



北京大学

物理化学实验报告

题目： 燃烧热的测定

姓 名：	王宇哲
学 号：	1800011828
组 别：	11 组 3 号
实验日期：	2020.12.16
室 温：	291.75 K
大气压强：	103.17 kPa

摘 要 本实验通过氧弹式量热计中苯甲酸和蔗糖的恒容燃烧，经雷诺校正及热力学计算得到量热计常数 $W = (2.40 \pm 0.09) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ，蔗糖的恒容燃烧热及恒压燃烧热 $Q_P = Q_V = -(16.5 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ，换算得 $\Delta_c H_m = -(5648 \pm 64) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与文献值的偏差 $\xi = 0.12\%$ ，并对加入水量误差、实验条件偏离标准态误差、固体脱落误差等进行了分析。

关键词 燃烧热；氧弹式热量计；雷诺校正

1 引言

略

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

苯甲酸 (AR), 蔗糖 (AR), 去离子水。

百分之一天平, 分析天平, 压片机, RF-K1 型氧弹式热量计, 万用表, SWC-II_D 型精密数字温度温差测量仪, 棉线, 镍丝, 2000 mL 容量瓶, 1000 mL 容量瓶, 研钵及研杵。

2.2 实验内容¹

2.2.1 水当量 (量热计常数) 的测量

取 ~ 0.92 g 苯甲酸, 置于压片机中压成圆柱体。取出后, 用 ~ 15 cm 长、用分析天平精确称量其质量为 $m' = 0.0164$ g 的棉线将圆柱体样品系好, 用分析天平精确称量其质量为 $m = 0.9208$ g, 则样品质量 $m - m' = 0.9044$ g。

取 ~ 10 cm 长、用分析天平精确称量其质量为 $m_0 = 0.0103$ g 的燃烧丝, 将两端分别紧缠在电极 A 和电极 B 上, 再将已被棉线缠系的圆柱体状样品用棉线系在燃烧丝上, 小心挂在燃烧皿中。盖好弹盖, 从进气口灌入 ~ 1 MPa 的氧气, 洗气 3 次, 排尽氧弹里的空气, 最后灌入 1 MPa 氧气后, 用万用表表笔触试弹头和进气阀体, 测量氧弹电阻 ~ 4.50 Ω , 符合要求。

用 2000 mL 容量瓶准确量取 2000 mL 室温去离子水, 顺筒壁小心倒入内筒。把氧弹放入内筒, 再用 1000 mL 容量瓶准确量取 1000 mL 室温去离子水倒入内筒。盖好盖板, 插上温差仪插头, 开动搅拌马达。待水温稳定后, 打开秒表作为开始时间, 记录体系温度随时间变化情况。3 \sim 5 min 后, 按下点火键 2 \sim 3 s, 使苯甲酸燃烧, 15 s 读取温度一次, 直至每次读数时温度上升 < 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 。待温度稳定变化时, 3 \sim 5 min 后停止搅拌, 小心取下温差仪探头, 取出氧弹, 在通风橱里泄去废气, 旋开弹盖, 取出弹头, 称量剩余燃烧丝质量为 $m_1 = 0.0089$ g。

2.2.2 蔗糖燃烧热的测量

以同样的方法测定蔗糖的燃烧热。称量 ~ 1.00 g 蔗糖, 棉线质量 $m' = 0.0185$ g, 棉线与样品的总质量 $m = 0.9862$ g, 则样品质量 $m - m' = 0.9677$ g。燃烧丝初始质量 $m_0 = 0.0115$ g, 测量氧弹电阻 ~ 2.59 Ω 。蔗糖燃烧热测量结束后, 称量剩余燃烧丝质量为 $m_1 = 0.0096$ g。

3 数据与结果

3.1 实验数据记录及处理

3.1.1 水当量 (量热计常数) 的测量及雷诺校正

记录苯甲酸燃烧过程中体系温度相对初始温度的温差 ΔT 随时间 t 的变化, 结果如表 1 所示。

表 1 苯甲酸燃烧过程体系温度变化实验数据

Table 1 Experimental data of temperature change of benzoic acid combustion process

t/s	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	t/s	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	t/s	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	t/s	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
0	0.000	240	0.014	435	1.425	600	1.651
15	0.001	270	0.016	450	1.467	630	1.667
30	0.003	300	0.016	465	1.502	660	1.678
49	0.004	315	0.026	480	1.530	690	1.688
60	0.006	330	0.177	495	1.554	720	1.695
75	0.007	345	0.516	510	1.574	750	1.701
91	0.008	360	0.828	525	1.592	780	1.706
120	0.009	375	1.052	540	1.602	810	1.709
150	0.011	390	1.197	555	1.621		
180	0.012	405	1.297	570	1.633		
212	0.012	420	1.376	585	1.643		

