## Задача 9-5

## Высшая и низшая теплота сгорания

Одной из важнейших характеристик топлив и горючих химических веществ является теплота сгорания. При этом для ряда веществ выделяют две теплоты сгорания: высшую и низшую, разница между которыми объясняется разными агрегатными состояниями образующейся воды. Например, для метана высшая теплота сгорания соответствует реакции (1):

(1) 
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(ж)}$$
  $Q_{cr}^{\text{высш}}(CH_4) = 890 \text{ кДж/моль}$ 

А низшая теплота сгорания этого вещества – реакции (2):

(2) 
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(\Gamma)}$$
  $Q_{c\Gamma}^{\text{низш}}(CH_4) = 802 \text{ кДж/моль}$ 

- 1. Вычислите молярную теплоту испарения воды.
- **2.** Приведите формулы трёх веществ, для которых не будет наблюдаться разницы между низшей и высшей теплотами сгорания.

Стандартные теплоты образования ацетилена ( $C_2H_2$ ), углекислого газа и жидкой воды равны -227, +396 и +286 кДж/моль, соответственно.

**3.** Вычислите высшую и низшую теплоту сгорания ацетилена (на 1 моль  $C_2H_2$ ).

Высшая мольная теплота сгорания газообразного гексана  $C_6H_{14}$  на 7.9 % превышает низшую теплоту сгорания.

**4.** Запишите уравнение реакции сгорания гексана и вычислите высшую и низшую теплоту сгорания этого вещества.

Удельные высшая и низшая теплоты сгорания некоторого углеводорода состава  $C_xH_v$  составляют 46.91 кДж/г и 44.32 кДж/г соответственно.

**5.** Установите простейшую формулу неизвестного углеводорода, приведите уравнение реакции его сгорания и рассчитайте его высшую и низшую теплоты сгорания в кДж/моль.

## Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Процесс испарения воды можно описать реакцией:

$$H_2O_{(\kappa)} \to H_2O_{(\Gamma)}$$
.

Согласно закону Гесса, теплота этой реакции может быть найдена как полуразность теплот реакций 2 и 1:  $Q_{\text{исп.}}(H_2O) = (802 - 890)/2 = -44 \text{ кДж/моль.}$  Полученная теплота отрицательна, так как процесс испарения воды эндотермичен.

**Примечание:** знак теплоты испарения воды отличается от принятого в школьной программе по физике вследствие выбора разных систем отсчёта.

**2.** Так как разница в теплотах обусловлена испарением воды, необходимо подобрать горючие вещества, при сгорании которых не образуется воды. Примеры:  $CS_2$ , S, C, Al,  $C_2N_2$ . Обязательными условиями являются <u>горючесть</u> и <u>отсутствие воды в продуктах реакции</u>.

**Примечание:** в общем случае различия между минимальной и максимальной теплотой сгорания могут быть обусловлены не только агрегатным состоянием воды, однако при ответе на вопрос необходимо опираться на информацию, приведённую в условии задачи.

3. Реакция сгорания 1 моль ацетилена выглядит следующим образом:

$$C_2H_2 + 2.5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$

Вычислим тепловой эффект этой реакции, используя следствие из закона Гесса и приведённые в условии данные:

$$Q_{\text{cr.}}(C_2H_2) = Q_{\text{обр.}}(H_2O) + 2Q_{\text{обр.}}(CO_2) - Q_{\text{обр.}}(C_2H_2) = 286 + 396 \cdot 2 - (-227) =$$

$$= 1305 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку в условии приведена теплота образования жидкой воды, полученное значение — высшая теплота сгорания. Поскольку в реакции сгорания образуется 1 моль воды, низшая теплота сгорания будет на 44 кДж/моль меньше и составит 1305 — 44 = 1261 кДж/моль.

4. Уравнение реакции сгорания 1 моль гексана имеет следующий вид:

$$C_6H_{14} + 9.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$$

В реакции сгорания образуется 7 моль воды, то есть высшая теплота сгорания будет больше низшей на 7.44 = 308 кДж/моль. Это составляет 7.9 % от низшей теплоты сгорания, откуда

$$Q_{\text{cr.}}^{\text{низш.}}(C_6H_{14}) = 308 / 0.079 = 3900 кДж/моль.$$

Тогда высшая теплота сгорания равна 3900 + 308 = 4208 кДж/моль.

**5.** Запишем в общем виде реакцию сгорания  $C_xH_y$ :

$$C_xH_y + (x + 0.25y)O_2 \rightarrow xCO_2 + 0.5yH_2O$$

Обратим внимание, что приведённые в условии теплоты – удельные. Мольная теплота этой реакции равна  $46.91 \cdot M$ , если образуется жидкая вода, и  $44.32 \cdot M$ , если образуется газообразная вода (M – молярная масса соединения, равная 12x + y). Разница между этими теплотами, равная  $2.59 \cdot M$ , соответствует теплоте испарения воды, умноженной на коэффициент 0.5у, то есть 44.0.5y = 22y. Отсюда следует, что для целых *x* и *y* должно выполняться  $2.59 \cdot M = 22v$  $2.59 \cdot (12x + v) = 22v$ соотношение: или после преобразований даёт x = 0.625y. Простейшее решение данного уравнения в целых числах наблюдается при x = 5 и y = 8. Тогда искомый углеводород – С<sub>5</sub>Н<sub>8</sub>, его молярная масса равна 68 г/моль, а его высшая и низшая теплоты сгорания равны соответственно 46.91.68 = 3190 кДж/моль и 44.32.68 = 3014кДж/моль.

## Система оценивания:

1	Теплота испарения воды	1.5 балла
2	Примеры трёх веществ по 0.5 балла	1.5 балла
3	Уравнение реакции сгорания – 1 балл	
	Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл	3 балла
	Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	
4	Уравнение реакции сгорания – 1 балл	
	Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл	3 балла
	Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	
5	Формула неизвестного углеводорода – 3 балла	6 баллов
	Уравнение реакции сгорания – 1 балл	
	Расчёт высшей теплоты сгорания – 1 балл	
	Расчёт низшей теплоты сгорания – 1 балл	
Итого:15 баллов		