

# 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И РАСЧЕТ ЕГО ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Термохимией, в узком понимании, называется раздел физической химии, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций и закономерностей в их величинах. Главный метод термохимии - калориметрия.

## I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Калориметрия, т.е. прямое измерение количества теплоты, выделяемой или поглощаемой в том или ином процессе, является основным источником получения термохимических величин. Калориметрически можно измерить теплоту, поглощаемую (выделяемую) в результате химического превращения исходных веществ (реагентов) в продукты в количествах, соответствующих уравнению химической реакции. Подобная теплота, однако, будет зависеть от способа проведения химической реакции (от *пути процесса*). В двух случаях теплота химической реакции точно определена:

- Если реакция от начала до конца проводится при постоянном объеме системы, тогда механическая работа не совершается и, согласно Первому закону, теплота процесса совпадает с изменением внутренней энергии

$$dU = \delta Q - pdV; \quad dV=0; \quad \Delta U_T = Q_v$$

Величина  $Q_v$  называется *изохорным тепловым эффектом химической реакции*,  $\Delta U_T$  – изменением внутренней энергии при химической реакции (энергией реакции).

- Если реакция от начала до конца проводится при постоянном внешнем давлении, теплота процесса совпадает с изменением энтальпии

$$dU = \delta Q - pdV; \quad p = \text{const}; \quad \Delta U + p(V_{\text{прод}} - V_{\text{реак}}) = Q_p = \Delta H_T$$

Величина  $Q_p$  называется *изобарным тепловым эффектом химической реакции*,  $\Delta H_T$  – энтальпией реакции.

В обоих случаях предполагается, что реагенты и продукты имеют одинаковую температуру  $T$ . В ходе реакции температура может меняться произвольно.

Между энтальпией и энергией химической реакции существует простое соотношение

$$\Delta U_T + (p_{\text{прод.}} \cdot V_{\text{прод.}} - p_{\text{реак.}} \cdot V_{\text{реак.}}) = \Delta H_T \approx \Delta U_T + \Delta n \cdot RT,$$

где  $\Delta n = (n_{\text{прод.}} - n_{\text{реак.}})$ ,  $n_{\text{прод.}}$ ,  $n_{\text{реак.}}$  – суммарное количество молей идеальных газов среди продуктов и реагентов, соответственно. Если среди продуктов и реагентов нет газообразных веществ, то

$$\Delta n = 0; \quad \Delta H_T \approx \Delta U_T$$

Калориметрические измерения проводят в специальных приборах – калориметрах. В настоящей работе используется жидкостной калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой (подробнее о классификации калориметров см. [1]).

Калориметр переменной температуры состоит из двух частей – калориметрической системы и оболочки. Калориметрической системой называют совокупность всех частей калориметра, между которыми происходит распределение измеряемой теплоты. Оболочка окружает калориметрическую систему и обеспечивает определенные, строго фиксированные условия теплообмена калориметрической системы с окружающей средой.

Калориметрический опыт состоит в измерении количества теплоты  $Q$ , сопровождающей проводимую в калориметре химическую реакцию. Рассчитывают  $Q$  из опыта, проведенного в калориметре переменной температуры, по формуле:

$$Q = W \cdot \Delta t \quad (1)$$

где  $\Delta t$  – изменение температуры калориметрической системы,  $W$  – тепловое значение (или энергетический эквивалент) калориметра. Тепловым значением калориметра называют количество теплоты, требуемое для нагревания его на  $1^\circ$ .<sup>1</sup>

Для нахождения  $W$  калориметр градуируют путем ввода известного количества энергии  $Q_{\text{изв}}$  и измерения вызванной этим разности температур  $\Delta t_{\text{изв}}$ . Отсюда  $W = Q_{\text{изв}} / \Delta t_{\text{изв}}$ . Чтобы сообщить калориметру известное количество энергии,

---

<sup>1</sup> В ранних работах  $W$  вычисляли по весу и теплоемкости веществ, входящих в калориметрическую систему. Сейчас этот способ не используется, т.к. калориметрическая система не имеет строго определенных границ и теплоемкости ее частей не известны с необходимой точностью.

