

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ В ОТКРЫТОМ КАЛОРИМЕТРЕ

Растворение соли в воде сопровождается выделением или поглощением тепла. Энтальпия растворения – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе растворения при постоянном давлении, рассчитанное на одну единицу массы или мольную единицу (г или моль). Величина энтальпии растворения зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от температуры и концентрации раствора.

### I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Калориметрически можно измерить теплоту, поглощаемую (выделяемую) в результате превращения исходных веществ (реагентов) в конечные продукты. Для процесса растворения исходными веществами являются растворяемое вещество (соль) и растворитель (или раствор), продуктом – конечный раствор. Теплота превращения, однако, будет зависеть от способа его проведения (от *пути процесса*). В двух случаях теплота превращения точно определена:

- Если процесс 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 процесса*,  $\Delta U_T$  – изменением внутренней энергии процесса (энергией процесса).

- Если процесс 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 процесса*,  $\Delta H_T$  – энтальпией процесса.

В обоих случаях предполагается, что исходные вещества и продукты имеют одинаковую температуру  $T$ . В ходе самого процесса температура может меняться произвольно.

При растворении вещества объем продуктов и исходных веществ практически одинаков, поэтому

$$Q_p = \Delta H_T \approx \Delta U_T$$

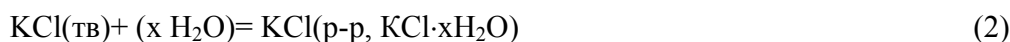
Растворение соли можно условно разбить на два процесса: разрушение ее кристаллической решетки и взаимодействие ионов соли с молекулами растворителя. Разрушение кристаллической решетки сопровождается эндотермическим тепловым эффектом ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ ), а сольватация экзотермическим ( $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$ ). Изменение энтальпии в процессе растворения соли

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{сольв}} \quad (1),$$

следовательно, численное значение  $\Delta H_{\text{раств}}$  определяется соотношением величин энтальпий кристаллической решетки и сольватации, например, KCl растворяется в воде с поглощением тепла ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ), а LiCl с выделением тепла ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ).

Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения [1].

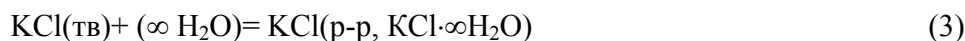
Интегральной энтальпией растворения называют изменение энтальпии в процессе растворения некоторого (конечного) количества вещества в определенном (конечном) количестве растворителя. Например, растворение 1 моль KCl в x моль воды можно представить следующим уравнением:



Интегральная энтальпия растворения может быть измерена и ее величина зависит от концентрации раствора.

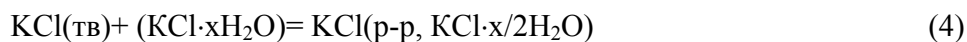
Две величины интегральных энтальпий растворения носят особые названия и не могут быть измерены, их можно только рассчитать.

Первая энтальпия растворения (или энтальпия растворения до бесконечного разбавления) – это изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Например,



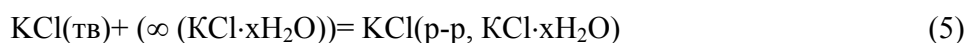
Полная энтальпия растворения – это энтальпия растворения, соответствующая насыщенному раствору.

Промежуточной энтальпией растворения называют изменение энтальпии в процессе растворения вещества в ненасыщенном растворе этого вещества. Например,



Величины промежуточных энтальпий растворения зависят от концентрации исходного и конечного раствора. Выражают промежуточные величины энтальпий растворения в единицах энергии, отнесенных к единице массы или молю вносимого в раствор при растворении (но не всего находящегося в растворе) вещества.

