

Forsøk 4: Partiell molar entalpi

Simone Bystadhagen, Anne Charlotte Wold & Marie Edvardsen

5. oktober 2018

Sammendrag

I dette forsøket ble blandingsentalpien og de partielle molare entalpiene til KNO_3 og vann som funksjon av sammensetningen av komponentene bestemt. Dette ble gjort ved å måle temperaturendringen i et kalorimeter. Blandingsentalpien økte med akkumulert stoffmengde saltet, som følge av varmetoning. For vannet steg den partielle molare entalpien med akkumulert stoffmengde salt, mens den sank for saltet. Det ble bestemt at den partielle molare entalpien for saltet ville vært $3,55 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ ved uendelig fortynning.

Innhold

1 Innledning	1
2 Teori	1
2.1 Bestemmelse av molare entalpier	2
3 Eksperimentelt	3
3.1 Apparatur	3
3.2 Utførelse	4
4 Resultater og diskusjon	4
5 Konklusjon	6
Referanser	7

1 Innledning

Forsøket gjennomføres som en del av undervisningen våren 2017 i emnet TKJ4202 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium. Det skal bidra til å øke studentenes forståelse av blandingsentalpi og partielle molare entalpier, samt å vurdere usikkerheten ved resultatene til et forsøk. Hensikten med forsøket er å bestemme blandingsentalpien og de partiell molare entalpiene til komponentene som blandes som funksjon av sammensetning. Komponentene i dette forsøket er KNO_3 og vann. Målingene som ble foretatt i forsøket var temperaturendringen i et kalorimeter etter tilsats av salt og etter tilførsel av strøm.

2 Teori

Entropi er en termodynamisk tilstandsfunksjon, som er definert med likningen $H=U+pV$. Her er U systemets indre energi, p systemets trykk og V systemets volum. Ved forandring i entalpien til et system, vil dette være systemets fordampningsvarme.¹

Ved konstant trykk og temperatur uttrykkes entalpien til en blanding av to komponenter, H_{mix} , som en funksjon av mengden av de to komponentene

$$H_{mix} = f(n_1, n_2) \quad (1)$$

Hvis mengden av komponentene i en blanding dobles vil også blandingsentalpi dobles. Entalpi er en dermed ekstensiv størrelse, og vil derfor være proporsjonal med mengden av komponentene som er tilstede

$$H_{mix} = n_1 H_1 + n_2 H_2 \quad (2)$$

hvor n_1 og n_2 er stoffmengden til de to komponentene.²

Siden entalpi ikke har noe absolutt nullpunkt, må en referansetilstand defineres. En ren komponent i stabil fase ved trykk, $p = 1$ bar og temperatur, $T = 298$ K, vil ha en entalpi lik null. Ved andre temperaturer vil vi ha standard entalpi, $H^*(T)$. For to rene komponenter ved gitt temperatur og trykk gjelder

$$H_{\text{rene komponenter}} = n_1 H_1^* + n_2 H_2^* \quad (3)$$

Dette vil gi følgende blandingsentalpi ved blanding av rene komponenter²

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} H &= H_{mix} - H_{\text{rene komponenter}} \\ &= n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Blandingsentalpien bestemmes ved å måle temperaturendring ved blanding i et kalorimeter, og den kan endres ved å tilsette mer av komponentene

$$d\Delta_{mix} H = \left[\frac{\partial \Delta_{mix} H}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \cdot dn_1 + \left[\frac{\partial \Delta_{mix} H}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} \cdot dn_2 \quad (5)$$

Ved å tilsette en liten mengde dn_1 og holde dn_2 konstant vil endringen til entalpien være

$$d(\Delta_{mix} H)_{n_2} = \left[\frac{\partial \Delta_{mix} H}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \cdot dn_1 \quad (6)$$

Proporsjonalitetsfaktoren som står foran dn_1 i likning 6 er den partielle molare entalpi av komponent 1.² Den partiell molare entalpien beskriver hvordan entalpien i løsningen endrer seg med den molare sammensetningen når de andre variablene holdes konstante.¹ Den er lik varmetøningen per mol komponent tilsatt, ved aktuelle sammensetninger

av n_1 og n_2 og ved trykk, p og temperatur, T . For at sammensetningen ikke skal endres mye under tilsats må det kun tilsettes en liten mengde. Definisjonen for den partielle molare entalpien av komponent i er

$$\Delta H_i = \left[\frac{\partial \Delta_{mix} H}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} \quad (7)$$