пользуются одним из двух способов: 1) нагревание калориметрической системы электрическим током при точном измерении затраченной электрической энергии; 2) проведение в калориметре какого-либо процесса (например, химической реакции), тепловой эффект которого точно известен. Для калориметрии сгорания эталонной реакцией является сжигание бензойной кислоты.

Если тепловое значение калориметра найдено, то для определения теплоты исследуемого процесса  $Q_x$  достаточно провести опыт и измерить величину  $\Delta t_x$ . Тогда:

$$Q_x = W \cdot \Delta t_x = \frac{Q_{изв}}{\Delta t_{изв}} \cdot \Delta t_x \quad (2)$$

Такой метод измерений называют сравнительным, поскольку в калориметре проводится сравнение известного и неизвестного тепловых эффектов. Преимущества сравнительного метода очевидны, т.к. при расчете  $Q_x$  используется отношение величин  $\Delta t_x$  и  $\Delta t_{изв}$ , и температуру калориметрической системы допустимо измерять не только в градусах, но и любых условных единицах (сопротивление термометра, э.д.с. термобатареи и др.). Необходимо лишь, чтобы выбранная условная единица измерения была пропорциональна температуре в рабочем интервале.

Существенное осложнение состоит в том, что величину  $\Delta t$ , которую называют истинным изменением температуры, нельзя измерить непосредственно. Прежде всего, на нее накладывается теплообмен калориметрической системы с окружающей средой (в данном случае, оболочкой). Поэтому непосредственно наблюдаемое в опыте изменение температуры  $\Delta t'$  отличается от истинного. Чтобы получить истинное изменение температуры  $\Delta t$ , необходимо к измеренной величине  $\Delta t'$  ввести поправку на теплообмен  $\delta$ . В термодинамической системе знаков формула для расчета истинного изменения температуры:

$$\Delta t = \Delta t' - \delta \quad (3)$$

Проведение калориметрического опыта. Калориметрический опыт делят на три периода: начальный, главный, конечный. Непосредственно горение исследуемого

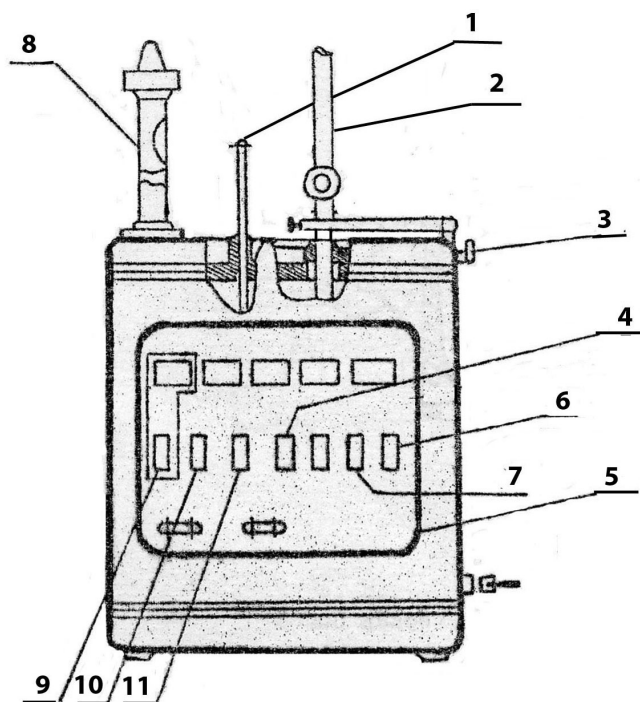
вещества происходит во время главного периода. Измерение температуры до изучаемой реакции (начальный период) и после нее (конечный период), когда изменение температуры системы обусловлено только теплообменом с оболочкой, необходимо для вычисления поправки на теплообмен. В каждом из периодов проводится несколько отсчетов температуры через каждые 30 секунд.

Помимо теплообмена калориметра с оболочкой на тепловой эффект изучаемого процесса оказывают влияние и побочные реакции - сгорание железной или медной проволоки, с помощью которой осуществляется поджигание исследуемого вещества; образование водного раствора азотной кислоты из примесей азота, содержащихся в кислороде бомбы. В величины теплового значения калориметра и энергии сгорания исследуемого вещества вводят соответствующие поправки.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Аппаратура.