Дифференциальной энтальпией растворения называют отнесенную к 1 молю изменение энтальпии в процессе растворения бесконечно малого количества вещества в конечном количестве растворителя (или раствора) или, в процессе растворения конечного количества вещества в бесконечном большом количестве растворителя (раствора). Например,



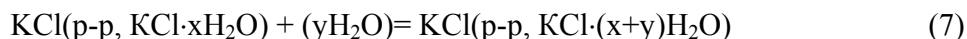
Как видно из уравнения (5), концентрация раствора в начальном и конечном состоянии одна и та же. Величины дифференциальных энтальпий растворения зависят от концентрации раствора. Если определять дифференциальную энтальпию растворения при различных концентрациях исходного раствора, то мы получим ряд дифференциальных энтальпий растворения. Первый член этого ряда соответствует энтальпии растворения в бесконечно большом количестве чистого растворителя, эта величина называется первой дифференциальной энтальпией растворения и совпадает с первой интегральной энтальпией растворения. Последний член этого ряда – это дифференциальная энтальпия растворения вещества в растворе, который имеет концентрацию, бесконечно близкую к концентрации насыщенного раствора, и называется последней или теоретической энтальпией растворения.

Дифференциальные энтальпии растворения измерить нельзя. Их находят путем расчета из концентрационной зависимости интегральных энтальпий растворения, которые определяются экспериментально:

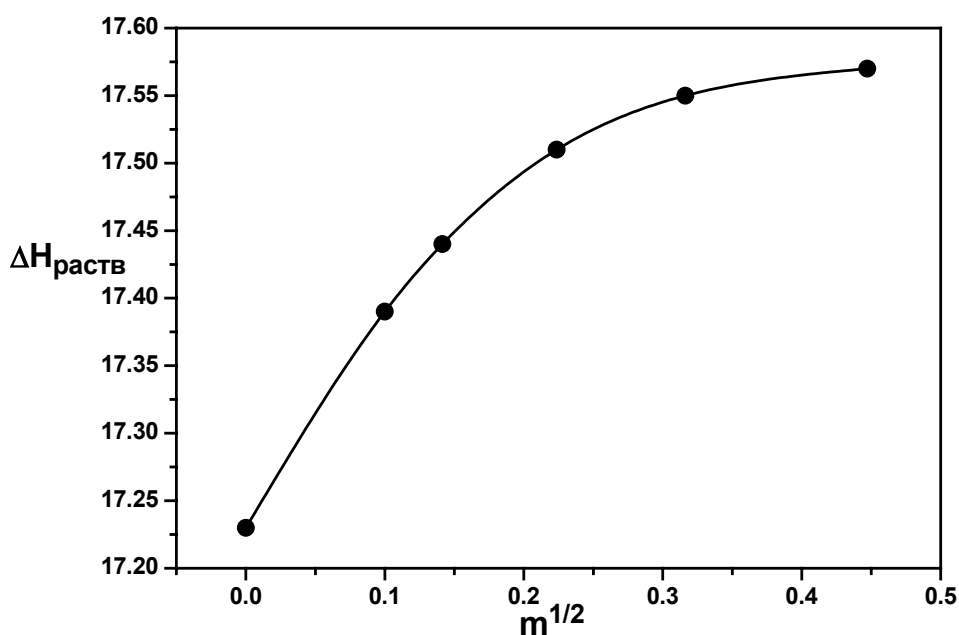
$$\Delta H_{\text{диф}} = \Delta H_{\text{инт}} - x \frac{d(\Delta H_{\text{инт}})}{dx}, \quad (6)$$

где  $\Delta H_{\text{диф}}$  и  $\Delta H_{\text{инт}}$  – дифференциальная и интегральные энтальпии растворения в растворе, содержащем 1 моль вещества в  $x$  моль растворителя.

Изменение энтальпии в процессе, протекающем между раствором какого-либо вещества и чистым растворителем (или раствором меньшей концентрации) называется энтальпией разбавления (разведения) раствора. Например,



Большую роль играют энтальпии разбавления растворов при определении энтальпий растворения электролитов в бесконечно разбавленном растворе, что связано с выбором стандартного состояния в растворе электролитов. Экстраполяция величины энтальпии растворения до бесконечного разбавления может быть проведена, в частности, графически. Для этого используется зависимость энтальпии растворения от корня квадратного из моляльности раствора, которая в области малых концентраций растворов близка к линейной. На рис.1 приведена зависимость энтальпии растворения хлорида калия в воде от корня квадратного из моляльности раствора при 298,15 К.



