

**Entalpia rozpuszczania elektrolitu w wodzie**

**ćwiczenie nr 36**

*opracowanie ćwiczenia: prof. dr hab. B. Pałecz, dr S. Belica*

**Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia**

1. Kalorymetria jako metoda pomiarowa.
2. Klasyfikacja kalorymetrów.
3. Ciepło właściwe i molowe w stałych warunkach ciśnienia i objętości.
4. I i II zasada termodynamiki.
5. Prawa Hessa i Kirchhoffa.
6. Entalpia rozpuszczania, mieszania i rozcieńczania.

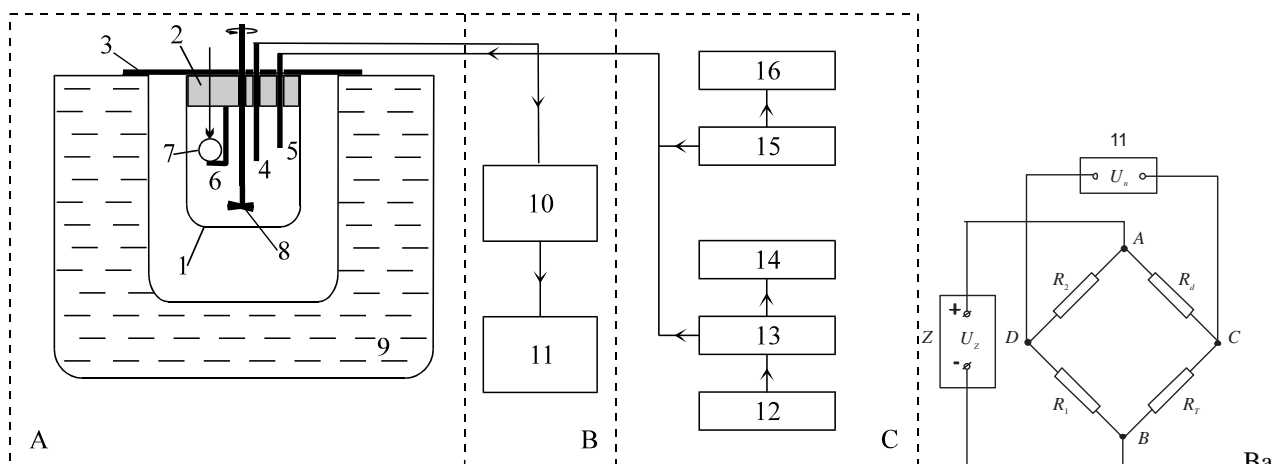
**Literatura**

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kiswa A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Szarawara J., *Termodynamika chemiczna*, WNT, Warszawa 1997.
4. Praca zbiorowa pod redakcją Bielańskiego A., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
5. Buchowski H., Ufnalski W., *Podstawy termodynamiki*, WNT, Warszawa 1994.

**Celem ćwiczenia jest wyznaczenie całkowitej molowej entalpii rozpuszczania  $\text{KNO}_3$  w wodzie w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .**

## Układ pomiarowy

Układ do pomiaru entalpii rozpuszczania soli w wodzie (Rys. 1) składa się z kalorymetru nieizotermiczno–nieadiabatycznego (A), układu mostkowego (B) i (Ba) oraz zespołu pomiarowego prądu grzałki (C).



Rys. 1. Schemat układu kalorymetrycznego

Kalorymetr (A) składa się z naczynia teflonowego (1) o pojemności 300 cm<sup>3</sup>, zakrywanego teflonowym korkiem (2) i połączoną z nim pokrywą (3). W korku umieszczony jest termistor w osłonie metalowej (4) o oporze około 40 kΩ, grzałka (5) z drutu oporowego o oporności 8,1Ω w szklanej osłonie oraz zbijak z uchwytem (6) do podtrzymywania szklanej ampułki (7) z substancją badaną. W środku pokrywy znajduje się szklane mieszadło (8), które napędzane jest silnikiem elektrycznym. Naczynie kalorymetryczne umieszczone jest w termostacie wodnym (9) utrzymującym stałą temperaturę z dokładnością  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ .