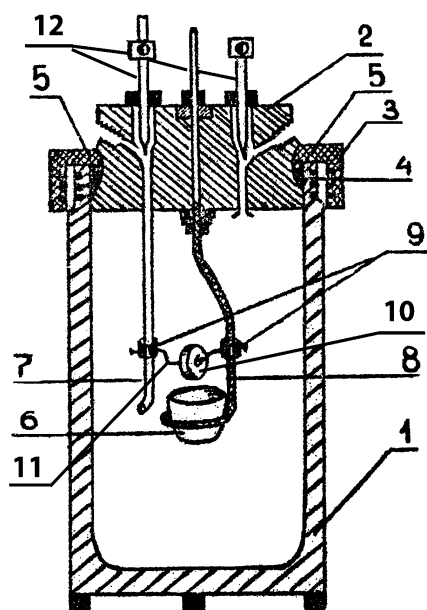
Для проведения эксперимента используется калориметр В 08 МА с регистратором и цифровым вольтметром. Устройство калориметра приведено на рисунке 1.



**Рис. 1.** Калориметр В 08 МА.

- 1. Термометр оболочки; 2. Термометр калориметра; 3. Стопорный винт; 4. Кнопка "НАГРЕВАТЕЛЬ ОБОЛОЧКИ"; 5. Лицевая панель; 6. Кнопка "ОСВЕТИТЕЛЬ ШКАЛЫ"; 7. Кнопка "ЗУММЕР"; 8. Контактный термометр оболочки; 9. Кнопка "СЕТЬ"; 10. Кнопка "МЕШАЛКИ"; 11. Кнопка "НАГРЕВАТЕЛЬ СОСУДА".

В калориметр вставляется калориметрическая бомба, изображенная на рис. 2.



**Рис. 2.** Калориметрическая бомба.

1. Корпус; 2. Крышки; 3. Накидная гайка; 4. Резиновая прокладка; 5. Металлическое кольцо; 6. Тигель; 7. Трубка для наполнения кислородом; 8. Стержень-электрод; 9. Скользящие втулки; 10. Таблетка сжигаемого вещества; 11. Проволока для поджигания; 12. Вентили для впуска и выпуска кислорода.

## **2. Подготовка к проведению калориметрического опыта.**

**а) Термостатирование оболочки калориметра.** Необходимо убедиться в наличие воды в оболочке калориметра. Включить термостат. За 1-1.5 часа температура оболочки достигнет заданной температуры ( $\sim 27,3^{\circ}\text{C}$ ). Далее постоянная температура оболочки будет поддерживаться автоматически. (Эту часть работы выполняет сотрудник практикума.)

**б) Подготовка вещества к сжиганию.** Порошкообразные вещества перед сжиганием прессуют в таблетки. Этим устраняют опасность распыления вещества при сгорании. Таблетки приготавливают в стальном цилиндре при помощи ручного пресса. Навеска вещества  $\sim 0.6$  г. Возможное загрязнение таблетки удаляют механически острым предметом (скальпель, лезвие). Точный вес таблетки с исследуемым веществом определяют по разности веса тигля с веществом и пустого с точностью до 0.0002 г. Взвешивают железную или медную проволоку диаметром 0.1 и длиной 60-70 мм. Конец проволоки продевают через отверстие в таблетке (11) или впрессовывают в таблетку.

**в) Подготовка бомбы к проведению опыта.** Таблетку с железной или медной проволокой помещают в чашечку бомбы (6), концы проволоки прочно прикрепляют к электродам. На дно бомбы помещают 1 г воды (чтобы наполняющий бомбу кислород был до опыта насыщен водяным паром). Крышку бомбы завинчивают до отказа сначала рукой, а затем специальным ключом. Вентили бомбы (12) открывают, повернув на пол-оборота против часовой стрелки, и при помощи накидной гайки соединяют один из вентилях (помечен точкой) с кислородным баллоном. Для удаления из бомбы воздуха через нее в течение 1 мин пропускают кислород. Затем непомеченный вентиль закрывают и медленно (~2 мин.) наполняют бомбу кислородом. Вентили бомбы закрывают, закручивают также вентиль на редукторе баллона, бомбу отсоединяют от кислородного баллона. Надевают фишки токоподводящих проводов на штырьки электродов бомбы.

