2)/2$ 为 T ,经过 T 点作横坐标的平行线 TO' ,与折线 $abcd$ 相交于 O' 点,然后过 O' 点作垂直线 AB ,此线与 ab 线和 cd 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 。 EE' 表示环境辐射进来的热量所造成热量计温度的升高,这部分是必须扣除的;而 FF' 表示热量计向环境辐射出热量而造成热量计温度的降低,因此这部分是必须加入的。经过这样校正后的温度差表示了由于样品燃烧使热量计温度升高的数值。有时热量计的绝热情况良好,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许热量,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 2-4)。

必须注意,应用雷诺校正法时,热量计的温度和外界环境的温度不宜相差太大(最好不超过 $2 \sim 3^\circ\text{C}$),否则会引进误差。

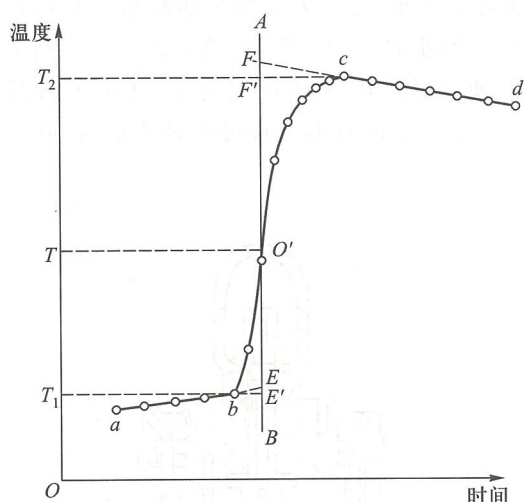


图 2-3 绝热较差时的温度校正图

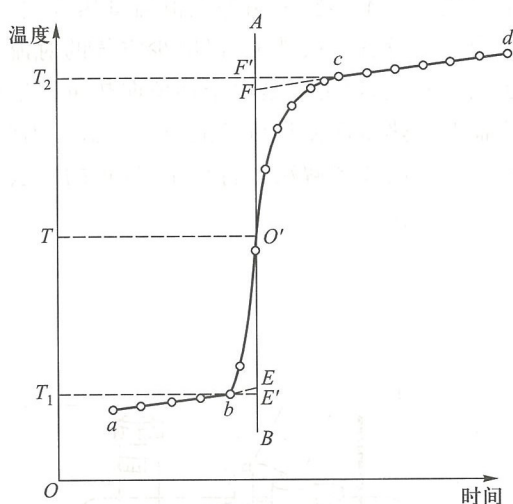


图 2-4 绝热良好时的温度校正图

当然,在测量燃烧焓过程中,对热量计温度测量的准确性直接影响到燃烧焓测定的结果,所以本实验采用贝克曼温度计来测量热量计的温度变化值。

三、仪器和试剂

氧弹热量计 1 套;压片机 1 台;温度计($0 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1 支;容量瓶($1\,000\text{ mL}$) 1 只;氧气钢瓶及减压阀 1 只(公用);点火丝。

萘(A R);苯甲酸(A R)。

四、操作步骤

1. 热量计热容 C 的测定

(1) 样品压片 将擦净的钢模底板装进模子中,倒入约 0.6 g 苯甲酸样品,徐徐旋紧压片机的螺杆,将样品压成片状。抽去模底的托板,再继续向下压,使模底和样品一起脱落。将此样品表面的碎屑除去,在分析天平上准确称量。

(2) 装置氧弹 拧开氧弹盖,将氧弹内壁擦干净,特别是电极下端的不锈钢接线柱更应擦干净。把盛有苯甲酸的坩埚固定在坩埚架上,将 1 根准确称量质量的点火丝两端固定在两个电极柱上,并让其中部弯成 U 形,浮于苯甲酸片上方,拧紧氧弹盖。用进气管缓慢地充入氧气直至弹内压力为 $1.8 \sim 2.0\text{ MPa}$ 。氧弹不应漏气。

