

## Ćwiczenie nr 4

# WYZNACZANIE ENTALPII ROZPUSZCZANIA

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zmian entalpii układu, w którym następuje rozpuszczenie substancji stałej w cieczy.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Efekty energetyczne towarzyszące procesom rozpuszczania ciał stałych, cieczy i gazów.
2. Molowe ciepło rozpuszczania cząstkowe i całkowite.
3. Cząstkowe ciepło rozpuszczania i cząstkowe ciepło rozcieńczenia oraz związek między nimi.
4. Zależność molowego ciepła rozpuszczania od stężenia roztworów.
5. Kalorymetryczna metoda wyznaczania ciepła rozpuszczania i rozcieńczenia.

### Literatura obowiązuja:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. H. Buchowski, W. Ufnalski, *Roztwory*, WNT, 1995.
3. W. Tomassi, *Podstawy termodynamiki chemicznej*, PWT, 1950.

## III. Część teoretyczna

### III. 1. Energia wewnętrzna

**Układem** nazywamy obiekt, stanowiący przedmiot badań. Może nim być czysta substancja (np. woda w zlewce), mieszanina kilku substancji lub zbiór wielu elementów (np. ogniwo). Pozostałą część przyrody nazywamy **otoczeniem**, przy czym na ogół rozważa się tylko tę jej część, która ma wpływ na układ.

Układ, który nie może wymieniać z otoczeniem masy nosi nazwę **układu zamkniętego**. Jeśli dodatkowo nie może wymieniać energii, nosi nazwę **układu izolowanego**.

Stan układu określamy, podając bezpośrednio mierzalne wielkości makroskopowe, charakteryzujące układ, takie jak ilość poszczególnych substancji (najczęściej liczbę moli), temperaturę, ciśnienie, objętość itp. Nazywamy je **zmiennymi** lub **współrzędnymi termodynamicznymi**. Do całkowitego określenia termodynamicznego stanu układu zamkniętego wystarczy znajomość jego składu (liczby moli poszczególnych substancji) oraz dwa inne parametry. Najczęściej są to temperatura i ciśnienie lub temperatura i objętość. Zmienne termodynamiczne wystarczające do całkowitego opisu stanu układu nazywane są **parametrami stanu**. Wszystkie inne wielkości, charakteryzujące układ, będące funkcjami tych niezależnych parametrów, są nazywane **funkcjami stanu**.

Jedną z takich funkcji stanu jest **energia wewnętrzna**, oznaczana zwykle symbolem  $U$ . Jest to zgromadzona w układzie energia, na którą składają się energia kinetyczna i potencjalna składników układu (cząsteczek i atomów). Do energii wewnętrznej nie wlicza się natomiast energii kinetycznej układu jako całości oraz jego energii potencjalnej w polu sił. Ścisła definicja energii wewnętrznej to przepis na obliczanie jej zmiany ( $\Delta U$ ):

$$\Delta U = Q + W \quad (1)$$

Zmiana energii wewnętrznej układu zamkniętego jest równa sumie ciepła ( $Q$ ) i pracy ( $W$ ), a ściślej sumie energii wymienionej z otoczenie na sposób ciepła i pracy. Jest to **I zasada termodynamiki** dla układu zamkniętego.

Kilka spraw, związanych z I zasadą termodynamiki należy podkreślić:

1. Układ nie zawiera ciepła ani pracy, nie są to zatem jakieś formy energii, a jedynie sposób, w jaki układ i otoczenie mogą wymieniać energię. Stosuje się jednak nadal określenia typu: „ciepło dostarczone do układu” lub „praca wykonana przez układ”. Są to skróty myślowe, których rzeczywiste znaczenie należy dobrze rozumieć.
2. Ponieważ energia wewnętrzna jest funkcją stanu, zatem jej zmiana zależy jedynie od stanu początkowego i końcowego układu, a nie zależy od drogi przemiany:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2)$$

gdzie  $U_1$  i  $U_2$  oznaczają energię wewnętrzną układu w stanie początkowym i końcowym.

3. Przyjęta obecnie konwencja znakowania efektów energetycznych nosi nazwę **znakowania z punktu widzenia układu**. Wynika z niej, że energia dostarczona do układu (na sposób ciepła lub pracy) ma wartość dodatnią, natomiast energia przekazana przez układ otoczeniu ma znak ujemny.

4. Praca i ciepło nie są funkcjami stanu. Dopiero ich suma, czyli  $\Delta U$ , jest taką funkcją.

5. Energia wewnętrzna układu nie ulega zmianie, czyli  $\Delta U = 0$ , gdy:

- przemiana ma charakter cykliczny (kołowy), czyli układ po cyklu przemian powraca do stanu początkowego,
- układ jest izolowany, gdyż  $Q$  i  $W$  wynoszą wówczas zero (nie ma wymiany energii),
- układ znajduje się w **stanie stacjonarnym**, czyli wartości parametrów stanu nie ulegają zmianie w czasie, pomimo wymiany energii z otoczeniem; dzieje się tak wtedy, gdy układ pobiera (lub oddaje) tyle samo energii na sposób pracy, ile oddaje (lub pobiera) na sposób ciepła, czyli gdy  $W = -Q$ .