**г) Подготовка калориметра.** Бомбу ставят в калориметрический сосуд. Калориметр наполняют дистиллированной водой. 3000 мл воды отмеряют с помощью мерных колб и аккуратно, не разбрызгивая, выливают в калориметрический сосуд. Калориметр закрывают крышкой и ставят в гнездо оболочки калориметра. Присоединяют контакты цепи зажигания и разъем нагревателя калориметрического сосуда. Закрывают калориметр вместе с оболочкой второй крышкой, включают мешалки, устанавливают платиновые термометры сопротивления в отверстия крышки калориметра. Включают измерительную цепь.

### **3. Проведение калориметрического опыта.**

Воду в калориметрическом сосуде следует нагреть почти до 25°C. Данная температура соответствует показаниям вольтметра +0.54 В. В течение 15-20 мин прибор выдерживают для установления стабильного теплообмена калориметрического сосуда и оболочки. Начинают опыт при показаниях цифрового вольтметра +0.76-0.77 В. Отсчеты по вольтметру или термометру проводят через каждые 30 с (по третьему сигналу зуммера).

**а) Начальный период опыта.** В начальном периоде опыта проводят одиннадцать отсчетов. Поджигают вещество ровно при 25°C на одиннадцатом отсчете. Этот отсчет считают первым отсчетом главного периода.

**б) Главный период опыта.** В главном периоде проводят 20 отсчетов температуры. При работе с цифровым вольтметром необходимо выполнять следующее условие. Когда температура воды в калориметрическом сосуде быстро возрастает (6-7 первых отсчетов главного периода) для удобства считывания показаний вольтметра по третьему сигналу зуммера нажать кнопку "ПУСК". При этом показания вольтметра фиксируются на экране и их легко записать в протокол опыта. После этого нажать кнопку "ПЕРИОД" и затем по следующему третьему сигналу зуммера снова нажать кнопку "ПУСК" и т.д.

**в) Конечный период опыта.** В конечном периоде снимают 15 отсчетов.

**г) По окончании опыта** измерительные приборы и мешалки калориметра отключают, калориметр разбирают, бомбу извлекают из калориметрического сосуда. Из бомбы медленно выпускают газ, аккуратно поворачивая вентили. Бомбу открывают и убеждаются в полном сгорании вещества (если внутри бомбы обнаружены следы недогорания - сажа, куски несгоревшего вещества - опыт считается неудавшимся).

Для проведения *высокоточных измерений* необходимо также собрать и взвесить несгоревшую часть проволоки. Разность массы проволоки до опыта и после является массой сгоревшей проволоки и учитывается при расчете энергии сгорания исследуемого вещества. Кроме того, стенки бомбы и внутреннюю поверхность крышки следует ополоснуть дистиллированной водой и оттитровать промывные воды 0.1 н раствором NaOH с фенолфталеином. Таким образом можно вычислить количество образовавшейся в ходе опыта азотной кислоты и учесть тепловой эффект ее образования.

### **III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА**

**1. Определение теплового значения калориметра по сжиганию известной навески стандарта – бензойной кислоты.** Пример оформления результатов калориметрического опыта и обработки результатов приведен в приложении.

Масса тигля пустого ... Г  
 Масса тигля с бензойной кислотой ... Г  
 Масса бензойной кислоты ( $m_{\text{бенз.к.}}$ ) ... Г

**Таблица 1.** Протокол калориметрического опыта

начальный период		главный период		конечный период	
№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра
1	...	12	...	32	...
2	...	13	...	33	...
...	...	...	...	...	...
10	...	30	...	45	...
11	...(t <sub>0</sub> )	31	...(t <sub>n</sub> )	46	...

**Поправка на теплообмен** вычисляется по формуле Реньо-Пфаундлера (подробнее см. [1]):

$$\delta = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left( \frac{t_n + t_0}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} t_i - n\Theta_0 \right) \quad (4)$$

где  $n$  - число отсчетов в главном периоде опыта;

$V_0$  - средний ход «температуры» (показаний вольтметра) за один отсчет в начальном периоде;

$V_n$  - средний ход «температуры» за один отсчет в конечном периоде;

$\Theta_0$  - средняя «температура» калориметрической системы в начальном периоде (полусумма значений на первом и одиннадцатом отсчетах);

$\Theta_n$  - средняя температура калориметрической системы в конечном периоде;

$t_0$  - последнее значение «температуры» в начальном периоде;

$t_n$  - последнее значение «температуры» в главном периоде;

$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$  - сумма показаний вольтметра на всех, за исключением последнего, отсчетах главного периода.

