

РАБОТА ТД-02
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА
СГОРАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Цель работы – экспериментальное определение теплового эффекта сгорания вещества при условии постоянства температуры и объема и расчет теплового эффекта сгорания при условии постоянства температуры и давления.

Продолжительность работы – 4 ч.

Краткие теоретические сведения

Процесс изменения количества веществ в изолированной системе, представляющей смесь различных химических веществ, называют химическим превращением или химической реакцией и записывают в виде уравнения

$$\sum_i \nu_{in} B_{in} = \sum_i \nu_{ik} B_{ik}, \quad (2.1)$$

где B_{in} , B_{ik} – химические символы реагирующих веществ; ν_{in} , ν_{ik} – стехиометрические коэффициенты; индекс «н» относится к начальным (исходным) веществам, символы которых находятся в левой части уравнения (2.1), а индекс «к» – соответственно к конечным веществам (продуктам реакции), указанным в правой части уравнения.

Уравнение (2.1) записывают также в компактной форме:

$$\sum_i \nu_i B_i = 0, \quad (2.2)$$

где суммирование ведется по всем компонентам химически реагирующей системы, B_i – химический символ любого i -го компонента, стехиометрический коэффициент которого считается положи-

тельным ($\nu_i > 0$) для веществ, относящихся к продуктам реакции, и отрицательным ($\nu_i < 0$) для начальных компонентов уравнения химической реакции (2.1).

При химических реакциях изменение количества вещества каждого реагента строго регламентировано и в случае протекания в системе одной химической реакции определяется по формуле

$$\Delta X_i = \nu_i \Delta \xi, \quad (2.3)$$

где $\Delta \xi$ называется мерой химической реакции и указывает величину модуля изменения количества вещества реагента, имеющего единственный (по модулю) стехиометрический коэффициент.

Протекание любого химического процесса сопровождается выделением (экзотермические реакции) или поглощением (эндотермические реакции) теплоты, для определения количества которой используется понятие теплового эффекта.

Количество теплоты, отводимой ($Q < 0$, экзотермические реакции) от химически реагирующей системы или подводимой ($Q > 0$, эндотермические реакции) к ней в условиях неизменности температуры исходных и конечных реагирующих веществ при постоянстве объема ($V = \text{const}$) или давления ($p = \text{const}$) при необратимом протекании химической реакции с образованием определенного количества вещества продуктов называют полным тепловым эффектом.

Согласно первому началу термодинамики при постоянных температуре и объеме полный тепловой эффект Q_{TV} равняется изменению внутренней энергии системы ΔU , т. е.

$$Q_{TV} = \Delta U = \Delta \xi \sum_i \nu_i \tilde{U}_i(T, V), \quad (2.4)$$

при постоянных температуре и давлении полный тепловой эффект Q_{Tp} равняется изменению энтальпии системы ΔH :

$$Q_{Tp} = \Delta H = \Delta \xi \sum_i \nu_i \tilde{H}_i(T, p), \quad (2.5)$$

где $\tilde{U}_i(T, V)$ и $\tilde{H}_i(T, p)$ – соответственно удельные мольные значения внутренней энергии и энтальпии i -го компонента при задан-

ных температуре и объеме (давлении) системы. Соотношения (2.4) и (2.5) являются математическими выражениями закона Гесса, утверждающего, что значения полных тепловых эффектов химической реакции определяются как разности соответствующих функций состояния системы в конце и в начале процесса протекания химической реакции: $\Delta U = U_k - U_n$ и $\Delta H = H_k - H_n$.

