

硫酸铜溶液和锌粉反应热效应的测定

顾红 王遵尧

(盐城工学院化学工程系, 盐城 224003)

摘要 分别采用不同体积的硫酸铜溶液与锌粉反应, 测量反应后温度上升的数值, 对测定的温度差值进行校正, 求出反应的热效应。从理论上推导了温度校正公式, 对测定方法的极差进行了分析, 得出第一次反应体积为 150mL 时, 第二次反应体积应大于 200mL 才能使相对极差小于 1%, 并对溶液的比热进行了准确的计算。实验装置采用在磁力搅拌器上以塑料烧杯作为反应器, 测定时间只需 3~5 分钟, 测定的误差小于 1%。与传统方法相比, 具有实验装置简单、容易掌握、测定时间短、准确度高等优点。

关键词 反应热 测定 温度升高 温度校正

分类号 O653

前言

在化学反应过程中, 反应体系吸收或放出的热量称为反应的焓变(ΔH), 即反应热。在无机化学的实验教学中, 常使用硫酸铜溶液与锌粉在保温杯或其它隔热容器中反应, 测定溶液温度上升的数值(简称温升), 计算出反应热^[1,2], 测定误差在 5% 左右, 而且保温杯和温度计极易损坏。本文采用在普通塑料烧杯中, 以两次不等量的硫酸铜溶液与锌粉反应, 根据温升的差异, 对温升数值进行校正, 计算出反应热, 测定的误差小于 1%。

1 基本原理

1.1 反应热与温度的关系

一定量的硫酸铜溶液与一定比例的锌粉反应, 在绝热状态下, 反应热和溶液的温升 ΔT 存在以下关系:

$$\Delta H = \frac{\Delta T \cdot C_p \cdot V \cdot d}{1000 \cdot n} \quad \text{kJ/mol} \quad (1)$$

其中 ΔH 是反应的焓变(kJ/mol), C_p 是反应后生成的硫酸锌溶液的比热(J/g·K); ΔT 是溶液的温升(K), d 是反应后生成的硫酸锌溶液的密度(g/mL); V 是硫酸铜溶液的体积(mL), n 是 V mL 硫酸铜溶液中硫酸铜的摩尔数。

硫酸铜溶液物质量的浓度为 C mol/L 时, $n = VC/1000$, 代入(1)式得

$$\Delta H = \Delta T \cdot C_p \cdot d / C \quad (2)$$

由此可见, 在绝热状态下, 一定浓度的硫酸铜溶液与足量的锌粉反应, 反应体系的温升 ΔT 与硫酸铜溶液的体积 V 多少无关。

• 收稿日期: 1996-09-02

1.2 两个基本假设

当反应在保温杯或其它隔热容器中进行时,反应液不可避免地与容器本身、温度计、搅拌棒等存在热交换作用,所以,实际测得的温升 ΔT 小于理论值。根据实验可知,在同一容器中,如果硫酸铜溶液和锌粉加入越多,温升就越大,并与理论值越接近。例如,在 250 mL 塑料烧杯中加入 150.00mL 硫酸铜溶液和 4.5g 锌粉(体系 1),反应后的温升为 $\Delta T_{150}=9.97\text{K}$;同样在此烧杯中加入 200.00mL 硫酸铜溶液和 6.0g 锌粉(体系 2),反应后的温升为 $\Delta T_{200}=10.09\text{K}$ 。即 $\Delta T_{150}<\Delta T_{200}<\Delta T_{\text{理论}}$ 。据此假设如下:

假设 1:由于两个体系的温升较接近,设两个体系在反应过程中散发到除溶液以外环境中的热量近似相等。

假设 2:在体系 2 中,散发到除溶液以外的热量,由其中的 150.00mL 硫酸铜溶液和 4.5g 锌粉反应来承担,其温升为 ΔT_{150} (与体系 1 相同);另外 50.00mL 硫酸铜溶液与 150mL 硫酸铜溶液同时反应,同时升温,后者作为前者的反应环境,温度的差异很小,可以认为 50.00mL 硫酸铜溶液近似处在绝热状态下反应,其温升为 $\Delta T_{\text{环}}$ 。

1.3 对温升的校正

体系 2 的温升为 ΔT_{200} ,根据假设 2 可知它是由两部分组成,根据热量衡算公式得:

$$\begin{aligned}\Delta T_{200} \times 200 \times C_p &= \Delta T_{150} \times 150 \times C_p + \Delta T_{\text{环}} \times 50 \times C_p \\ \Delta T_{\text{环}} &= \Delta T_{200} + 3(\Delta T_{200} - \Delta T_{150})\end{aligned}\quad (3)$$