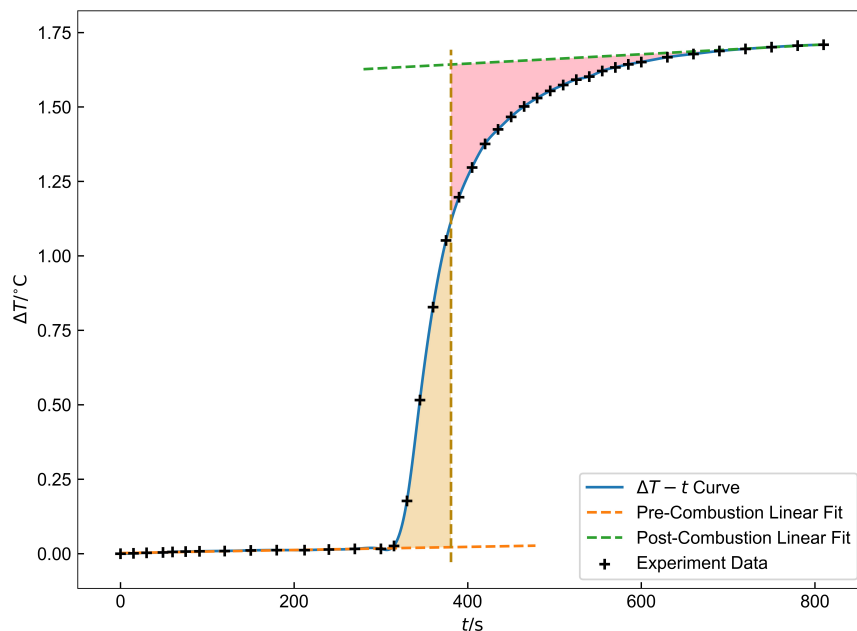
根据表 1 数据, 作出苯甲酸燃烧过程的温差 ΔT —时间 t 散点图, 使用 python SciPy InterpolatedUnivariateSpline 用 3 次 B 样条曲线平滑连接各点, 作出苯甲酸燃烧过程的 $\Delta T-t$ 曲线, 并通过雷诺校正对苯甲酸燃烧过程的体系温度变化进行修正, 如图 1 所示。

雷诺校正的原理简述如下。在测定燃烧热实验的过程中, 体系与环境间不断交换能量。在测定的前期和末期, 体系和环境间温差的变化不大, 交换能量较稳定; 而反应期温度改变较大, 体系和环境的温差随时改变, 交换的热量也不断改变, 很难用实验数据直接求算。进行雷诺校正时, 通过作出测定前期和测定末期 $\Delta T-t$ 曲线的切线, 作一垂线使其与 $\Delta T-t$ 曲线及两切线包围的两部分面积相等, 则垂线与两切线交点的温度差 ΔT_0 即为体系内部燃烧过程放出热量致使体系温度升高的数值。如图 1 所示, 使用 python SciPy linregress 作出测定前期 (苯甲酸燃烧前) 和测定末期 (苯甲酸燃烧后) 实验数据的拟合直线, 作为 $\Delta T-t$ 曲线的切线, 测定前期拟合直线的方程为

$$\Delta T/^{\circ}\text{C} = (5.2 \pm 0.3) \times 10^{-5} t/s + (1.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}, R^2 = 0.9522$$

测定末期拟合直线的方程为

$$\Delta T/^{\circ}\text{C} = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-4} t/s + (1.58 \pm 0.01), R^2 = 0.9796$$

图 1 苯甲酸燃烧过程 $\Delta T - t$ 曲线及雷诺校正**Fig. 1 $\Delta T - t$ curve of benzoic acid combustion process and Reynolds correction**