**Рис.1.** Зависимость  $\Delta H_{\text{раств}}$  KCl в воде от  $\sqrt{m}$  при 298.15 К по данным [2].

Основным источником получения термохимических величин служит метод калориметрии. Современная калориметрия – это совокупность методов определения количества теплоты, тепловой мощности и других тепловых величин

(теплоемкостей, теплот фазовых переходов), объединенных общностью теории измерений и измерительной техники. Эти измерения проводят в специальных приборах – калориметрах.

Для определения энтальпий растворения, в основном, используют калориметры переменной температуры, в которых мерой количества теплоты является изменение температуры калориметра. Для регулирования теплообмена калориметра с окружающей средой используются различные оболочки (например, изотермическая оболочка дает возможность поддерживать температуру постоянной или адиабатическая оболочка, позволяющая поддерживать температуру оболочки равной температуре калориметра). Измерения энтальпий растворения обычно проводят в жидкостных калориметрах. В таких приборах теплота изучаемого процесса передается калориметрической жидкости, которой служит растворитель. Жидкостные калориметры предполагают обязательное наличие мешалки для перемешивания раствора. В зависимости от задачи исследования калориметры могут быть открытыми (негерметичными) или герметичными.

Калориметрический эксперимент по определению энтальпии растворения вещества в растворителе состоит из двух стадий: градуировки калориметра (определения теплового значения ) и непосредственного измерения энтальпии растворения. При проведении опыта в калориметре переменной температуры теплоту  $Q$  происходящего в калориметре процесса вычисляют по уравнению:

$$Q = W \cdot \Delta t \quad (8),$$

где  $W$  – тепловое значение калориметра,  $\Delta t$  – изменение температуры калориметра.

Тепловое значение калориметра по физическому смыслу является эффективной теплоемкостью калориметра. Величину теплового значения, как правило, определяют экспериментально, а не рассчитывают из данных о теплоемкости всех частей калориметра, т.к., во-первых, калориметрическая система не находится в полной изоляции от окружающей среды и не имеет строго определенных границ, а, во-вторых, значения теплоемкостей отдельных частей калориметра часто не известны с достаточной точностью.

Для определения  $W$  в калориметр вводится известное количество теплоты  $Q_{изв}$  и определяется вызванное им изменение температуры калориметра  $\Delta t_{изв}$ :

$$W = Q_{изб} / \Delta t_{изб}. \quad (9)$$

Обычно используют два способа введения тепла в калориметр: 1) проведение в калориметре процесса, тепловой эффект которого хорошо известен (в методе калориметрии растворения используется растворение стандартного вещества KCl в воде); 2) нагревание калориметра электрическим током при точном измерении затраченной энергии.

Если тепловое значение  $W$  найдено, то для определения теплоты исследуемого процесса  $Q_x$  необходимо измерить изменение температуры в опыте  $\Delta t_x$ :

$$Q_x = W \cdot \Delta t_x = \frac{Q_{изб}}{\Delta t_{изб}} \cdot \Delta t_x \quad (11)$$

Отметим, что при проведении градуировки и калориметрического опыта необходимо, чтобы начальные и конечные температуры были близки. Такой метод называют сравнительным. Его преимущество состоит в том, что  $\Delta t_x$  и  $\Delta t_{изб}$  можно измерять в любых условных единицах.

При проведении калориметрического опыта измеряемой величиной является изменение температуры по времени. Температуру определяют через равные промежутки времени, которые составляют 30 секунд. Этот интервал времени называют отсчетом. Калориметрический опыт принято делить на 3 периода. Начальный период – это часть опыта до начала проведения процесса растворения; в этом периоде наблюдают за изменением температуры во времени в отсутствии измеряемой теплоты (так называемым начальным ходом калориметра). Из-за влияния окружающей среды ход калориметра в начальном периоде может быть отличен от нуля, но является постоянным. Главный период – часть опыта, где происходит быстрое и часто неравномерное изменение температуры калориметра во времени. Главный период начинается иницированием реакции (растворения), а заканчивается, когда выделившаяся в процессе растворения теплота распределится в калориметрической системе. Конечный период начинается в тот момент, когда ход калориметра снова станет постоянным.