Praca ( $W$ ) występująca w równaniu (1) może być zarówno **pracą objętościową**, czyli pracą związaną ze zmianą objętości układu, jak i pracą nieobjętościową (np. w ogniwie chemicznym). Najczęściej mamy do czynienia z przemianami, w których występuje wyłącznie praca objętościowa. Jeżeli ciśnienie, przeciwko któremu wykonywana jest praca, jest stałe pracę można obliczyć z następującej zależności:

$$W = -p\Delta V \quad (3)$$

gdzie  $\Delta V$  oznacza zmianę objętości układu. Wówczas równanie I zasady termodynamiki można zapisać:

$$\Delta U = Q - p\Delta V \quad (4)$$

### III.2. Entalpia

Różnego rodzaju przemiany fizyczne i chemiczne są bardzo często prowadzone pod stałym ciśnieniem, najczęściej atmosferycznym. Z tego powodu procesy takie, zwane izobarycznymi, mają duże znaczenie praktyczne. Zmiana energii wewnętrznej w dowolnym procesie, a więc również izobarycznym, określona jest równaniem (4). Dodając do obu stron tego równania wielkość  $\Delta(pV)$  otrzymujemy:

$$\Delta U + \Delta(pV) = Q - p\Delta V + \Delta(pV) \quad (4a)$$

a następnie:

$$\Delta(U + pV) = Q - p\Delta V + p\Delta V + V\Delta p = Q + V\Delta p \quad (4b)$$

Oznaczając wyrażenie w nawiasie symbolem  $H$  otrzymujemy nową funkcję stanu, zwaną **entalpią**. Jeżeli zatem proces prowadzony jest w warunkach izobarycznych, to z równania (4b) wynika, że zmiana entalpii układu jest miarą wymienionego pod stałym ciśnieniem ciepła ( $Q_p$ ), gdyż  $\Delta p = 0$ :

$$\Delta H = Q_p \quad \text{dla } p = \text{const.} \quad (5)$$

Zmiana entalpii może być oczywiście określona nie tylko dla procesu izobarycznego, ale dla dowolnej przemiany. Na przykład w procesie izochorycznym zmiana entalpii, jak to wynika z równania (4b), wynosi:

$$\Delta H = Q + V\Delta p \quad \text{dla } V = \text{const} \quad (6)$$

### III.3. Termodynamiczny opis mieszanin homogenicznych

W procesie mieszania składniki zmieniają zazwyczaj swoje indywidualne właściwości, zatem dowolna ekstensywna funkcja termodynamiczna roztworu ( $Y$ ) nie jest z reguły wielkością addytywną. Różnica między wartością tej funkcji dla mieszaniny a sumą jej wartości dla czystych składników nosi nazwę **funkcji mieszania** ( $Y^M$ ):

$$Y^M = Y - \sum n_i Y_i^o \quad (7)$$

gdzie  $n_i$  oznacza liczbę moli składnika „i”, a  $Y_i^o$  molową wartość funkcji  $Y$  dla czystego składnika „i”. W procesie mieszania stanem początkowym („1”) są czyste składniki, a końcowym („2”) składniki w mieszaninie, zatem funkcja mieszania określa zmianę tej funkcji termodynamicznej wywołaną mieszaniem składników:

$$\Delta Y = Y_2 - Y_1 = Y^M \quad (8)$$

gdzie  $Y_1$  oznacza wartość funkcji stanu przed procesem mieszania (czyli dla czystych składników) a  $Y_2 = Y$  wartość tej funkcji po procesie, czyli dla mieszaniny składników.

Ważną wielkością, charakteryzującą składnik w mieszaninie, jest **cząstkowa (parcjalna) molowa funkcja stanu** dla składnika „i” ( $Y_i$ ), która określa wpływ dodania do mieszaniny tego składnika na wartość funkcji  $Y$ , przy czym proces prowadzony jest w warunkach izotermiczno-izobarycznych a liczba moli pozostałych składników nie ulega zmianie:

$$Y_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{n_{i \neq 1, r, p}} \quad (9)$$

Molowe wielkości cząstkowe są funkcją składu i są one różne od odpowiednich funkcji molowych czystych składników.

Ponieważ ekstensywne funkcje stanu są, z matematycznego punktu widzenia, jednorodnymi funkcjami pierwszego stopnia, zatem na podstawie twierdzenia Eulera można zapisać następującą zależność:

$$Y = \sum_i n_i \frac{\partial Y}{\partial n_i} = \sum_i n_i Y_i \quad (10)$$

Z zależności tej wynika, że molowe wielkości cząstkowe określają udział poszczególnych składników we właściwościach mieszaniny.