Отношения значений полных тепловых эффектов к мере реакции называют удельными мольными тепловыми эффектами и вычисляют по формулам

$$\tilde{Q}_{TV} = Q_{TV} / \Delta \xi = \Delta \tilde{U} = \sum_i \nu_i \tilde{U}_i(T, V); \quad (2.6)$$

$$\tilde{Q}_{Tp} = Q_{Tp} / \Delta \xi = \Delta \tilde{H} = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i(T, p). \quad (2.7)$$

В случае если одна часть компонентов находится в жидком или твердом агрегатном состоянии, а другая – в идеальном газе, связь между удельными тепловыми эффектами химической реакции $\Delta \tilde{U}$ и $\Delta \tilde{H}$ определяют по формуле

$$\Delta \tilde{H} = \Delta \tilde{U} + R_0 T \sum_i \nu_{ir}, \quad (2.8)$$

где $R_0 = 8,314$ кДж/(кмоль · К) – универсальная газовая постоянная; ν_{ir} – стехиометрические коэффициенты газообразных компонентов уравнения химической реакции (2.2).

Расчет тепловых эффектов произвольной химической реакции проводится с использованием данных о стандартных тепловых эффектах образования веществ $\Delta \tilde{H}_{298}^0$, которые определяются как тепловые эффекты реакции образования 1 кмоль вещества из его элементов при стандартных условиях: $T = T_0 = 298$ К, $p = p_0 = 0,1012$ МПа. При этом под элементом понимается элементарное вещество, агрегатное и молекулярное состояния которого соответствуют стабильному состоянию при стандартных условиях.

При выборе начала отсчета энтальпий в термодинамике принято считать энтальпии всех элементов равными нулю при стандартных условиях. Так как теплота образования вещества (соединения) представляет собой разность энтальпий вещества и элементов, из

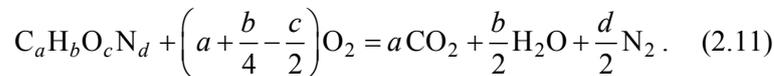
которых оно состоит, а энтальпия элементов равна нулю, то, следовательно, удельная теплота образования вещества $\Delta\tilde{H}_{298,i}^0$ равна энтальпии вещества $\tilde{H}_i(T_0, p_0)$. С учетом сказанного формула (2.7) для расчета удельного теплового эффекта химической реакции (2.2) при стандартных условиях имеет вид

$$\Delta\tilde{H}_{298} = \sum_i \nu_i \Delta\tilde{H}_{298,i}^0. \quad (2.9)$$

Удельный тепловой эффект $\Delta\tilde{U}_{298}$ при постоянных температуре T и объеме V при стандартных условиях может быть определен с учетом формулы (2.8) как

$$\Delta\tilde{U}_{298} = \Delta\tilde{H}_{298} - R_0 T_0 \sum_i \nu_{ir}. \quad (2.10)$$

Горение представляет собой процесс быстрого окисления вещества, сопровождающийся высвобождением значительного количества энергии. Горючими элементами топлив являются углерод, водород и сера. Конденсированные и газообразные органические топлива (углеводороды) представляют собой сложные вещества, состоящие из углерода, водорода, кислорода и азота и описываемые общей формулой $C_a H_b O_c N_d$. При полном сгорании углеводородов в кислороде образуются диоксид углерода и вода в соответствии с реакцией



Тепловые эффекты реакции полного сгорания 1 кмоль топлива при $T, p = \text{const}$ и $T, V = \text{const}$ называются тепловыми эффектами сгорания в кислороде. Удельный тепловой эффект сгорания, соответствующий условиям $T = T_0 = 298 \text{ K}$, $p = p_0 = 0,1012 \text{ МПа}$, называется стандартным тепловым эффектом сгорания $\Delta\tilde{H}_{298}^{\text{cr}}$. С помощью общей формулы (2.9) эффект $\Delta\tilde{H}_{298}^{\text{cr}}$ можно рассчитать, используя стандартные значения теплоты образования компонентов реакции (2.11):

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{H}_{298}^{\text{cr}} &= \sum_i \nu_i \Delta\tilde{H}_{298,i}^0 = \\ &= a \cdot \Delta\tilde{H}_{298,CO_2}^0 + \frac{b}{2} \cdot \Delta\tilde{H}_{298,H_2O}^0 - \Delta\tilde{H}_{298,C_a H_b O_c N_d}^0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Выражение (2.12) записано с учетом того, что энтальпия образования молекулярного кислорода O_2 и молекулярного азота N_2 как элементов равна нулю. При использовании выражения (2.12) необходимо учитывать агрегатные состояния воды (жидкость в стандартных условиях) и органического топлива.