Теплообмен калориметра со средой обусловлен тремя механизмами передачи теплоты: теплопроводностью, конвекцией и тепловым излучением. При расчете

изменения температуры в опыте к измеряемой величине изменения температуры в главном периоде  $\Delta t'$  вводится поправка на теплообмен  $\delta$ :

$$\Delta t = \Delta t' - \delta \quad (13)$$

Способы расчета поправки на теплообмен из экспериментальных данных приведены в III части.

## **II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### 1. Аппаратура

Для определения энтальпии растворения соли в воде в настоящей работе применяется открытый калориметр. Достоинство этого калориметра состоит в простоте и наглядности проведения эксперимента, а главный недостаток заключается во влиянии колебаний температуры окружающей среды на калориметрические измерения. Температура опыта при работе с таким калориметром определяется температурой в комнате.

Калориметр состоит из следующих частей:

- (1) калориметрический сосуд (металлический стакан), где происходит процесс растворения;
- (2) мешалка и устройство для приведения ее в движение;
- (3) метастатический термометр;
- (4) защитная оболочка калориметра.

Изменение температуры в опыте определяется с помощью метастатического термометра Бекмана. Особенность этого ртутного термометра состоит в наличии в его верхней части дополнительного резервуара, в который может быть перелита ртуть из основного резервуара. Это дает возможность использовать термометр в различных интервалах температур. Шкала такого термометра имеет условный характер. Она рассчитана на 5-6 градусов, а наименьшее деление шкалы составляет 0.01 градуса. С помощью лупы нетрудно отсчитывать температуру по термометру Бекмана с точностью до 0.001 градуса. Измерение температуры калориметра производят через равные промежутки времени, составляющие 30 секунд, по звонку зуммера. Зуммер дает два длинных сигнала и третий короткий, отсчет температуры производится по третьему сигналу.

## 2. Проведение опыта

Перед проведением калориметрического опыта сосуд заполняется необходимым количеством воды (2 литра воды отмеряется мерной колбой). Соль взвешивается в стаканчике с точностью до 0.01 г. Количество соли должно быть таким, чтобы в конечном растворе на 1 моль соли приходилось 200-300 моль воды. После окончания опыта взвешивают пустой стаканчик и по разности находят массу растворенной соли.

Сосуд, заполненный водой, помещается в защитную оболочку калориметра, и включается мешалка. После достижения термического равновесия в системе (через 5-10 минут) начинается опыт.

Через 30 с ( $30\text{с} = 1$  отсчет) по сигналу зуммера производится измерение температуры. Первые 11 отсчетов составляют начальный период калориметрического опыта. В момент 11 отсчета соль высыпается в сосуд с водой и начинается главный период опыта. Его продолжительность определяется скоростью растворения соли (обычно 4-6 отсчетов). Главный период следует считать оконченным, когда изменение температуры во времени (температурный ход), станет постоянным. В конечном периоде проводят 10 отсчетов температуры.

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

**1. Калориметрический опыт.** Результаты калориметрического опыта следует оформить в виде таблицы 1. В приложении приведен пример результатов калориметрического опыта по растворению KCl воде.

**Таблица 1.** Протокол калориметрического опыта

начальный период		главный период		конечный период	
№ отсчета	Температура калориметра	№ отсчета	Температура калориметра	№ отсчета	Температура калориметра
1	$\dots(t_0^*)$	12	$\dots$	16	$\dots$
2	$\dots$	$\dots$	$\dots$	17	$\dots$
$\dots$	$\dots$	15	$\dots(t_n)$	$\dots$	$\dots$
10	$\dots$			24	$\dots$
11	$\dots(t_0)$			25	$\dots(t_n^*)$

В ходе опыта записывают только значения температуры через 30 секунд. После опыта полученные данные делят на три периода и для удобства обработки результатов обозначают температуру начала опыта  $t_0^*$ ; начальную температуру главного периода  $t_0$ ; конечную температуру главного периода  $t_n$  и конечную температуру опыта  $t_n^*$ . Можно также пронумеровать отсчеты температур в главном периоде.