(3) 燃烧和测量温度 把上述氧弹放入内筒中的氧弹座架上,再向内筒中加准确量取的 3 L 水。接上点火导线,并连好控制箱上所有电路导线,盖上胶木盖,将测温传感器插入内筒,打开电源和搅拌开关,仪器开始显示内筒水温。待温度稳定上升后,每隔 30 s 读一次温度,这样继续 10 min ,约 1 min 内温度迅速上升,当温度升到最高点后(或温度上升非常缓慢后),继续记录温度 10 min 。

实验停止后,停止搅拌,拿出传感器,打开盖子,取出氧弹,用放气阀放掉氧弹内余气。最后旋开氧弹盖,检查样品燃烧的情况。若氧弹中没有未燃尽的剩余物,表示燃烧完全;反之,则表示燃烧不完全,实验失败。取出燃烧后剩下的点火丝称量,自点火丝原质量中减去。

按照同样的操作手续,用第二份苯甲酸样品再作一次实验。

2. 萘的燃烧焓测定

称取 0.5 g 左右萘两份,按上法进行压片、燃烧等实验操作两次。

实验完毕后,洗净氧弹,倒出盛水桶中的蒸馏水,并擦干待下次实验用。

五、数据记录和处理

1. 按作图法求出苯甲酸燃烧引起热量计温度的变化值。计算热量计的热容(C),并求两次实验所得热容的平均值。

2. 按作图法求出萘燃烧引起的热量计温度变化值。并计算萘的恒容燃烧热(Q_v)(两次实验的平均值)。

3. 根据(2-2)式,由萘的定容燃烧热(Q_v)计算萘的定压燃烧热(Q_p)。

4. 由本教材附录十六查出萘的定压燃烧焓($\Delta_c H_m$),计算本次实验的误差。

六、思考讨论题

1. 说明定容燃烧热(Q_v)和定压燃烧热(Q_p)的差别和相互关系。

2. 简述装置氧弹和拆开氧弹的操作过程。

3. 为什么实验测量得到的温度差值要经过作图法校正?

4. 使用氧气钢瓶和减压阀时有哪些注意事项?

七、参考文献

[1] 胡英.物理化学[M].5版.北京:高等教育出版社,2007.

[2] 复旦大学,等.物理化学实验[M].3版.北京:高等教育出版社,2004.

[3] 陈龙武,沈鹤柏.挥发性液体样品燃烧热的测定方法[J].化学教育,1982,6:44.

八、进一步工作的建议

关于挥发性液体样品燃烧热的测定参阅参考文献[3]。

附录 XRY—1A 数显氧弹热量计

测量热量的仪器称为热量计。按其测量原理可分为补偿式和温差式两大类;按其工作方式又可分为绝热、恒温和环境恒温三种。在物理化学实验中使用得最多的是氧弹热量计(属于温差式的环境恒温式)。这里以“XRY—1A 数显氧弹热量计”为例,介绍其仪器构造和使用方法。

一、仪器构造

XRY—1A 数显氧弹热量计的仪器结构如图 2-1 所示。其主要部件包括以下几个部分:

1. 氧弹

氧弹是发生热化学反应的容器,也就是燃烧室。其内部构造示意图如图 2-2 所示,氧弹采用自动密封橡胶垫圈,当氧弹内的充氧量达到一定压力时,橡胶垫圈因受压而使弹体与弹盖密接,造成两者之间形成很好的气密性。为了防止燃烧生成的酸对氧弹的腐蚀,全部材料用不锈钢制成。

2. 水套(外套)

水套是双层容器,测量时充满水,通过水套搅拌器使筒内水温均匀,形成恒温环境,水筒放置在水套中的一个具有三个支点的绝缘支架上。

3. 水筒(内筒)

水筒由不锈钢薄板制成截面为梨形,以减少与外筒间的辐射作用。氧弹放入水筒中,加水淹没氧弹,水筒的装水量一般为 3 000 mL,水筒内配有电动搅拌器。

4. 搅拌器

搅拌的作用是使燃烧放出的热量尽快在量热系统内均匀散布。搅拌器由同步电动机带动,搅拌速度为 500 r/min。

外筒搅拌器为手拉式搅拌器,上下拉动数次即能使外筒水温均匀,给内筒形成一个恒温的外部环境。

5. 玻璃温度计

玻璃温度计用来测量水套水温。刻度范围为 0 ~ 50 °C,最小分度为 0.1 °C。

6. 控制器面板

控制器面板的示意图如图 2-5 所示。仪器采用了以微控制器为基础的测温系统,测量精度为 0.001 °C。另外,可将测量全过程中的测温数据存入存储器内,或一次测量完后反复多次读出。控制器面板上设置有电源、搅拌、数据、结束、点火、复位六个电子开关按键和七位数码管。其中左边两位数字代表测温次数,右边五位数字代表测量的实际温度,测温范围为 10 ~ 35 °C。