### III. 4. Ciepło rozpuszczania substancji stałych

Rozpuszczanie substancji stałej w cieczy jest procesem złożonym. W pierwszym etapie ulega zniszczeniu sieć krystaliczna, w wyniku czego powstają cząsteczki lub jony. Jest to proces endoenergetyczny a pobrana z otoczenia energia równoważna jest tzw. **energii sieciowej**.

W drugim etapie cząsteczki lub jony otaczane są cząsteczkami rozpuszczalnika, czyli ulegają solwatacji. Jest to z kolei proces egzoenergetyczny a wydzielona do otoczenia energia nosi nazwę **energii solwatacji** lub hydratacji, jeśli rozpuszczalnikiem jest woda.

Mierzony efekt cieplny procesu rozpuszczania jest wypadkową efektów cieplnych wymienionych procesów. Może on być zarówno dodatni, jak i ujemny, w zależności od tego, czy energia sieciowa jest większa, czy mniejsza od energii solwatacji.

Rozpatrzmy proces, polegający na rozpuszczeniu  $n_s$  moli substancji stałej w  $n_r$  moli rozpuszczalnika. Jeśli jest on prowadzony w warunkach izobarycznych, miarą ilości wydzielonego lub pochłoniętego ciepła, zwanego **całkowitym ciepłem rozpuszczania** ( $Q$ ), jest zmiana entalpii układu ( $\Delta H$ ), czyli różnica między entalpią otrzymanego roztworu a sumą entalpii czystej substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika. W tym przypadku równanie (1) można zapisać następująco:

$$H^M = \Delta H = H - (n_r H_r^o + n_s H_s^o) \quad (11)$$

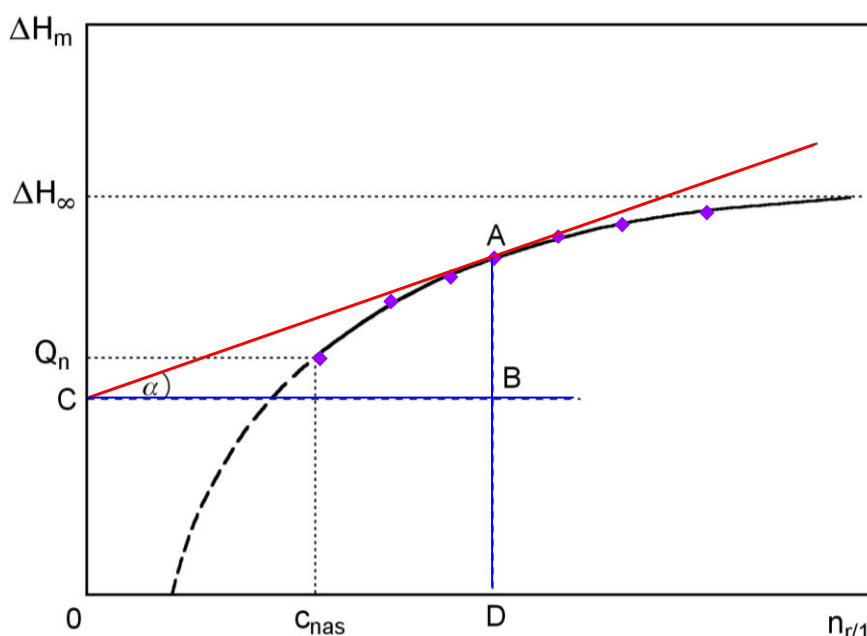
Gdzie  $H$  jest entalpią otrzymanego roztworu, a  $H_r^o$  i  $H_s^o$  oznaczają, odpowiednio, molową entalpię czystego rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Ta zmiana entalpii  $\Delta H$  zwana jest entalpią mieszania.

Entalpia mieszania jest funkcją liczby moli zarówno substancji rozpuszczonej, jak i rozpuszczalnika, czyli funkcją stężenia roztworu. Jednak

entalpię rozpuszczania przelicza się najczęściej na jeden mol substancji rozpuszczonej:

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_s} \quad (12)$$

Ta molowa entalpia rozpuszczania ( $\Delta H_m$ ) jest już tylko funkcją liczby moli rozpuszczalnika (gdyż  $n_s = 1 = \text{const}$ ), lub inaczej funkcją stężenia, wyrażonego jako stosunek liczby moli rozpuszczalnika do liczby moli substancji rozpuszczonej ( $n_r/n_s$ ). Oba te określenia są równoważne, bowiem tak zdefiniowane stężenie określa liczbę moli rozpuszczalnika przypadającą na 1 mol substancji rozpuszczonej. Wykres tej zależności przedstawia poniższy rysunek.



**Rys. 1.** Zależność molowej entalpii rozpuszczania od liczby moli rozpuszczalnika przypadającego na 1 mol substancji rozpuszczonej (punkty ♦ oznaczają dane eksperymentalne).