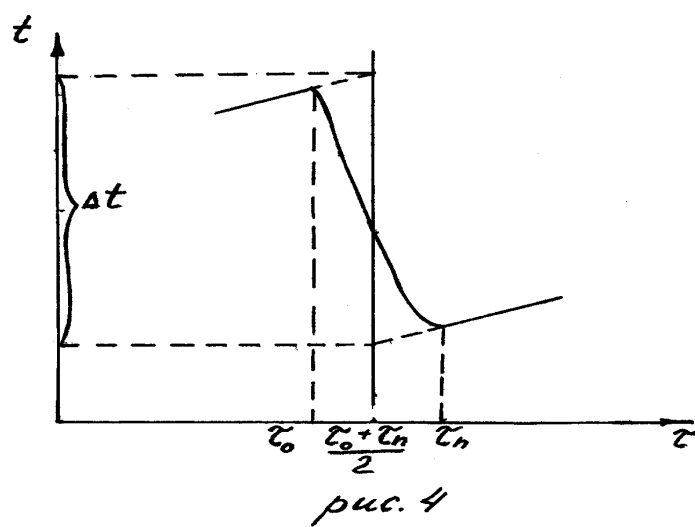
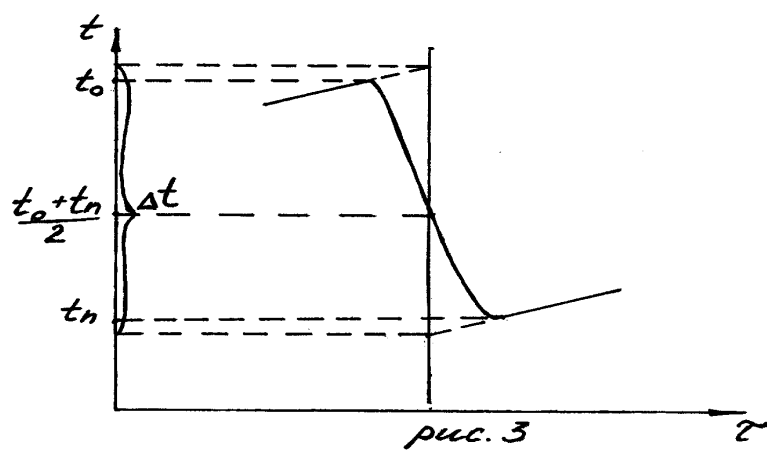
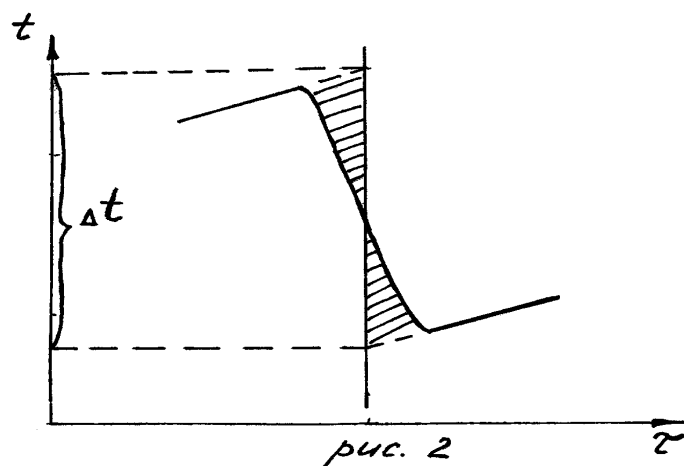
**2. Поправка на теплообмен.** Из результатов опыта необходимо найти изменение температуры с учетом поправки на теплообмен. Это можно сделать графическим и аналитическим методами (пример расчета исправленного изменения температуры по формуле Реньо –Пфаундлера (14) приведен в Приложении 1). Возможны три варианта графического определения изменения температуры калориметра с учетом поправки на теплообмен.

а) Усреднение с учетом «равенства площадей» (рис.2). Постройте график зависимости температуры калориметра  $t$  от времени  $\tau$ . Через середину линии, соответствующей изменению температуры во времени в главном периоде, проведите вертикальную прямую, таким образом, чтобы площади образовавшегося верхнего и нижнего треугольников были равны. Продлите линии температурных ходов в начальном и конечном периодах до пересечения с этой вертикальной линией. Отрезок, отсекаемый на вертикальной линии, будет искомой величиной  $\Delta t$ .