**Истинное изменение «температуры»** в калориметрическом опыте (см. формулу 3):

$$\Delta t = t_n - t_0 - \delta = t_{31} - t_{11} - \delta$$

**Тепловое значение калориметра** вычисляют по формуле:

$$W = \frac{Q_{\text{бенз.к.}} \cdot m_{\text{бенз.к.}}}{\Delta t} \quad (5)$$

где  $Q_{\text{бенз.к.}}$  - теплота сгорания эталонной бензойной кислоты (Дж/г);

$m_{\text{бенз.к.}}$  - масса бензойной кислоты (г);

$\Delta t$  - истинное изменение «температуры» калориметрической системы (В).

Рассчитанные значение заносят в таблицу 2

**Таблица 2.** Расчет поправки на теплообмен и истинного изменения температуры

$n$ , число отсчетов в главном периоде	$V_0$ , В/отсч.	$V_n$ , В/отсч.	$\Theta_0$ , В	$\Theta_n$ , В	$t_0$ , В	$t_n$ , В	$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$	$\delta$ , В	$\Delta t$ , В

## **2. Определение энергии сгорания органического вещества (глицерина).**

Проводят опыт по сжиганию глицерина в калориметрической бомбе и заполняют таблицу 3 (протокол опыта)

**Таблица 3.** Протокол калориметрического опыта

начальный период		главный период		конечный период	
№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра
1	...	12	...	32	...
2	...	13	...	33	...
...	...	...	...	...	...
10	...	30	...	45	...
11	...(t <sub>0</sub> )	31	...(t <sub>n</sub> )	46	...

По данным таблицы 2 рассчитывают термодинамические величины и заносят их в таблицу 3 (расшифровку обозначений см. в формулах 5,6,8,9):

**Таблица 4. Результаты опыта**

$m_{\text{г-ва}}$	$m_{\text{пр.}}$	$\Delta t$	$\Delta t \cdot W$	$-\Delta_c u$	$-\Delta_c U_m$	$-\Delta_c H_m$	$\Delta_f H_m$
г	г	В	Дж/В	Дж/г	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль
...	...	...	...	...	...	...	...

Масса тигля пустого ... г

Масса тигля с глицерином ... г

Масса глицерина ( $m_x$ ) ... г

**Изменение «температуры»  $\Delta t$**  рассчитывают по формуле (4) как в предыдущем примере для определения теплового значения калориметра.

**Удельная энергия сгорания  $-\Delta_c u$**  органического вещества вычисляется по формуле:

$$-\Delta_c u = Q_x = \frac{W \cdot \Delta t}{m_x} \quad (6)$$

где  $W$  - тепловое значение калориметра (Дж/В);

$\Delta t$  - истинное изменение температуры калориметрической системы (В);

$m_x$  - масса исследуемого вещества (г);

**Мольная энергия сгорания  $\Delta_c U_m$**  равна произведению удельной энергии сгорания на молекулярную массу вещества (для глицерина  $M_m = 92.0944$  г/моль).

**Мольная энтальпия сгорания  $\Delta_c H_m$**  исследованного соединения вычисляется по формуле:

$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m + \Delta(pV) = \Delta_c U_m + \Delta nRT \quad (8)$$

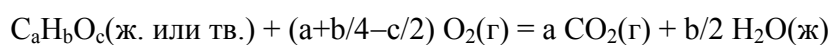
где  $\Delta_c U_m$  - мольная энергия сгорания вещества (кДж/моль);

$\Delta n$  - изменение количества газа в ходе реакции (моль);

$R$  - универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К);

$T$  – температура. Расчет проводится для температуры 298.15 К.

