

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**  
**Химический факультет**



*Л.А. Тифлова, М.В. Жирякова, Е.В. Скокан*

**Задачи практикума по физической химии**  
*Калориметрия сгорания и растворения*

**МОСКВА 2017**

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**  
**Химический факультет**

*Л.А. Тифлова, М.В. Жирякова, Е.В. Скокан*

**Задачи практикума по физической химии**  
***Калориметрия сгорания и растворения***

Методическая разработка для студентов,  
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

**МОСКВА 2018**

## СОДЕРЖАНИЕ

I. Теоретическое введение .....	4
II. Экспериментальная часть .....	11
Задача 1. Определение энергии сгорания органического вещества .....	11
Приложение 1 .....	18
Задача 2. Определение энтальпии растворения соли в воде .....	22
Приложение 2 .....	30
Литература .....	34

## I. Теоретическое введение

**Термохимия** – это раздел физической химии, посвящённый, в основном, изучению тепловых эффектов химических реакций, которые позволяют рассчитывать энтальпии образования индивидуальных веществ. Кроме того, термохимические исследования включают в себя определение температурных зависимостей теплоёмкости и энтальпий фазовых переходов, так как эти данные необходимы для пересчёта энтальпий, энтропий и энергий Гиббса реакций от одной температуры к другой. Экспериментальные данные, полученные термохимическими методами, составляют основу всех термодинамических (термохимических) справочников.

По **закону Гесса** *тепловой эффект* реакции  $Q_V$  или  $Q_P$  не зависит от пути проведения процесса, а зависит только от природы и состояния исходных и конечных веществ. Условия применимости закона Гесса: 1)  $V = \text{const}$  ( $\Delta_r U(T) = Q_V$ ) или  $p = \text{const}$  ( $\Delta_r H(T) = Q_P$ ); 2) немеханические работы в системе отсутствуют; 3) начальная и конечная температуры системы практически равны.

Основным источником получения термохимических величин является калориметрия. Современная калориметрия – это совокупность методов определения теплоты, тепловой мощности и других тепловых величин, объединённых общностью теории измерений и измерительной техники. Калориметрия сгорания и калориметрия растворения являются двумя основными методами термохимии.

Прибор для измерения тепловых величин называется *калориметром*. Калориметр обычно состоит из калориметрической системы и оболочки. Калориметрическая система представляет собой совокупность всех частей калориметра, между которыми распределяется измеряемая теплота. Оболочка – это устройство, регулирующее теплообмен калориметра с окружающей средой.

**Калориметрия сгорания.** Для определения энергий сгорания веществ в основном используют калориметры переменной температуры с изотермической оболочкой, в которых мерой количества теплоты является изменение температуры калориметра. Для регулирования теплообмена такого калориметра с окружающей средой, как правило, применяется изотермическая оболочка, так как процесс сгорания вещества протекает достаточно быстро (в течение 10–15 минут) и постоянство

температуры оболочки может обеспечиваться с высокой точностью ( $0.002\text{--}0.003^\circ$ ) сравнительно простыми средствами.

Чтобы вещество сгорело полностью, процесс сжигания проводят при повышенном давлении кислорода (20–40 атм) в специальном герметичном сосуде, который называется калориметрической бомбой. При этом определяют тепловой эффект при постоянном объёме – изменение внутренней энергии при сгорании вещества  $\Delta_c U$ . Теплота изучаемого процесса, который происходит в бомбе, передаётся калориметрической жидкости (обычно воде), в которую погружена эта бомба, а также мешалка для перемешивания жидкости и термометр для измерения её температуры. Инициирование реакции вещества с кислородом происходит за счёт пропускания тока по проволоке через сжигаемое вещество от специальных электродов, помещённых в калориметрическую бомбу.

Напомним, что изменение энтальпии в процессе сгорания 1 моля органического вещества в эквимолярном количестве кислорода в стандартных условиях до углекислого газа и жидкой воды называется **стандартной энтальпией сгорания** вещества. Принимают, что при сгорании азотосодержащих соединений процесс сгорания идёт до образования молекулярного азота, хлорсодержащих соединений – до образования соляной кислоты, а другие продукты должны быть указаны.

**Калориметрия растворения.** Для определения энтальпий растворения также используют калориметры переменной температуры, они могут иметь как изотермическую, так и адиабатическую оболочку в зависимости от длительности изучаемого процесса. Измерения энтальпии растворения обычно проводят в жидкостных калориметрах, в которых роль калориметрической жидкости играет растворитель. Жидкостные калориметры предполагают обязательное наличие мешалки для перемешивания раствора. В зависимости от задачи исследования калориметры могут быть открытыми (негерметичными) или герметичными.

Растворение вещества сопровождается выделением или поглощением теплоты. **Энтальпия растворения**  $\Delta_{\text{sol}} H$  равна количеству теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе растворения при постоянном давлении, рассчитанному на единицу массы или количества вещества (г или моль). Величина энтальпии

растворения зависит от природы растворителя и растворённого вещества, от температуры и концентрации раствора.

Калориметрически можно измерить теплоту, поглощаемую (или выделяемую) в результате превращения исходных веществ (реагентов) в конечные продукты. Для процесса растворения исходными веществами являются растворимое вещество (соль) и растворитель (или раствор), продуктом – конечный раствор.

При растворении вещества объём системы изменяется незначительно (если нет выделения газов), поэтому

$$Q_p = \Delta H(T) \approx \Delta U(T).$$

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

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta H(\text{реш}) + \Delta_{\text{solv}}H,$$

следовательно, численное значение  $\Delta_{\text{sol}}H$  определяется соотношением величин энтальпий кристаллической решётки и сольватации, например, KCl растворяется в воде с поглощением теплоты ( $\Delta_{\text{sol}}H > 0$ ), а LiCl с выделением теплоты ( $\Delta_{\text{sol}}H < 0$ ).

Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

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



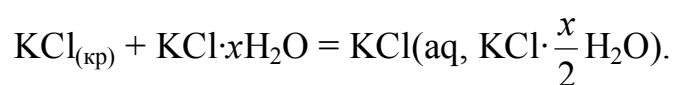
Интегральная энтальпия растворения может быть измерена, и её величина зависит от концентрации раствора. Две величины интегральных энтальпий растворения носят особые названия и не могут быть измерены, их можно только рассчитать.

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



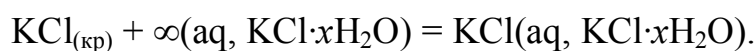
*Полная энтальпия растворения* – это энтальпия растворения, соответствующая насыщенному раствору.