б) Усреднение по температуре (рис.3). На графике зависимости температуры калориметра от времени отложите на оси ординат температуры начала и конца главного периода опыта  $t_0$  и  $t_n$ . Разделите этот отрезок пополам и проведите параллельно оси абсцисс прямую до пересечения с линией, отвечающей изменению температуры калориметра во времени в главном периоде. Через точку их пересечения проведите вертикальную прямую. Продлите до пересечения с ней линии начального и конечного ходов калориметра. Отрезок, отсекаемый на вертикали, будет соответствовать исправленной величине  $\Delta t$ .

в) Усреднение по времени (рис.4). На графике зависимости температуры калориметра от времени отложите на оси абсцисс время начала и конца главного периода  $\tau_0$  и  $\tau_n$  (11 отсчет и отсчет, соответствующий температуре  $t_n$ ). Разделите этот отрезок пополам и опустите в его середину перпендикуляр. Для определения

$\Delta t$  найдите точки пересечения этой вертикальной линии с линиями продленных в сторону главного периода начального и конечного ходов калориметра.



**3. Количество теплоты**, измеренное в опыте, вычисляется по формуле (8)

$Q = W \cdot \Delta t$ , где  $W$  – тепловое значение калориметра, определенное при калибровке,  $\Delta t$  – изменение температуры в опыте при растворении соли с учетом поправки на теплообмен. Удельная и молярная энтальпии растворения рассчитываются на по формулам

$$\Delta H = Q/g \text{ (Дж/г)} \quad (15)$$

$$\Delta H_m = Q \cdot M_m/g \text{ (Дж/моль)} \quad (16),$$

где  $g$  – масса растворенного вещества;

$M_m$  – молярная масса вещества;

$Q$  – количество теплоты, измеренное в опыте.

Отметим, что тепловой эффект будет иметь отрицательный знак, если соль растворялась с поглощением тепла, (например, хлорид калия в воде), и, наоборот, будет иметь положительный знак, если тепло при растворении соли выделялось. При этом используется термохимическая система знаков, в которой положительной считается теплота, выделяющаяся в окружающую среду. В современной термодинамике принято термодинамическое правило знаков, согласно этому правилу, положительной считается теплота, которая поглощается системой от среды (и увеличивает внутреннюю энергию системы). Это следует учитывать при расчете энтальпии растворения, например, если в процессе растворения KCl в воде тепло поглощается, то  $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ .

**4. В погрешность определения энтальпии** реакции и растворения вносят свой вклад погрешности отдельных стадий эксперимента:

- 1) погрешности взвешивания растворителя и растворенного вещества;
- 2) погрешность определения температуры;
- 3) погрешность определения теплового значения.

Для расчета погрешности обычно проводят несколько опытов по растворению вещества и выражают погрешность в виде 95% доверительного интервала.

$$\sigma = \pm t \sqrt{\frac{\sum_{(i)} \Delta_i^2}{n(n-1)}} \quad (17),$$

где  $\Delta_i$  — отклонение результата каждого опыта от среднего значения;

$n$  — число опытов в серии;

$t$  — коэффициент Стьюдента.

#### 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. Протокол калориметрического опыта, занесенные в таблицу 1.
3. График для определения поправки на теплообмен (рис. 2, 3 или 4), вычисленное из него значение поправки и истинное изменение температуры.
4. Рассчитанную величину энтальпии растворения и случайную погрешность ее определения.
5. Сравнение полученной величины энтальпии растворения с литературными данными.

Поскольку энтальпия растворения соли в воде зависит от концентрации раствора, для сравнения ее с литературными данными следует определить концентрацию конечного раствора. Например, при растворении 36.10 г хлорида калия в 1800 мл воды образуется раствор, где на 1 моль KCl приходится 206.6 моль воды. В справочнике [4] величина энтальпии растворения для этой концентрации раствора равна  $17.54 \pm 0.02$  кДж/моль. Совпадение полученной в результате калориметрического эксперимента на открытом калориметре  $\Delta H_{\text{раств}}$  соли в воде в пределах 1-5% погрешности с литературными данными можно считать удовлетворительным.