使用 python SciPy integrate 计算数值积分, 求算 $\Delta T - t$ 曲线、垂线与两拟合直线围成的两部分面积 (如图 1 所示, 黄色和粉色部分); 使用二分法 (设定误差 $< 10^{-10} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}$) 确定使得两部分面积相等的时间点 t_0 , 经 python 程序计算, 得到

$$t_0 = 380.73 \text{ s}$$

记拟合直线的斜率为 k , 截距为 b , 计算垂线 $t = t_0$ 与测定前期拟合直线的交点对应的温差

$$\Delta T_1 = k_1 t_0 + b_1 = (5.2 \times 10^{-5} \times 380.73 + 1.8 \times 10^{-3}) \text{ } ^\circ\text{C} = 0.022 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ΔT_1 的不确定度

$$\sigma_{\Delta T_1} = \sqrt{\sigma_{k_1}^2 t_0^2 + \sigma_{b_1}^2} = \sqrt{(0.3 \times 10^{-5} \times 380.73)^2 + (0.5 \times 10^{-3})^2} \text{ } ^\circ\text{C} = 0.001 \text{ } ^\circ\text{C}$$

故

$$\Delta T_1 = (0.022 \pm 0.001) \text{ } ^\circ\text{C}$$

计算垂线 $t = t_0$ 与测定末期拟合直线的交点对应的温差

$$\Delta T_2 = k_2 t_0 + b_2 = (1.6 \times 10^{-4} \times 380.73 + 1.58) \text{ } ^\circ\text{C} = 1.64 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ΔT_2 的不确定度

$$\sigma_{\Delta T_2} = \sqrt{\sigma_{k_2}^2 t_0^2 + \sigma_{b_2}^2} = \sqrt{(0.2 \times 10^{-4} \times 380.73)^2 + 0.01^2} \text{ } ^\circ\text{C} = 0.01 \text{ } ^\circ\text{C}$$

故

$$\Delta T_2 = (1.64 \pm 0.01) \text{ } ^\circ\text{C}$$

因此, 计算苯甲酸燃烧过程放出热量致使体系温度升高的数值

$$\Delta T_0 = \Delta T_2 - \Delta T_1 = 1.62 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ΔT_0 的不确定度

$$\sigma_{\Delta T_0} = \sqrt{\sigma_{\Delta T_1}^2 + \sigma_{\Delta T_2}^2} = 0.01 \text{ } ^\circ\text{C}$$

故

$$\Delta T_0 = (1.62 \pm 0.01) \text{ } ^\circ\text{C}$$

3.1.2 蔗糖燃烧热的测量及雷诺校正

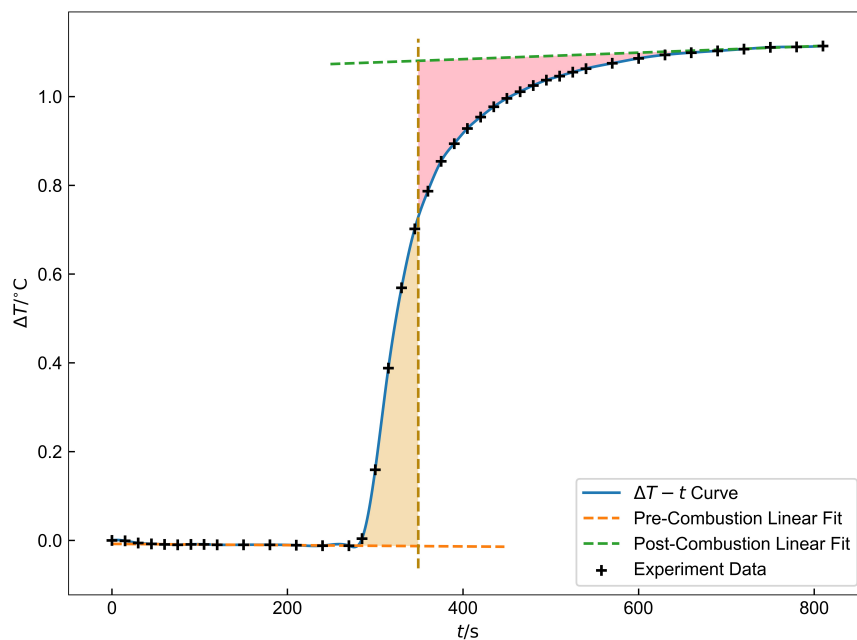
记录蔗糖燃烧过程中体系温度相对初始温度的温差 ΔT 随时间 t 的变化, 结果如表 2 所示。