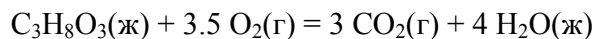
Для реакции горения органического соединения



изменение количества газа в ходе реакции:

$$\Delta n = n(\text{газ, прод.}) - n(\text{газ, исх.}) = c/2 - b/4 \quad (7)$$

В частности, для реакции горения глицерина



изменение количества газа равно  $\Delta n = 3 - 3.5 = -0.5$  моль

**Мольная энтальпия образования  $\Delta_f H_m$**  исследованного соединения равна:

$$\Delta_f H_m = a \cdot \Delta_f H_m(\text{CO}_2, \text{г}) + b/2 \cdot \Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_c H_m \quad (9)$$

где  $a$  и  $b/2$  стехиометрические коэффициенты уравнения сгорания;

$\Delta_f H_m(\text{CO}_2, \text{г})$  энтальпия образования диоксида углерода ( $-393.51$  кДж/моль при  $298.15$  К);

$\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})$  энтальпия образования жидкой воды ( $-285.83$  кДж/моль при  $298.15$  К).

#### **Оценка величины погрешности полученного результата**

Случайная ошибка в калориметрических измерениях складывается в основном из трех величин: 1) ошибка в объеме наливаемой в калориметрический сосуд воды; 2) ошибка взвешивания веществ; 3) ошибка в измерении температуры.

В настоящей работе первая ошибка составляет  $0.1-0.2\%$ ; вторая –  $0.0001-0.0004$  г (при навеске вещества  $0.48$  г ошибка  $0.02-0.08\%$ ). Третья –  $0.0002-0.0004$  В (при изменении напряжения в ходе реакции на  $87$  В ошибка  $0.02-0.05\%$ ). Максимальная ошибка опыта получается суммированием трех величин. В погрешность опытов по определению энтальпии сгорания исследуемого вещества входит и погрешность определения теплового значения.

#### **IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ**

Отчет о работе должен включать:

1. Краткое описание работы с приведением уравнений реакций и формул, по которым будут проводиться все расчеты.
2. Протоколы калориметрических опытов по определению теплового значения калориметра и энергии сгорания органического вещества, занесенные в таблицы 1 и 3.

3. Таблицу 2, составленную из данных протокола калориметрического опыта, и расчет поправки на теплообмен  $\delta$  и истинного изменения температуры  $\Delta t$ . Для опыта по определению теплового значения калориметра привести значение  $W$ .

4. Расчет удельной и мольной энергии сгорания, мольной энтальпии сгорания и мольной энтальпии образования; результаты должны быть занесены в таблицу 4.

5. Оценку погрешности.

### **Литература.**

[1] В. П. Колесов "Основы термохимии" М.: МГУ, 1996, 206с.

[2]. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. "Термохимия", Ч. I и II, М.: МГУ, 1964, 1966.

[3]. "Термические константы веществ" под ред. Глушко В.П. Выпуски I-X, М.: ВИНТИ АН СССР, 1965-1982.

### **ПРИЛОЖЕНИЕ. Пример калориметрического опыта и определение энтальпии сгорания и образования глицерина.**

#### **Определение теплового значения калориметра по сжиганию известной навески стандарта – бензойной кислоты**

Масса тигля пустого	4,5114 г
Масса тигля с бензойной кислотой	4,9901 г
Масса бензойной кислоты ( $m_{\text{бенз.к.}}$ )	0,4787 г
Масса Fe-проволоки до опыта	0,0042 г
Масса Fe-проволоки после опыта	0,0003 г
Масса сгоревшей Fe-проволоки ( $m_{\text{пр.}}$ )	0,0039 г

После опыта найдено титрованием в смывных водах 0,0000067 моль  $\text{HNO}_3$ .

**Таблица 1. Протокол калориметрического опыта**

№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра
1	0.7676	12	1.0608	32	1.7079
2	0.7705	13	1.4217	33	1.7098

№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра	№ отсчета	Показания вольтметра
3	0.7736	14	1.5465	34	1.7116
4	0.7766	15	1.6043	35	1.7135
5	0.7797	16	1.6364	36	1.7154
6	0.7827	17	1.6556	37	1.7173
7	0.7856	18	1.6678	38	1.7191
8	0.7887	19	1.6759	39	1.7210
9	0.7917	20	1.6813	40	1.7229
10	0.7947	21	1.6853	41	1.7248
11 ( $t_0$ )	0.7976	22	1.6884	42	1.7267
		23	1.6908	43	1.7286
		24	1.6930	44	1.7305
		25	1.6950	45	1.7324
		26	1.6969	46	1.7344
		27	1.6987		
		28	1.7006		
		29	1.7024		
		30	1.7042		
		31 ( $t_n$ )	1.7061		

