

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202302012

www.dxhx.pku.edu.cn

从燃烧热测量求算化学反应热 ——“燃烧热的测定”实验改进

江豪, 淳远*, 李唐, 张开宇, 杨立军, 高卫, 杨金月

南京大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心, 南京 210023

摘要: 经典物理化学实验“燃烧热的测定”主要涉及化学热力学中燃烧热知识点, 为典型的验证性实验。本实验改进结合重要化学品邻苯二甲酸(酐)的生产过程, 通过测量萘、邻二甲苯、邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐等几种物质的燃烧热, 计算其合成过程的反应热, 既丰富了燃烧热实验的内容, 又能和实际应用相关联。实验涉及几种原料廉价易得, 均可测得准确的燃烧热数值, 进而能获得可靠的反应热结果。采用线上、线下相结合的翻转学习教学模式, 再通过几个反应过程测量的分工合作, 可以有效地培养和提升学生的自主学习能力和团队协作精神。

关键词: 燃烧热; 化学反应热; 翻转学习; 实验改进

中图分类号: G64; O6

Reaction Enthalpy Calculations *via* Heat of Combustion Determination: Modifying a Classic Experiment “Determining the Heat of Combustion”

Hao Jiang, Yuan Chun*, Tang Li, Kaiyu Zhang, Lijun Yang, Wei Gao, Jinyue Yang

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: “Determining the heat of combustion” represents a familiar lab experiment that primarily provides a thermochemical understanding of combustion enthalpies. The experimental modification presented here is based on the practical production of commercial phthalic anhydride. Here, the reaction enthalpy is estimated by determining the heat of combustion of naphthalene, o-xylene, phthalic acid, and phthalic acid anhydride. This design may not only improve experimental contents but also strengthen practical applications of the heat of combustion. All required experimental reagents are cheap and readily available, and their heat of combustion can be measured accurately, making calculations of the overall reaction heat reliable. Moreover, a combined schedule of online and offline flipped learning will be implemented during the experiment; thus, enthalpy calculations for different reactions are expected to require cooperation among students. This modification may therefore be helpful for cultivating self-directed learning and teamwork among students.

Key Words: Heat of combustion; Chemical reaction heat; Flipped learning; Improvement of experiment

“燃烧热的测定”实验是一个经典的物理化学实验项目, 涉及到物理化学相关原理中的热化学知识, 学生先通过测量已知燃烧热的样品(通常是苯甲酸)的燃烧热获得氧弹式热量计的水当量, 接下

收稿: 2023-02-10; 录用: 2023-04-13; 网络发表: 2023-04-24

*通讯作者, Email: ychun@nju.edu.cn

基金资助: 南京大学“百”层次优质课程建设; 南京大学“十三五”实验教学改革研究课题; 南京大学教学实验室建设提升计划; 2021年度基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20212044)

来再去测量待测物质的燃烧热,通常为萘^[1-4]。由于实验的成功率较高,操作难度合适,且可以帮助学生更好地理解相关概念,因而绝大多数高校开设的物理化学实验课程中均会包括该实验项目。近年来,一些高校对该实验内容进行了改进,比如使用蔗糖^[5]和肉桂酸^[6]等绿色试剂替换有污染的萘,测量甘蔗渣和玉米芯等农林废弃物的燃烧热^[7],测量白酒、固体酒精、各类植物等物质的燃烧热^[8]。张树永等^[9]将农林废弃物燃烧热的测定进一步与国家能源安全和三农发展等国家战略对接,构建了一个优秀的实验课程思政案例。此外,还有一些研究通过改变压片方式和点火方式来提升点火成功率^[10],通过数据采集和处理的自动化来减少人为误差^[11]。

然而,现今大部分高校开展的“燃烧热的测定”实验仍存在不足之处:首先,该实验只是单纯地测定物质的燃烧热;其次,教学过程采用传统的验证性实验模式,实验流程固定,可供学生探索的空间较小,不利于对学生自主学习能力和创新思维意识的培养。

基于此,我们对经典的“燃烧热的测定”实验进行了改进。改进的实验方案中,将实验从单纯测量某物质(如萘)的燃烧热,改造为测量合成邻苯二甲酸(酐)反应的反应热。通过改进,不仅可以把热化学中的重要定律——Hess定律引入到物理化学实验中,从而提升燃烧热测定的理论意义;还可以通过测量不同待测物质的数据,增加实验的选择性,增加学生自主探索、分工合作、数据共享的空间,从而将原实验转变为团队协作实验,增强学生的团队合作能力。