Molowe ciepło rozpuszczania rośnie wraz ze wzrostem ilości rozpuszczalnika, osiągając wartość stałą przy znacznym rozcieńczeniu roztworu. Tą graniczną wartość entalpii rozpuszczania nazywamy **pierwszym ciepłem rozpuszczania** i oznaczamy symbolem  $Q_\infty$  lub  $\Delta H_\infty$ .

Wykres nie zaczyna się, jak widać, od zera, ale od pewnej wartości  $n_r$ , odpowiadającej roztworowi nasyconemu. Efekt cieplny, odpowiadający temu stężeniu, czyli entalpia rozpuszczania 1 mola substancji stałej w takiej ilości rozpuszczalnika, aby powstał roztwór nasycony, nosi nazwę **pełnego ciepła rozpuszczania** ( $Q_n$ ).

### III. 5. Częstkowe ciepło rozpuszczania i rozcieńczenia

Molowe ciepło rozpuszczania ( $\Delta H_m$ ) jest efektem cieplnym procesu wprowadzenia 1 mola czystej substancji stałej do czystego rozpuszczalnika. Ważna jest również znajomość efektów cieplnych procesu, polegającego na dodaniu czystej substancji stałej lub czystego rozpuszczalnika do roztworu o określonym stężeniu. Efekt ten opisują pochodne cząstkowe entalpii rozpuszczania ( $\Delta H$ ):

$$\Delta H_s = Q_s = \left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_s} \right)_{n_r, p} \quad (13)$$

oraz

$$\Delta H_r = Q_r = \left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_r} \right)_{n_s, p} \quad (14)$$

Nazywamy je **cząstkowym molowym ciepłem rozpuszczania** ( $Q_s$  lub  $\Delta H_s$ ) oraz **cząstkowym molowym ciepłem rozcieńczenia** ( $Q_r$  lub  $\Delta H_r$ ). Odzwierciedlają one efekty cieplne towarzyszące dodaniu 1 mola substancji rozpuszczonej lub rozpuszczalnika do roztworu o określonym stężeniu wziętego w nadmiarze, tak, aby dodanie 1 mola składnika nie zmieniło stężenia roztworu. Cząstkowe ciepła rozpuszczania i rozcieńczenia są funkcją składu roztworu.

Te cząstkowe ciepła rozpuszczania i rozcieńczenia związane są z cząstkowymi entalpiami molowymi substancji rozpuszczonej ( $H_s$ ) oraz rozpuszczalnika ( $H_r$ ), określonymi równaniem (9).

Wstawiając do wzoru (13) w miejsce  $\Delta H$  wyrażenie (11) otrzymujemy:

$$\Delta H_s = \left( \frac{\partial(H - n_r H_r^o - n_s H_s^o)}{\partial n_s} \right)_{n_r, p} = \left( \frac{\partial(H)}{\partial n_s} \right)_{n_r, p} - 0 - H_s^o \quad (15)$$

Biorąc pod uwagę definicję cząstkowej funkcji molowej (4.9) pierwszy człon po prawej stronie powyższego równania oznacza cząstkową entalpią molową substancji rozpuszczonej ( $H_s$ ), zatem:

$$\Delta H_s = H_s - H_s^o \quad (16)$$

Cząstkowe molowe ciepło rozpuszczania jest zatem różnicą cząstkowej molowej entalpii substancji rozpuszczonej w danym roztworze i molowej entalpii tej substancji w stanie czystym.

Podobnie, wstawiając do wzoru (14) w miejsce  $\Delta H$  wyrażenie (11) otrzymujemy dla cząstkowego ciepła rozpuszczania:

$$\Delta H_r = \left( \frac{\partial(H - n_r H_r^o - n_s H_s^o)}{\partial n_r} \right)_{n_s, p} = \left( \frac{\partial(H)}{\partial n_r} \right)_{n_s, p} - H_r^o - 0 \quad (17)$$

więc:

$$\Delta H_r = H_r - H_r^o \quad (18)$$

Cząstkowe molowe ciepło rozcieńczania jest różnicą cząstkowej molowej entalpii rozpuszczalnika w danym roztworze i molowej entalpii czystego rozpuszczalnika.

### III. 6. Związek między molowym ciepłem rozpuszczania a ciepłami cząstkowymi

Pomiędzy molowym ciepłem rozpuszczania ( $\Delta H_m$ ) oraz cząstkowym molowym ciepłem rozpuszczania ( $\Delta H_s$ ) i rozcieńczania ( $\Delta H_r$ ) istnieją związki matematyczne. Pamiętając, że entalpia roztworu o określonym składzie ( $H$ ) może być wyrażona za pomocą cząstkowych molowych entalpii poszczególnych składników (równanie 10):

$$H = n_r H_r + n_s H_s \quad (19)$$

można, podstawiając w równaniu (11) to wyrażenie w miejsce  $H$ , zapisać:

$$\Delta H = n_r H_r + n_s H_s - (n_r H_r^o + n_s H_s^o) = n_r (H_r - H_r^o) + n_s (H_s - H_s^o) \quad (20)$$

