



北京大学

物理化学实验报告

题目: 燃烧热的测定

姓 名:	王梓涵
学 号:	2100011837
组 别:	22 组
实验日期:	2023.12.14
室 温:	289.95 K
大气压强:	99.45 kPa

摘 要 本实验通过氧弹式量热计中苯甲酸、蔗糖和单晶冰糖的恒容燃烧, 经雷诺校正及热力学计算得到量热计常数 $W = (2.243 \pm 0.097) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, 单晶冰糖的恒压燃烧热 $Q_V = -(1.684 \pm 0.070) \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 恒容燃烧热 $Q_P = -(1.684 \pm 0.070) \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 与文献值的偏差 $\xi = 2.2\%$, 使用 Origin 软件进行雷诺校正, 测得样品白方糖燃烧热 $Q_P = Q_V = -(1.538 \pm 0.107) \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词 燃烧热; 氧弹式热量计; 雷诺校正

1 引言

1.1 实验目的

本实验的实验目的主要有以下几点¹：

1. 了解热量计的原理、构造和使用方法。
2. 进行有关热化学实验的一般知识和基本训练。

1.2 实验原理和实验方法

本实验使用氧氮式热量计计算燃烧过程的热效应，具体的实验原理和实验方法在实验预习报告中如图 1 所示：

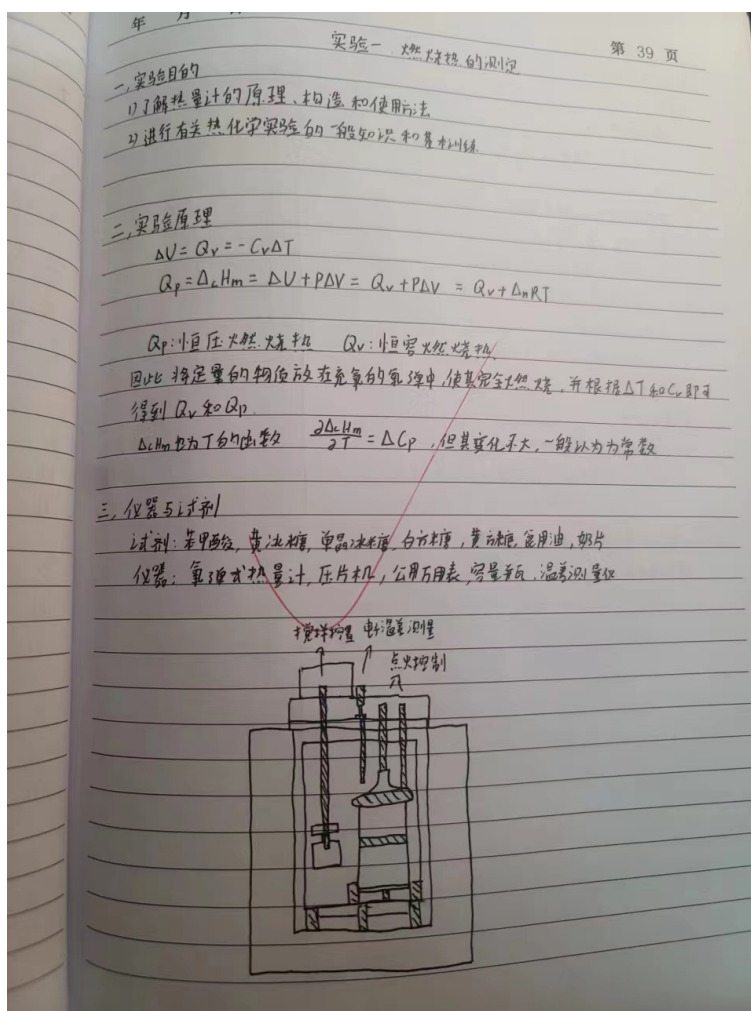


图 1 实验预习报告的实验原理部分

Fig. 1 The principle part of the experiment in the experiment preview report

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器：氧弹式量热计，氧气钢瓶，压片机，温差测量仪，容量瓶，共用万用表，研钵及研杵