Калориметрический метод определения тепловых эффектов химических реакций

Для экспериментального определения тепловых эффектов химических реакций используют специальный прибор – калориметр. При выполнении данной лабораторной работы применяется жидкостный калориметр – интегратор переменной температуры, состоящий из калориметрического сосуда с жидкостью (в данном случае – с водой), в которую погружена специальная камера (калориметрическая «бомба»). Калориметрический сосуд теплоизолирован от окружающей среды. Теплота, выделившаяся в камере, распределяется между элементами калориметра, приводя к изменению их температуры на Δt .

При известном тепловом значении калориметра c (Дж/°С), т. е. количества теплоты, необходимой для нагревания всех частей калориметра на 1 °С в условиях эксперимента, расчет выделенного в калориметре количества теплоты Q (Дж) исследуемой реакции осуществляется по формуле

$$Q = c\Delta t. \quad (2.13)$$

Тепловое значение калориметра c находят экспериментальным путем, подводя к калориметру известное количество теплоты и измеряя соответствующее изменение температуры калориметра.

Так как конструкция калориметра предполагает проведение химической реакции в условиях постоянства объема камеры, найденное количество теплоты будет соответствовать полному тепловому эффекту химической реакции при постоянном объеме.

Описание экспериментальной установки

Калориметр (рис. 2.1) состоит из следующих основных частей: калориметрической «бомбы» 1, калориметрического сосуда 2, сосуда-оболочки 3, мешалки 4, термометра 5, блока электропитания и пульта управления 6.

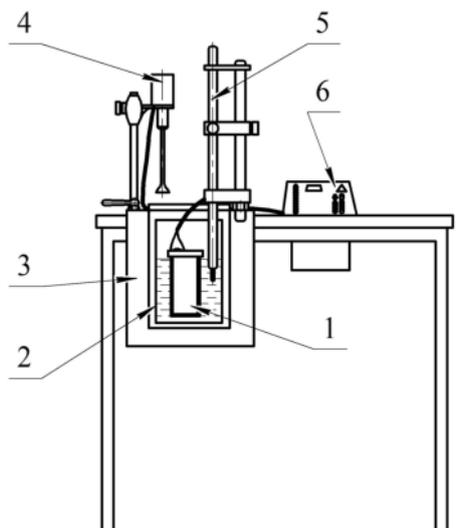


Рис. 2.1. Схема калориметра:

1 – калориметрическая «бомба»; 2 – калориметрический сосуд; 3 – сосуд-оболочка; 4 – мешалка; 5 – термометр; 6 – пульт управления

Калориметрический сосуд 2 (см. рис. 2.1) представляет собой цилиндрический тонкостенный тщательно отполированный (для уменьшения потерь теплоты на излучение) металлический сосуд объемом $2 \cdot 10^3 \text{ см}^3$. После заполнения сосуда дистиллированной водой и погружения «бомбы» калориметрический сосуд устанавливается внутри сосуда-оболочки 3 на специальной теплоизолирующей подставке из пробки. Подставка уменьшает потери теплоты, изолируя калориметрический сосуд от сосуда-оболочки 3.

Сосуд-оболочка 3 – это металлический двустенный цилиндрический сосуд, межстенное пространство которого заполнено водой. Внутренняя стенка сосуда-оболочки отполирована для уменьшения потерь теплоты на излучение. Сосуд-оболочка закрывается сверху пластмассовой крышкой.

Калориметрическая «бомба» (рис. 2.2) представляет собой толстостенный цилиндрический стакан 1 из коррозионно-стойкой кислотоупорной стали объемом около 300 см^3 , с герметически завинчивающейся крышкой 5. В крышке «бомбы» установлены два специальных штуцера и токоввод. Через штуцер 8, снабженный об-

ратным клапаном 9, осуществляется заполнение «бомбы» кислородом, после чего штуцер закручивается с внешней стороны винтовой пробкой 7. К штуцеру с внутренней стороны «бомбы» присоединена трубка 10 с металлической державкой, поддерживающей металлический тигель 2 с таблеткой 11 сжигаемого вещества. Через второй специальный штуцер (на рис. 2.2 не показан) с установленным в нем обратным клапаном осуществляется сброс газообразных продуктов сгорания из «бомбы» после завершения эксперимента.