**Промежуточной** энтальпией растворения называют изменение энтальпии в процессе растворения 1 моль вещества в ненасыщенном растворе этого вещества, например:



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

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



Предполагается, что 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

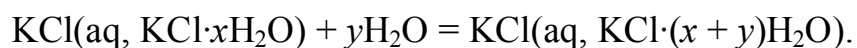
концентрацию, бесконечно близкую к концентрации насыщенного раствора, и называется последней, или теоретической, энтальпией растворения.

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

$$\Delta H_{\text{диф}} = \Delta H_{\text{инт}} - x \left( \frac{\partial(\Delta H_{\text{инт}})}{\partial x} \right)_{T,p},$$

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  $\Delta_{\text{dil}}H$ . Пример реакции разбавления:

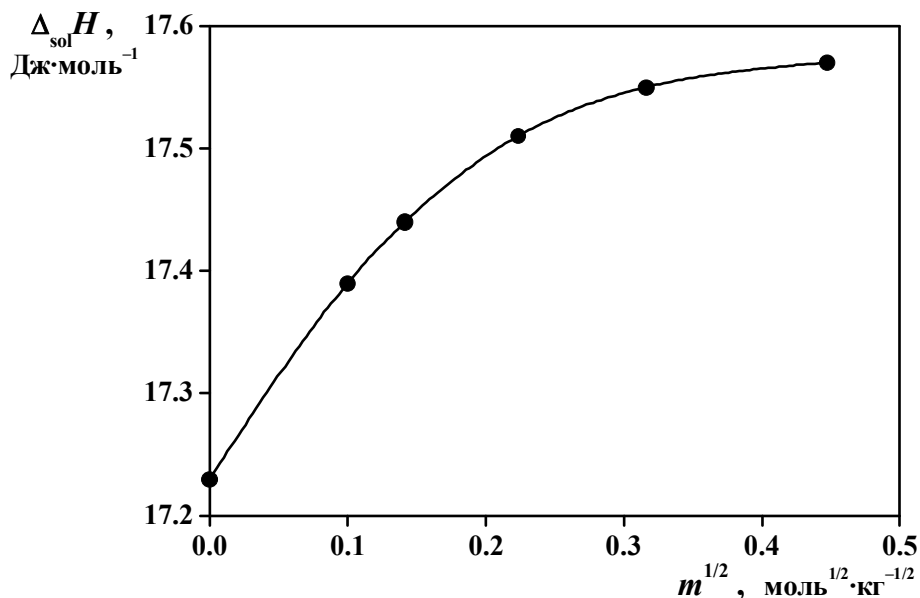


Большую роль энтальпии разбавления растворов играют при определении энтальпий растворения электролитов в бесконечно разбавленном растворе, что связано с выбором стандартного состояния в растворе электролитов. Экстраполяция величины энтальпии растворения до бесконечного разбавления может быть проведена, 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 температуре 298.15 К.

**Калориметрический эксперимент** по определению теплового эффекта состоит из двух стадий: градуировки калориметра (определения его теплового значения) и непосредственного измерения теплового эффекта изучаемого процесса. При проведении опыта в калориметре переменной температуры теплоту  $Q$ , которая выделяется или поглощается при химической реакции, происходящей в калориметре, вычисляют по формуле:

$$Q = W \cdot \Delta T,$$





**Рис. 1.** Зависимость энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl})$  в воде от корня квадратного из моляльности раствора  $\sqrt{m}$  при 298.15 К

где  $W$  – тепловое значение калориметра,  $\Delta T$  – изменение его температуры. *Тепловым значением* (энергетическим эквивалентом) калориметра называют теплоту, которая необходима для нагревания калориметра на 1 К. Тепловое значение калориметра по физическому смыслу является его эффективной теплоёмкостью. Величину теплового значения, как правило, определяют экспериментально, а не рассчитывают из данных о теплоёмкостях всех частей системы, так как, во-первых, калориметрическая система не полностью изолирована от окружающей среды и не имеет строго определённых границ, а, во-вторых, значения теплоёмкостей отдельных частей калориметра часто не известны с достаточной точностью.

Для нахождения значения  $W$  в калориметр вводится известная теплота  $Q_{\text{изв}}$  и определяется вызванное этим изменение температуры калориметра  $\Delta T_{\text{изв}}$ , тогда

$$W = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}}.$$

Обычно используют два способа введения тепла в калориметр: 1) проведение в калориметре процесса, тепловой эффект которого хорошо известен, – в методе калориметрии сгорания эталонной реакцией является сгорание бензойной кислоты; в методе калориметрии растворения проводят растворение стандартного вещества хлорида калия в воде; 2) нагревание калориметра электрическим током при точном измерении затраченной энергии (по закону Джоуля  $Q = I \cdot U \cdot t$ , где  $I$  – сила тока,  $U$  –

напряжение на концах нагревателя,  $t$  – время пропускания тока). Если тепловое значение калориметра найдено, то для определения теплоты исследуемого процесса  $Q_x$  необходимо измерить изменение температуры в опыте  $\Delta T_x$ :

$$Q_x = W \cdot \Delta T_x = \frac{Q_{\text{изв}}}{\Delta T_{\text{изв}}} \cdot \Delta T_x.$$

Отметим, что при проведении калориметрического опыта необходимо, чтобы  $\Delta T_x$  и  $\Delta T_{\text{изв}}$  были близки и лежали в пределах 1–2 К. Кроме того, очень важно, чтобы при проведении обоих опытов начальные и конечные температуры калориметрической системы были близки. При этом используют так называемый сравнительный метод измерений, преимущество которого состоит в том, что  $\Delta T_x$  и  $\Delta T_{\text{изв}}$  можно измерять в любых условных, но одинаковых единицах.

При проведении калориметрического опыта измеряемой величиной является изменение температуры во времени. Температуру определяют через равные промежутки времени, которые обычно составляют 30 с. Этот интервал времени называют отсчётом. Калориметрический опыт принято делить на 3 периода. **Начальный период** – это часть опыта до инициирования процесса сгорания или растворения. В этом периоде наблюдают за начальным ходом калориметра – изменением температуры во времени в отсутствие теплового процесса. Из-за влияния окружающей среды ход калориметра в начальном периоде может быть отличен от нуля, но, как правило, является величиной постоянной. **Главный период** – это часть опыта, где происходит быстрое и часто неравномерное изменение температуры калориметра во времени. Главный период начинается инициированием процесса сгорания или растворения вещества, а заканчивается, когда выделившаяся или поглощённая в изучаемом процессе теплота равномерно распределяется в калориметрической системе. **Конечный период** начинается в тот момент, когда ход калориметра снова станет постоянным.