如果两次反应的体积分别为 V_1 和 V_2 时,其通式为:

$$\Delta T_{\text{环}} = \Delta T_2 + k(\Delta T_2 - \Delta T_1) \quad (4)$$

其中 ΔT_1 是第一次反应的温升, ΔT_2 是第二次反应的温升, $k=(V_2-V_1)/V_1$ 。当第一次反应的硫酸铜溶液的体积为 150.00mL,第二次反应体积分别为 160.00mL、170.00mL、180.00mL、190.00mL、200.00mL、210.00mL、220.00mL、230.00mL、240.00mL 时,其 k 值和 $\Delta T_{\text{环}}$ 表示式列于表 1。设在硫酸铜溶液中加入锌粉后经过 t_2 秒反应完全(根据实验可知,在磁力搅拌器上搅拌中的硫酸铜溶液中加入锌粉后,大约 15 秒钟反应完全),则在反应中某一时刻(t)的反应速度 r 的表示式为

$$r = k'C_0\exp(-k't)$$

其中: k' 是反应的速度常数, C_0 是硫酸铜的起始浓度。反应中某一时刻的温升与反应中释放出的热量成正比,而反应中释放出的热量与反应的硫酸铜的量成正比,因此

$$\Delta T(t) \propto \Delta H(t) \propto \int_0^t V dt$$

可得

$$\Delta T(t) = k'' \int_0^t V dt = k'' \int_0^t k'C_0\exp(-k't) dt$$

最大温升

$$\Delta T = k'' \int_0^{t_2} k'C_0\exp(-k't) dt = k''C_0[1 - \exp(-k't_2)] \quad (5)$$

假设反应体系对外界的热传导的系数为 p ,传热面积为 A ,根据反应体系向外界传热(散热)速率公式^[3],可得在此变温条件下反应开始到结束时(t_2)体系 1 向外界传热的表示式为

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \int_0^{t_2} pA \Delta T(t) dt = \int_0^{t_2} pA [k'' \int_0^{t_2} k' C_0 \exp(-k't) dt] dt \\
 &= \int_0^{t_2} pA k'' C_0 [1 - \exp(-k't)] dt \\
 &= pA k'' C_0 [t_2 + \exp(-k't_2)/k' - 1/k']
 \end{aligned} \quad (6)$$

将(5)式代入(6)式得 $Q_1 = pA k'' C_0 [\Delta T_1 / (k' k'' C_0) - t_2]$

同样,对体系 2 而言,在同样的烧杯中反应,所以热传导的系数和传热面积与体系 1 相同,散发的热量为 $Q_2 = pA k'' C_0 [\Delta T_2 / (k' k'' C_0) - t_2]$,因两次反应的体积不同,存在温升之差 $\Delta(\Delta T) = \Delta T_2 - \Delta T_1$,体系 2 与体系 1 向外界散发热量之差为:

$$\begin{aligned}
 \Delta Q &= pA k'' C_0 [\Delta T_2 / (k' k'' C_0) - t_2] - pA k'' C_0 [\Delta T_1 / (k' k'' C_0) - t_2] \\
 &= pA k'' C_0 [\Delta T_2 - \Delta T_1] / (k' k'' C_0)
 \end{aligned}$$

$$\Delta Q / Q_2 = (\Delta T_2 - \Delta T_1) / \Delta T_2$$

也就是说,如果假设 1 准确成立,体系 2 要增加 ΔQ 的热量,则使其温度上升 $(\Delta T_2 - \Delta T_1)$,因此对公式(4)作修正

$$\Delta T'_{\text{校}} = \Delta T_2 + (k + 1)(\Delta T_2 - \Delta T_1) \quad (7)$$

当 $V_1 = 150.00\text{mL}$,不同 V_2 时, $\Delta T'_{\text{校}}$ 表示式见表 1。

2 实验装置和药品

使用 250mL 的塑料烧杯,采用磁力搅拌,温度的测量使用最小分度值为 1/10K、测量范围为 271.15 ~ 322.15K 的 450mm 的水银温度计,具体装置如图 1。加入硫酸铜溶液的体积如前所述,与过量 50% 的锌粉反应,测出不同体积硫酸铜溶液反应后的温升 ΔT ,列于表 1。

另外,分别采用保温杯、玻璃烧杯作为反应器,和塑料烧杯进行对照。保温杯采用手动搅拌,玻璃烧杯和塑料烧杯一样采用磁力搅拌(装置如图 1 所示)。以 $V_1 = 150\text{mL}$ 、 $V_2 = 200\text{mL}$ 硫酸铜溶液与过量 50% 的锌粉反应,测出它们的温升 ΔT ,列于表 2。由于该反应是液固两相反应,其反应速度与搅拌速度有关,所以,测定过程中选择好搅拌速度后不要变动搅拌器上的搅拌速度旋钮。