试剂：苯甲酸 (AR)，蔗糖 (AR)，去离子水，单晶冰糖。

2.2 实验内容

本实验采用面向过程的指导型探究学习 (POGIL) 教学方法，包含两轮“实验操作——现象与数据分析——思考与讨论”环节。本实验的实验操作如下所示，其中笔者的思考和具体实验中的不同操作会在括号中写出。

2.2.1 第一轮实验（预实验）

探究问题：一克蔗糖会使热量计体系升温多少度？

1. 取 0.0275 g 棉线，并用其绑住一块约 0.5 g 的蔗糖，棉线与蔗糖总重 0.6044 g。取 0.0074 g 镍丝，将两端与电极连接，拧紧螺母固定。将样品系在镍丝上，挂在燃烧皿中。

2. 盖好弹盖，灌入 1.0 MPa 氧气。使用万用表测定弹头及进气阀体间电阻，约为 3.77 Ω ，(实际测量时数值波动较大，在 3.20 ~ 7.50 Ω 之间)。

3. 定容 3000 mL 去离子水，小心加入内筒。将氧弹放入内筒中，盖上盖板，插入温差仪探头，开启搅拌马达。待水温稳定后，使用软件开始记录数据。保证记录平台期 120 s 后，按住点火键约 3 s 点燃样品，体系温度迅速上升。待温度平稳后，继续记录 120 s。后停止搅拌，取出温差仪探头，取出氧弹，在通风橱中卸去废气。取出弹头，称取镍丝残余质量为 0.0048 g(实际测量过程中，因为镍丝被烧断，引起无法保证称量的镍丝就是全部剩余的镍丝)。燃烧皿底部残留少量黑色物质。

2.2.2 第二轮实验（利用苯甲酸标样测定仪器水当量）

探究问题：如何测量水的当量？

1. 倒出量热仪中的水，擦干氧弹内外部，重新定容 3000 mL 并加入。粗称约 0.85 g 苯甲酸样品，压制成圆柱形。取 0.0262 g 棉线，系住圆柱形苯甲酸样品，再次称量苯甲酸及棉线总重，为 0.8672 g。

2. 称取 0.0095 g 镍丝，类似 2.2.1 中操作，连接电极，悬挂样品。经讨论，大气中存在 N_2 ，可能生成其他产物(如生成 NO_2 ，与水结合生成硝酸)，可能对燃烧热测定产生影响。因此此次测定首先充放氧气三次，再充氧气 1.0 MPa。测定电阻约为 4.72 Ω 。

3. 类似 2.2.1 中操作，测定温度-时间曲线。测定完毕后称量残余镍丝质量为 0.0021 g。燃烧皿底部及边沿有少量黑色物质残余。

2.2.3 第三轮实验（测定单晶冰糖的燃烧热）

1. 倒出量热器中的水，擦干氧弹内外，重新定容 3000 mL 水并加入内筒。类似 2.2.1 中测定过程，称取棉线 0.0192 g，棉线及冰糖总重 1.7283 g，镍丝 0.0096 g。氧弹充放气三次，后充入 1.0 MPa 氧气。