表 2 蔗糖燃烧过程体系温度变化实验数据

Table 2 Experimental data of temperature change of sucrose combustion process

t/s	$\Delta T/^\circ\text{C}$	t/s	$\Delta T/^\circ\text{C}$	t/s	$\Delta T/^\circ\text{C}$	t/s	$\Delta T/^\circ\text{C}$
0	0.000	210	-0.011	405	0.928	600	1.086
15	-0.001	240	-0.012	420	0.954	630	1.094
30	-0.006	270	-0.012	435	0.977	660	1.099
45	-0.008	285	0.004	450	0.996	690	1.103
60	-0.009	300	0.159	465	1.011	720	1.107
75	-0.010	315	0.388	480	1.025	750	1.111
90	-0.009	330	0.569	495	1.037	780	1.112
105	-0.009	345	0.702	510	1.046	810	1.114
120	-0.010	360	0.787	525	1.055		
150	-0.010	375	0.854	540	1.063		
180	-0.010	390	0.894	570	1.075		

根据表 2 数据, 作出蔗糖燃烧过程的温差 ΔT —时间 t 散点图, 使用 python SciPy InterpolatedUnivariateSpline 用 3 次 B 样条曲线平滑连接各点, 作出蔗糖燃烧过程的 $\Delta T - t$ 曲线, 并通过雷诺校正对蔗糖燃烧过程的体系温度变化进行修正, 如图 2 所示。

图2 蔗糖燃烧过程 $\Delta T - t$ 曲线及雷诺校正**Fig. 2 $\Delta T - t$ curve of sucrose combustion process and Renolds correction**

测定前期拟合直线的方程为

$$\Delta T/^{\circ}\text{C} = -(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-5} t/\text{s} - (8.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}, R^2 = 0.8313$$

测定末期拟合直线的方程为

$$\Delta T/^{\circ}\text{C} = (7.3 \pm 1.4) \times 10^{-5} t/\text{s} + (1.05 \pm 0.01), R^2 = 0.9308$$

确定使得两部分面积相等的时间点

$$t_0 = 348.99 \text{ s}$$

计算垂线 $t = t_0$ 与测定前期拟合直线的交点对应的温差 (因计算方法与 3.1.1 相同, 故略去, 下同)

$$\Delta T_1 = -(0.0130 \pm 0.0008) ^{\circ}\text{C}$$

计算垂线 $t = t_0$ 与测定末期拟合直线的交点对应的温差

$$\Delta T_2 = (1.08 \pm 0.01) ^{\circ}\text{C}$$

因此，计算蔗糖燃烧过程放出热量致使体系温度升高的数值

$$\Delta T_0 = (1.09 \pm 0.01) ^\circ\text{C}$$

3.2 数据处理结果与分析

3.2.1 计算水当量

仪器的量热器常数 (水当量) W 可由下式求算：

$$W = \frac{-Q_V G - \Sigma q}{\Delta T_0} - DC_{\text{H}_2\text{O}}$$

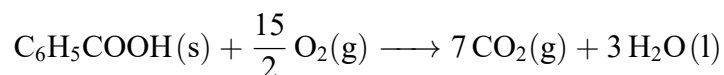
其中， ΔT_0 为苯甲酸燃烧使体系温度升高的数值，由 3.1.1 知 $\Delta T_0 = (1.62 \pm 0.01) ^\circ\text{C}$ ； G 为苯甲酸的质量，由 2.2.1 知 $G = m - m' = 0.9044 \text{ g}$ ； $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的比热容，随温度变化不大，查阅 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*²，取 298.15 K 时的数据 $C_{\text{H}_2\text{O}} = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； D 为加入水的质量，考虑实验过程中室温 $T = 18.6 ^\circ\text{C}$ ，苯甲酸燃烧过程中温度变化不大，取 $20 ^\circ\text{C}$ 时水的密度 $\rho = 0.9989 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，计算

$$D = \rho V = 0.9989 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 3000 \text{ mL} = 2997 \text{ g}$$