Zmiany temperatury wewnątrz kalorymetru w czasie przebiegu badanego procesu (powodujące zmiany oporności termistora), mierzone są za pomocą układu mostkowego (B). Układ ten wyposażony jest w klasyczny mostek Wheatstone'a (10), (którego bardziej szczegółowy schemat przedstawia rysunek 3 Ba) oraz woltomierz cyfrowy V628 (11), służący do bezpośredniej obserwacji zmian napięcia niezrównoważenia mostka  $U_n$ . Napięcie to jest liniową funkcją zmian temperatury w kalorymetrze  $U_n = f(T)$ , zarówno w czasie kalibracji układu, jak i w czasie pomiaru entalpii rozpuszczania soli w wodzie.

*Z uwagi na to, że w obecnie stosowanych układach kalorymetrycznych pomiaru temperatury dokonuje się przy użyciu termistorów zasada działania takiego mostka jest opisana poniżej (Rys. 3 Ba).*

Mostek składa się z dwóch oporników wzorcowych  $R_1$  i  $R_2$ , termistora jako zmiennego elementu w gałęzi mostka o oporze  $R_T$  oraz pięciodekadowego opornika nastawczego  $R_d$ , służącego do równoważenia mostka. W obudowie znajduje się zasilacz  $Z$  wbudowany do jednej z przekątnych mostka  $AB$ , który służy do przekazania gałęziom mostka napięcia o wartości  $U_Z \approx 6$  V. W drugą przekątną mostka  $CD$  wbudowany jest woltomierz cyfrowy (11), służący jako wskaźnik równowagi mostka. Opory wzorcowe oraz opornik dekadowy zostały w ćwiczeniu umieszczone we wspólnej obudowie (10), natomiast termistor jest poza nią. Woltomierz cyfrowy (11) znajduje się również na zewnątrz układu mostkowego. Jest to powszechnie stosowany sposób konstrukcji tego typu mostków. W momencie zrównoważenia mostka pomiędzy wartościami oporów zachodzi relacja:  $R_1 R_d = R_2 R_T$  i woltomierz nie wykazuje przepływu prądu. (Wyprowadzenie powyższego wzoru można znaleźć w podręcznikach fizyki i chemii fizycznej, m. in. w *Eksperymentalnej chemii fizycznej*<sup>2</sup>).

Po ustaleniu się temperatury w układzie, a więc ustaleniu wartości oporu termistora  $R_T$ , doprowadza się układ mostkowy do stanu równowagi (wskazania woltomierza równe 0). W ćwiczeniu układ mostkowy został tak skonstruowany, że wartości oporów wzorcowych są sobie równe;  $R_1 = R_2$ , stąd  $R_d = R_T$ . Wobec tego, na mostku pomiarowym (10) zwanym również dekadą, można odczytać bezpośrednio wartość oporu termistora  $R_T$ . Stan mostka, przy którym prąd jest równy zero nazywamy stanem równowagi mostka, a mostek służący do pomiaru *metodą zerową* nazywamy *mostkiem zrówno-ważonym*, w przeciwieństwie do *mostków niezrównoważonych*, w których stan równowagi jest stanem wyjściowym. Podział taki ma wyłącznie formalny charakter, ponieważ każdy z mostków może pracować jako zrównoważony lub niezrównoważony. W ćwiczeniu stosowana jest tzw. *metoda odchyłowa*, zaś użyty mostek działa jako *mostek niezrównoważony*. W momencie równowagi mostka woltomierz wykazuje 0 V (brak spadku napięcia na oporze). W chwili zmiany termicznej zawartości kalorymetru, opór termistora ulega zmianie względem stałego oporu dekady. *Wszelkie zmiany temperatury w procesie kalorymetrycznym (odchylenia od stanu równowagi mostka) mogą być obserwowane na woltomierzu cyfrowym (11), którego napięcie*

*niezrównoważenia  $U_n$  jest liniową funkcją oporności termistora, a ta z kolei zależy liniowo od temperatury w kalorymetrze.*

Zespół pomiarowy prądu grzałki (C) składa się z zasilacza (12), opornika wzorcowego (13) o oporze  $1\Omega$  oraz miernika prądu grzałki (14) typu V540. Konstrukcja układu pomiarowego prądu grzałki umożliwia bezpośredni odczyt natężenia prądu  $i$  na mierniku (14), ponieważ w zestawie pomiarowym znajduje się opór wzorcowy. W czasie przepływu prądu przez grzałkę zmienia się napięcie na oporniku wzorcowym o oporze  $1\Omega$  i dlatego wskazywane przez miernik wartości napięcia [V], odpowiadają natężeniu prądu grzałki [A]. Przełącznik do uruchamiania grzałki „stop–start” (15) oraz licznik czasu pracy grzałki (16) znajdują się w jednej obudowie. Zespół ten służy do kalibracji kalorymetru tj. wyznaczania całkowitej pojemności cieplnej kalorymetru  $K$ .