Теплообмен калориметра с оболочкой обусловлен тремя механизмами передачи теплоты: теплопроводностью, конвекцией и тепловым излучением. При расчёте изменения температуры в измеряемую в главном периоде величину  $\Delta T'$  вводится поправка на теплообмен  $\delta$ :

$$\Delta T = \Delta T' - \delta.$$

Способы расчёта поправки на теплообмен из экспериментальных данных приведены ниже.

Кроме теплообмена калориметра с оболочкой на тепловой эффект сгорания вещества оказывают влияние и побочные процессы: 1) сгорание проволоки, которая используется для поджигания исследуемого вещества; 2) образование водного раствора азотной кислоты (в кислороде, который применяется в калориметрии, всегда содержится примесь азота, в результате сгорания которого образуется оксид, растворяющийся в воде). При прецизионных (высокоточных) измерениях в величины теплового значения калориметра и энергии сгорания исследуемого вещества вводят соответствующие поправки.

При прецизионных измерениях энтальпий растворения могут учитываться также такие небольшие эффекты, как теплота разбивания ампулы с веществом, теплота испарения растворителя в свободный объём ампулы и калориметрического сосуда.

## **II. Экспериментальная часть**

### **Задача 1. Определение энергии сгорания органического вещества**

**Целью настоящей работы** является экспериментальное определение удельной энергии сгорания органического вещества и расчёт его энтальпии образования на основании полученной величины теплового эффекта и с использованием справочных данных.

#### **Оборудование**

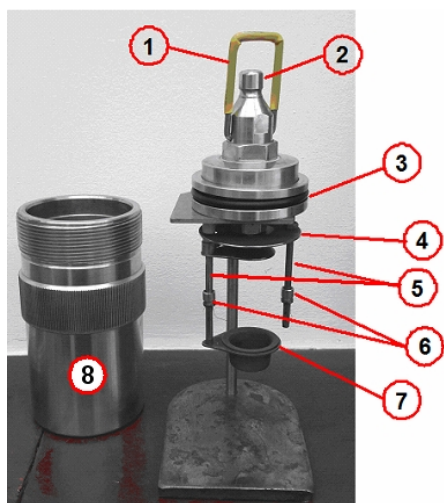
Для определения энергии сгорания вещества в настоящей работе используется автоматический калориметр ЖК-ОВС-600 с компьютером. Изменение температуры в опыте определяют с помощью датчика температуры (термометра сопротивления), который установлен на крышке калориметра и погружается при проведении опыта в калориметрический сосуд с водой. При изменении температуры калориметрической системы меняется сопротивление термометра, и оцифрованный сигнал с датчика

выводится на экран компьютера. Значения температуры приводятся с точностью до  $(1-2) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ . Вода в калориметрическом сосуде перемешивается с помощью однолопастной мешалки. Температура воды в оболочке (термостате) поддерживается постоянной с точностью до  $1^\circ\text{C}$ . В калориметр вставляется калориметрическая бомба, изображённая на рис. 2.

### Подготовка к проведению калориметрического опыта

Спрессуйте порошкообразное органическое вещество ( $\approx 1 \text{ г}$ ) в таблетку в стальном цилиндре при помощи ручного пресса. Таблетку взвесьте на весах с точностью до  $0.0002 \text{ г}$  и через отверстие в ней вставьте проволоку длиной  $6-7 \text{ см}$ . Таблетку поместите над тиглем бомбы, концы проволоки прикрепите к электродам. На дно бомбы налейте примерно  $1 \text{ мл}$  воды, чтобы кислород в бомбе был насыщен водяным паром и вся образующаяся при горении вещества вода находилась в жидком состоянии. Завинтите крышку бомбы.


Для заполнения бомбы кислородом используют специальное автоматическое устройство, которое соединено шлангом с редуктором на баллоне. Предварительно опустив ручку 1 на бомбе (рис. 2), наденьте устройство для напуска кислорода на её верхнюю часть, оттянув вниз ручку. Откройте ключом вентиль на баллоне и заполните бомбу кислородом. Процесс заполнения бомбы занимает  $30-45 \text{ с}$ , давление в бомбе должно составлять  $2.8-3 \text{ МПа}$  (его определяют по манометру на редукторе или на автоматическом устройстве). Когда процесс наполнения закончится, нажмите на красную кнопку на корпусе устройства для наполнения так, чтобы она



**Рис. 2.** Калориметрическая бомба

1. Ручка для переноски бомбы
2. Клапан для впуска и выпуска кислорода
3. Герметизирующая прокладка
4. Изолирующий стол
5. Стержни-электроды
6. Скользящие цилиндры (втулки), зажимающие проволоку для поджига таблетки
7. Кронштейн для тигля
8. Корпус бомбы

была вдавлена, и отсоедините устройство. Поднимите ручку на бомбе, закройте вентиль на баллоне.

Поставьте бомбу за ручку в калориметрический сосуд и опустите ручку. Калориметр закройте крышкой и включите тумблер на лицевой панели, при этом загорится красная лампочка. Включите компьютер и загрузите обслуживающую программу, нажав на экранный значок «zdhwlry2000 Shortcut» .

В ходе опыта на экран будет выводиться график зависимости температуры калориметра ( $^{\circ}\text{C}$ ) от времени (с). Перед началом опыта в окнах слева под графиком введите код образца (любое натуральное число) и массу таблетки в г. Проверьте, чтобы в окне справа была отмечена опция «Calorific capacity». В окне, расположенном ниже, при этом отображается величина теплового значения калориметра, равная  $10000 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$ .

### **Проведение калориметрического опыта**

Для запуска эксперимента, который выполняется прибором в автоматическом режиме, нажмите находящуюся в правой нижней части экрана кнопку «Start». На экране появится надпись «Is pouring water, please wait for», которая означает, что калориметрический сосуд заполняется водой (2.1 л). Затем на экране появится надпись «Is preparing to experiment...», а затем надпись «In agitation...», сообщающая о включении мешалки.

После того как прибор будет готов к работе, он автоматически запустит запись хода калориметра (линия синего цвета на экране). В ходе опыта через каждые 30 с записывайте в тетрадь (в таблицу 1) значения температуры калориметра, отображающиеся на оси ординат. Начальный период опыта составляет 8–9 отсчётов. В начале главного периода вещество поджигается, при этом цвет линии на экране становится зелёным. Главный период и следующий за ним конечный период составляют в общей сложности примерно 15 минут (30 отсчётов).

По окончании опыта на экране появится надпись «Experiment is finish». Вода автоматически начнёт выливаться из калориметрического сосуда, и появится надпись «Is draining water, please wait for». После этого внизу экрана отобразится

значение рассчитанной калориметром удельной энергии сгорания в  $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  в термодимической системе знаков. Запишите его в тетрадь, чтобы в дальнейшем сравнить с рассчитанным Вами значением.