Biorąc pod uwagę zależności (16) i (18) możemy dalej zapisać:

$$\Delta H = n_r \Delta H_r + n_s \Delta H_s \quad (21)$$

lub dla 1 mola substancji rozpuszczonej ( $n_s=1$ ):

$$\Delta H_m = \Delta H_s + n_r \Delta H_r \quad (22)$$

Korzystając z rys. 1, przedstawiającego zależność  $\Delta H_m$  od składu roztworu, wyrażonego liczbą moli rozpuszczalnika, oraz z zależności (22) można łatwo metodą graficzną wyznaczyć oba molowe ciepła cząstkowe ( $\Delta H_s$  i  $\Delta H_r$ ).

Na wspomnianym wykresie punkt A oznacza wartość molowej entalpii rozpuszczania dla roztworu zawierającego D moli rozpuszczalnika. Przez ten punkt A poprowadźmy styczną do wykresu, która przecina oś rzędnych w punkcie C. Jak wiadomo, tangens kąta nachylenia stycznej do osi odciętych ( $\alpha$ ) określa wartość pochodnej funkcji w punkcie styczności:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_r} \right)_{n_s} \quad \text{czyli:} \quad \frac{AB}{BC} = \Delta H_r \quad (23)$$

Z zależności tej wynika, że:

$$AB = BC \cdot \Delta H_r = n_r \Delta H_r \quad (24)$$

więc:



$$DB = AD - AB = \Delta H_m - n_r \Delta H_r \quad (25)$$

Biorąc zatem pod uwagę zależność (22) można zapisać:

$$DB = \Delta H_s \quad (26)$$

Zatem odcinki DB i AB na wykresie odzwierciedlają odpowiednio cząstkowe molowe ciepło rozpuszczania oraz iloczyn cząstkowego molowego ciepła rozcieńczania i liczby moli rozpuszczalnika. Dla roztworów rozcieńczonych styczna do wykresu jest równoległa do osi odciętych a punkt B pokrywa się z punktem A, czyli  $AD = DB$  oraz  $AB = 0$ . Oznacza to, że molowe ciepło rozpuszczania, zwane pierwszym ciepłem rozpuszczania, jest równe molowemu cząstkowemu ciepłu rozpuszczania:

$$\Delta H_\infty = \Delta H_s \quad (27)$$

a

$$\Delta H_r = 0 \quad (28)$$

co oznacza, że od pewnego stężenia, wyrażonego liczbą moli rozpuszczalnika, dalsze rozcieńczanie nie daje już efektów cieplnych.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
  - naczynie Dewara lub inny układ kalorymetryczny,
  - mieszadło magnetyczne,
  - termometr (dokładność pomiaru  $0,05^{\circ}\text{C}$ ),
  - zestaw komputerowy wyposażony w program AR-Soft do rejestracji zmian temperatury,
2. Odczynniki:
  - tiosiarczan sodu,
  - woda destylowana.

### B. Wykonanie ćwiczenia

1. Na folii aluminiowej odważyć jedną porcję tiosiarczanu sodu o masie 6 g, jedną porcję o masie 12 g i cztery porcje po 24 g. Ważenie wykonać z dokładnością do 0,1 g.
2. Do naczynia Dewara wlać 500 g wody o temperaturze od 25 do 35 °C.
3. Po zakryciu pokrywy kalorymetru załączyć czujnik temperatury i uruchomić mieszadło.
4. Za pomocą zestawu komputerowego przypisanego do ćwiczenia, uruchomić program AR-Soft rejestrujący zmiany temperatury w naczyniu kalorymetrycznym.
5. Po uruchomieniu programu kliknąć ikonkę „Konfiguracja kanałów i transmisji”. W zakładce „Konfiguracja kanałów” zaznaczyć opcję „monitoring” oraz „rejestracja” i zatwierdzić zmiany.
6. Zmiany temperatury monitorować klikając uprzednio ikonkę „Podgląd danych”.
7. Po kilku minutach, gdy zmiany temperatury będą nieznaczne, wsypać pierwszą porcję (6 g) tiosiarczanu sodu.
8. Gdy linia rysowana przez rejestrator przestanie gwałtownie opadać, odczekać około 3 minuty i wrzucić kolejną odważkę.
9. Identycznie należy postąpić z następnymi odważkami tiosiarczanu sodu.
10. Po pomiarze wylać wodę z kalorymetru i umyć dokładnie kalorymetr wodą destylowaną z roztworu soli.