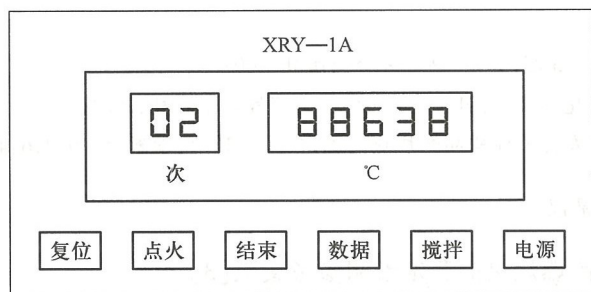


图 2-5 控制器面板的示意图

(1) 开机后,只要不按“点火”键,仪器逐次自动显示温度数据 100 个,测温次数从 00→99 递增,每 30 s 一次,并伴有蜂鸣器的鸣声,此时按动“结束”键或“复位”键能使显示测温次数复零。

(2) 按动“点火”键后,氧弹内点火丝得到约 24 V 交流电压,从而烧断点火丝,点燃坩埚中的样品,同时,测量次数复零。以后每隔 30 s 测温一次并贮存测温数据共 31 个,当测温次数达到 31 次后,测温次数就自动复零。

(3) 当样品燃烧,内筒水开始升温,平缓到顶后,开始下降,当有明显降温趋势后,可按“结束”键,可使 01 次、02 次……一直到按“结束”键时的测温次数为止的测量温度数据重新逐一在五位数码管上显示出来,可以进行记录和计算,或与实时笔录的温度数据(注:计算机贮存的数据是蜂鸣器响的那一时刻的温度值)核对后计算 ΔT 和热值。当每按一次“数据”键,被贮存的温度数据和测温次数自动逐个显示出来。

注:在读取数据状态,“点火”键不起作用,若需重新测量,必须先按“结束”键,使仪器回到测温状态。

(4) 按“复位”键后,可重新试验。

(5) 关掉电源,原贮存的温度数据也将自动被消除。

二、测量的操作步骤

1. 先将外筒装满水,实验前用外筒搅拌器(手拉式)将外筒水温搅拌均匀。

2. 取两片苯甲酸片剂(约1 g),精确称量至0.000 2 g放入坩埚中。

3. 把盛有苯甲酸的坩埚固定在坩埚架上,将1根点火丝的两端固定在两个电极柱上,使其与苯甲酸有良好的接触。然后,向氧弹中加入10 mL蒸馏水,拧紧氧弹盖,并缓慢地充入氧气,直至氧弹内的压力达到2.8~3.0 MPa为止,氧弹不应漏气。

4. 将上述氧弹放入内筒中的氧弹座架上,再向内筒中加入约3 000 mL(称准至0.5 mL)蒸馏水(温度已调至比外筒低0.2~0.5℃),水面应至氧弹进气阀螺帽高度的约2/3处。

5. 接上点火导线,并连好控制箱上的所有电路导线,盖上胶木盖,将测温传感器插入内筒,打开电源和搅拌开关,仪器开始显示内筒水温,每隔30 s蜂鸣器报时一次。

6. 当水筒水温均匀上升后,每次报时时,记下显示的温度,每当记下10次时,同时按下“点火”键,测量次数自动复零。以后每隔30 s贮存测温数据共31个,当测温次数达到31次后,按“结束”键表示实验结束(若温度达到最大值后记录的温度值不满10次,需人工记录几次)。

7. 停止搅拌,取出温度传感器,打开水筒盖(注意:先拿出传感器,再打开水筒盖),取出内筒和氧弹,用放气阀放掉氧弹内的气体,打开氧弹,观察氧弹内部,若样品燃烧完全,实验有效,取出未烧完的点火丝称量。若样品燃烧不完全,则此次实验作废。