

- Први вежбовни колоквијум из хемијске термодинамике -

I-2. Интегрална и диференцијала топлота растварања

Упутство за сређивање вежбе:

На почетку треба написати кратак теоријски увод о проблематици којом се бави ова вежба.

Најпре је неопходно одредити топлотни капацитет калориметра методом мешања топле и хладне воде односно израчунати исти применом једначине:

$$m_t c_{\text{H}_2\text{O}}(T_t - T_s) = (m_h c_{\text{H}_2\text{O}} + C_k)(T_s - T_h)$$

Температуре T_t , T_s и T_h треба читавати тек по успостављању равнотеже. Стриктнији (и тачнији) приступ би подразумевао да се конструише временска зависност температуре у калориметру и из те зависности методом једнаких површина одреде температуре T_t , T_s и T_h . Топлотни капацитет калориметра приказати са грешком.

Након овог дела вежбе прелази се на одређивање топлоте која се ослобађа приликом додавања сумпорне киселине у воду која је остала у калориметру након одређивања његовог топлотног капацитета. Након читавања температуре у претходно дефинисаним временским интервалима, као и додавањем сумпорне киселине у тачно дефинисаним временским интервалима неопходно је попунити следећи табелу:

Табела 1. Зависност температуре од времена приликом додавања сумпорне киселине.

$t \pm \Delta t$ [min]	$T \pm \Delta T$ [°C]
⋮	⋮

Са подацима из табеле 1. је потребно конструисати и зависност $T = f(t)$ као што је то урађено на графику 1. Такође треба назначити тренутке у којима се додаје сумпорна киселина као и разлику у температури до које долази приликом додавања сумпорне киселине. Разлике у температурама пре и након додавања сумпорне киселине треба одређивати методом једнаких површина као што је то приказано на графику 1. Приликом конструисања зависности $T = f(t)$ водити рачуна да се на апсциси може прочитати и температура T_s како би могла да се одреди и промена температуре након првог додавања сумпорне киселине.

Након одређивања промене температуре након сваког додавања сумпорне киселине могуће је израчунати и количину топлоте која прати ове процесе уз помоћ једначине:

$$Q_i = (m_{\text{раствора},i} c_{\text{H}_2\text{O}} + C_k) \Delta T_i$$

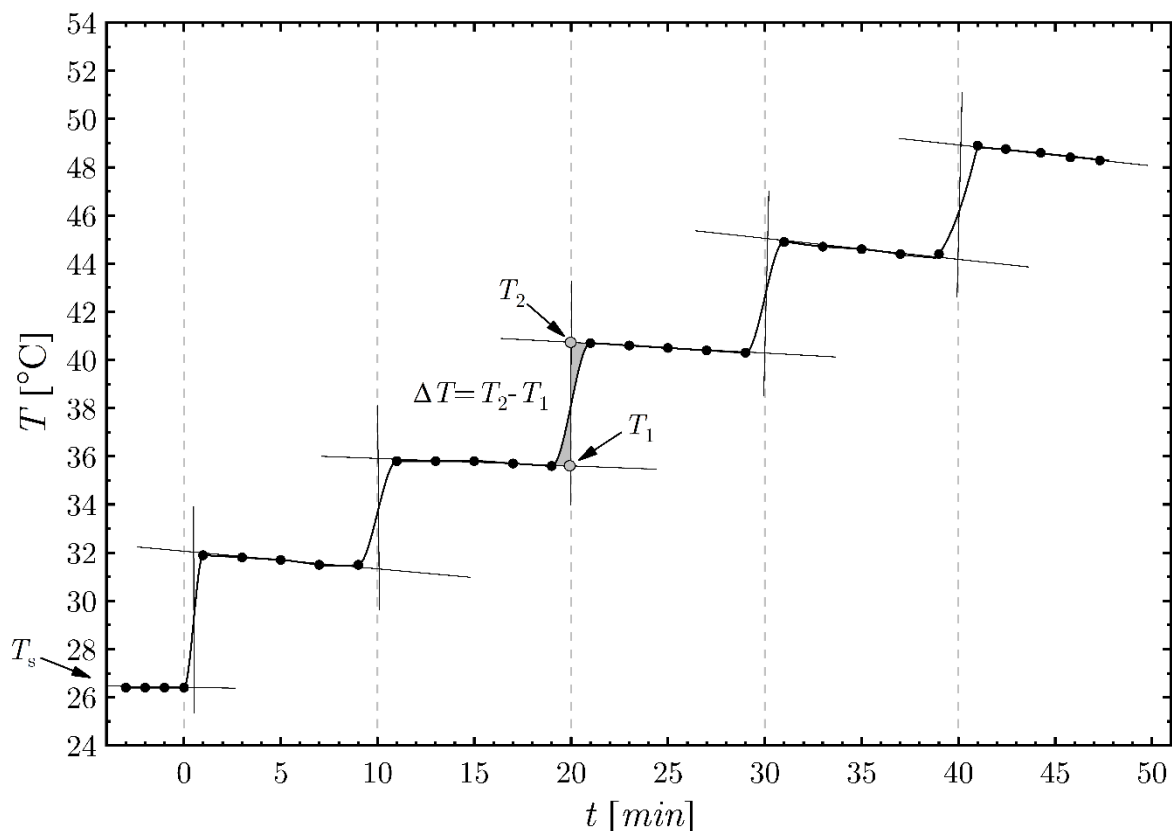


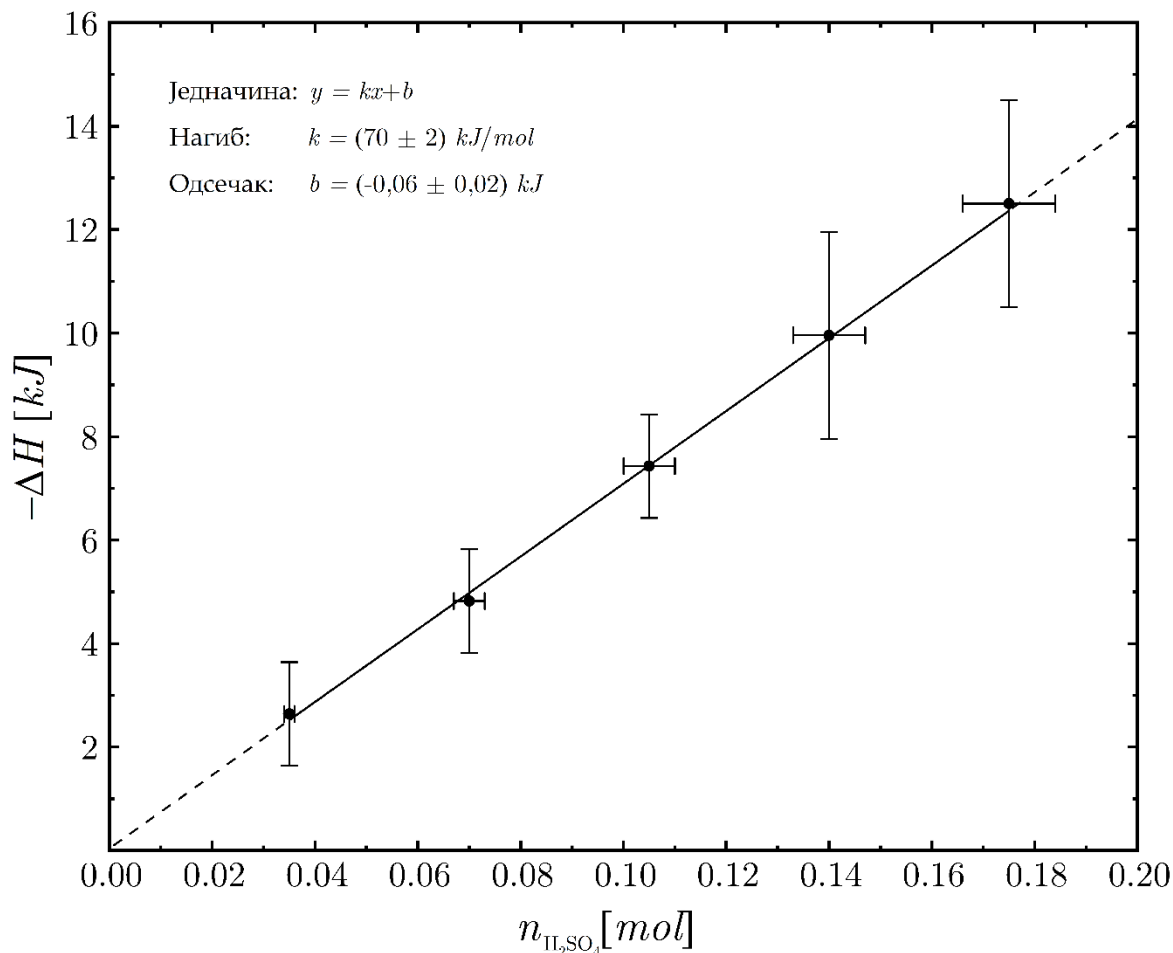
График 1. Зависност температуре од времена за раствор у који се додаје сумпорна киселина. Вертикалне испрекидане линије означавају тренутке када се у систем додаје сумпорна киселина. На примеру трећег додавања сумпорне киселине илустрован је метод једнаких површина који се користи за одређивање разлике у температури након додавања сумпорне киселине. Потребно је конструисати три праве линије које ће оивичити освенчене површи тако да оне буду међусобно једнаке. T_s означава температуру воде која се налази у калориметру након одређивања његовог топлотног капацитета.

