

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – это раздел физической химии, посвящённый, в основном, изучению тепловых эффектов химических реакций, которые позволяют рассчитывать энтальпии образования индивидуальных веществ. Термохимические исследования также 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 справочников.

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.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Тепловые эффекты, теплоемкость

Тепловым эффектом процесса называется количество теплоты Q , которое выделяется или поглощается в результате процесса, протекающего при данной температуре, при постоянстве давления или объёма без совершения полезной работы. В изохорных и изобарных процессах тепловой эффект равен, соответственно, изменению внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH системы. В таких случаях применим закон Гесса, в соответствии с которым тепловой эффект процесса (в том числе и химической реакции) не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь природой и агрегатным состоянием исходных и конечных веществ при условии, что начальная и конечная температуры

одинаковы. Поскольку чаще процессы происходят при постоянном давлении, обычно тепловые эффекты выражаются через ΔH , что и будет подразумеваться в дальнейшем.

Для большинства физико-химических расчетов необходимо знать теплоемкости веществ, тепловые эффекты процессов растворения, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно измерить экспериментально. Если тепловой эффект прямым экспериментом определить нельзя (например, в случае теплоты образования соединений из простых веществ), то его вычисляют, пользуясь результатами вспомогательных калориметрических опытов, на основании закона Гесса и его следствий. При температурах, близких к комнатной, обычно применяют калориметрический метод. При калориметрических опытах величину и знак теплового эффекта Q процесса определяют по изменению температуры калориметра Δt (без тепловых потерь):

$$Q = (\sum g_i \cdot C_i) \cdot \Delta t = C_w \cdot \Delta t, \quad (1.1)$$

где g_i – массы исследуемого вещества, калориметра и вспомогательных устройств (мешалки, ампулы, термометра);

C_i – удельные теплоемкости исследуемого вещества, калориметра и вспомогательных устройств [Дж/г];

C_w – суммарная теплоемкость системы – это теплоёмкость всех частей системы, участвующих в теплообмене [Дж/К].

Уравнение (1.1) может быть записано как:

$$Q = (g_1 \cdot C_1 + K) \cdot \Delta t, \quad (1.2)$$

где K – константа калориметра, т.е. теплоемкость частей калориметра и вспомогательных устройств, участвующих в теплообмене [Дж/К];

C_1 – теплоемкость содержимого калориметра;

g_1 – масса содержимого калориметра;

Δt – изменение температуры процесса, протекающего в условиях отсутствия теплообмена калориметра с окружающей средой.

Теплоемкость – это мера инертности системы к нагреванию (или охлаждению), она численно равна количеству теплоты, которое необходимо подвести к системе, чтобы повысить её температуру на один градус в процессах изобарного ($p = const$) или изохорного ($V = const$) нагревания. Различают

среднюю и истинную теплоёмкости. Среднюю теплоемкость системы в интервале температур $T_1 - T_2$ вычисляют по уравнениям:

$$\begin{aligned}\bar{C}_V &= \frac{Q_V}{T_2 - T_1} = \frac{Q_V}{\Delta T} \\ \bar{C}_p &= \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{Q_p}{\Delta T}\end{aligned}\quad (1.3)$$

где Q – количество теплоты, необходимое для повышения температуры системы от T_1 до T_2 в процессах изобарного (Q_p при $p = const$) или изохорного (Q_V при $V = const$) нагревания.

Истинную теплоёмкость определяют по уравнениям, подобным (1.3), но с пределами при интервале температур $\Delta T \rightarrow 0$. Эти пределы равны производным энтальпии и внутренней энергии:

$$\begin{aligned}C_V &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_p &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_p}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p\end{aligned}\quad (1.4)$$

Ясно, что при уменьшении интервала температур ΔT , средняя теплоёмкость будет стремиться к истинной, так как уравнения (1.3) в пределе при $\Delta T \rightarrow 0$ переходят в (1.4).