#### **Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:**

woda destylowana,  $\text{KNO}_3$ ,  
zlewka ( $300\text{ cm}^3$ ), stoper, szklana ampułka.

#### **Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów**

1. Uruchomić termostat i nastawić jego temperaturę na  $25^\circ\text{C}$ .
2. Na wadze analitycznej zważyć z dokładnością  $\pm 0,0002\text{ g}$  szklaną ampułkę, napełnić ją suchym  $\text{KNO}_3$  w ilości około  $0,4\text{ g}$ , zatopić ampułkę przy użyciu palnika gazowego oraz powtórnie zważyć na wadze analitycznej w celu wyznaczenia masy substancji  $m_x$ .
3. Naczynie kalorymetryczne zważyć na wadze technicznej z dokładnością  $\pm 0,05\text{ g}$ , napełnić  $300\text{ cm}^3$  wody destylowanej z butli umieszczonej w termostacie i ponownie zważyć w celu dokładnego określenia masy wody  $m_w$ .
4. Zważoną ampułkę z badanym elektrolitem umieścić w uchwycie zbijaka, naczynie kalorymetryczne połączyć z teflonową pokrywą i wstawić do komory termostatu.
5. Uruchomić: mieszadło, układ mostkowy, woltomierz cyfrowy V628, miernik prądu grzałki V540, zasilacz grzałki oraz licznik czasu pracy grzałki. Miernik czasu wyzerować przyciskiem „kasowanie”.

6. Odczekać około 45 minut w celu wytermostatowania układu kalorymetrycznego. Sygnałem, że układ osiągnął stan równowagi termicznej, będą nieznaczne zmiany (rzędu kilku mV) napięcia na woltomierzu cyfrowym V628 (nr 11 rys. 3).
7. Pokrętłami dekady sprowadzić na woltomierzu cyfrowym napięcie niezrównoważenia mostka  $U_n$  do wartości 0 mV.
8. Rozpocząć pomiar zmian temperatury w kalorymetrze, notując co 30 sekund wartości napięcia  $U_{nk}$  odczytane na woltomierzu cyfrowym. Czas odmierzać stoperem. Dokonać 15 odczytów wartości napięcia. Jest to *okres początkowy pomiaru pierwszej pojemności cieplnej kalorymetru*.
9. W celu kalibracji kalorymetru przyciskiem „start” włączyć prąd grzałki na około 90 sekund. W czasie pracy grzałki (o oporze  $r = 8,1 \Omega$ ) odczytać na mierniku V540 dokładną wartość natężenia prądu  $i_1$  płynącego przez grzałkę. Czas pracy grzałki  $\tau_1$  odczytać na liczniku czasu z dokładnością  $\pm 0,01$  s, sumując w pionowych rzędach cyfry przy świecących się diodach, a następnie czasomierz wyzerować. Uwaga! W czasie kalibracji kalorymetru nie przerywać odczytów napięcia (co 30 s) na woltomierzu V 628.
10. Po zakończeniu kalibracji kalorymetru dokonać 15 (co 30 s) odczytów wartości napięcia  $U_{nk}$ . Jest to *okres końcowy pomiaru pojemności cieplnej kalorymetru  $K_1$ , który jest jednocześnie okresem początkowym procesu rozpuszczania substancji badanej w wodzie*.
11. Rozbić ampulkę, wciskając zbijak do oporu. Ze względu na dobrą rozpuszczalność soli w wodzie *okres główny pomiaru ciepła rozpuszczania zawiera się w czasie ok. 30 s*.
12. Dokonać 15 odczytów napięcia  $U_{nx}$  po zbitiu ampulki. Będzie to *okres końcowy procesu rozpuszczania soli i początkowy drugiej kalibracji*.
13. Ponownie włączyć grzałkę przyciskiem „start” na około 90 sekund (jak w punkcie 9). W trakcie grzania zanotować wartość natężenia prądu  $i_2$  płynącego przez grzałkę w czasie  $\tau_2$ .
14. Po wyłączeniu grzałki przyciskiem „stop”, zanotować 15 kolejnych odczytów zmian napięcia  $U_{nk}$  w kalorymetrze. Jest to *okres końcowy drugiego pomiaru pojemności cieplnej kalorymetru  $K_2$* .