为了测量合成邻苯二甲酸(酐)的反应热,我们设计了多个合成路径,以萘、邻二甲苯为原料,以邻苯二甲酸与邻苯二甲酸酐为产物,安排学生通过小组合作,分别测量萘、邻二甲苯、邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐的燃烧热,从而确定相关五个反应的反应热,并对这五条合成路径进行讨论分析,从而增强学生分析和解决问题的能力。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

苯甲酸($C_7H_6O_2$),含量 $\geq 99.5\%$,江苏强盛化工有限公司;萘($C_{10}H_8$),分析纯,天津石英钟厂霸州市化工分厂;邻二甲苯(C_8H_{10}),98%,上海麦克林生化科技有限公司;邻苯二甲酸($C_8H_6O_4$),99.5%,上海麦克林生化科技有限公司;邻苯二甲酸酐($C_8H_4O_3$),含量 $\geq 99.7\%$,永华化学科技(江苏)有限公司;明胶空心胶囊,上海红星胶囊有限公司。

1.2 实验仪器

SHR-15A燃烧热实验仪一套;氧气钢瓶一个;万用表一个。

1.3 实验步骤^[4]

1) 整理、洗净并擦干仪器。

2) 压片。从干燥器中取出苯甲酸样品,研磨至粉末状,称取0.9–1.0 g研磨后的苯甲酸,在压片机中压至片状,放入燃烧杯中准确称重,记录苯甲酸样品质量。

3) 充氧气。氧弹头放在弹头架上,燃烧杯已装入样品,放入燃烧杯架,取一根燃烧丝在中间绕成小线圈,燃烧丝两端绕在氧弹头两根点火电极上,将燃烧丝线圈紧贴样品。万用表测定两电极间电阻。将氧弹头放入弹杯,用手拧紧,再测电阻,若电阻变化不大,则充氧。

将充氧气铜管的自由端接在氧气减压阀上,先调节氧气减压阀压力1.8 MPa。氧弹进气口对准充氧器出气口,手轻压操作手柄,待压力升至0.5 MPa以上,松开手柄,用放气顶针开启出口放气,以赶走氧弹中的空气。同法再次充氧,待压力升至1.8 MPa停留约30 s,以充满氧气。再次测量电阻,若电阻变化不大,则可以将氧弹放入热量计内筒。

4) 调节水温。打开装置开关,将温差测定仪探头放入热量计外筒中,测定并记录环境温度。塑料桶取略多于3000 mL自来水,将温差测定仪探头放入水中,使用冰袋等调节水温,使自来水温度低于环境温度1 K左右。用容量瓶准确量取3000 mL已调节温度的自来水加入内筒,盖上热量计盖子。将温差测定仪探头插入内筒水中。

5) 打开搅拌开关,电动机运转后,每30 s读取水温一次(精确至 $\pm 0.002\text{ }^{\circ}\text{C}$),直至连续8次显示水温有规律的微小变化或基本不变,按下点火按钮。若升温很快,说明样品点燃成功。继续每30 s记录一次温度,当温度升至最高点后记录8组数据,停止实验。

6) 取出温差测定仪探头,打开热量计盖子取出氧弹,用放气顶针将余气放出。旋下氧弹弹盖,检查样品燃烧效果。没有残渣表示燃烧完全,若留有黑色残渣表明燃烧不完全,则实验失败,需要重新实验。用水冲洗氧弹及燃烧杯,倒去内筒的水,用纱布擦干仪器。

7) 根据拟研究的反应,使用同样的方法测定反应物和产物的燃烧热。其中萘称取的质量为0.6–0.7 g,邻二甲苯称取的质量为0.5–0.6 g(装入明胶胶囊中,和胶囊一起燃烧,需记录胶囊质量),邻苯二甲酸称取的质量为1.2–1.3 g,邻苯二甲酸酐称取的质量为1.1–1.2 g。

2 结果与讨论

2.1 燃烧热测定实验结果

苯甲酸作为标准物质,已知其在298.15 K时的燃烧热为 $-3226.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [4],可以求出燃烧热测定实验中仪器的热容($\bar{W}$)。在计算反应过程的 ΔT 时,为了减少系统和环境热交换的影响,需要使用雷诺校正图进行温度校正 [1–4]。

实验测得的仪器热容的平均值为 $14.304\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$,以此为基础,根据萘、邻二甲苯、邻苯二甲酸与邻苯二甲酸酐的实验结果,从公式(1)计算得到的燃烧热与对应的文献值 [12–15] 列于表1中。为保证结果的可信度,每个样品测定均重复三次,表中列出的数据为三次实验的平均值。

$$\Delta_c H_m = -\frac{M}{m} \bar{W} \Delta T + \sum v_B' RT \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中 $\bar{W}$ 为仪器热容的平均值, $\sum v_B'$ 为反应方程式中气相生成物与反应物计量系数之差值, ΔT 为通过雷诺校正图获得燃烧前后系统温度变化值。