6. Расчет энтальпии образования исследуемой соли в кристаллическом состоянии.

Например, для расчета энтальпии образования KCl (кр) из таблицы 2 Приложения 2 или из справочника [4] необходимо взять величины энтальпий образования ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  в бесконечно разбавленном водном растворе, которые равны соответственно  $-252.25 \pm 0.13$  кДж/моль и  $-167.11 \pm 0.21$  кДж/моль. Кроме того, для строгости этого расчета требуется величина энтальпии разбавления раствора соли от концентрации 1 KCl:206.6 H<sub>2</sub>O до бесконечного разбавления, она равна  $-0.34 \pm 0.02$  кДж/моль. С учетом этой

величины значение энтальпии растворения KCl в бесконечно разбавленном водном растворе

$$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KCl} \cdot \infty \text{H}_2\text{O}) = \Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KCl} \cdot 206.6 \text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{\text{разб}} = 17.54 - 0.34 = 17.20 \text{ (кДж/моль)}.$$

Заметим, что в условиях практикума, величина энтальпии разбавления будет, скорее всего, лежать в пределах ошибки эксперимента по определению энтальпии растворения, и ей можно пренебречь.

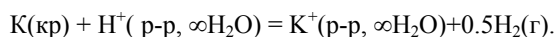
Энтальпия образования KCl (кр) рассчитывается по формуле (17):

$$\Delta_f H^\circ(\text{KCl (кр)}) = \Delta_f H^\circ(\text{K}^+(\text{p-p, } \infty \text{H}_2\text{O})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{p-p, } \infty \text{H}_2\text{O})) - \Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KCl} \cdot \infty \text{H}_2\text{O}) = -252.25 - 167.11 - 17.20 = -436.56 \text{ (кДж/моль)}$$

По поводу этого расчета следует сделать два важных замечания.

а) Величины энтальпий образования ионов и энтальпия растворения соли воде рассматриваются в состоянии бесконечно разбавленного раствора, что связано с выбором стандартного состояния в растворах электролитов. В бесконечно разбавленном растворе любой электролит полностью распадается на ионы, которые не взаимодействуют между собой. Из этого следует, что энтальпия образования электролита в бесконечно разбавленном водном растворе равна сумме энтальпий образования ионов, на которые электролит диссоциирует.

б) Энтальпии образования ионов в растворе являются условными величинами, выраженными в водородной шкале, где за нуль принята энтальпия образования иона водорода в бесконечно разбавленном водном растворе. Например, энтальпия образования иона калия в бесконечно разбавленном водном растворе соответствует изменению энтальпии в реакции:



Использование условных величин энтальпий образования ионов для расчета энтальпий образования соединений не сказывается на строгости расчета, т.к. при этом неизвестная константа, входящая в величины энтальпий образования ионов и равная абсолютной величине энтальпии образования иона водорода, исключается. Имея условные величины энтальпий образования ионов в бесконечно разбавленном водном растворе, можно рассчитать энтальпии образования всех соединений, состоящих из этих ионов. Для этого необходимо определить только энтальпию растворения этих соединений в воде.

### Литература.

1. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ. 1966. Т.2. С.194-201.
2. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. С-Пб.: Специальная литература. 1999. с.48
3. Колесов В.П. Основы термохимии. М.: МГУ. 1996. с.135-143, 155-158.

4. Термические константы веществ/ под ред В.П.Глушко. М.: Наука. Вып 1-10. 1966-1982.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Протокол калориметрического опыта по растворению KCl воде ( $m(KCl) = 36.10$  г,  $V(H_2O) = 1800$  мл).