*Zmiana temperatury kalorymetru  $\Delta T$  związana z wydzieleniem lub pobraniem ciepła może być mierzona bezpośrednio przy użyciu termometru lub poprzez wielkość*

proporcjonalną do tej różnicy. W przypadku stosowania jako mierników temperatury termistorów w układach mostkowych, obserwuje się zmiany napięcia niezrównoważenia mostka  $\Delta U_n$ . Są one liniową funkcją zmian temperatury w kalorymetrze  $\Delta U_n = f(\Delta T)$ . Zarówno w czasie pomiaru pojemności cieplnej kalorymetru, jak i ciepła rozpuszczenia soli w wodzie, bezpośrednio odczytuje się wartości napięcia niezrównoważenia mostka wyrażone w [mV]. Nie zachodzi konieczność przeliczania [mV] na stopnie [K], ponieważ uzyskana jednostka pojemności cieplnej [J mV<sup>-1</sup>] w obliczeniach entalpii rozpuszczenia  $\Delta H_s$ , ulega uproszczeniu.

Tabela wyników pomiarów

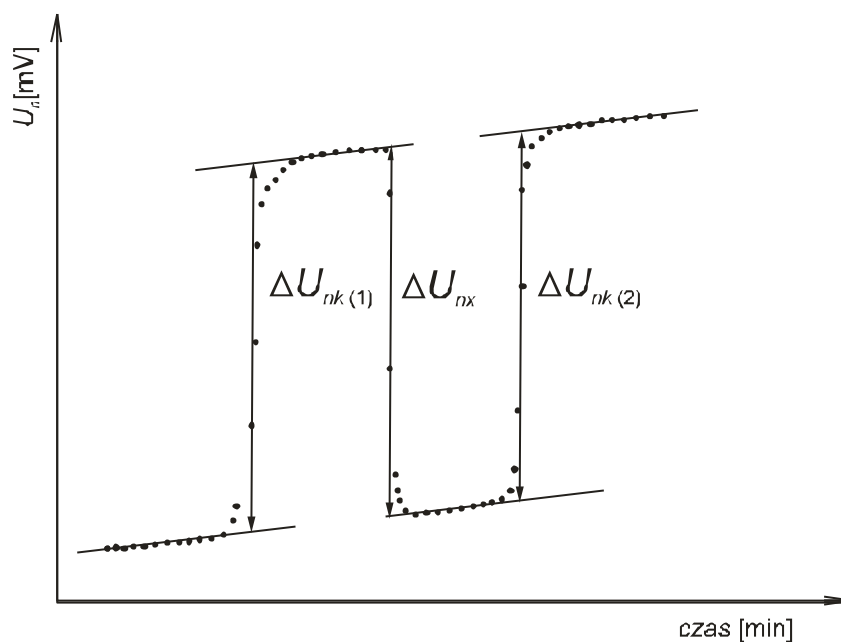
L.p.	Czas [min]	$U_n$ [mV]	L.p.	Czas [min]	$U_n$ [mV]
1.	0		34.	17,0	
2.	0,5		35.	17,5	
3.	1,0		36.	18,0	
4.	1,5		37.	18,5	
5.	2,0		38.	19,0	
6.	2,5		39.	19,5	
7.	3,0		40.	20,0	
8.	3,5		41.	20,5	
9.	4,0		42.	21,0	
10.	4,5		43.	21,5	
11.	5,0		44.	22,0	
12.	5,5		45.	22,5	
13.	6,0		46.	23,0	
14.	6,5		47.	23,5	
15.	7,0		48.	24,0	
16.	7,5 $i_1$		49.	24,5 $i_2$	
17.	8,0 $\tau_1$		50.	25,0 $\tau_2$	
18.	8,5		51.	25,5	
19.	9,0		52.	26,0	
20.	9,5		53.	26,5	
21.	10,0		54.	27,0	
22.	10,5		55.	27,5	
23.	11,0		56.	28,0	
24.	11,5		57.	28,5	
25.	12,0		58.	29,0	
26.	12,5		59.	29,5	
27.	13,0		60.	30,0	
28.	13,5		61.	30,5	
29.	14,0		62.	31,0	
30.	14,5		63.	31,5	
31.	15,0		64.	32,0	
32.	15,5		65.	32,5	
33.	16,0 (zbiecie ampulki)		66.	33,0	