Закройте программу, выключите компьютер и калориметр. Извлеките из калориметра бомбу. Наденьте на крышку бомбы специальную насадку, выпустите из бомбы кислород и открутите крышку бомбы. После вскрытия бомбы убедитесь в полном сгорании вещества (в отсутствии сажи на тигле и корпусе бомбы) и ополосните внутреннюю часть корпуса бомбы **8** (рис. 2) дистиллированной водой.

Для проведения прецизионных измерений собирают и взвешивают несгоревшую часть проволоки, а также титруют промывные воды 0.1 М раствором NaOH с фенолфталеином. Так можно учесть теплоту, выделившуюся при сгорании использованной части проволоки и при образовании раствора азотной кислоты.

### **Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы**

Результаты калориметрического опыта оформите в виде таблицы 1.

По результатам опыта найдите изменение температуры с учётом поправки на теплообмен. Поправка на теплообмен вычисляется по формуле Реньо–Пфаундлера (формула и пример расчёта поправки на теплообмен приведены в Приложении 1 к данной работе).

**Таблица 1.** Протокол калориметрического опыта

Вещество – ...;  $m(\text{таблетки}) = \dots \text{ г}$

Начальный период		Главный и конечный периоды	
№ отсчёта	Показания датчика	№ отсчёта	Показания датчика
1		10	
2		11	
...		...	
8		38	
9	$(T_0)$	39	

Истинное изменение температуры в калориметрическом опыте составляет

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta .$$

Температуру окончания главного периода  $T_n$  выберите таким образом, чтобы температурный ход после её достижения был практически постоянным. Рассчитанные значения занесите в таблицу 2.

**Таблица 2.** Расчёт поправки на теплообмен и истинного изменения температуры (пример расчёта приведён в Приложении 1)

$n$ , число отсчётов в главном периоде	$V_0$ , °C	$V_n$ , °C	$\Theta_0$ , °C	$\Theta_n$ , °C	$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$ , °C	$\delta$ , °C	$\Delta T$ , °C

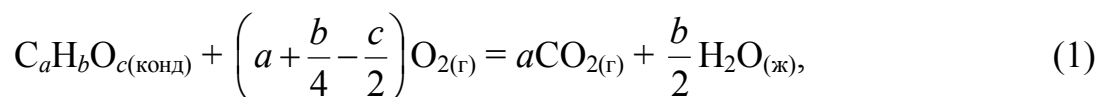
Рассчитайте удельную энергию сгорания  $\Delta_c U$  органического вещества (в Дж·г<sup>-1</sup>) по формуле:

$$-\Delta_c U = Q_x = \frac{W \cdot \Delta T}{m_x},$$

где  $Q_x$  – тепловой эффект реакции в термодинамической системе знаков,  $W$  – тепловое значение калориметра (Дж·К<sup>-1</sup>);  $\Delta T$  – истинное изменение температуры калориметрической системы (°C);  $m_x$  – масса исследуемого вещества (г).

Отметим, что величина  $\Delta_c U$ , полученная в эксперименте, относится к реакции горения вещества при условиях, имеющихся в бомбе ( $p = 28\text{--}30$  атм), отличных от стандартных условий ( $p = 1$  бар). Поправка на приведение полученных данных к стандартным условиям сгорания (поправка Уошберна) лежит в пределах погрешности измерения и потому не учитывается.

Рассчитайте мольную энтальпию сгорания вещества. Для этого запишите реакцию сгорания исследуемого вещества в кислороде



(где «конд» – конденсированная фаза – твёрдое или жидкое состояние вещества; «ж» – жидкая и «г» – газообразная фазы).

Мольную энтальпию сгорания  $\Delta_c H_m$  (в Дж·моль<sup>-1</sup>) вычислите по формуле

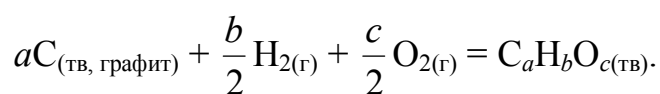
$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m + \Delta(pV) = \Delta_c U_m + \Delta \nu RT,$$

где  $\Delta_c U_m$  – мольная энтальпия сгорания вещества ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ );  $\Delta v = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$  – разность сумм стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов  $\sum_j \nu_j$  и газообразных реагентов  $\sum_i \nu_i$  (в ходе реакции (1)  $\Delta v = \frac{c}{2} - \frac{b}{4}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ );  $T$  – температура (К), расчёт проводится для температуры 298.15 К.

Чтобы рассчитать энтальпию образования исходного вещества, возьмите из таблицы 7 Приложения 1 или из справочных данных величины энтальпий образования участников реакции, и тогда

$$\Delta_f H_m = a\Delta_f H_m(\text{CO}_{2(\text{г})}) + \frac{b}{2}\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_c H_m.$$

Напомним, что **стандартной энтальпией образования** соединения является изменение энтальпии в процессе образования одного моля этого соединения из простых веществ в стандартном состоянии. Например,



По результатам расчётов заполните таблицу 3 и сравните полученное Вами значение энтальпии образования органического соединения со справочными данными.

**Таблица 3.** Результаты определения термодимических характеристик изученного вещества

$\Delta_c U$ , $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	$\Delta_c U_m$ , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_c H_m$ , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H_m$ (эксп.), $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H_m$ (спр.), $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
... ± ...				

### Оценка величины погрешности полученного результата

Оцените случайную погрешность калориметрических измерений, которая складывается, в основном, из нескольких величин: 1) погрешности в объёме наливаемой в калориметрический сосуд воды; 2) погрешности взвешивания вещества; 3) погрешности в измерении температуры; 4) погрешности определения теплового



значения калориметра. Максимальная погрешность опыта получается суммированием всех величин. Пример оценки погрешности полученного результата приведён в Приложении 1.

После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Дайте определение теплового эффекта реакции.
2. Какую термодинамическую величину определяют при сжигании вещества в калориметрической бомбе? Как связаны между собой теплоты процесса при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ ?
3. За изменением какой величины ведут наблюдение в ходе калориметрического опыта?
4. Какие тепловые эффекты называются «стандартной энтальпией образования» и «стандартной энтальпией сгорания»? Запишите реакции сгорания и образования для исследуемого Вами органического соединения.
5. Можно ли утверждать, что тепловой эффект реакции сгорания органического вещества, проводимой в калориметрической бомбе при 298 К, равен стандартному изменению внутренней энергии? Если нет, то в чём состоит различие этих тепловых эффектов?
6. Какие продукты должны образоваться при сгорании органических веществ, содержащих в своём составе кроме углерода, водорода и кислорода азот или галогены?
7. Как определяют тепловое значение калориметра в калориметрии сгорания? Как Вы думаете, почему в калориметрии сгорания эталонной реакцией является сгорание бензойной кислоты в кислороде?
8. Совпадает ли понятие теплового значения с теплоёмкостью калориметра?
9. Погрешность каких стадий эксперимента вносит вклад в погрешность энтальпии сгорания? Какой вклад является наибольшим?
10. В чём Вы видите причины несовпадения полученных Вами величин энтальпии сгорания (энтальпии образования) органического вещества с литературными данными?