При $\Delta T \leq 5^\circ$ даже на совершенных калориметрах (при измерении с точностью 0,05%) не удаётся установить различия между истинной и средней теплоемкостью. Поэтому теплоемкость, определенную в результате изменения температуры калориметра до 5° , обычно принимают за истинную.

Если во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным (в калориметрах открытого типа оно равно атмосферному), то из определяемого теплового эффекта процесса Q_p по уравнениям (1.3) и (1.4) вычисляют теплоемкость при постоянном давлении C_p (изобарная теплоемкость). Если же во время опыта остается постоянным объем калориметрической системы, а давление изменяется, то из определяемого теплового эффекта процесса Q_V по уравнениям (1.3) и (1.4) вычисляют теплоемкость при постоянном объеме C_V (изохорную теплоемкость).

Калориметр с изотермической оболочкой позволяет учесть теплообмен его с окружающей средой, что даёт возможность вычислять изменение температуры Δt , соответствующее опыту без теплообмена.

Простейший калориметр представляет собой сосуд (стакан) помещенный в другой сосуд большего диаметра с небольшим воздушным зазором, для уменьшения теплообмена. Сверху сосуд закрывается крышкой, через которую проходит мешалка и термометр. В калориметре температура воды вследствие испарения последней обычно ниже температуры воздуха.

Описание калориметрической установки

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 (стеклянный стакан), где происходит процесс растворения;
- мешалка и устройство для приведения её в движение;
- метастатический термометр;
- электронагреватель (при необходимости);
- 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. Отсчеты времени производятся с помощью звукового

сигнализатора, подающего сигналы через каждые 30 с. Электронагреватель питается от электросети через стабилизатор и трансформатор. Напряжение в электронагревателе регулируют реостатом.

Тепловой баланс процесса в калориметрической установке выражается уравнением:

$$Q = (\sum C_i \cdot g_i) \cdot \Delta t' + q \quad (1.5)$$

где q – величина, учитывающая теплообмен калориметра с окружающей средой за период калориметрического опыта.

Если бы исследуемый процесс и выравнивание температуры в калориметре происходили мгновенно, то теплообмен со средой отсутствовал бы ($q = 0$). В реальных условиях процесс и выравнивание температуры протекают во времени, в течение которого калориметр получает от среды или отдает ей некоторое количество теплоты q . Величину q обычно не вычисляют, а определяют экспериментально. Для этого калориметрический опыт проводят так, чтобы на основании полученных данных можно было бы вычислить изменение температуры Δt (отличное от $\Delta t'$) того же процесса, но протекающего без тепловых потерь.

Проведение калориметрического опыта и определение Δt

Эксперимент следует начинать при условии, когда система близка к состоянию теплового равновесия, характеризуемого постоянным температурным ходом (не более 0,04 град/мин).

При постоянной скорости изменения температуры производят 10 - 12 замеров по термометру Бекмана через каждые 30 секунд. Это начальный период калориметрического опыта. Далее в калориметре осуществляют необходимый эксперимент: растворяют соль, смешивают реагенты, включают нагрев и т.п. При этом температуру по термометру Бекмана продолжают непрерывно записывать через те же промежутки времени. За счет выделения или поглощения теплоты в процессе происходит резкое изменение температуры. Это главный период калориметрического опыта. По завершении главного периода вновь устанавливается равномерный ход температуры. Это конечный период калориметрического опыта, в течение которого производят еще 12 - 15 измерений температуры по термометру Бекмана.

