

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*, ΔU_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*, ΔH_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 Δt - изменение температуры калориметрической системы, W - тепловое значение (или энергетический эквивалент) калориметра. Тепловым значением калориметра называют количество теплоты, требуемое для нагревания его на 1° .¹

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,

¹ 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 Δt_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 Δt_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 Δt , 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 Δt , необходимо к измеренной величине $\Delta t'$ ввести поправку на теплообмен δ . 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.

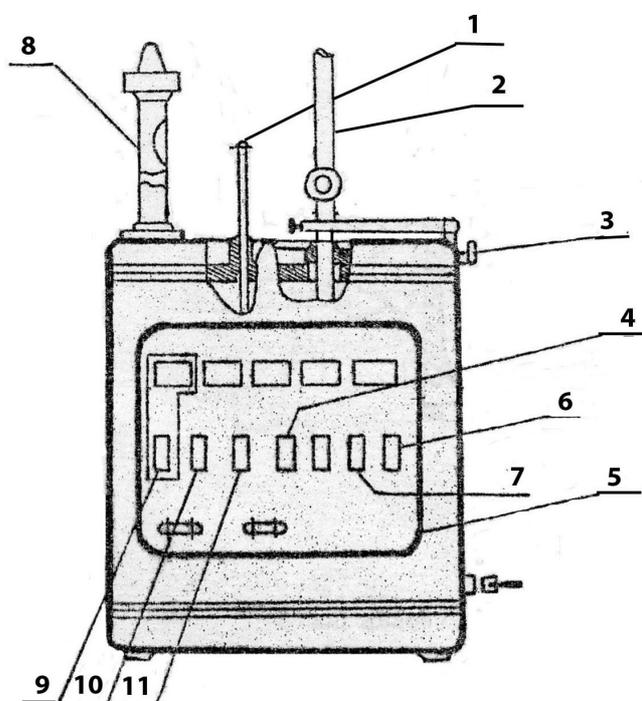


Рис. 1. Калориметр В 08 МА.
 1. Термометр оболочки; 2. Термометр калориметра; 3. Стопорный винт; 4. Кнопка "НАГРЕВАТЕЛЬ ОБЛОЧКИ"; 5. Лицевая панель; 6. Кнопка "ОСВЕТИТЕЛЬ ШКАЛЫ"; 7. Кнопка "ЗУММЕР"; 8. Контактный термометр оболочки; 9. Кнопка "СЕТЬ"; 10. Кнопка "МЕШАЛКИ"; 11. Кнопка "НАГРЕВАТЕЛЬ СОСУДА".

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

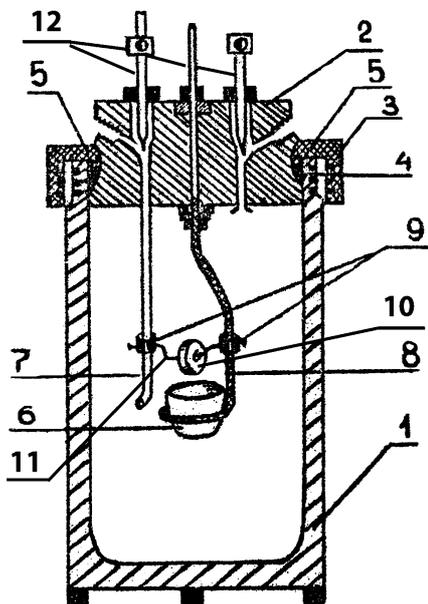


Рис. 2. Калориметрическая бомба.

1. Корпус; 2. Крышки; 3. Накладная 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 ~ 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_0)	31	...(t_n)	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;

Θ_0 - средняя «температура» калориметрической системы в начальном периоде (полусумма значений на первом и одиннадцатом отсчетах);

Θ_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);

Δt - 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.	Θ_0 В	Θ_n В	t_0 В	t_n В	$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$	δ В	Δt 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_0)	31	...(t_n)	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

$m_{\text{г-ва}}$	$m_{\text{пр.}}$	Δt	$\Delta t \cdot W$	$-\Delta_c u$	$-\Delta_c U_m$	$-\Delta_c H_m$	$\Delta_f H_m$
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» Δt 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);

Δt - 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:

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

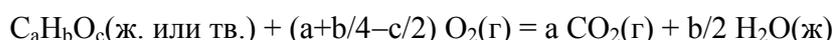
где $\Delta_c U_m$ - мольная энергия сгорания вещества (кДж/моль);

Δn - 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.

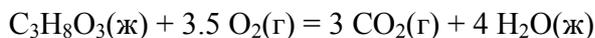
Для реакции горения органического соединения



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 δ и истинного изменения температуры Δt . 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 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:

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

Θ_0 - средняя температура калориметрической системы в начальном периоде (полусумма первого и одиннадцатого отсчетов):

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

Θ_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

<i>n</i> , число отсчетов в главном периоде	V_0	V_n	Θ_0	Θ_n	t_0	t_n	$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$	δ	Δt
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;

Δt - 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

$m_{\text{в-ва}}$ г	$m_{\text{пр.}}$ г	Δt 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:

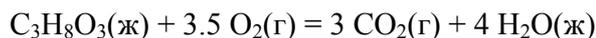
$$-\Delta_c u = \frac{W \cdot \Delta t - Q_{\text{пр.}} \cdot m_{\text{пр.}} - q_{HNO_3}}{m_x} =$$

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

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:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m &= 3 \cdot \Delta_f H_m(CO_2, \text{г}) + 4 \cdot \Delta_f H_m(H_2O, \text{ж}) - \Delta_c H_m = \\ &= 3 \cdot (-393.51) + 4 \cdot (-285.83) - (-1652.5) = -671.4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

$\Delta_f H_m(CO_2, \text{г})$ энтальпия образования диоксида углерода (-393.51 кДж/моль);

$\Delta_f H_m(H_2O, \text{ж})$ энтальпия образования жидкой воды (-285.83 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).