2. 重复 2.2.1 和 2.2.2 中的类似步骤，测定温度-时间曲线。测定完毕后称取残余镍丝质量为 0.0043 g。

3 数据与结果

3.1 实验数据记录及处理

3.1.1 第一轮实验

测定蔗糖燃烧温差-时间关系如图 2 所示。读取原始数据，燃烧前平台期温度 $T_1 = -0.001$

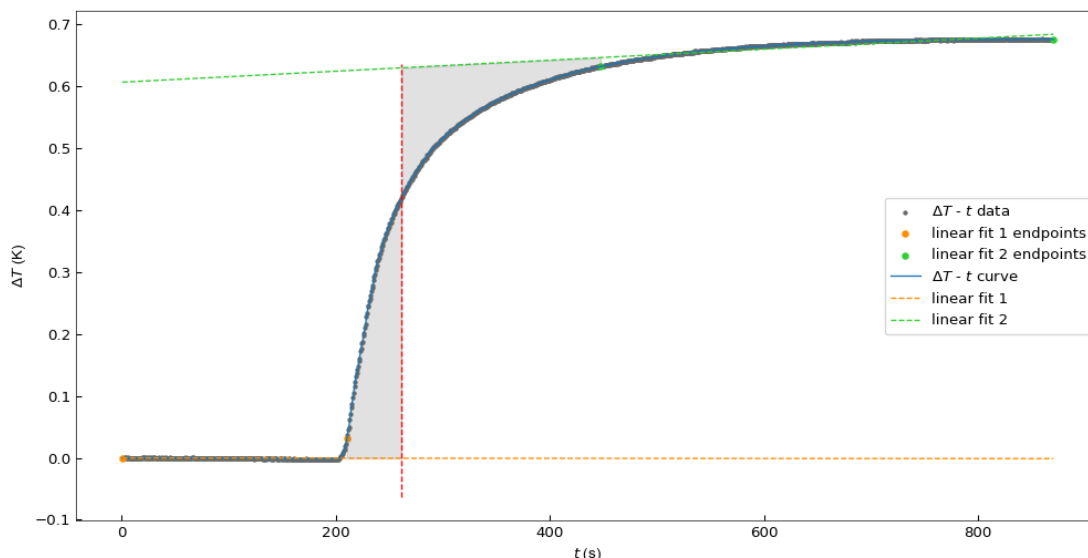


图 2 蔗糖燃烧温差-时间关系

Fig. 2 The relationship between the temperature difference and time of sucrose combustion

K，燃烧后平台期温度为 $T_2 = 0.630$ K。称取蔗糖质量为 0.5769 g。可据此计算每克蔗糖引起体系温升值： ΔT

$$\Delta T = \frac{T_2 - T_1}{m_s} = \frac{0.630 + 0.001}{0.5769} = 1.091 \text{ K} \cdot \text{g}^{-1} \quad (1)$$