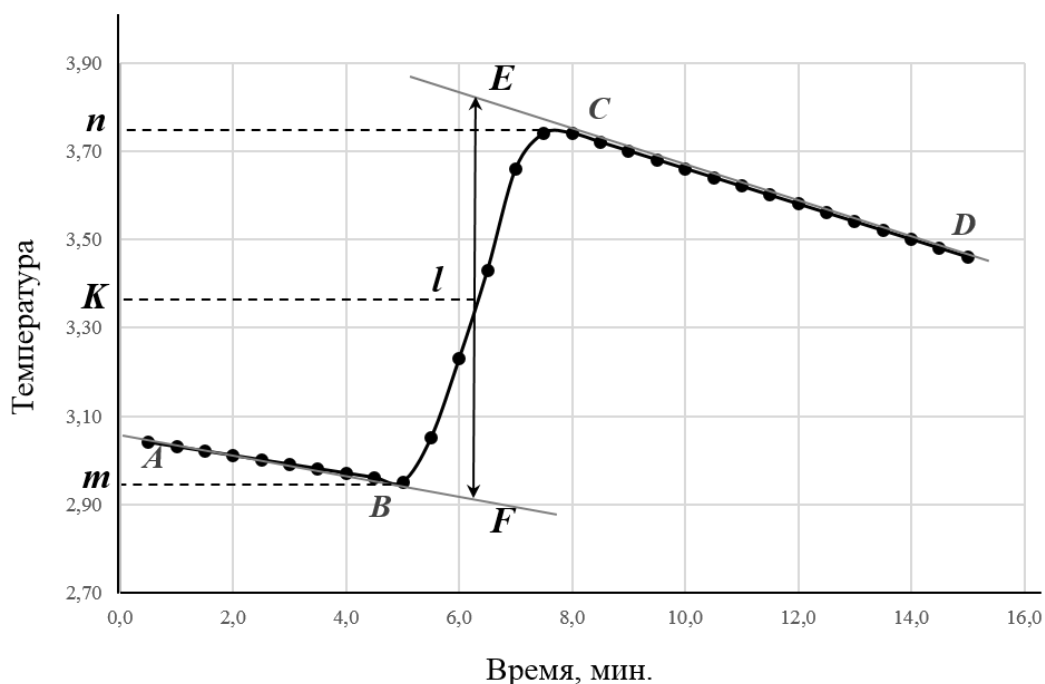


Рис. 1. Типичный вид температурной кривой калориметрического опыта при экзотермическом процессе в главном периоде.

Определение действительного изменения температуры в калориметрических опытах

В ходе калориметрического опыта, проводимого в изотермическом калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой, следствием чего являются тепловые потери в окружающую среду. Поэтому разница между температурами начала и конца изучаемого процесса обычно отличается от изменения температуры процесса, определённого в условиях, исключающих тепловые потери. Определить действительное значение по данным, полученным в результате калориметрического опыта, проведённого в изотермическом калориметре, можно двумя способами: аналитическим и графическим. Графический метод определения более прост, по точности не уступает аналитическому и позволяет с большей наглядностью судить об особенностях протекания процесса.

Величину Δt с учетом теплообмена обычно рассчитывают графическим способом (см. рис. 1) Для этого результаты калориметрического опыта представляют графически на миллиметровой бумаге: по оси абсцисс откладывают время в масштабе 1 мин = 1 см, а по оси ординат – температуру, выбор масштаба которой зависит от величины Δt : если $\Delta t \leq 1^\circ$, то выбирают $1^\circ = 10$ см, если $\Delta t \geq 1^\circ$, то принимают $1^\circ = 5$ см. После того, как на график нанесены

все экспериментальные точки, получается кривая $ABCD$. Участок AB на ней соответствует начальному периоду, BC – главному, а CD – конечному. Чтобы определить изменение температуры Δt , не искаженное теплообменом, происходящим в течение главного периода, продолжают AB и CD до пересечения с вертикальной прямой EF . Для этого точки m и n , соответствующие начальной и конечной температурам главного периода, наносят на ось ординат. Через середину отрезка mn (точка K) проводят линию, пересечение которой с кривой BC дает точку l , определяющую положение прямой EF . Отрезок EF и будет равен Δt , отрезок $mn = \Delta t'$. Чем меньше температурный ход в начальном и конечном периодах, тем меньше потери теплоты за счет теплообмена и тем ближе $\Delta t'$ к Δt .