## Приложение 1

### Пример протокола калориметрического опыта и определения удельной энергии сгорания бензойной кислоты

**Таблица 4.** Протокол калориметрического опыта

Вещество – бензойная кислота,  $m = 1.2273$  г

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчёта	Показания датчика	№ отсчёта	Показания датчика	№ отсчёта	Показания датчика
1	22.271	10	22.564	32	25.475
2	22.273	11	23.672	33	25.473
3	22.272	12	24.477	34	25.471
4	22.272	13	24.703	35	25.470
5	22.273	14	25.057	36	25.469
6	22.273	15	25.163	37	25.466
7	22.272	16	25.232	38	25.463
8	22.272	17	25.304	39	25.462
9	22.272 = $T_0$	18	25.335		
		19	25.370		
		20	25.399		
		21	25.415		
		22	25.435		
		23	25.448		
		24	25.459		
		25	25.465		
		26	25.470		
		27	25.473		
		28	25.474		
		29	25.475		
		30	25.477		
		31	25.474 = $T_n$		

Расчёт поправки на теплообмен по формуле Реньо–Пфаундлера:

$$\delta = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left( \frac{T_n + T_0}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} T_i - n\Theta_0 \right),$$

где  $n$  – число отсчётов в главном периоде опыта;  $V_0$  – средний ход температуры за один отсчёт в начальном периоде;  $V_n$  – средний ход температуры за один отсчёт в конечном периоде;  $\Theta_0$  – средняя температура калориметрической системы в начальном периоде;  $\Theta_n$  – 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 значений температур в главном периоде за исключением последнего значения.

Тогда  $V_0$  – средний ход температуры за один отсчёт в начальном периоде:

$$V_0 = \frac{T_9 - T_1}{8} = \frac{22.272 - 22.271}{8} = 0.0001^\circ\text{C};$$

$V_n$  – средний ход температуры за один отсчёт в конечном периоде:

$$V_n = \frac{T_{39} - T_{31}}{8} = \frac{25.462 - 25.474}{8} = -0.0015^\circ\text{C};$$

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

$$\Theta_0 = \frac{T_1 + T_9}{2} = \frac{22.271 + 22.272}{2} = 22.2715^\circ\text{C};$$

$\Theta_n$  – средняя температура калориметрической системы в конечном периоде:

$$\Theta_n = \frac{T_{31} + T_{39}}{2} = \frac{25.462 + 25.474}{2} = 25.468^\circ\text{C};$$

сумма значений температур в главном периоде за исключением последнего значения:

$$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i = 22.564 + 23.672 + \dots + 25.475 + 25.477 = 526.867^\circ\text{C};$$

$$\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} = \frac{-0.0015 - 0.0001}{25.468 - 22.2715} = -0.0005;$$

$$n\Theta_0 = 22 \cdot 22.2715 = 489.973^\circ\text{C};$$

$$nV_0 = 22 \cdot 0.0001 = 0.002^\circ\text{C};$$

$$\frac{T_n + T_0}{2} = \frac{T_{31} + T_9}{2} = \frac{25.474 + 22.272}{2} = 23.873^\circ\text{C};$$

$$\delta = 0.002 - 0.0005 \cdot (23.873 + 526.867 - 489.973) = -0.028^\circ\text{C}.$$

Истинное изменение температуры в калориметрическом опыте:

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta = T_{31} - T_9 - \delta = 25.474 - 22.272 - (-0.028) = 3.230^\circ\text{C}.$$

Все рассчитанные величины сведены в таблицу 5.

**Таблица 5.** Расчёт поправки на теплообмен  
и истинного изменения температуры

$n$ , число отсчётов в главном периоде	$V_0$ , °C	$V_n$ , °C	$\Theta_0$ , °C	$\Theta_n$ , °C	$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$ , °C	$\delta$ , °C	$\Delta T$ , °C
22	0.0001	-0.0015	22.2715	25.468	526.867	-0.028	3.230

Тепловое значение калориметра, вычисленное в предварительно проведённом опыте, составляет  $10000 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Удельная энергия сгорания бензойной кислоты  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  вычисляется по формуле:

$$-\Delta_c U(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_{2(\text{кр})}) = \frac{W \cdot \Delta T}{m_x} = \frac{10000 \cdot 3.230}{1.2273} = 26318 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}.$$

Максимальная погрешность измеряемой удельной энергии сгорания рассчитывается на основании данных таблицы 6.

**Таблица 6.** Оценка величины погрешности полученного результата

Стадия эксперимента	Точность определения	Ошибка
Определение теплового значения	Десятая доля процента	0.5–1% (в условиях практикума)
Определение количества воды (2.1 л)	Десятая доля процента	0.1–0.2% (в условиях практикума)
Взвешивание вещества (1.2273 г)	0.0002 г	0.016%
Измерение подъёма температуры в опыте (3.230°C)	0.001°C	0.031%

Суммарная максимальная погрешность измеренной величины составляет  $1 + 0.2 + 0.016 + 0.031 = 1.3\%$ , т. е.  $\Delta_c U = -26.3 \pm 0.3 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$ .

**Таблица 7.** Стандартные энтальпии образования  
некоторых веществ при 298.15 К

Соединение	Формула	$\Delta_f H_{m, 298}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Вода	H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285.83
Диоксид углерода	CO <sub>2(г)</sub>	-393.51
Бензойная кислота	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2(кр)</sub>	-385.14
Парадиметиламинобензальдегид	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>(кр)</sub>	-137.6
8-оксихинолин	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>(кр)</sub>	-85.8
L-аланин	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>(кр)</sub>	-562.75
L-аспарагин	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2(кр)</sub>	-790.36
Лимонная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7(кр)</sub>	-1543.90
Фумаровая кислота	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4(кр)</sub>	-810.65
α-D-глюкоза	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6(кр)</sub>	-1274.45
Глицин	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>(кр)</sub>	-537.23
L-глутаминовая кислота	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>(кр)</sub>	-1009.18
L-молочная кислота	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3(кр)</sub>	-694.04
L-яблочная кислота	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5(кр)</sub>	-1103.32
Янтарная кислота	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4(кр)</sub>	-940.81

## **Задача 2. Определение энтальпии растворения соли в воде**

Целью настоящей работы является экспериментальное определение энтальпии растворения соли в воде и расчёт её энтальпии образования на основании полученной величины теплового эффекта и с использованием справочных данных.