**Таблица 1.** Протокол калориметрического опыта

начальный период		главный период		конечный период	
№ отсчета	Температура калориметра	№ отсчета	Температура калориметра	№ отсчета	Температура калориметра
1	$3.767 = t_0^*$	12	$2.768 = t_1$	16	2.612
2	3.770	13	$2.621 = t_2$	17	2.620
3	3.770	14	$2.614 = t_3$	18	2.622
4	3.770	15	$2.612 = t_n$	19	2.626
5	3.771			20	2.631
6	3.771			21	2.638
7	3.774			22	2.641
8	3.774			23	2.643
9	3.774			24	2.651
10	3.774			25	$2.654 = t_n^*$
11	$3.774 = t_0$				

2. Расчет поправки на теплообмен на основании данных таблицы 1. Для калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой поправка  $\delta$  может быть рассчитана по формуле Реньо –Пфаундлера [3]:

$$\delta = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left( \frac{t_n + t_0}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} t_i - n\Theta_0 \right) \quad (14),$$

где  $n$  - число отсчетов в главном периоде опыта ( $n=4$ );

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

$$V_0 = (t_0 - t_0^*)/10 = (3.774 - 3.764)/10 = 0.0007$$

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

$$V_n = (t_n^* - t_n)/10 = (2.654 - 2.612)/10 = 0.0042$$

$\Theta_0$  - средняя температура калориметрической системы в начальном периоде:

$$\Theta_0 = (t_0^* + t_0)/2 = (3.767 + 3.774)/2 = 3.7705$$

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

$$\Theta_n = (t_n + t_n^*)/2 = (2.612 + 2.654)/2 = 2.633$$

$$\Theta_n - \Theta_0 = 2.633 - 3.7705 = -1.1375$$

$$(V_0 - V_n) / (\Theta_n - \Theta_0) = 0.0035 / (-1.1375) = -0.00308$$

$$n\Theta_0 = 4 \cdot 3.7705 = 15.082$$

$$nV_0 = 4 \cdot 0.0007 = 0.0028$$

$$\frac{t_n + t_0}{2} - \text{средняя температура в главном периоде: } \frac{t_n + t_0}{2} = (3.774 + 2.612)/2 = 3.193$$

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

$$\text{главного периода: } \sum_{i=1}^{i=n-1} t_i = 2.678 + 2.621 + 2.614 = 7.913$$

В итоге получаем:

$$\delta = -0.00308(3.193 + 7.913 - 15.084) + 0.0028 = 0.015$$

Изменение температуры с учетом поправки на теплообмен:

$$\Delta t = t_n - t_0 - \delta = 2.612 - 3.774 - 0.015 = -1.177$$

**Таблица 2.** Термохимические свойства ряда солей в состоянии растворов и в кристаллическом состоянии при 298.15 К [4].

Вещество	Термохимическое свойство	$\Delta H$ , кДж/моль
KCl	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KCl} \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$17.54 \pm 0.02$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KCl} \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	$17.55 \pm 0.02$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KCl} \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	$17.54 \pm 0.02$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$17.20 \pm 0.02$
	$\Delta_f H^\circ(\text{KCl (кр)})$	$-436.56 \pm 0.25$
KNO <sub>3</sub>	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KNO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$34.06 \pm 0.13$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KNO}_3 \cdot 400\text{H}_2\text{O})$	$34.60 \pm 0.13$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KNO}_3 \cdot 600\text{H}_2\text{O})$	$34.76 \pm 0.13$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p, KNO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$34.89 \pm 0.13$
	$\Delta_f H^\circ(\text{KNO}_3(\text{кр}))$	$-494.55 \pm 0.54$

Вещество	Термохимическое свойство	$\Delta H$ , кДж/моль
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$25.68 \pm 0.42$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	$25.80 \pm 0.42$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	$25.89 \pm 0.42$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p}, \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$25.69 \pm 0.42$
	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{кр}))$	$-365.43 \pm 0.42$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p}, \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$15.26 \pm 0.33$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p}, \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	$15.15 \pm 0.33$
	$\Delta H_{\text{раств}}(\text{p-p}, \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$14.77 \pm 0.33$
	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр}))$	$-314.22 \pm 0.33$
$\text{K}^+(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_f H^\circ(\text{K}^+(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O}))$	$-252.25 \pm 0.13$
$\text{Cl}^-(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O}))$	$-167.11 \pm 0.21$
$\text{NH}_4^+(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O}))$	$-132.34 \pm 0.29$
$\text{NO}_3^-(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O}))$	$-207.40 \pm 0.50$