Для определения тепловых эффектов в калориметрических опытах необходимо знать суммарную теплоемкость системы C_w . Эту величину рассчитывают из опытных данных по уравнению (1.1), сообщив системе известное количество теплоты Q и определив графически Δt . Определенное количество теплоты можно сообщить системе, подведя к ней электрическую энергию или растворив соль с известной теплотой растворения.

Определение суммарной теплоемкости системы C_w

1. Определение суммарной теплоемкости системы C_w электрическим методом

Наиболее распространенным методом определения C_w является электрический метод. К калориметрической системе подводят известное количество электрической энергии, превращающейся в теплоту Q . Измеряют время пропускания тока τ (с), силу тока I (А) и падение напряжения на нагревателе E (В). Количество сообщенной системе теплоты вычисляют по закону Джоуля - Ленца:

$$Q = I \cdot E \cdot \tau \quad (1.6)$$

Изменение температуры Δt калориметрической системы в ходе этого опыта определяют графически, как это было описано выше. Суммарную теплоемкость C_w вычисляют по уравнению:

$$C_w = \frac{I \cdot E \cdot \tau}{\Delta t} \quad (1.7)$$

2. Определение суммарной теплоемкости системы C_W по теплоте растворения KCl

За теплоту Q (1.1) в этом случае принимают теплоту растворения навески соли (обычно это KCl).

Суммарную теплоемкость системы по уравнению:

$$C_W = \frac{Q_{KCl} \cdot g_{KCl}}{M_{KCl} \cdot \Delta t_{\text{раств}}}$$
 (1.8)

где Q_{KCl} – теплота растворения KCl , Дж/моль (справочник, табл.31, с.45);

g_{KCl} – навеска KCl (около 2 г);

M_{KCl} - молярная масса KCl .

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Определение удельной интегральной теплоты растворения соли

Теоретическое обоснование

Растворение вещества сопровождается выделением или поглощением теплоты. Энтальпия растворения равна количеству теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе растворения при постоянном давлении, рассчитанному на единицу массы или количества вещества. 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 в конечные продукты. Для процесса растворения исходными веществами являются растворяемое вещество и растворитель (или раствор), продуктом – конечный раствор.

Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

Тепловой эффект, сопровождающий растворение определенного количества вещества в определенном количестве растворителя, называют

интегральной теплотой растворения. Тепловой эффект, отнесенный к 1 моль растворяемого вещества, называют молярной теплотой растворения, к 1 г – удельной теплотой растворения. Теплота растворения зависит от концентрации раствора.

Дифференциальной теплотой растворения называют тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моль вещества в бесконечно большом объеме раствора заданной концентрации.

Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально, а дифференциальные вычисляют из зависимости интегральных теплот растворения от концентрации раствора.

Лабораторная работа 19. Определение удельной интегральной теплоты растворения соли электрическим методом

Цель работы: Определить интегральную теплоту растворения соли q , предварительно определив суммарную теплоемкость калориметрической системы электрическим методом.

Оборудование и реактивы:

- калориметрический сосуд (стеклянный стакан) с защитной оболочкой;
- мешалка лабораторная верхнеприводная STEGLER MB-6;
- метастатический термометр;
- электронагреватель;
- навеска неизвестной соли (~2 г).

Последовательность выполнения работы

1. Определение $\Delta t_{\text{расств}}$ растворения неизвестной соли и продолжительности главного периода Δt

В стакан калориметра заливают 200 см³ воды. Взвешивают на аналитических весах ~2 г тщательно измельченного исследуемого вещества. Проверяют скорость изменения температуры содержимого калориметра, которое не должно превышать 0,04 град/мин. Производят 10 - 12 замеров по термометру Бекмана с точностью 0,01 через 30 с (начальный период). После начального периода всыпают навеску соли в калориметр и продолжают запись температуры через каждые 30 с. Температура воды при эндотермическом растворении сначала резко падает (главный период), затем начинает равномерно расти, приближаясь к

средней температуре системы. Отсчетом температуры, с которой начинается её равномерное повышение, кончается главный период калориметрического опыта и начинается конечный период. После него проводят ещё 12 – 15 измерений температуры (конечный период). Определяют графически изменение температуры $\Delta t_{\text{раств}}$ и продолжительность главного периода Δt .