### **Оборудование**

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:

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

Изменение температуры в опыте определяют 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 даёт 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 даёт два длинных сигнала и третий короткий, отсчёт температуры производят по третьему сигналу.

## **Подготовка к проведению калориметрического опыта**

Перед проведением калориметрического опыта заполните сосуд необходимым количеством воды, для этого отмерьте 2 литра дистиллированной воды мерной колбой. Взвесьте соль 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.

Сосуд, заполненный водой, поместите в защитную оболочку калориметра и включите мешалку. После достижения термического равновесия в системе (через 5–10 минут) начните опыт.

## **Проведение калориметрического опыта**

Через 30 с (30 с = 1 отсчёт) по сигналу зуммера запишите показания термометра в таблицу 8. Первые 11 отсчётов составляют начальный период калориметрического опыта. В момент 11-го отсчёта быстро высыпьте соль в сосуд с водой, после этого начинается главный период опыта. Его продолжительность определяется скоростью растворения соли (обычно 4–6 отсчётов). Главный период следует считать оконченным, когда изменение температуры во времени (температурный ход) станет постоянным. В конечном периоде проведите ещё 10 отсчётов температуры.

После окончания опыта взвесьте пустой стаканчик и по разности найдите массу растворённой соли.

## **Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы**

Результаты калориметрического опыта оформите в виде таблицы 8.

В Приложении 2 приведён пример обработки результатов калориметрического опыта по растворению KCl в воде.

**Таблица 8.** Протокол калориметрического опыта

Растворённое вещество – ...;  $m(\text{соли}) = \dots \text{ г}$ ;  $V(\text{H}_2\text{O}) = \dots \text{ мл}$

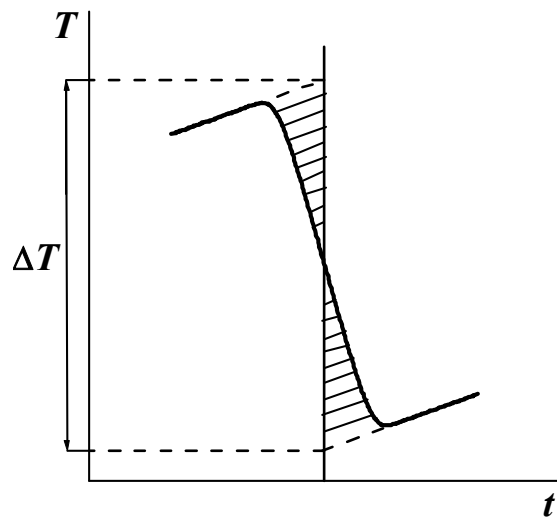
Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчёта	Показания термометра	№ отсчёта	Показания термометра	№ отсчёта	Показания термометра
1	... ( $T_0^*$ )	12	...	16	...
2	...	...	...	17	...
...	...	15	... ( $T_n$ )	...	...
10	...			24	...
11	... ( $T_0$ )			25	... ( $T_n^*$ )

Из результатов опыта найдите изменение температуры с учётом поправки на теплообмен. Это можно сделать графическим и аналитическим методами. Пример аналитического расчёта исправленного изменения температуры по формуле Реньо–Пфаундлера приведён в Приложении 2. Возможны также три варианта графического определения изменения температуры калориметра с учётом поправки на теплообмен.

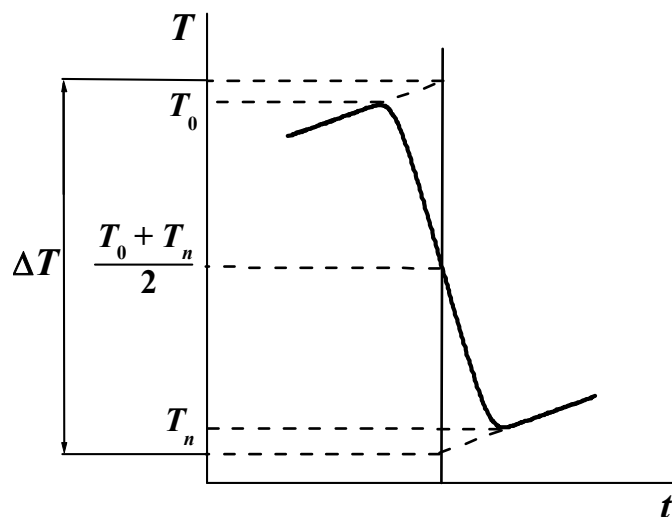
**1) Усреднение с учётом «равенства площадей» (рис. 3).** Постройте график зависимости температуры калориметра  $T$  от времени  $t$ . Через середину линии, соответствующей изменению температуры во времени в главном периоде, проведите вертикальную прямую таким образом, чтобы площади образовавшегося верхнего 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  $\Delta T$ .

**2) Усреднение по температуре (рис. 4).** На графике зависимости температуры калориметра от времени отложите на оси ординат температуры начала и конца главного периода опыта –  $T_0$  и  $T_n$  соответственно. 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  $\Delta T$ .

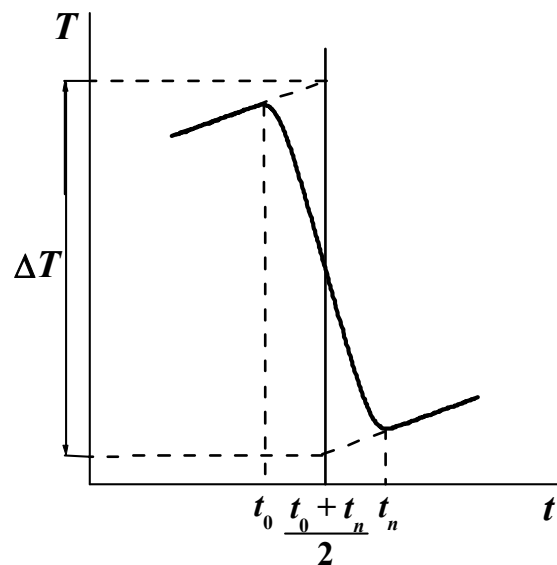




**Рис. 3.** Графическое определение изменения температуры калориметра в варианте «Усреднение с учётом «равенства площадей»»



**Рис. 4.** Графическое определение изменения температуры калориметра в варианте «Усреднение по температуре»



**Рис. 5.** Графическое определение изменения температуры калориметра в варианте «Усреднение по времени»

**3) Усреднение по времени (рис. 5).** На графике зависимости температуры калориметра от времени отложите на оси абсцисс время начала и конца главного периода  $t_0$  и  $t_n$  (11-й отсчёт и отсчёт, 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 продлённых в сторону главного периода начального и конечного ходов калориметра.