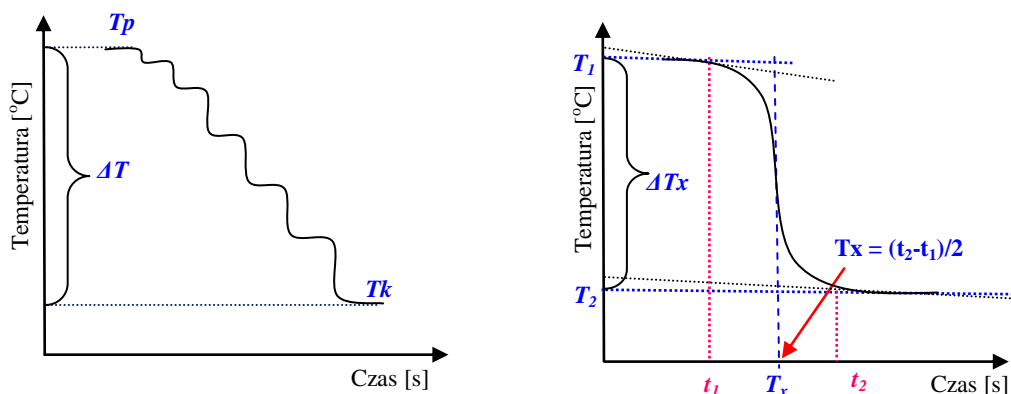
### C. Opracowanie wyników

1. Wyznaczenie zmiany temperatury ( $\Delta T$ ) wywołanej efektem cieplnym badanego procesu.

**UWAGA!** Zmiana temperatury  $\Delta T$  (rys. 2B) nie odzwierciedla zmiany temperatury  $\Delta T_x$ , potrzebnej do obliczania ciepła rozpuszczenia, lecz jest sumą dwu czynników. Pierwszy związany jest z efektem cieplnym badanego procesu ( $\Delta T_x$ ), drugi zaś z wymianą ciepła pomiędzy układem kalorymetrycznym a otoczeniem ( $\Delta T_u$ ):

$$\Delta T = \Delta T_x + \Delta T_u \quad (30)$$

Ten ostatni proces spowodowany jest tym, że prosty kalorymetr zastosowany w ćwiczeniu nie stanowi układu w pełni adiabatycznego. Zmiana temperatury związana z tym procesem może być dodatnia, gdy temperatura otoczenia jest wyższa od temperatury kalorymetru, lub ujemna (gdy jest odwrotnie). Należy pamiętać, że efekt ten występuje, jednak w wykonywanym ćwiczeniu jest on na tyle niewielki, że wartości  $\Delta T_u$  zaniedbujemy.



**Rys. 2. A** – zmiana temperatury, wywołana efektem cieplnym rozpuszczenia tiosiarczanu sodu; **B** – graficzny sposób wyznaczania wartości  $\Delta T_x$ .

Na rys. 2B pokazano graficzny sposób wyznaczania wartości  $\Delta T_x$  z danych pomiarowych w przypadku, gdy układ kalorymetryczny oddaje ciepło. Korzystając z tej metody należy wyznaczyć dla każdej porcji tiosiarczanu sodu zmianę temperatury  $\Delta T_x$ .

2. Obliczanie ilości moli tiosiarczanu sodu i wody.

Znając masę tiosiarczanu sodu, wsypanego do kalorymetru w kolejnym pomiarze „i”, należy przeliczyć ją na odpowiednią liczbę moli  $n_{s,i}$ . **W obliczeniach należy uwzględnić fakt, że tiosiarczan sodu jest solą pięciowodną.**

Następnie należy obliczyć całkowitą liczbę moli tiosiarczanu sodu ( $n_{s,\Sigma k}$ ), która znajduje się w roztworze w układzie kalorymetrycznym po k-tym pomiarze:

$$n_{s,\Sigma k} = \sum_{i=1}^k n_{s,i} \quad (32)$$

Na przykład dla trzeciego pomiaru ( $k = 3$ ) całkowita liczba moli tiosiarczanu sodu w roztworze wynosi, zgodnie z równaniem (26):

$$n_{s,\Sigma 3} = \sum_{i=1}^3 n_{s,i} = n_{s,1} + n_{s,2} + n_{s,3} \quad (33)$$

Następnie należy obliczyć ilość moli wody w kalorymetrze ( $n_r$ ).

*Uwaga! Przy dokładnych obliczeniach należy zwrócić uwagę na to, że w czasie rozpuszczania uwodnionego tiosiarczanu sodu obecna w nim woda krystalizacyjna jest uwalniana, zwiększając tym samym ilość wody w kalorymetrze. Biorąc pod uwagę, że stanowi ona jedynie około 1 % całkowitej ilości wody, nie uwzględniamy jej w obliczeniach.*

W dalszej kolejności należy obliczyć dla każdego pomiaru liczbę moli wody przypadającą na 1 mol tiosiarczanu sodu ( $n_{r/1} = n_r/n_s$ ):

$$n_{r/1} = \frac{n_r}{n_{s,\Sigma k}} = \frac{n_r}{\sum_{i=1}^k n_{s,i}} \quad (34)$$

Otrzymane do tej pory wyniki zestawić w tabeli 1.