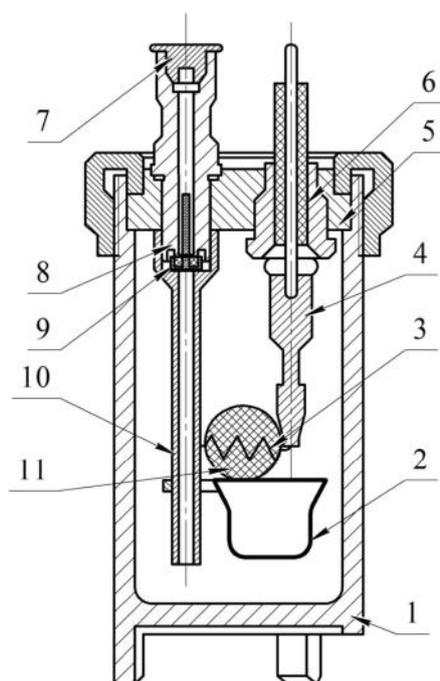


Рис. 2.2. Калориметрическая «бомба»:

1 – стакан; 2 – тигель; 3 – металлическая проволока; 4 – стержень-электрод; 5 – крышка; 6 – токоввод; 7 – винтовая пробка; 8 – штуцер; 9 – обратный клапан; 10 – трубка с металлической державкой; 11 – таблетка сжигаемого вещества

В крышке «бомбы» установлен токоввод 6, на внешней стороне которого имеется клемма для подвода напряжения, а на внутренней стороне закреплен стержень-электрод 4. Роль второго электрода играет трубка 10, находящаяся под потенциалом корпуса «бомбы», подводимым через клемму, установленную на втором

(на рис. 2.2 не показан) специальном штуцере. Таблетка сжигаемого вещества 11 закрепляется между стержнем-электродом 4 и трубкой 10, обеспечивающими подвод тока к запрессованной в таблетку металлической проволоке 3.

Блок электропитания установки включает в себя источник постоянного тока напряжением 12 В, которое и подводится к токовводу на крышке калориметрической «бомбы». При включении тока металлическая проволока, запрессованная в таблетку исследуемого вещества, накаляется и сгорает, инициируя реакцию горения таблетки сжигаемого вещества.

Мешалка 4 (см. рис. 2.1), приводящаяся в движение электромотором, служит для перемешивания воды в калориметрическом сосуде и для обеспечения интенсификации теплообмена между водой в калориметрическом сосуде и поверхностью калориметрической «бомбы».

Измерение температуры воды в калориметрическом сосуде в течение всего эксперимента осуществляется термометром 5 (см. рис. 2.1) с ценой деления 0,01 °С.

Пульт управления (рис. 2.3) позволяет осуществлять включение всех электрических цепей установки. На него выведены: кнопка 1 включения установки, кнопка 2 включения электромотора

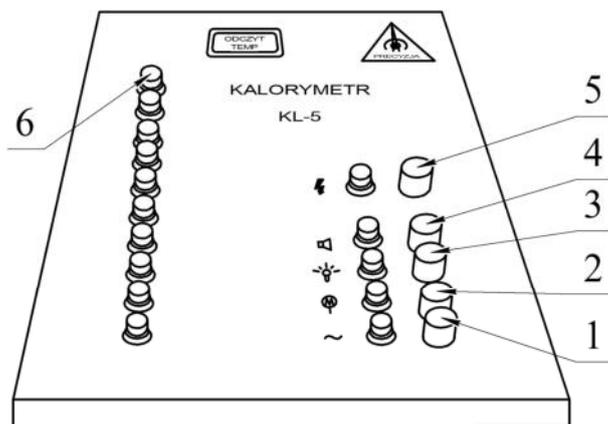


Рис. 2.3. Пульт управления установкой:

1 – кнопка включения установки; 2 – кнопка включения электромотора мешалки; 3 – кнопка включения лампы подсветки шкалы термометра; 4 – кнопка включения звуковой сигнализации; 5 – кнопка «поджига» таблетки исследуемого вещества; 6 – лампы световой индикации интервала между замерами температуры

мешалки, кнопка 3 включения лампы подсветки шкалы термометра, кнопка 4 включения звуковой сигнализации и кнопка 5 «поджига» таблетки сжигаемого вещества.

Слева на пульте находятся лампы 6 световой индикации интервала между замера температуры, равного 1 мин. Индикация начинает работать при нажатии кнопки 2. Если включена кнопка 4, то при зажигании последней верхней лампы (начало замера) звучит звуковой сигнал.

Заполнение «бомбы» кислородом до давления 2,5...3,0 МПа производится на специальном стенде.

Порядок проведения эксперимента

Таблетку сжигаемого вещества с запрессованной в нее проволокой укладывают в тигель, соединяют электрические контакты, завинчивают крышку «бомбы» и заполняют «бомбу» кислородом. Массу таблетки с проволокой определяют предварительным взвешиванием на аналитических весах.

Собранную «бомбу» осторожно погружают в калориметрический сосуд, заполненный дистиллированной водой. Присоединив провода для запала к клемме «бомбы», сосуд-оболочку закрывают крышкой. Включают электропитание мешалки и ведут наблюдение за изменением температуры воды в калориметрическом сосуде. При этом выделяют три основных временных периода наблюдения: начальный, главный и конечный. В течение этих периодов в журнал наблюдений записывают показания термометра через одинаковые промежутки времени, равные 1 мин. Полученные данные позволяют вычислить поправку к формуле (2.13) на теплообмен калориметра с окружающей средой.

В начальном периоде (от момента времени запуска мешалки до момента воспламенения топлива) происходит выравнивание температур калориметрической «бомбы» и воды в калориметрическом сосуде. Воспламенение топлива осуществляют лишь после того, как показания термометра станут постоянными в течение нескольких минут.

После воспламенения и сгорания топлива с выделением соответствующего количества теплоты начинается главный период наблюдения за изменением температуры, в течение которого температура воды в калориметрическом сосуде повышается и к опре-

деленному моменту времени достигает максимума. Главный период наблюдения температуры характеризуется фазой быстрого роста, когда в течение 1 мин температура повышается более чем на 0,02 °С, и следующей за ней фазой относительно медленного роста температуры до ее максимального значения.

За главным следует конечный период наблюдения, в течение которого температура воды в калориметре начинает снижаться вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой. Запись значений температуры в этом периоде выполняют в течение 5–6 мин для того, чтобы убедиться в равномерности изменения температуры.

Обработка результатов эксперимента

С учетом наличия теплообмена калориметра с окружающей средой и сгорания внутри калорической «бомбы» «запальной» проволоки формула (2.13) для расчета удельного массового теплового эффекта сгорания (по модулю) вещества q_V может быть записана в виде

$$|q_V| = \frac{c[(t_k - t_n) + \Delta t_{\text{тепл}}] - b_{\text{пр}}q_{\text{пр}}}{m}, \quad (2.14)$$

где c – тепловое значение калориметра, Дж/°С; t_k, t_n – конечная и начальная температуры воды в главном периоде наблюдения, °С; $\Delta t_{\text{тепл}}$ – поправка на теплообмен калориметра с окружающей средой; $b_{\text{пр}}$ – масса проволоки, кг; $q_{\text{пр}}$ – теплота сгорания проволоки, кДж/кг; m – масса сжигаемого вещества, кг.