**Расчет поправки на теплообмен** по формуле Реньо-Пфаундлера:

$$\delta = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left( \frac{t_n + t_0}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} t_i - n\Theta_0 \right) \quad (4)$$

где  $n$  - число отсчетов в главном периоде опыта;

$V_0$  - средний ход температуры за один отсчет в начальном периоде:

$$V_0 = \frac{t_{11} - t_1}{10} = \frac{0.7976 - 0.7676}{10} = 0.003000 \text{ В/отсчет}$$

$V_n$  - средний ход температуры за один отсчет в конечном периоде:

$$V_n = \frac{t_{46} - t_{31}}{15} = \frac{1.7344 - 1.7061}{15} = 0.001887 \text{ В/отсчет}$$

$\Theta_0$  - средняя температура калориметрической системы в начальном периоде (полусумма первого и одиннадцатого отсчетов):

$$\Theta_0 = \frac{t_1 + t_{11}}{2} = \frac{0.7676 + 0.7976}{2} = 0.7826 \text{ В}$$

$\Theta_n$  - средняя температура калориметрической системы в конечном периоде;

$$\Theta_n = \frac{t_{46} + t_{31}}{2} = \frac{1.7061 + 1.7344}{2} = 1.72025 \text{ В}$$

$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$  - сумма показаний вольтметра на всех, за исключением последнего,

отсчетах главного периода:

$$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i = 1.0608 + 1.4217 + \dots + 1.7024 + 1.7042 = 30.9056 \text{ В}$$

$$\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} = \frac{0.001887 - 0.003000}{1.72025 - 0.7826} = -0.001187 \text{ 1/отсчет}$$

$$n \cdot \Theta_0 = 20 \cdot 0.7826 = 15.6520 \text{ В}$$

$$n \cdot V_0 = 20 \cdot 0.003000 = 0.0600 \text{ В}$$

$$\frac{t_n + t_0}{2} = \frac{t_{31} + t_{11}}{2} = \frac{1.7061 + 0.7976}{2} = 1.25185 \text{ В}$$

$$\delta = 0.0600 - 0.001187 \cdot (1.25185 + 30.9056 - 15.6520) = 0.0404 \text{ В}$$

Истинное изменение температуры в калориметрическом опыте (см. формулу 3):

$$\Delta t = t_n - t_0 - \delta = t_{31} - t_{11} - \delta = 1.7061 - 0.7976 - 0.0404 = 0.8681 \text{ В}$$

**Таблица 2.** Расчет поправки на теплообмен и истинного изменения температуры

$n$ , число отсчетов в главном периоде	$V_0$	$V_n$	$\Theta_0$	$\Theta_n$	$t_0$	$t_n$	$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$	$\delta$	$\Delta t$
21	0.003000	0.001887	0.7826	1.72025	0.7976	1.7061	30.9056	0.0404	0.8681

**Тепловое значение калориметра** вычисляют по формуле:

$$W = \frac{Q_{\text{бенз.к.}} \cdot m_{\text{бенз.к.}} + Q_{\text{пр.}} \cdot m_{\text{пр.}} + q_{\text{HNO}_3}}{\Delta t} \quad (5)$$

где  $Q_{\text{бенз.к.}}$  - теплота сгорания эталонной бензойной кислоты (26435 Дж/г);

$m_{\text{бенз.к.}}$  - масса бензойной кислоты (г);

$Q_{\text{пр.}}$  - теплота сгорания проволоки (7328 Дж/г для железной проволоки, 2452 Дж/г для медной проволоки);

$m_{\text{пр.}}$  - масса проволоки (г);

$q_{HNO_3}$  - поправка на теплоту образования водного раствора азотной кислоты из азота, кислорода и воды, 59.8 кДж/моль; количество  $HNO_3$  найдено титрованием;

$\Delta t$  - истинное изменение температуры калориметрической системы (В).

$$W = \frac{26435 \cdot 0.4787 + 7328 \cdot 0.00369 + 59800 \cdot 0.0000067}{0.8681} = 14609 \text{ Дж/В}$$