По полученным данным

- выполните расчёт мольной энтальпии растворения соли в воде;
- сравните найденную величину энтальпии растворения с литературными данными, приведёнными в таблице 13 Приложения 2;
- рассчитайте энтальпию образования исследуемой соли в кристаллическом состоянии.

Энтальпию растворения соли в воде рассчитайте по формуле

$$-\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}} = \frac{Q \cdot M}{m} = \frac{W \cdot \Delta T \cdot M}{m},$$

где  $W$  – тепловое значение системы ( $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ), предварительно определённое в серии опытов, приводится сотрудником практикума;  $\Delta T$  – изменение температуры в опыте,  $\text{К}$ ;  $m$  – масса растворённого вещества,  $\text{г}$ ;  $M$  – молярная масса вещества,  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Запишите полученное значение в таблицу 9.

**Таблица 9.** Результаты определения энтальпии растворения соли в воде

Растворённое вещество – ...

Масса соли $m$ , г	Концентрация раствора 1 моль соли $\times$ $x$ моль $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta T$ , К	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

Отметим, что здесь используется *термохимическая система знаков*, т.е. тепловой эффект будет иметь отрицательный знак, если соль растворяется с поглощением теплоты, (например, при растворении хлорида калия в воде) и, наоборот, положительный знак, если теплота при растворении соли выделяется. В современной термодинамике принята *термодинамическая система знаков*, согласно которой

положительной считается теплота, которая поглощается системой (и увеличивает внутреннюю энергию системы). Это следует учитывать при расчёте энтальпии растворения, например, если в процессе растворения KCl в воде теплота поглощается, то  $\Delta_{\text{sol}}H > 0$ .

Сравните найденную величину энтальпии растворения соли в воде с литературными данными (табл. 13) с учётом концентрации раствора. Для этого рассчитайте концентрацию раствора в молях растворителя, отнесённых к 1 молю растворённого вещества, запишите её в таблицу 9. Например, при растворении 36.1 г хлорида калия в 1800 мл воды образуется раствор, где на 1 моль KCl приходится 207 моль воды. Энтальпия растворения для этой концентрации раствора равна  $17.54 \pm 0.02$  кДж·моль<sup>-1</sup> (таблица 13).

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

Оцените случайную погрешность калориметрических измерений, которая складывается, в основном, из нескольких величин: 1) погрешности в объёме наливаемой в калориметрический сосуд воды; 2) погрешности взвешивания соли, 3) погрешности в измерении температуры; 4) погрешности определения теплового значения калориметра. Максимальная погрешность опыта получается суммированием всех величин. Пример оценки погрешности полученного результата приведён в Приложении 2.

Совпадение полученной в результате эксперимента в открытой системе энтальпии растворения соли в воде в пределах 5–10% погрешности с литературными данными можно считать удовлетворительным.

Энтальпия растворения соли в воде может быть использована для расчёта энтальпии образования,  $\Delta_f H$ , исследуемой соли в кристаллическом состоянии. Например, для расчёта энтальпии образования KCl<sub>(кр)</sub> из таблицы 13 или из справочника необходимо взять величины энтальпий образования ионов K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в бесконечно разбавленном водном растворе, которые равны соответственно  $-252.25 \pm 0.13$  и  $-167.11 \pm 0.21$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Кроме того, для строгости расчёта требуется величина энтальпии разбавления раствора соли от концентрации 1 KCl · 207 H<sub>2</sub>O до бесконеч-

ного разбавления  $\Delta_{\text{dil}}H$ , она равна  $-0.34 \pm 0.02$  кДж·моль<sup>-1</sup>. С учётом этой величины значение энтальпии растворения KCl в бесконечно разбавленном водном растворе  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KCl} \cdot 207\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{dil}}H =$   
 $= 17.54 - 0.34 = 17.20$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

**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  $\text{KCl}_{(\text{кр})}$  рассчитывается по формуле

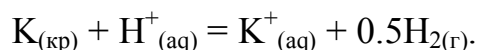
$$\Delta_f H^\circ(\text{KCl}, \text{кр}) = \Delta_f H^\circ(\text{K}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \Delta_{\text{sol}}H(\text{aq}, \text{KCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= -252.25 - 167.11 - 17.20 = -436.56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

По поводу этого расчёта следует сделать два важных замечания.

1) Величины энтальпий образования ионов и энтальпии растворения соли в воде рассматриваются для состояния 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.

2) Энтальпии образования ионов в растворе являются условными величинами, выраженными в водородной шкале, где за ноль 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:



После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Какую термодинамическую величину определяют при растворении вещества в открытом калориметре?
2. За изменением какой величины ведут наблюдение в ходе калориметрического опыта?

3. Суммой каких тепловых эффектов является энтальпия растворения соли? В каком случае соль растворяется с поглощением теплоты, а в каком с выделением?
4. Какие из величин энтальпий растворения могут быть определены экспериментально, а какие нет?
5. От каких факторов зависит энтальпия растворения?
6. Как устроен термометр Бекмана? Чему равна цена деления его шкалы? Соответствует ли величина изменения температуры  $\Delta T$ , измеренная при помощи термометра Бекмана в калориметрическом опыте, истинному изменению температуры? С какой точностью можно измерить  $\Delta T$  с помощью термометра Бекмана? Оцените относительную погрешность в определении изменения температуры в Вашем опыте по определению энтальпии растворения соли.
7. Что называется тепловым значением калориметра? Какой процесс проводят в калориметре, чтобы определить его тепловое значение?
8. В чём состоит сравнительный метод калориметрических измерений?
9. Какой вклад вносят погрешности отдельных стадий эксперимента в погрешность определения энтальпии растворения?
10. Рассчитайте энтальпию образования соли в кристаллическом состоянии, используя полученную Вами величину энтальпии растворения соли в воде.

## Приложение 2

### Пример протокола калориметрического опыта и определения энтальпии растворения KCl в воде

**Таблица 10.** Протокол калориметрического опыта

Растворённое вещество – KCl;  $m(\text{KCl}) = 36.10$  г;  $V(\text{H}_2\text{O}) = 1800$  мл

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчёта	Показания термометра	№ отсчёта	Показания термометра	№ отсчёта	Показания термометра
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	$3.774 = T_0$				

Расчёт поправки на теплообмен проводят на основании данных таблицы 10.