2. Определение суммарной теплоемкости C_w электрическим методом

Для определения суммарной теплоемкости в калориметрический сосуд заливают 200 см³ воды (или исследуемой жидкости). Включают мешалку, проверяют скорость изменения температуры содержимого калориметра, которое не должно превышать 0,04 град/мин. Начинают запись показаний термометра Бекмана с точностью 0,01 через 30 с (начальный период). После одиннадцатого отсчета включают нагреватель на время τ (~90 с), не прерывая записи показаний термометра через каждые 30 с. Температура вначале резко повышается (главный период), затем, после выключения нагревателя, начинает равномерно падать, приближаясь к равновесной температуре калориметра $t_{\text{равн}}$. Производят еще 12 – 15 отсчетов после выключения нагревателя. Определяют графически изменение температуры Δt .

Суммарная теплоемкость калориметрической системы зависит от условий проведения опыта, поэтому её следует определять при условиях, близких к таковым при растворении соли.

Чтобы установить силу тока, при которой Δt будет равно $\Delta t_{\text{раств}}$, необходимо провести три опыта, пропуская в нагреватель, погруженный в раствор, ток силой $I = 1A$, $I = 2A$, $I = 3A$ в течение времени $\tau = \Delta t_{\text{раств}}$. Далее строят график $\Delta t = f(I)$ и из него определяют интерполяцией силу тока I , при котором $\Delta t = \Delta t_{\text{раств}}$.

Устанавливают с помощью реостата полученное значение силы тока, проходящего через нагреватель, и записывают соответствующее ему показание вольтметра E . Вычисляют C_w по уравнению, подставив в него найденные значения I , E , Δt , τ :

$$C_w = \frac{I \cdot E \cdot \tau}{\Delta t}$$

Удельную теплоту растворения неизвестной соли рассчитывают по уравнению:

$$q = \frac{C_w \cdot \Delta t}{g_2}$$

где g_2 – навеска неизвестной соли.

Лабораторная работа 20. Определение удельной интегральной теплоты растворения соли по теплоте растворения хлорида калия

Цель работы: Определить интегральную теплоту растворения соли q , предварительно определив суммарную теплоемкость калориметрической системы по теплоте растворения KCl .

Оборудование и реактивы:

- калориметрический сосуд (стеклянный стакан) с защитной оболочкой;
- мешалка лабораторная верхнеприводная STEGLER MB-6;
- метастатический термометр;
- навеска KCl (~2 г);
- навеска неизвестной соли (~2 г).

Последовательность выполнения работы

1. Определение $\Delta t_{\text{раств}}$ растворения неизвестной соли и продолжительности главного периода Δt

Для этого в стакан калориметра заливают 200 см³ воды. Взвешивают на аналитических весах ~2 г тщательно измельченного исследуемого вещества. Проверяют скорость изменения температуры содержимого калориметра, которое не должно превышать 0,04 град/мин. Производят 10 - 12 замеров по термометру Бекмана с точностью 0,01 через 30 с (начальный период). После начального периода всыпают навеску соли в калориметр и продолжают запись температуры через каждые 30 с. Температура воды при эндотермическом растворении сначала резко падает (главный период), затем начинает равномерно расти, приближаясь к средней температуре системы. Отсчет температуры, с которой начинается её равномерное повышение, кончается главный период калориметрического опыта и начинается конечный период. После него проводят ещё 12 – 15 измерений температуры (конечный период). Определяют графически изменение температуры $\Delta t_{\text{раств}}$ и продолжительность главного периода Δt .