硫酸铜溶液使用分析纯的硫酸铜配成近似 0.2mol/L,采用恒电流电解比色法标定^[4],浓度为 0.2048mol/L;锌粉是分析纯试剂。

3 结果和讨论

3.1 对比热和比重的校正

反应后,硫酸铜溶液生成了硫酸锌溶液,通常将硫酸锌溶液的比热近似用水的比热 4.18J/g · K 代替,比重近似用 1.00g/mL 代替^[1,2],给结果带来

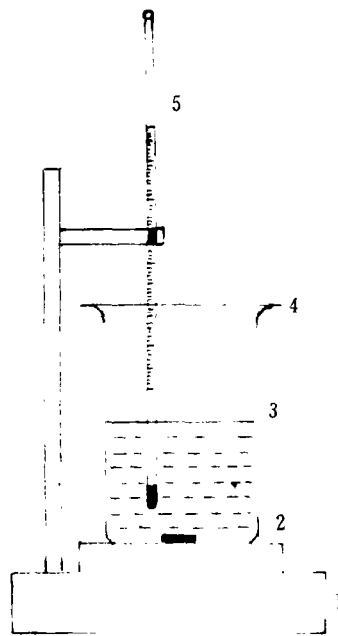
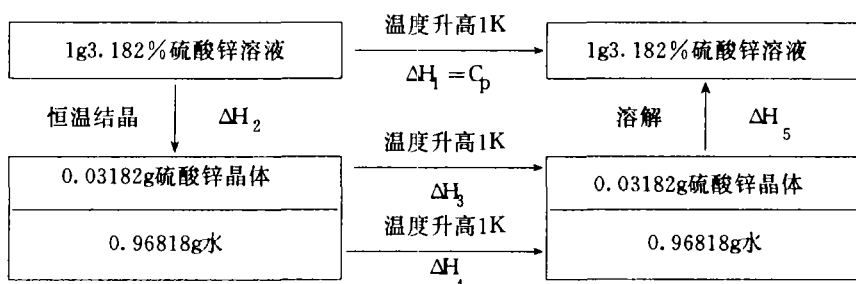


图 1 反应装置示意图

1—搅拌器;2—搅拌子;3—烧杯
4—滤纸;5—温度计

了误差。为了求出 0.2048mol/L 硫酸锌溶液(含硫酸锌 3.182%)在 298K 左右的比热,假设下



列循环:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

温度变化 1K 时,硫酸锌的溶解热和结晶时所吸收的热量近似相等: $\Delta H_2 = -\Delta H_5$,则

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_4$$

硫酸锌的比热为 0.6472J/g,水在 278K 左右时比热为 4.173J/g,则

$$C_p = \Delta H_1 = 0.03182 \times 0.7384 + 0.96818 \times 4.173 = 4.064\text{J/g}$$

查表得 0.2048mol/L 硫酸锌溶液在 298K 时比重为 1.031g/mL^[5]。

根据文献^[6]中有关物质的标准生成热,计算出反应的标准反应热:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Zn}^{2+}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cu}^{2+}) = -152.42 - (+64.39) = -216.81 \quad \text{kJ/mol}$$

将表 1、2 中的各 $\Delta T_{\text{测}}$ 以及溶液的比热比重数值代入公式(2)中可求出相应的反应热 ΔH ,与标准反应热比较得出每次测定的相对误差(RE)列于表 1、2 中。

表 1 $V_1 = 150.00\text{mL}$, $\Delta T_1 = 9.97\text{K}$, 不同 V_2 的 $\Delta T'_{\text{测}}$ 表示式和测定结果