文献列出燃烧热的温度通常为298.15 K [12],考虑到燃烧热与温度有关,而实验时环境温度和298.15 K有一定的差别,为了便于与文献值进行比较,利用Kirchhoff定律,通过反应前后摩尔定压热容变化值(ΔC_{pm})对热效应进行了温度校正(公式(2)) [16]。经温度校正后仪器热容平均值为 $14.309\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$,由此算出的各物质298.15 K下燃烧热也列于表1之中。

$$\Delta_c H_m(298.15\text{ K}) = -\frac{M}{m} \bar{W} \Delta T + \sum v_B' RT \times 10^{-3} + \Delta C_{pm}(298.15 - T) \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中 $\bar{W}$ 为进行温度校正后仪器热容的平均值, $\Delta C_{pm} = \sum v_B C_{pm}(B)$,其中 v_B 表示生成物和反应物在方程式中计量系数,对生成物 v_B 取正值,对反应物 v_B 取负值, $C_{pm}(B)$ 为生成物和反应物的摩尔定压热容。

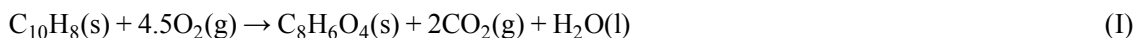
表1 待测物质的燃烧热

样品	室温/K	$\Delta_c H_m/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H_m(298.15\text{ K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H_m^{\theta}(298.15\text{ K})^*/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相对误差/%
萘	287.95	-5145.6	-5145.8	-5153.8	-0.16
邻二甲苯	289.75	-4542.9	-4543.2	-4552.9	-0.21
邻苯二甲酸	288.25	-3220.9	-3221.0	-3223.5	-0.08
邻苯二甲酸酐	289.15	-3252.3	-3252.8	-3259.4	-0.20

* $\Delta_c H_m^{\theta}(298.15\text{ K})$ 来自文献值 [12–15]

从表1可以看出,四个样品燃烧热测定结果与理论值相差都很小,表明测量结果准确性很高。若不经温度校正,萘在288 K左右的燃烧热测量值为 $-5145.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比校正后只变化了 $0.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,误差不到万分之一。可见温度校正与否对燃烧热的测量结果影响较小,这主要归因于通常待测物质的燃烧热为很大的负值。

通过测量得到的燃烧热数据可以计算不同反应的反应热。以萘、邻二甲苯、邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐为反应物种，可以组合得到以下5个在实际化工生产中有意义的反应：



这些反应的反应热计算结果列于表2。

表2 从燃烧热测量值计算出反应热结果

反应	$\Delta_r H_m(\text{实验值})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r H_m(\text{文献值})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	绝对误差/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相对误差/%
I	-1924.8	-1930.3	5.5	-0.29
II	-1322.1	-1329.4	7.3	-0.55
III	-1893.0	-1894.4	1.4	-0.07
IV	-1290.4	-1293.5	3.1	-0.24
V	-31.8	-35.9	4.1	-11.4

从表2可以看出，对于前4个反应，通过测量燃烧热途径计算出反应热与文献值的相对误差绝对值不大于0.55%，说明此方法是可行的，结果较为准确。第五个反应的相对误差绝对值达到11.4%，偏差较大。从绝对误差可以看出，这些反应计算值偏差都在个位数上，但是由于前4个反应的热效应绝对值超过1000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，燃烧热测量本身的偏差带来的影响很小。而第五个反应的热效应绝对值只有35.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，远远小于其反应物和生成物的燃烧热绝对值(> 3000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，燃烧热测量本身的偏差带来的影响就非常显著了。

2.2 实验教学开展方案

上述实验结果证实了通过燃烧热测量计算邻苯二甲酸或邻苯二甲酸酐合成过程反应热的可行性，但是由于燃烧热的测量耗时较长，在常规的实验教学模式下，利用一次实验的时间不可能完成所有样品的燃烧热测定。为了充分有效地利用课堂时间，更为了加强对学生自主学习能力的训练，引入线上、线下相结合的翻转学习模式，我们设计了如图1所示的实验流程。