2. Определение C_w по теплоте растворения KCl

В стакан калориметра заливают 200 см³ воды. Взвешивают на аналитических весах ~2 г тщательно измельченной соли KCl . Проверяют скорость изменения температуры содержимого калориметра, которое не должно превышать 0,04 град/мин. Производят 10 - 12 замеров по термометру Бекмана с точностью 0,01 через 30 с (начальный период). После начального периода всыпают навеску KCl в калориметр и продолжают запись температуры через каждые 30 с. Температура воды при эндотермическом растворении сначала резко падает (главный период), затем начинает равномерно расти, приближаясь к средней температуре системы. После него проводят ещё 12 – 15 измерений температуры (конечный период). Далее определяют графически изменение температуры $\Delta t_{раств}$ и суммарную теплоемкость системы по уравнению:

$$C_w = \frac{Q_{KCl} \cdot g_{KCl}}{M_{KCl} \cdot \Delta t_{раств}}$$

где Q_{KCl} – теплота растворения KCl , Дж/моль (справочник, табл.31, с.45);

g_{KCl} – навеска KCl ;

M_{KCl} - молярная масса KCl .

Удельную теплоту растворения неизвестной соли рассчитывают по уравнению:

$$q = \frac{C_w \cdot \Delta t}{g_2}$$

где g_2 – навеска неизвестной соли.

Лабораторная работа 22. Определение истинной теплоёмкости раствора электрическим методом

Цель работы: определить истинную теплоемкость раствора, предварительно определив суммарную теплоемкость калориметрической системы электрическим методом.

Оборудование и реактивы:

- калориметрический сосуд (стеклянный стакан) с защитной оболочкой;
- мешалка магнитная Таглер ММ - 135 без подогрева TAGLER;

- метастатический термометр;
- электронагреватель;
- навеска неизвестной соли (~2 г).

Последовательность выполнения работы

Для определения суммарной теплоемкости в калориметрический сосуд заливают 200 см³ воды. Включают мешалку, проверяют скорость изменения температуры содержимого калориметра, которое не должно превышать 0,04 град/мин. Начинают запись показаний термометра Бекмана с точностью 0,01 через 30 с (начальный период). После одиннадцатого отсчета включают нагреватель на время 2 минуты, не прерывая записи показаний термометра через каждые 30 с. Записывают показания вольтметра E . Температура вначале резко повышается (главный период), затем, после выключения нагревателя, начинает равномерно падать, приближаясь к равновесной температуре калориметра $t_{равн}$. Производят еще 12 – 15 отсчетов после выключения нагревателя. Определяют графически изменение температуры Δt . Затем рассчитывают суммарную теплоемкость калориметра с водой по уравнению:

$$C_{w1} = \frac{I \cdot E \cdot \tau}{\Delta t}$$

Постоянную калориметра K вычисляют из уравнения:

$$K = C_{w1} - C_{H_2O} \cdot g_{H_2O}$$

Определяют суммарную теплоёмкость калориметра с раствором соли. Для этого заливают в предварительно взвешенный калориметр 200 см³ раствора, взвешивают его вновь и проводят опыт аналогично предыдущему.

Определяют C_{w2} калориметра с раствором.

Истинную теплоёмкость раствора вычисляют по уравнению:

$$C_{\text{раствора}} = \frac{C_{w2} - C_{w1} + C_{H_2O} \cdot g_{H_2O}}{g_{\text{раствора}}}$$

Лабораторная работа 23. Определение средней теплоёмкости веществ методом смешения

Цель работы: определить среднюю теплоемкость вещества, предварительно определив суммарную теплоёмкость калориметра.