Поправку $\Delta t_{\text{тепл}}$ на теплообмен калориметра с окружающей средой вычисляют по эмпирической формуле

$$\Delta t_{\text{тепл}} = \frac{\Delta t_{\text{н.п}} + \Delta t_{\text{к.п}}}{2}n + \Delta t_{\text{к.п}}r, \quad (2.15)$$

где $\Delta t_{\text{н.п}}$ – среднее изменение температуры за минутный промежуток в начальном периоде наблюдения; $\Delta t_{\text{к.п}}$ – среднее изменение температуры за минутный промежуток в конечном периоде наблюдения; n – число минутных промежутков в главном периоде наблюдения на фазе быстрого роста температуры; r – число минутных промежутков в главном периоде на фазе медленного роста температуры.

Найденное количество теплоты $Q_V = mq_V$ равно полному тепловому эффекту сгорания при постоянном объеме V в условиях изменения температуры от начального t_n до конечного значения t_k .

Чтобы получить значение полного теплового эффекта Q_{TV} в условиях постоянства температуры (равной температуре исходных веществ t_n), следует из количества теплоты, рассчитанной по формуле (2.14), вычесть количество теплоты, которую нужно отвести от конечных веществ реакции, имеющих температуру t_k для охлаждения их до температуры исходных веществ. Но, как показывают расчеты, этим количеством теплоты ввиду его незначительности можно пренебречь, а полученный экспериментально тепловой эффект Q_V можно считать равным полному тепловому эффекту Q_{TV} , отнесенному к температуре исходных веществ. Если пренебречь количеством теплоты, необходимой для изменения температуры исходных веществ от начального t_n до стандартного значения $t_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$, то экспериментально определенный удельный мольный тепловой эффект $\Delta\tilde{U} = \mu q_V$ (где μ – молярная масса топлива $C_aH_bO_cN_d$) можно считать равным удельному тепловому эффекту реакции $\Delta\tilde{U}_{298}$ при стандартных условиях.

Удельный тепловой эффект реакции сгорания при постоянном давлении $\Delta\tilde{H}_{298}^{gr}$ вычисляют по формуле (2.10). При этом следует помнить, что в сумму $\sum v_{it}$ входят лишь стехиометрические коэффициенты веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Для сравнения результатов проведенного эксперимента со справочными данными по формуле (2.9) рассчитывается стандартное значение теплового эффекта по значениям стандартных энтальпий образования компонентов реакции сгорания исследуемого вещества, приведенным в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Стандартные энтальпии образования некоторых соединений

Соединение	Химическая формула	Агрегатное состояние*	$\Delta\tilde{H}_{298,i}^0$, кДж/моль
Метан	CH ₄	г	-74,897

Окончание табл. 2.1

Соединение	Химическая формула	Агрегатное состояние*	$\Delta\tilde{H}_{298,i}^0$, кДж/моль
Этан	C_2H_6	г	-84,724
Пропан	C_3H_8	>>	-103,91
Бензол	C_6H_6	>>	82,982
Толуол	C_7H_8	>>	50,032
Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	т	-385,41
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	ж	-487,34
Оксид углерода	CO	г	-110,59
Двуоксид углерода	CO ₂	>>	-393,80
Вода	H ₂ O	>>	-242,02
		ж	-286,03

* г – газообразное; т – твердое; ж – жидкое.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте правило знаков для тепловых эффектов.
2. Напишите формулу, связывающую тепловые эффекты Q_V и Q_p .
3. Напишите стехиометрическое уравнение в общем виде и сформулируйте правило знаков для стехиометрических коэффициентов.
4. Как рассчитать изменение числа молей в гетерогенной реакции?
5. Напишите термохимическое уравнение в общем виде. Почему термохимическое уравнение должно содержать информацию об агрегатном состоянии компонентов реакции?
6. Напишите термохимическое уравнение для реакций сгорания исследуемого вещества.
7. Как подсчитать тепловой эффект реакции сгорания по энтальпиям образования компонентов?
8. Что называется энтальпией образования, стандартной энтальпией образования?
9. Что такое тепловое значение калориметра? Назовите единицу измерения этого параметра.
10. В чем заключается принцип калориметрирования?
11. К какой температуре (t_n или t_k) должен быть отнесен полученный в эксперименте тепловой эффект реакции?