Q_V 为苯甲酸的恒容燃烧热，假设量热器内气体具有理想行为，则

$$Q_V = Q_P - \frac{\Delta n RT}{M}$$

苯甲酸燃烧的反应方程式



故 $\Delta n = -0.5 \text{ mol}$ ；苯甲酸的恒压燃烧热 $Q_P = -26460 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，从图 1 读取垂线 $t = t_0$ 与 $\Delta T - t$ 曲线的交点对应的温差 $\Delta T = 1.12 ^\circ\text{C}$ ，取 $T = (291.75 + 1.12) \text{ K} = 292.87 \text{ K}$ ，故计算

$$Q_V = (-26460 + \frac{0.5 \times 8.3145 \times 292.87}{122.118}) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = -26450 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

Σq 为燃烧丝 (镍丝) 及棉线燃烧热的校正值，由于棉线的恒容燃烧热 $Q_{V,\text{Cotton}} = -16736 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，镍丝的恒容燃烧热 $Q_{V,\text{Ni}} = -3243 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，由 2.2.1 知棉线质量 $m' = 0.0164 \text{ g}$ ，发生燃烧的镍丝质量 $m_{\text{Ni}} = m_0 - m_1 = 0.0014 \text{ g}$ ，故计算

$$\Sigma q = Q_{V,\text{Cotton}} m' + Q_{V,\text{Ni}} m_{\text{Ni}} = -279 \text{ J}$$

根据以上各项数据，计算量热计常数

$$W = \frac{-Q_V G - \Sigma q}{\Delta T_0} - DC_{H_2O} = \left(\frac{26450 \times 0.9044 + 279}{1.62} - 2997 \times 4.184 \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 2399 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

量热计常数 W 的不确定度

$$\sigma_W = \frac{(-Q_V G - \Sigma q) \sigma_{\Delta T_0}}{(\Delta T_0)^2} = \frac{(26450 \times 0.9044 + 279) \times 0.01}{1.62^2} = 92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

故

$$W = (2399 \pm 92) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = (2.40 \pm 0.09) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.2.2 计算蔗糖的燃烧热

蔗糖的恒容燃烧热 Q_V 可由下式求算：

$$Q_V = -\frac{(W + DC_{H_2O})\Delta T_0 + \Sigma q}{G}$$

其中， ΔT_0 为蔗糖燃烧使体系温度升高的数值，由 3.1.2 知 $\Delta T_0 = (1.09 \pm 0.01) ^\circ\text{C}$ ； G 为蔗糖的质量，由 2.2.2 知 $G = m - m' = 0.9677 \text{ g}$ ； D 为加入水的质量，由 3.2.1 知 $D = 2997 \text{ g}$ ； C_{H_2O} 为水的比热容，由 3.2.1 知 $C_{H_2O} = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； W 为量热计常数，由 3.2.1 知 $W = (2399 \pm 92) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ； Σq 为燃烧丝（镍丝）及棉线燃烧热的校正值，由 2.2.2 知棉线质量 $m' = 0.0185 \text{ g}$ ，发生燃烧的镍丝质量 $m_{Ni} = m_0 - m_1 = 0.0019 \text{ g}$ ，故计算

$$\Sigma q = Q_{V,\text{Cotton}} m' + Q_{V,\text{Ni}} m_{Ni} = -316 \text{ J}$$

根据以上各项数据，计算蔗糖的恒容燃烧热

$$Q_V = \frac{-(2399 + 2997 \times 4.184) \times 1.09 + 316}{0.9677} \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = -16500 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

不确定度

$$\sigma_{Q_V} = \frac{1}{G} \sqrt{((W + DC_{H_2O})\sigma_{\Delta T_0})^2 + (\Delta T_0 \sigma_W)^2} \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = 186 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

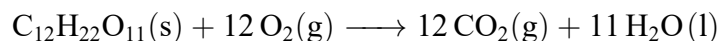
故蔗糖的恒容燃烧热

$$Q_V = -(16500 \pm 186) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = -(16.5 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

记蔗糖的恒压燃烧热为 Q_P ，假设量热器内气体具有理想行为，则

$$Q_P = Q_V + \frac{\Delta n RT}{M}$$

蔗糖燃烧的反应方程式



故 $\Delta n = 0$ ，蔗糖的恒压燃烧热

$$Q_P = Q_V = -(16500 \pm 186) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = -(16.5 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

蔗糖的摩尔质量 $M = 342.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故

$$\Delta_c H_m = Q_P M = -(5648 \pm 64) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