Табела 2. Промена температуре, укупан број молова сумпорне киселине, укупна маса раствора и топлотни ефекти који прате свако додавање сумпорне киселине.

Број додавања сумпорне киселине, i	1	2	3	4	5
$\Delta T_i \pm \Delta(\Delta T_i) [^{\circ}\text{C}]$					
$n_{\text{H}_2\text{SO}_4,i} \pm \Delta n_{\text{H}_2\text{SO}_4,i} [\text{mol}]$					
$m_{\text{раствора},i} \pm \Delta m_{\text{раствора},i} [\text{g}]^1$					
$Q_i \pm \Delta Q_i [\text{J}]$					
$\Delta H \pm \Delta(\Delta H) [\text{kJ}]$					
$\Delta H_{\text{int}} \pm \Delta(\Delta H_{\text{int}}) [\text{kJ} / \text{mol}]$					

¹ За израчунавање масе раствора неопходно је знати густину раствора сумпорне киселине који се додаје у систем. На 20°C густина 98 %-ног раствора сумпорне киселине износи $(1,836 \pm 0,003) \text{ g/cm}^3$.

График 2. Зависност топлоте растварања од додатог броја молова сумпорне киселине. Пуна и испрекидана линија представљају праву добијену методом најмањих квадрата на основу експерименталних тачака.



где се индекс i односи на свако додавање сумпорне киселине (у овој вежби их укупно има пет). Ради једноставности уместо топлотног капацитета раствора користи се топлотни капацитет воде јер се ради о разблаженом раствору те начињена апроксимација неће унети превелику несигурност. Када се израчунају вредности ослобођених топлота након сваког додавања сумпорне киселине може се израчунати и енталпија растварања сукцесивним сабирањем ових топлота ($\Delta H = -\sum_i Q_i$) као и интегрална топлота растварања ($\Delta H_{\text{int}} = -\Delta H / n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$). Резултате приказати табеларно са грешкама као у табели 2.

Са подацима из табеле 2. треба конструисати зависност $-\Delta H = f(n_{\text{H}_2\text{SO}_4})$. Ова зависност би требала да испољава сатурацију како се број молова сумпорне киселине повећава. Међутим, у овом случају када је концентрација сумпорне киселине у раствору релативно ниска, зависност ће имати линеарни карактер и стога је потребно „фитовати“ (линеарном регресијом, применом методе

најмањих квадрата) експериментално добијене резултате као што је то учињено на графику 2.²

У случају овакве линеарне зависности диференцијална топлота растварања је једнака у свим тачкама а бројно одговара нагибу који се добија линеарном регресијом. Вредност диференцијалне топлоте растварања приказати са грешком.

Продискутовати добијене резултате као и то да ли се ради о ендотермном или егзотермном растварању.

² Одсечак би требао да се приликом „фитовања“ подеси на нулу, с обзиром да уколико се ништа не додаје у раствор неће ни бити топлотног ефекта. На графику 2. то није учињено, али се види да се одсечак на апсциси јако мали и стога је свесно начињена грешка занемарљива.