**Tabela 1.**

liczba moli wody w kalorymetrze:  $n_r =$

numer pomiaru $k$	liczba moli tiosiarczanu w poszczególnych pomiarach $n_{s,k}$	łączna liczba moli tiosiarczanu w roztworze $n_{s,\Sigma k}$	$\Delta T_x$ [°C]	liczba moli wody na 1 mol tiosiarczanu $n_{r/1}$
1				
2				
3				
4				
5				
6				

## 3. Obliczanie efektu cieplnego procesu.

Entalpię rozpuszczania danej porcji tiosiarczanu sodu ( $\Delta H_k$ ) oblicza się na podstawie bilansu cieplnego:

$$Q = c_p \Delta T_x = \Delta H_{ot} \quad (35)$$

gdzie:  $Q$  – ciepło oddane przez układ kalorymetryczny równe zmianie entalpii otoczenia,  $C_p$  – pojemność cieplna układu kalorymetrycznego.

Należy pamiętać, że bilans cieplny, przedstawiony równaniem (35) dotyczy otoczenia, a nie badanego układu. W przypadku rozpuszczania tiosiarczanu sodu temperatura kalorymetru obniża się, co oznacza, że otoczenie (kalorymetr wraz z wodą) oddaje ciepło, które badany układ pochłania. Ponieważ, jak już to zostało zaznaczone, bilans cieplny wyrażony równaniem (35) dotyczy otoczenia, zatem zmiana entalpii układu, czyli entalpia rozpuszczania tiosiarczanu ( $\Delta H$ ), jest równa co do wartości bezwzględnej ilości ciepła oddanego przez kalorymetr, ale ma znak przeciwny:

$$\Delta H = -\Delta H_{ot} = -Q = -c_p \Delta T_x \quad (36)$$

Korzystając z równania (36) należy obliczyć entalpię rozpuszczania dla każdej porcji tiosiarczanu sodu:

$$\Delta H_k = -c_p \Delta T_{x,k} = -m_{r,k-1} c_{r,k-1} \cdot \Delta T_{x,k} \quad (37)$$

gdzie:  $\Delta T_{x,k}$  – zmiana temperatury w k-tym pomiarze,  $m_{r,k-1}$  – masa cieczy kalorymetrycznej po k-1 pomiarze,  $c_{r,k-1}$  – ciepło właściwe cieczy kalorymetrycznej po k-1 pomiarze.

Z równania (37) wynika, że dla pierwszego pomiaru ( $k = 1$ )  $m_r$  i  $c_r$  są równe odpowiednio masie wody w kalorymetrze i ciepłu właściwemu wody, natomiast w następnych pomiarach oznacza odpowiednio masę i ciepło właściwe roztworu. Ciepło właściwe można obliczyć, korzystając z prostoliniowej zależności tej wielkości od stężenia procentowego tiosiarczanu sodu ( $c_{p,tios.}$ ) w roztworze (rys. 3) na podstawie równania regresji liniowej:

$$c_r = -25,5 c_{p,tios.} + 4185 \quad (38)$$

Wyznaczone wartości zamieścić w tabeli 2.

**Tabela 2.**

numer pomiaru $k$	stężenie procentowe tiosiarczanu $c_{p,tios.}$	ciepło właściwe cieczy kalorymetrycznej $c_{r,k-1}$ [J/kg °C]
1	0	4185
2		
3		
4		
5		
6		

Następnie dla każdego pomiaru należy obliczyć sumaryczną entalpię rozpuszczania ( $\Delta H_{\Sigma k}$ ) dla  $n_{s,\Sigma k}$  moli tiosiarczanu sodu, gdzie:

$$n_{s,\Sigma k} = \sum_{i=1}^k n_{s,i} \quad (39)$$

Sumaryczną zmianę entalpii obliczamy z następującej zależności:

$$\Delta H_{\Sigma k} = \sum_{i=1}^k \Delta H_i \quad (40)$$

Dalej należy obliczyć entalpię rozpuszczania, przypadającą na 1 mol tiosiarczanu sodu ( $\Delta H_{m,k}$ ):

$$\Delta H_{m,k} = \frac{\Delta H_{\Sigma k}}{n_{s,\Sigma k}} = \frac{\sum_{i=1}^k \Delta H_i}{\sum_{i=1}^k n_{s,i}} \quad (41)$$

Otrzymane wyniki należy zamieścić w tabeli 3.