Метод смешения заключается в том, что два вещества (исследуемое и вода) с различной температурой приводятся в термический контакт. В результате теплообмена система приходит в тепловое равновесие, при котором температуры обоих веществ выравниваются. Если такой процесс проводится в условиях, когда теплообмен с внешней средой практически исключен, то к системе применимо уравнение теплового баланса:

$$C_w \cdot \Delta t = (g_1 \cdot \bar{C}_1 + K)(t_1 - t_2)$$

где C_w – суммарная теплоемкость калориметра, Дж/К;

g_1 – массы исследуемого вещества, г;

\bar{C}_1 – удельная теплоемкость исследуемого вещества, Дж/г·К

K – тепловая константа (теплоемкость) пробирки, Дж/К;

Метод смешения позволяет определять среднюю теплоемкость вещества с достаточно высокой точностью ($\pm 3\%$).

Оборудование и реактивы:

- два ультратермостата;
- калориметр (стеклянная пробирка объемом 120 см³);
- пробирка для вещества (3 см³);
- контейнер для пробирки (широкая пробирка, на дно которой помещается тампон ваты);
- метастатический термометр;
- химический термометр;
- навеска неизвестной вещества (~2 г).

Установка состоит из двух ультратермостатов. В одном из них поддерживает температуру около 25°C (холодный термостат). В другом термостате (горячем) поддерживается температура ~ 50°C. В холодном термостате имеется калориметр, в который помещён термометр Бекмана. В горячем термостате имеется контейнер, в который помещена пробирка объемом 3 см³ для исследуемого вещества и химический термометр.

Порядок выполнения работы

Определение средней теплоемкости вещества выполняется в три этапа.

1. Определение суммарной теплоёмкости калориметра

Взвешивают калориметр на технических весах (g_k), заливают в него 50 см^3 воды ($g_1 = 50 \text{ г}$) и вновь взвешивают. Помещают термометр Бекмана в калориметрический сосуд с водой, отмечают длину погруженной части термометра и высоту заполненной части калориметрического сосуда. Погружают термометр Бекмана в мерный цилиндр с водой и определяют объем погружаемой части термометра.

Суммарная теплоемкость калориметра рассчитывается по уравнению:

$$C_w = g_k \cdot C_k \cdot \alpha + V \cdot 1.92 + g_{H_2O} C_{H_2O}$$

g_k, g_{H_2O} – массы калориметра и воды, г;

C_k, C_{H_2O} – удельные теплоёмкости калориметра (стекла) и воды;

V – объем погруженной части термометра Бекмана;

α – часть калориметрического сосуда, заполненного водой.

2. Определение тепловой константы пустой пробирки для вещества

Включают ультратермостаты. Помещают в контейнер, находящийся в горячем термостате, пустую пробирку для исследуемого вещества. Через 40 минут измеряют химическим термометром температуру в контейнере (t_1). Начинают калориметрический опыт. Записывают показания термометра Бекмана, помещенного в калориметр, каждые 30 секунд. После 11-го измерения пустую пробирку из горячего термостата быстро переносят в калориметр с водой, перемешивая воду пробиркой. Продолжают непрерывно измерять температуру по термометру Бекмана. Сначала будет наблюдаться резкое повышение температуры, затем постепенное снижение. Всего проводят 30 измерений по термометру Бекмана. По результатам опыта определяют графически Δt . С помощью химического термометра определяют температуру в калориметре (t_2). Рассчитывают тепловую константу пробирки по уравнению:

$$K = \frac{C_w \cdot \Delta t}{t_1 - t_2}$$

3. Определение средней теплоёмкости вещества

Взвешивают пробирку на аналитических весах, заполняют её на $2/3$ объёма веществом и вновь взвешивают. Помещают пробирку в горячий термостат и через 40 минут проводят опыт, подобный описанному выше. Среднюю теплоемкость вещества рассчитывают из уравнения:

$$\bar{C}_1 = \left(\frac{C_w \cdot \Delta t}{t_1 - t_2} - K \right) \cdot \frac{1}{g_1}$$

где g_1 – навеска вещества, г;

\bar{C}_1 – средняя удельная теплоёмкость вещества, Дж/г·К.