Tabela wyników pomiarów

$m_w$ [g]	$m_x$ [g]	$r$ [ $\Omega$ ]	$i_1$ [A]	$\tau_1$ [s]	$i_2$ [A]	$\tau_2$ [s]

### Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Na papierze milimetrowym sporządzić wykres zmian napięcia niezrównoważenia mostka od czasu  $U_n = f(\text{min})$ , które odpowiadają zmianom temperatury w kalorymetrze podczas wykonywania pomiaru. Krzywe dotyczące wyznaczania pojemności cieplnej kalorymetru (obie serie) oraz pomiaru efektu rozpuszczania  $\text{KNO}_3$  w wodzie umieścić na wspólnym wykresie, jak pokazuje to poniższy rysunek.



Rys. 2. Zależność napięcia niezrównoważenia mostka od czasu  $U_n = f(\text{min})$ .

#### Uwaga:

- a) W obliczeniach efektu cieplnego  $\Delta H$  związanego z rozpuszczaniem soli w wodzie, zmianę temperatury  $\Delta T$  można zastąpić  $\Delta U_{nx}$  (patrz: str.4).
- b) Ciepło wydzielone w procesie zachodzącym w kalorymetrze powoduje wzrost temperatury kalorymetru o  $\Delta T$ . Energia wewnętrzna, a w konsekwencji entalpia



układu  $\Delta H$  w takim procesie maleje. Oznacza to, że w procesie egzotermicznym  $\Delta H < 0$  i  $\Delta T > 0$ . Jeżeli układ pobiera ciepło (proces endotermiczny), to wówczas  $\Delta H > 0$  i  $\Delta T < 0$ .

2. Metodą graficzną wyznaczyć skorygowane wartości napięcia niezrównoważenia mostka, odzwierciedlające przyrosty temperatury wywołane efektami pracy grzałki  $\Delta U_{nk(1)}$  i  $\Delta U_{nk(2)}$  oraz efektem rozpuszczania substancji badanej  $\Delta U_{nx}$  (Rys. 2).
3. Korzystając z równania (1) obliczyć pojemność cieplną kalorymetru  $K_1$  i  $K_2$  na podstawie dwóch serii pomiarów:

$$K = \frac{ri^2\tau}{\Delta U_{nk}} \quad [\text{J mV}^{-1}] \quad (1)$$

gdzie:  $r$  – opór grzałki [ $\Omega$ ],  $i$  – natężenie prądu [A]  $\tau$  – czas [s] przepływu prądu.

4. Wyznaczyć pojemność średnią  $\bar{K}$ . Wartość tę należy stosować do obliczenia entalpii rozpuszczania.
5. Obliczyć efekt cieplny rozpuszczania soli  $\Delta H$  z zależności:

$$\Delta H = K \Delta T = K \Delta U_{nx} \quad (2)$$

5. Obliczyć całkowitą molową entalpię rozpuszczania  $\Delta H_s$  badanej soli ( $\text{KNO}_3$ ):

$$\Delta H_s = \frac{\Delta H}{n_x} = \frac{\Delta H M_x}{m_x} \quad (3)$$

gdzie:  $m_x$  – masa badanego elektrolitu,  $M_x$  – jego masa cząsteczkowa.

6. Na podstawie wzoru (4), obliczyć stężenie molalne  $m$  roztworu w molach  $\text{KNO}_3$  na 1 kilogram wody:

$$m = \frac{m_x \cdot 1000}{M_x m_w} \quad (4)$$

7. Otrzymane wyniki obliczeń przedstawić w poniższej tabeli. Do sprawozdania dołączyć wykres.
8. Przeprowadzić analizę uzyskanych wyników pomiarów.

Tabela wyników obliczeń

$\Delta U_{nk(1)}$ [mV]	$\Delta U_{nk(2)}$ [mV]	$K_1$ [J mV <sup>-1</sup> ]	$K_2$ [J mV <sup>-1</sup> ]	$\bar{K}$ [J mV <sup>-1</sup> ]	$-\Delta U_{nx}$ [mV]	$\Delta H$ [J]	$M_x$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_s$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$m$ [mol kg <sup>-1</sup> ]