查阅 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*²，知蔗糖的标准摩尔燃烧热

$$\Delta_c H_m^\circ = -5640.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故实验所测定的蔗糖燃烧热与文献参考值较为接近，相对误差为

$$\xi = \frac{-5648 + 5640.9}{-5640.9} \times 100\% = 0.12\%$$

即实验测得蔗糖燃烧热的绝对值略偏大。

4 讨论与结论

4.1 实验讨论

4.1.1 误差分析：加入水量的误差

实验过程中，分别用 2000 mL 容量瓶、1000 mL 容量瓶向量热器中加入 2000 mL、1000 mL 去离子水。取容量瓶的不确定度为 0.1%，则加入水的体积的不确定度为

$$\sigma_V = 3000 \text{ mL} \times 0.1\% = 3 \text{ mL}$$

由此带来加入水的质量的不确定度

$$\sigma_D = \rho\sigma_V = 2.9967 \text{ g}$$

由此带来量热计常数 W 的不确定度

$$\sigma_W = C_{\text{H}_2\text{O}}\sigma_D = 12.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

相比 3.2.1 计算得到的 W 的不确定度 $\sigma_W = 92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 加入水量的误差带来的 W 的不确定度虽显著小于前者, 但仍是不可忽略的, 为量热计常数 W 的测定引入了相当程度的误差。但加入水量的误差对于蔗糖的恒容燃烧热 Q_V 的影响较小, 这是因为若两次加水操作相同, 可以合理假设加入水量的误差主要来源于容量瓶中有水残余等系统误差, 则两次加水的系统误差在 Q_V 的计算式中相互抵消, 因此对 Q_V 的影响较小。

4.1.2 误差分析: 实验条件偏离标准态的系统误差

蔗糖燃烧热的文献参考值 $\Delta_c H_m^\circ = -5640.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 在标准态下测得, 而实验测定蔗糖燃烧热过程中, 实验条件偏离标准态, 引入了一定的系统误差。

实验过程中, 温度偏离标准态 298.15 K , 考虑体系压强变化不大, 近似以恒压热容 C_P 代替恒容热容 C_V , 查阅 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*² 知 H_2O 的恒压热容 $C_P = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, O_2 的恒压热容 $C_P = 29.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 蔗糖的恒压热容 $C_P = 430 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, CO_2 的恒压热容 $C_P = 37.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此对于整个反应:

$$\Delta C_P = (11 \times 75.3 + 12 \times 37.1 - 12 \times 29.4 - 430) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 491 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

近似取反应温度与标准态 298.15 K 的温度差 $\Delta T = 5 \text{ K}$, 则温度偏离标准态的修正

$$\Delta_c H_m - \Delta_c H_m^\circ = \Delta C_P \Delta T = 2.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该项修正远小于蔗糖摩尔燃烧热的测定值, 可以忽略不计。

4.1.3 误差分析: 部分固体脱落带来误差

在压片操作及转移过程中, 由于蔗糖较为松散, 可以观察到不断有碎屑脱落, 导致称量得到的蔗糖质量与实际参与燃烧的蔗糖质量有较大差别。不妨估算蔗糖碎屑脱落带来的蔗糖质量的不确定度 $\Delta G = 0.05 \text{ g}$, 因而导致的

$$\Sigma_{Q_V} = 292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

影响极其显著。因此，可以判断蔗糖固体脱落为蔗糖燃烧热的测定带来了极大的实验误差。

4.2 实验结论

本实验通过氧弹式量热计中苯甲酸和蔗糖的恒容燃烧，经雷诺校正及热力学计算得到量热计常数 $W = (2.40 \pm 0.09) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ，蔗糖的恒容燃烧热及恒压燃烧热 $Q_P = Q_V = -(16.5 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ，换算得 $\Delta_c H_m = -(5648 \pm 64) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与文献值的偏差 $\xi = 0.12\%$ ，并对加入水量误差、实验条件偏离标准态误差、固体脱落误差等进行了分析。

经过误差分析，可以发现主要的误差来源为部分蔗糖固体脱落带来的误差。

参考文献

- [1] 北京大学化学与分子工程学院物理化学实验教学组, 物理化学实验; 2020.
- [2] Haynes, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*; CRC press, 2014.

great