Для калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой поправка  $\delta$  может быть рассчитана по формуле Реньо–Пфаундлера:

$$\delta = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left( \frac{T_n + T_0}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} T_i - n\Theta_0 \right),$$

где  $n$  – число отсчётов в главном периоде опыта ( $n = 4$ );  $V_0$  – средний ход температуры за один отсчёт в начальном периоде;  $V_n$  – средний ход температуры за один отсчёт в конечном периоде;  $\Theta_0$  – средняя температура калориметрической системы в начальном периоде;  $\Theta_n$  – 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 значений температур в главном периоде за исключением последнего значения.

Тогда  $V_0$  – средний ход температуры за один отсчёт в начальном периоде:

$$V_0 = \frac{T_0 - T_0^*}{10} = \frac{3.774 - 3.764}{10} = 0.0007 \text{ градус} \cdot \text{отсчёт}^{-1};$$

$V_n$  – средний ход температуры за один отсчёт в конечном периоде,

$$V_n = \frac{T_n^* - T_n}{10} = \frac{2.654 - 2.612}{10} = 0.0042 \text{ градус} \cdot \text{отсчёт}^{-1};$$

$\Theta_0$  – средняя температура калориметрической системы в начальном периоде,

$$\Theta_0 = \frac{T_0^* + T_0}{2} = \frac{3.767 + 3.774}{2} = 3.7705 \text{ градус};$$

$\Theta_n$  – средняя температура калориметрической системы в конечном периоде,

$$\Theta_n = \frac{T_n + T_n^*}{2} = \frac{2.612 + 2.654}{2} = 2.633 \text{ градус};$$

$\frac{T_n + T_0}{2}$  – средняя температура в главном периоде,

$$\frac{T_n + T_0}{2} = \frac{3.774 + 2.612}{2} = 3.193 \text{ градус};$$

$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$  – сумма показаний термометра на всех, за исключением последнего, отсчётах

главного периода,

$$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i = 2.678 + 2.621 + 2.614 = 7.913 \text{ градус}.$$

$$\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} = \frac{0.0042 - 0.0007}{2.633 - 3.7705} = \frac{0.0035}{-1.1375} = -0.00308 \text{ отсчёт}^{-1},$$

$$n\Theta_0 = 4 \cdot 3.7705 = 15.082 \text{ градус},$$

$$nV_0 = 4 \cdot 0.0007 = 0.0028 \text{ градус};$$

В итоге получаем:

$$\delta = 0.0028 - 0.00308 \cdot (3.193 + 7.913 - 15.082) = 0.015 \text{ градус}.$$

Изменение температуры с учётом поправки на теплообмен:

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta = 2.612 - 3.774 - 0.015 = -1.177 \text{ градус}.$$

Все рассчитанные величины сведены в таблицу 11.

**Таблица 11.** Расчёт поправки на теплообмен  
и истинного изменения температуры

$n$ , число отсчётов в главном периоде	$V_0$ , °C	$V_n$ , °C	$\Theta_0$ , °C	$\Theta_n$ , °C	$\sum_{i=1}^{i=n-1} T_i$ , °C	$\delta$ , °C	$\Delta T$ , °C
4	0.0007	0.0042	3.7705	2.633	7.913	0.015	-1.177

Максимальная погрешность измеряемой удельной энтальпии растворения рассчитывается на основании данных таблицы 12.

**Таблица 12.** Оценка величины погрешности полученного результата

Стадия эксперимента	Точность определения	Ошибка
Определение теплового значения	Десятая доля процента	1% (в условиях практикума)
Определение количества воды (2 л)	Десятая доля процента	0.1–0.2% (в условиях практикума)
Взвешивание вещества (~ 20 г)	0.02 г	0.1%
Измерение подъёма температуры в опыте (1°C)	0.003-0.005°C	0.3–0.5%

Суммарная максимальная погрешность измеренной величины энтальпии растворения соли составляет  $1 + 0.2 + 0.1 + 0.5 = 1.8\%$ .



**Таблица 13.** Термохимические свойства ряда солей в состоянии растворов и в кристаллическом состоянии при 298.15 К

Вещество	Термохимическое свойство	Величина $\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
KCl	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KCl} \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$17.54 \pm 0.02$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KCl} \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	$17.55 \pm 0.02$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KCl} \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	$17.54 \pm 0.02$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$17.20 \pm 0.02$
	$\Delta_f H^\circ(\text{KCl, cr})$	$-436.56 \pm 0.25$
KNO <sub>3</sub>	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KNO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$34.06 \pm 0.13$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KNO}_3 \cdot 400\text{H}_2\text{O})$	$34.60 \pm 0.13$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KNO}_3 \cdot 600\text{H}_2\text{O})$	$34.76 \pm 0.13$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, KNO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$34.89 \pm 0.13$
	$\Delta_f H^\circ(\text{KNO}_3, \text{cr})$	$-494.55 \pm 0.54$
NaNO <sub>3</sub>	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NaNO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$19.96 \pm 0.13$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NaNO}_3 \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	$20.21 \pm 0.13$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NaNO}_3 \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	$20.41 \pm 0.13$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NaNO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$20.41 \pm 0.13$
	$\Delta_f H^\circ(\text{NaNO}_3, \text{cr})$	$-468.19 \pm 0.54$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NH}_4\text{NO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$25.68 \pm 0.42$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NH}_4\text{NO}_3 \cdot 300\text{H}_2\text{O})$	$25.80 \pm 0.42$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NH}_4\text{NO}_3 \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	$25.89 \pm 0.42$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NH}_4\text{NO}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$25.69 \pm 0.42$
	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{cr})$	$-365.43 \pm 0.42$
NH <sub>4</sub> Cl	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NH}_4\text{Cl} \cdot 200\text{H}_2\text{O})$	$15.26 \pm 0.33$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NH}_4\text{Cl} \cdot 500\text{H}_2\text{O})$	$15.15 \pm 0.33$
	$\Delta_{\text{sol}}H(\text{aq, NH}_4\text{Cl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$14.77 \pm 0.33$
	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl, cr})$	$-314.22 \pm 0.33$
K <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	$\Delta_f H^\circ(\text{K}^+, \text{aq})$	$-252.25 \pm 0.13$
Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq})$	$-240.41 \pm 0.13$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+, \text{aq})$	$-132.34 \pm 0.29$
Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$	$-167.11 \pm 0.21$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	$\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-, \text{aq})$	$-207.40 \pm 0.50$

## Литература

1. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия, Ч. I и II. М.: изд-во МГУ, 1964, 1966.
2. Колесов В.П. Основы термохимии. М.: изд-во МГУ, 1996.
3. Термические константы веществ. Под ред. В.П. Глушко Выпуски I–X. М.: ВИНТИ АН СССР, 1965–1982.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. С-Пб.: «Специальная литература», 1999.
5. Практикум по физической химии. Термодинамика. Под ред. Агеева Е.П., Лунина В.В. М.: «Академия», 2010.