**Tabela 3.**

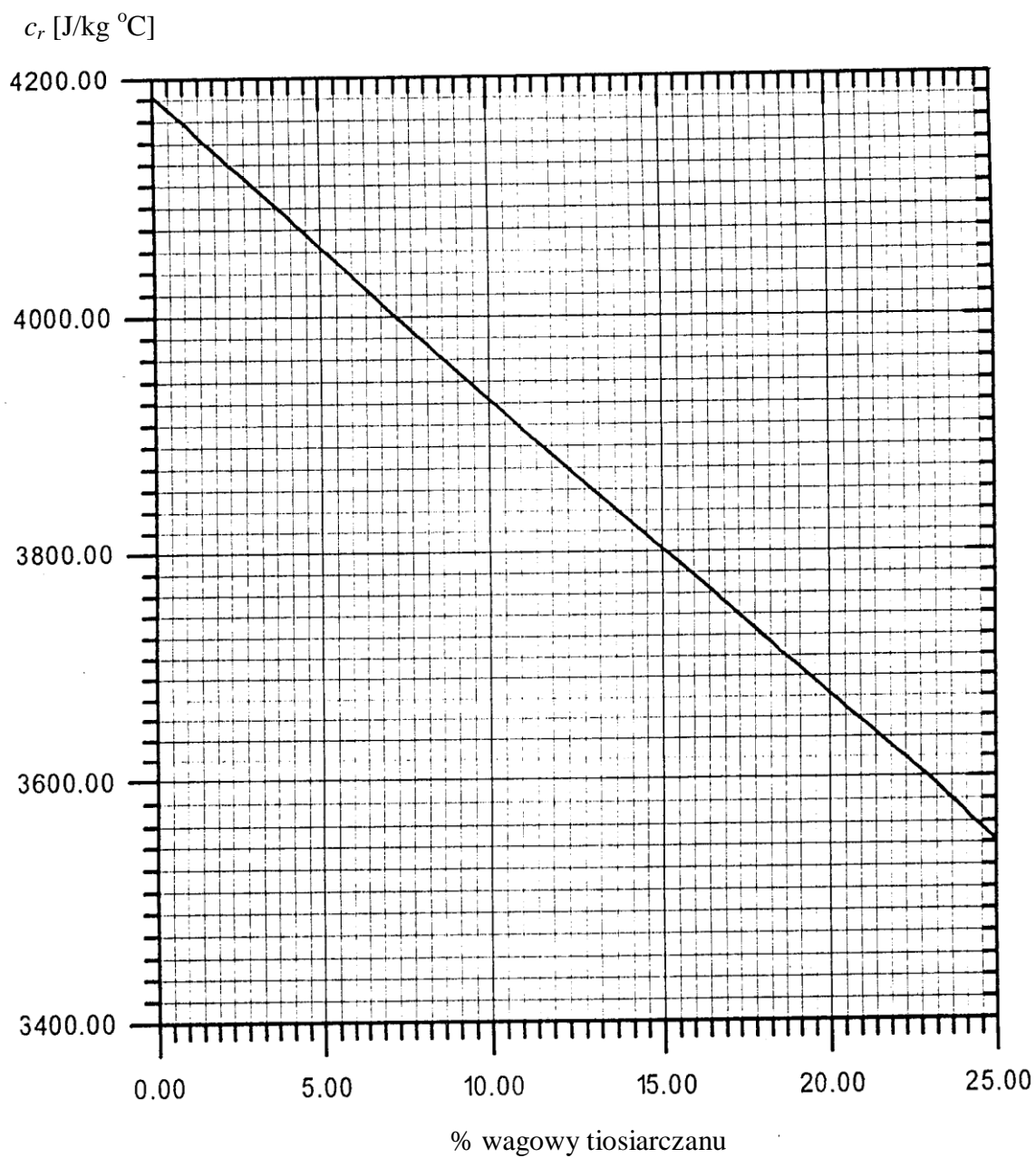
numer pomiaru $k$	liczba moli wody na 1 mol tiosiarczanu $n_{r/l}$	$\Delta H_k$ [J]	$\Delta H_{\Sigma k}$ [J]	$\Delta H_{m,k}$ [J/mol]
1				
2				
3				
4				
5				
6				

Następnie, korzystając z obliczonych danych, należy wykonać wykres zależności molowej entalpii rozpuszczenia tiosiarczanu sodu ( $\Delta H_{m,k}$ ) od stężenia roztworu, wyrażonego liczbą moli wody przypadającą na 1 mol tiosiarczanu sodu ( $n_{r/l}$ ):

$$\Delta H_{m,k} = f(n_{r/l}) \quad (42)$$

Typowy wykres dla substancji tworzącej roztwór nasycony pokazano na rys.1. Korzystając z wykresu, należy wyznaczyć molową cząstkową entalpię rozpuszczenia ( $\Delta H_s$ ) i rozcieńczania ( $\Delta H_r$ ) dla trzech dowolnych stężeń, korzystając z zależności (23) i (26).

Należy wyznaczyć również pierwsze ciepło rozpuszczenia ( $\Delta H_\infty$ ), czyli graniczną wartość entalpii rozpuszczenia dla roztworu rozcieńczonego, dla którego wykres staje się równoległy do osi odciętych.



**Rys. 3.** Zależność ciepła właściwego roztworu [J/kg °C] od stężenia procentowego tiosiarczanu sodu [% wag].