V_2	$\Delta T_{\text{测}}$ 表示式	$\Delta T'_{\text{测}}$ 表示式	ΔT_2 (K)	$\Delta(\Delta T)$ (K)	$\Delta T'_{\text{测}}$ (K)	读数 极差(%)	生成热 (kJ)	RE (%)
160	$\Delta T_2 + 15\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 16\Delta(\Delta T)$	9.99	0.02	10.31	3.4	210.84	-2.9
170	$\Delta T_2 + 7.5\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 8.5\Delta(\Delta T)$	10.01	0.04	10.35	1.7	211.66	-2.5
180	$\Delta T_2 + 5\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 6\Delta(\Delta T)$	10.05	0.08	10.53	1.2	215.34	-0.7
190	$\Delta T_2 + 3.75\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 4.75\Delta(\Delta T)$	10.08	0.11	10.60	1.0	216.77	0.0
200	$\Delta T_2 + 3\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 4\Delta(\Delta T)$	10.09	0.12	10.57	0.8	216.16	-0.3
210	$\Delta T_2 + 2.5\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 3.5\Delta(\Delta T)$	10.10	0.13	10.56	0.7	215.95	-0.4
220	$\Delta T_2 + 2.14\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 3.14\Delta(\Delta T)$	10.11	0.14	10.55	0.6	215.75	-0.5
230	$\Delta T_2 + 1.875\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 2.875\Delta(\Delta T)$	10.12	0.15	10.55	0.57	215.75	-0.5
240	$\Delta T_2 + 1.667\Delta(\Delta T)$	$\Delta T_2 + 2.667\Delta(\Delta T)$	10.13	0.15	10.53	0.53	215.34	-0.7

3.2 关于两次反应的硫酸铜溶液的体积比的确定

从理论上讲,第二次反应的硫酸铜溶液的体积比第一次越多,第二次反应后测出的温升就越高,根据式(1)计算后的校正值就大,与理论的温升就越接近,但两次反应的硫酸铜溶液的体积相差太大后,不能在一体积的烧杯中反应,假设 1 的误差就大,结果的误差反而大。同样,两次反应的硫酸铜溶液的体积相差太小,假设 1 和假设 2 的误差都小,但两次测定的温升差值较小,温度计读数相对误差较大,成为影响测定结果的主要因素。

实验中采用最小分度值为 $1/10\text{K}$ 的温度计,每次读数的极值误差(简称极差)为 $\pm 0.01\text{K}$,对于公式(8)中, ΔT_2 的极差为 $\pm 0.02\text{K}$, $\Delta(\Delta T)$ 的极差为 $\pm 0.04\text{K}$, $\Delta T'_{\text{w}}$ 的极差为 $\pm 0.02 \pm 0.04(k+1)$,温升在 10K 左右,相对极差为

$$RE = [\pm 0.02 \pm 0.04(k+1)]/10 \times 100\% \quad (8)$$

对于不同体积的 V_2 , k 不同,根据公式(8)计算出的相对极差列于表 1。

从表 1 可见,温度校正值的读数极差随 V_2 体积增大而减小,即两次反应的硫酸铜溶液的体积相差越大,温度校正值的相对极差越小;要使读数的相对极差小于 1% , $V_1=150.00\text{mL}$ 时, V_2 应大于 200.00mL ,即第二次反应的体积要比第一次多 $1/3$ 。

3.3 三种反应器测定结果比较

表 2 $V_1=150.00\text{mL}$ 、 $V_2=200.00\text{mL}$ 三种反应器测定结果比较

反应器	$\Delta T_1(\text{K})$	$\Delta T_2(\text{K})$	$\Delta(\Delta T)(\text{K})$	$\Delta T'_{\text{w}}(\text{K})$	生成热(kJ)	RE(%)
塑料烧杯	9.97	10.09	0.12	10.57	216.16	-0.3
玻璃烧杯	9.98	10.08	0.10	10.48	214.32	-1.2
保温杯	10.10	10.11	0.01	10.15	207.57	-4.5

从表 2 可见,由于保温杯采用手工搅拌,搅拌效果不好,校正后的测定结果与单次测定的结果接近;塑料烧杯和玻璃烧杯每次测定的温升虽然都小于保温杯测定的数值,但经校正后结果与理论值较接近,相对误差分别为 -0.3% 和 -1.2% 。

4 结论

综上所述,采用塑料烧杯在磁力搅拌器上,用两次不同体积的硫酸铜溶液与过量 50% 的锌粉反应,测定两次反应的温升,根据两次温升的差异,对温升进行校正,并利用反应液的比热和比重求出反应热。为了使测定的极差小于 1% ,第一次反应的体积为 150mL 时,第二次反应体积应大于 200mL 。采用塑料烧杯作为反应器,测定的相对误差小于 1% ,装置简单,容易操作,测定时间只需 $3\sim 5$ 分钟。

参考文献

- 1 刘知新.基础化学实验大全.北京:北京教育出版社,1991.572~586
- 2 南开大学化学系.基础无机化学实验.天津:南开大学出版社,1991.26~28
- 3 德意志联邦共和国工程师协会编,化工部第六设计院译.传热手册.北京:化学工业出版社,1983.79
- 4 第一机械工业部上海材料研究所编.金属材料化学分析第二分册.北京:机械工业出版社,1982.1~3
- 5 北京师范大学编.简明化学手册.北京:北京出版社,1980.176
- 6 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学.北京:高等教育出版社,1990.890