可以注意到，蔗糖燃烧后，燃烧皿底部残留少量黑色物质，这可能是蔗糖燃烧产生的碳残留。

3.1.2 第二轮实验

苯甲酸样品燃烧过程温差-时间关系图如图 3 所示。测定时室温为 289.45 K。

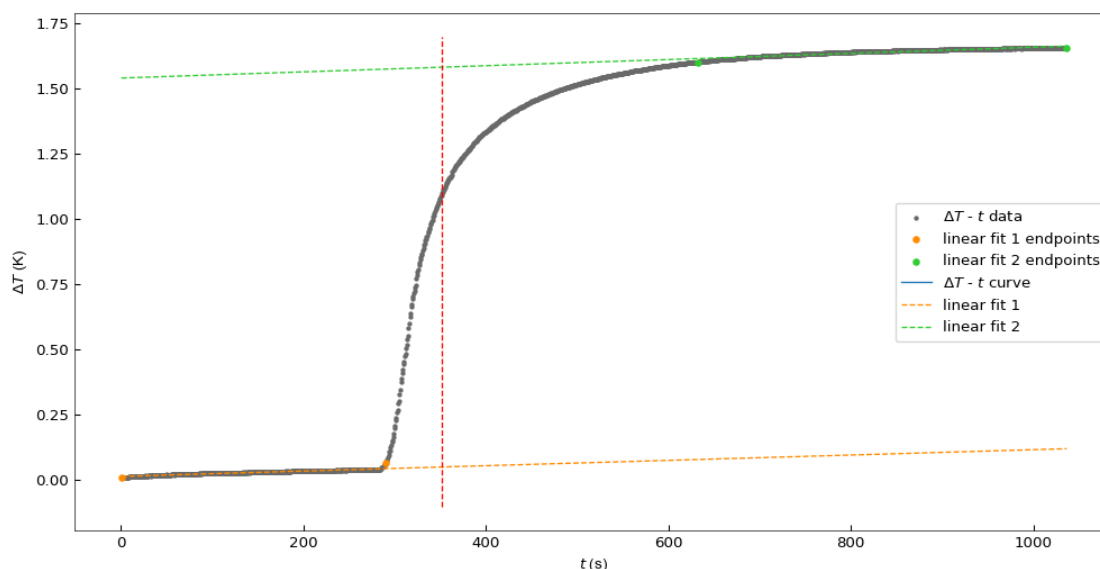


图3 苯甲酸燃烧温差-时间关系

Fig. 3 The relationship between the temperature difference and time of benzoic acid combustion

由平台进行雷诺校正后可知, 燃烧前平台期温度 $T_1 = 0.049 \text{ K}$, 燃烧后平台期温度为 $T_2 = 1.581 \text{ K}$ 。因此燃烧前后的温差:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 1.581 - 0.049 = 1.532 \text{ K} \quad (2)$$

仪器的量热器常数 (水当量) W 可由下式求算:

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

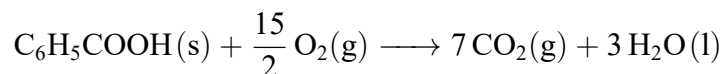
其中 G 为苯甲酸的质量, 由 2.2.2 知 $G = m - m' = 0.8410 \text{ g}$; C_{H_2O} 为水的比热容, 随温度变化不大, 查阅 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*², 取 298.15 K 时的数据 $C_{H_2O} = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; D 为加入水的质量, 考虑实验过程中室温 $T = 16.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 苯甲酸燃烧过程中温度变化不大, 取 $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 时水的密度 $\rho = 0.9988 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 计算:

$$D = \frac{V}{\rho} = \frac{3.000 \text{ L}}{0.9988 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 2997 \text{ kg}$$

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为：



故 $\Delta n = -0.5 \text{ mol}$ ；苯甲酸的恒压燃烧热 $Q_P = -26460 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，根据平台的雷诺校正结果，读取垂线 $t = t_0$ 与 $\Delta T - t$ 曲线的交点对应的温差 $\Delta T = 1.12 \text{ }^\circ\text{C}$ ，取 $T = (289.45 + 1.12) \text{ K} = 290.57 \text{ K}$ ，故计算得到：

$$Q_V = -26460 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} - \frac{-0.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 290.57 \text{ K}}{122.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -26450 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

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 2.2.2 知棉线质量 $m' = 0.0262 \text{ g}$, 发生燃烧的镍丝质量 $m_{\text{Ni}} = m_0 - m_1 = 0.0079 \text{ g}$, 故计算：

$$\Sigma q = Q_{V,\text{Cotton}} m' + Q_{V,\text{Ni}} m_{\text{Ni}} = -16736 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \times 0.0262 \text{ g} - 3243 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \times 0.0079 \text{ g} = -442 \text{ J}$$

根据以上各项数据，计算量热计常数：

$$\begin{aligned} W &= \frac{-Q_V G - \Sigma q}{\Delta T_0} - DC_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-(-26450 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}) \times 0.8410 \text{ g} - (-442 \text{ J})}{1.532 \text{ K}} - 2.997 \text{ kg} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 2243.8 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

量热计常数 W 的不确定度 σ_W 由以下公式计算：

$$\sigma_W = \frac{(-Q_V G - \Sigma q) \sigma_{\Delta T_0}}{(\Delta T_0)^2} = \frac{(26450 \times 0.8410 + 442) \times 0.01}{1.532^2} = 0.097 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

综上，测得仪器水当量为：

$$W = (2.243 \pm 0.097) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.1.3 第三轮实验

单晶冰糖燃烧过程温差-时间关系图如图 4 所示。测定时室温为 289.15 K。

由平台进行雷诺校正后可知，燃烧前平台期温度 $T_1 = 0.0017 \text{ K}$ ，燃烧后平台期温度为 $T_2 = 1.973 \text{ K}$ 。因此燃烧前后的温差：