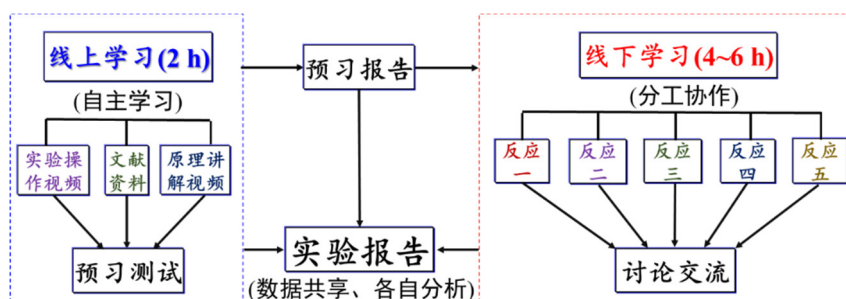


图1 从燃烧热测量求算化学反应热实验教学流程示意图

教师事先将燃烧热测量的原理以及实验操作过程拍摄制作为微课视频，供学生课前线上自主学习，熟悉实验原理和操作过程。同时学生也需查阅文献资料，了解邻苯二甲酸(酐)的性质、工业合成途径和重要用途。线下实验开始时，针对5个不同的反应，学生可以自主选择、分工完成其中一个反应的测量过程。确定研究体系后，利用燃烧热实验仪测量该反应各物质的燃烧热。其中固体样品的

燃烧热采用压片法进行,而液体样品的燃烧热需装入胶囊中进行测量。最后,教师再组织学生展开讨论,对邻苯二甲酸(酐)的合成、燃烧热测定的意义、液体和固体燃烧热测定过程的异同、实验数据的处理方法、测量误差的来源和影响程度、如何校正等进行交流和分享,从而让学生对燃烧热相关的研究有更为全面的认识和更深入的思考。课后实验报告处理中,学生的实验数据共享,每位学生在自己研究的反应基础上,结合其他同学的实验结果,可以对这几条反应途径的热效应进行分析比较,进而对几条合成路线进行评述;还可对第五个反应出现的较大相对误差的原因进行分析,从而对由燃烧热测量结果计算反应热效应的局限性有直观的认识。

目前这样一个教学方案已在本校拔尖班学生中尝试开展,取得了不错的效果。其中30%左右的学生燃烧热的测定精度能够达到0.3%以内,计算出反应热误差低于1%;绝大部分同学的反应热误差能控制在3%以内。学生的数据误差主要来自于点火后停止计时过早、雷诺图校正处理不当等因素。学生实验后也反映燃烧热测定的实验改进丰富了热化学的实验内容,使实验教学和国民生产结合得更为紧密;开放的实验内容给予了他们更多的自主性学习和研究的空间,科研能力得到了更好的训练。后期我们将把这一改进方案在其他班级推广。

3 结语

通过燃烧热的测定可以获得从萘或邻二甲苯合成邻苯二甲酸(酐)的化学反应热,其实验结果与文献值非常接近。本实验改进使“燃烧热的测定”实验不只限于单一物理量的测量训练,更将之与实际工业合成应用相关联;另外“翻转学习”的引入可以进一步提升学生的自主学习能力和团队合作精神,这些都将有助于拔尖创新人才的培养。

参 考 文 献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 34-39.
- [2] 朱万春, 张国艳, 李克昌, 徐家宁. 基础化学实验-物理化学实验分册. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 136-142.
- [3] 宋淑娥. 基础化学实验(III)-物理化学实验. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2019: 89-92.
- [4] 邱金恒, 孙尔康, 吴强. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2010: 31-35.
- [5] 刘弋璐, 胡晓洪, 梁舒萍. 实验室研究与探索, **2011**, 30 (8), 345.
- [6] 邱会华, 陈婉彤. 化工时刊, **2018**, 32 (8), 20.
- [7] 胡飞龙, 杨树枫, 米艳, 黄钦, 王飒飒, 罗伟强. 化学教育, **2021**, 42 (10), 55.
- [8] 邓玲娟, 张知侠. 实验室科学, **2022**, 25 (4), 119.
- [9] 张树永, 朱亚先, 张文清, 王玉枝, 陆靖. 大学化学, **2023**, in press. doi: 10.3866/PKU.DXHX202303026
- [10] 张建华, 徐常威, 郭云萍. 大学化学, **2011**, 26 (5), 65.
- [11] 刘雪梅, 顾雪凡, 王文珍, 孙婉娟, 邓强. 化工高等教育, **2020**, No. 3, 113.
- [12] Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2007.
- [13] Prosen, E. J.; Gilmont, R.; Rossini, F. D. *J. Res. NBS* **1945**, 34, 65.
- [14] Schwabe, K.; Wagner, W. Z. *Electrochem.* **1961**, 65, 812.
- [15] Parks, G. S.; Mosley, J. R.; Peterson, P. V., Jr. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 152.
- [16] 陈小娟, 陈六平, 张剑辉, 许先芳, 余小岚. 大学化学, **2018**, 33 (12), 21.