Отметим, что без учета теплового эффекта сгорания проволоки и образования азотной кислоты тепловое значение калориметра составит:

$$W = \frac{26435 \cdot 0.4787}{0.8681} = 14577 \text{ Дж/В}$$

### **Определение энергии сгорания глицерина.**

**Таблица 3. Результаты опыта**

$m_{\text{с-ва}}$ г	$m_{\text{пр.}}$ г	$\Delta t$ В	$\Delta t \cdot W$ Дж/В	$Q_{\text{пр.}} \cdot m_{\text{пр.}}$ Дж	$q_{HNO_3}$ Дж	$-\Delta_c u$ Дж/г	$-\Delta_c U_m$ кДж/моль	$-\Delta_c H_m$ кДж/моль	$\Delta_f H_m$ кДж/моль
0.7086	0.0035	0.8715	12731.7	25.6	0.5	17931	1651.3	1652.5	-671.4

Масса тигля пустого 4,5114 г

Масса тигля с глицерином 5,2200 г

Масса глицерина ( $m_x$ ) 0,7086 г

Масса Fe-проволоки до опыта 0,0039 г

Масса Fe-проволоки после опыта 0,0004 г

Масса сгоревшей Fe-проволоки ( $m_{\text{пр.}}$ ) 0,0035 г

После опыта найдено титрованием в смывных водах 0,0000080 моль  $HNO_3$ .

Изменение температуры рассчитано по формуле (4) как в предыдущем примере для определения теплового значения калориметра:

$$\Delta t = 0.8715 \text{ В}$$

Удельная энергия сгорания органического вещества вычисляется по формуле:

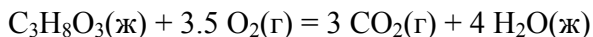
$$-\Delta_c u = \frac{W \cdot \Delta t - Q_{\text{пр.}} \cdot m_{\text{пр.}} - q_{HNO_3}}{m_x} =$$

$$= \frac{14609 \cdot 0.8715 - 7328 \cdot 0.0035 - 59800 \cdot 0.0000080}{0.7086} = 17931 \text{ Дж/г} \quad (6)$$

Мольная энергия сгорания равна произведению удельной энергии сгорания на молекулярную массу вещества (для глицерина  $M_m = 92.0944 \text{ г/моль}$ ):

$$-\Delta_c U_m = -\Delta_c u \cdot M_m = 17931 \cdot 92.0944 = 1651.3 \text{ кДж/моль}$$

Для реакции горения глицерина



изменение количества газа равно  $\Delta n = 3 - 3.5 = -0.5 \text{ моль}$

Мольная энтальпия сгорания глицерина вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m &= \Delta_c U_m + \Delta(pV) = \Delta_c U_m + \Delta n RT = \\ &= -1651.3 + (-0.5) \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 = -1652.5 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Мольная энтальпия образования глицерина равна:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m &= 3 \cdot \Delta_f H_m(\text{CO}_2, \text{г}) + 4 \cdot \Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_c H_m = \\ &= 3 \cdot (-393.51) + 4 \cdot (-285.83) - (-1652.5) = -671.4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

$\Delta_f H_m(\text{CO}_2, \text{г})$  энтальпия образования диоксида углерода ( $-393.51 \text{ кДж/моль}$ );

$\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})$  энтальпия образования жидкой воды ( $-285.83 \text{ кДж/моль}$ ).

#### Оценка величины погрешности полученного результата.

Случайная ошибка в калориметрических измерениях складывается в основном из трех величин: 1) ошибка в объеме наливаемой в калориметрический сосуд воды; 2) ошибка взвешивания веществ; 3) ошибка в измерении температуры.

Для опыта по определению теплового значения калориметра первая ошибка составляет 0.1-0.2%. Вторая - 0.0001-0.0004 г, при навеске вещества 0.48 г ошибка 0.02-0.08%. Третья - 0.0002-0.0004 В, при изменении напряжения в ходе реакции на 87 В ошибка 0.02-0.05%. Максимальная ошибка величины теплового значения калориметра  $\delta = 0.2 + 0.08 + 0.05 = 0.33\%$ .

Для опыта по определению энергии сгорания глицерина. Первая ошибка - 0.1-0.2%, вторая ошибка - 0.02-0.10% (навеска 0.41 г), третья ошибка - 0.03-0.05% (изменение напряжения 87 В). Максимальная ошибка  $\delta = 0.2 + 0.1 + 0.05 + 0.33 = 0.68\%$  (ошибка включает также погрешность определения теплового значения калориметра).