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 1.973 - 0.0017 = 1.971 \text{ K} \quad (3)$$

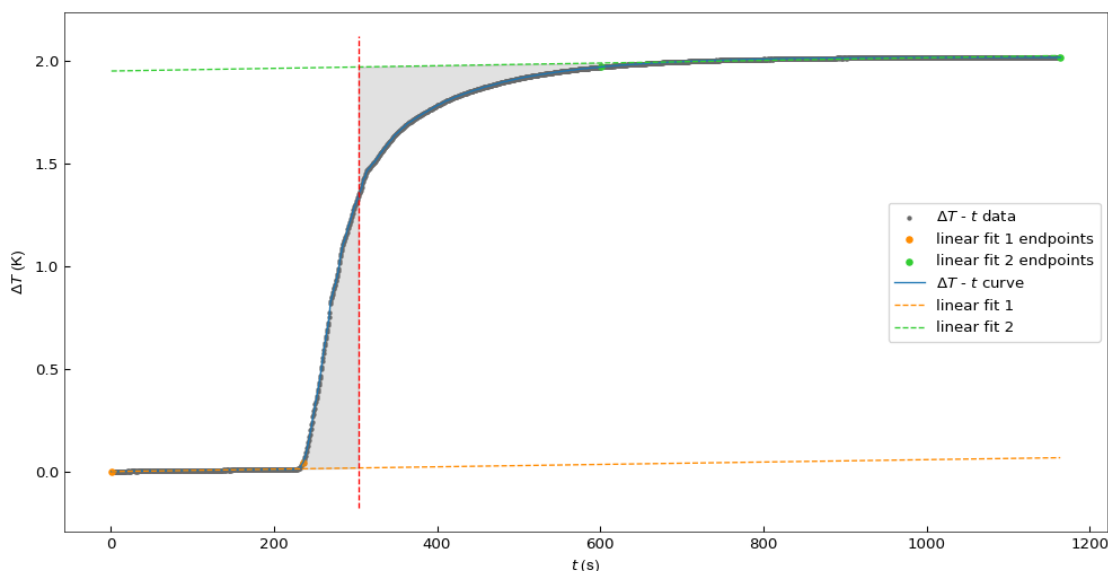


图4 单晶冰糖燃烧温差-时间关系

Fig. 4 The relationship between the temperature difference and time of rock candy combustion

单晶冰糖的恒容燃烧热 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 $\Delta T_0 = 1.971\text{ }^\circ\text{C}$; G 为冰糖的质量, 由 2.2.3 知 $G = m - m' = 1.7091\text{ g}$; D 为加入水的质量, 由 3.1.2 知 $D = 2997\text{ g}$; C_{H_2O} 为水的比热容, 由 3.1.2 知 $C_{H_2O} = 4.184\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; W 为量热计常数, 由 3.1.2 知 $W = (2243 \pm 96)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; Σq 为燃烧丝 (镍丝) 及棉线燃烧热的校正值, 由 2.2.3 知棉线质量 $m' = 0.0192\text{ g}$, 发生燃烧的镍丝质量 $m_{Ni} = m_0 - m_1 = 0.0053\text{ g}$, 故计算:

$$\Sigma q = Q_{V,\text{Cotton}} m' + Q_{V,\text{Ni}} m_{Ni} = (-16736\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}) \times 0.0192\text{ g} + (-3243\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}) \times 0.0053\text{ g} = -357\text{ J}$$

根据以上各项数据, 计算单晶冰糖的恒容燃烧热:

$$\begin{aligned} Q_V &= -\frac{(W + DC_{H_2O})\Delta T_0 + \Sigma q}{G} = -\frac{(2243\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} + 2.997\text{ kg} \times 4.184\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times 1.971\text{ K} - 357\text{ J}}{1.7091\text{ g}} \\ &= -1.684 \times 10^4\text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \end{aligned}$$

不确定度 σ_{Q_V} 由以下公式计算:

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

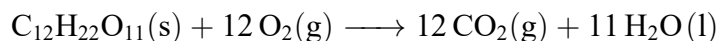
$$= \frac{1}{1.7091 \text{ g}} \sqrt{((2243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 2.997 \text{ kg} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 0.001 \text{ K})^2 + (1.971 \text{ K} \times 96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})^2}$$

$$= 70 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

综上，测得单晶冰糖的恒容燃烧热为：

$$Q_V = -(1.684 \pm 0.070) \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

冰糖本质就是白砂糖，其主要成分为蔗糖。蔗糖燃烧的反应方程式为：



故 $\Delta n = 0$ ，冰糖的恒压燃烧热：

$$Q_P = Q_V = -(1.684 \pm 0.070) \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

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

$$\Delta_c H_m = Q_P M = -(5764 \pm 24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\xi = \frac{|\Delta_c H_m - \Delta_c H_m^\circ|}{\Delta_c H_m^\circ} \times 100\% = \frac{|-5764 + 5640.9|}{5640.9} \times 100\% = 2.2\%$$

推测存在偏差的原因为冰糖中除了蔗糖外还含有其他杂质，这些杂质的燃烧热可能与蔗糖的燃烧热不同，导致实验测得的燃烧热与文献参考值存在差异。

3.2 计算与推导

3.2.1 利用 Origin 对蔗糖燃烧热进行雷诺校正

蔗糖燃烧热测定原始数据点过多，不利于 Origin 进行处理。从原始数据中，每 40 组数据取一个点，所得数据如表 1 所示。

使用 Origin 绘制燃烧过程温差-时间图，点间使用 B-样条连接，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 5 所示。

表 1 蔗糖燃烧过程体系温度变化实验数据

Table 1 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	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
0.000	0.000	209.789	-0.006	405.040	0.524	600.019	0.614
14.854	-0.001	239.860	-0.007	417.225	0.540	630.902	0.618
29.937	-0.003	269.252	-0.007	435.195	0.553	660.799	0.621
44.917	-0.005	282.412	0.002	450.891	0.563	690.165	0.623
59.851	-0.006	299.985	0.080	465.129	0.572	720.559	0.626
75.333	-0.005	315.487	0.219	479.411	0.580	750.020	0.628
89.638	-0.006	330.520	0.322	493.943	0.586	780.629	0.628
104.926	-0.006	346.668	0.397	509.357	0.592	810.413	0.628
118.814	-0.005	360.677	0.445	525.902	0.597		
149.132	-0.005	375.438	0.483	540.266	0.601		
179.764	-0.005	390.320	0.506	570.609	0.607		

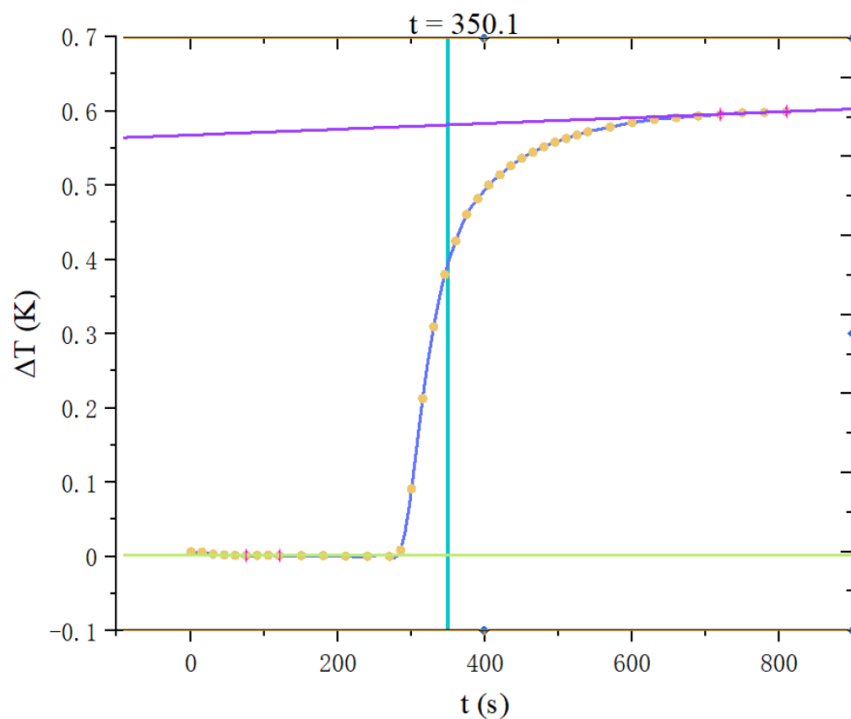


图 5 蔗糖燃烧温差-时间关系 (经雷诺校正)

Fig. 5 The relationship between the temperature difference and time of sucrose combustion

测定前期拟合直线的方程为:

$$\Delta T/^{\circ}\text{C} = (1 \pm 2) \times 10^{-6} t/s - (9.5 \pm 0.4) \times 10^{-4}, R^2 = 0.9997$$

测定末期拟合直线的方程为:

$$\Delta T/^{\circ}\text{C} = (7.3 \pm 1.4) \times 10^{-5} t/s + (0.630 \pm 0.01), R^2 = 0.9998$$

确定使得两部分面积相等的时间点

$$t_0 = 350.1 \text{ s}$$

计算垂线 $t = t_0$ 与测定前期拟合直线的交点对应的温差

$$\Delta T_1 = -(0.0120 \pm 0.0008) \text{ } ^\circ\text{C}$$

计算垂线 $t = t_0$ 与测定末期拟合直线的交点对应的温差

$$\Delta T_2 = (0.628 \pm 0.01) \text{ } ^\circ\text{C}$$

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

$$\Delta T_0 = (0.630 \pm 0.01) \text{ } ^\circ\text{C}$$

由此可计算蔗糖的恒容燃烧热：

$$\begin{aligned} Q_V &= -\frac{(W + DC_{\text{H}_2\text{O}})\Delta T_0 + \Sigma q}{G} \\ &= -\frac{(2243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 2.997 \text{ kg} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 0.630 \text{ K} - 442 \text{ J}}{0.5769 \text{ g}} \\ &= -15380 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

不确定度 σ_{Q_V} 由以下公式计算：

$$\begin{aligned} \sigma_{Q_V} &= \frac{1}{G} \sqrt{((W + DC_{\text{H}_2\text{O}})\sigma_{\Delta T_0})^2 + (\Delta T_0 \sigma_W)^2} \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \\ &= \frac{1}{0.5769 \text{ g}} \sqrt{((2243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 2.997 \text{ kg} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 0.001 \text{ K})^2 + (0.630 \text{ K} \times 96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})^2} \\ &= 107 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

蔗糖的恒压燃烧热：

$$Q_P = Q_V = -(1.538 \pm 0.107) \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

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

$$\Delta_c H_m = Q_P M = -(5664 \pm 24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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:

$$\xi = \frac{|\Delta_c H_m - \Delta_c H_m^\circ|}{\Delta_c H_m^\circ} \times 100\% = \frac{|-5664 + 5640.9|}{5640.9} \times 100\% = 0.4\%$$

4 讨论与结论

4.1 实验结论

本实验通过氧弹式量热计中苯甲酸、蔗糖和单晶冰糖的恒容燃烧, 经雷诺校正及热力学计算得到量热计常数 $W = (2.243 \pm 0.097) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, 单晶冰糖的恒压燃烧热 $Q_V = -(1.684 \pm 0.070) \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 恒容燃烧热 $Q_P = -(1.684 \pm 0.070) \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 与文献值的偏差 $\xi = 2.2\%$, 使用 Origin 软件进行雷诺校正, 测得样品白方糖燃烧热 $Q_P = Q_V = -(1.538 \pm 0.107) \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

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. 2023.
- [2] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.