Ved hjelp av de partielle molare entalpiene for komponentene i blandingen kan forandringen i $\Delta_{mix} H$ for to komponenter skrives slik²

$$d\Delta_{mix} H = \Delta H_1 dn_1 + \Delta H_2 dn_2 \quad (8)$$

2.1 Bestemmelse av molare entalpier

Dersom de partielle molare entalpiene til en blanding av to komponenter skal bestemmes, må temperaturforandringen ved tilsats av en av stoffene til en blanding undersøkes, for eksempel en blanding av salt og vann. For å måle dette eksperimentelt, benyttes likning 4 og 7. Blandingsentalpien, $\Delta_{mix} H$ måles som funksjon av tilsatt salt. Deretter tilsettes litt og litt salt. Dette gjøres i et kalorimeter som fra starten av inneholder destillert vann. Termodynamikkens 1. lov benyttes til å finne entalpiendringen i kalorimeteret ved konstant trykk

$$\Delta H = -C_p \Delta T_S \quad (9)$$

her er C varmekapasiteten til kalorimeteret og ΔT_S er temperaturforskjellen etter salt er tilsatt. Dersom det tilsettes en kjent mengde varme, q og temperaturforandringen ved tilsats av varme er ΔT_R , kan man finne varmekapasiteten til kalorimeteret

$$q = C \Delta T_R \quad (10)$$

Likningen må benyttes til å finne varmekapasiteten etter hver nye tilsetning av salt. Grunnen til dette er at konsentrasjonen av salt vil påvirke varmekapasiteten til løsningen. Etter å ha funnet varmekapasiteten kan denne benyttes i likning 9 til å regne ut entalpiendringen²

Ved å måle spenningen til spenningskilden, U , motstand til varmespiral, R og tiden det tar for strømmen å gå gjennom varmespiralen t kan varmen finnes²

$$q = \frac{U^2 t}{R} \quad (11)$$

Entalpiendringen etter hver tilsetning av salt må summeres for å finne blandingsentalpien. Blanding inneholder en akkumulert saltmengde, som etter i tilsatser med salt er

$$n_2^{akk,i} = \sum_{n=1}^i n_2^{(n)} \quad (12)$$

her er $n_2^{(n)}$ er stoffmengden til salt tilsatt i måling n . Dette gir følgende blandingsentalpi etter tilsats i

$$\Delta_{mix} H^{(i)} = \sum_{n=1}^i \Delta H^{(n)} \quad (13)$$

Den partielle molare entalpien til saltet, ΔH_2 blir ut fra definisjonslikningen

$$\Delta H_2 = \left[\frac{\partial \Delta_{mix} H}{\partial n_2^{akk}} \right]_{T,p,n_1} \quad (14)$$

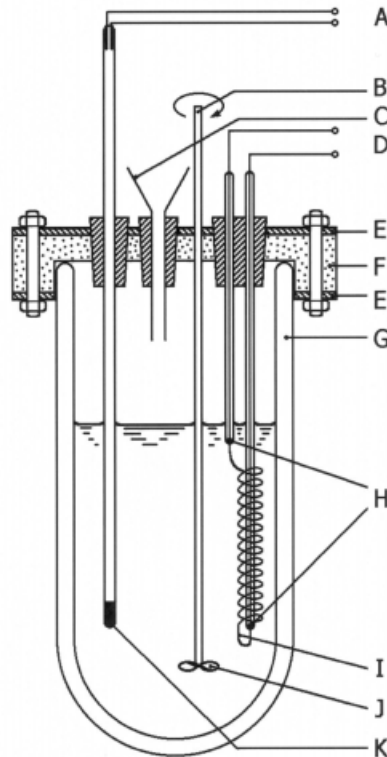
Ved å plote $\Delta_{mix} H$ og n_2^{akk} vil den partielle molare entalpien være gradienten til tangenten i punktet som tilsvarer tilsatt saltmengde. Når den partielle molare entalpien til saltet er funnet, kan likning 4 omformuleres og benyttes til å bestemme den partielle molare entalpien til vannet, ΔH_1 . Her er n_1 stoffmengde vann i kalorimeteret.²

$$\Delta H_1 = \frac{n_2^{akk}}{n_1} \left[\frac{\Delta_{mix} H}{n_2^{akk}} - \Delta H_2 \right] \quad (15)$$

3 Eksperimentelt

3.1 Apparat

Kalorimeteret som ble brukt ved forsøket er vist i Figur 1. Det besto av et Dewar-kar med et isolerende lokk av isopor, markert G og F i figuren. Lokket ble dekket av et pleksiglass, markert E. En temperatursensor og en trakt, markert K og C ble ført gjennom lokket. Temperatursensoren ble også koblet til et termometer markert med A. En rører, markert J og en varmespiral som er markert H og I ble også ført gjennom lokket. Røreren, markert B ble koblet til en motor og varmespiralen, markert D på figuren ble koblet til en spenningskilde.²



Figur 1: Kalorimeter for måling av blandingsvarme. Dewar-karet med et isolerende lokk er G og F. E er pleksiglasset lokket ble dekket med. Temperatursensoren og trakten er markert K og C. Temperatursensoren er koblet til et termometer, A. En rører, J og en varmespiral markert H og I er ført gjennom lokket. Røreren, B er koblet til en motor og varmespiralen, D til en spenningskilde. Figuren er hentet fra *Prosjekter i KJ1042 Grunnleggende teromdynamikk med laboratorium*.²

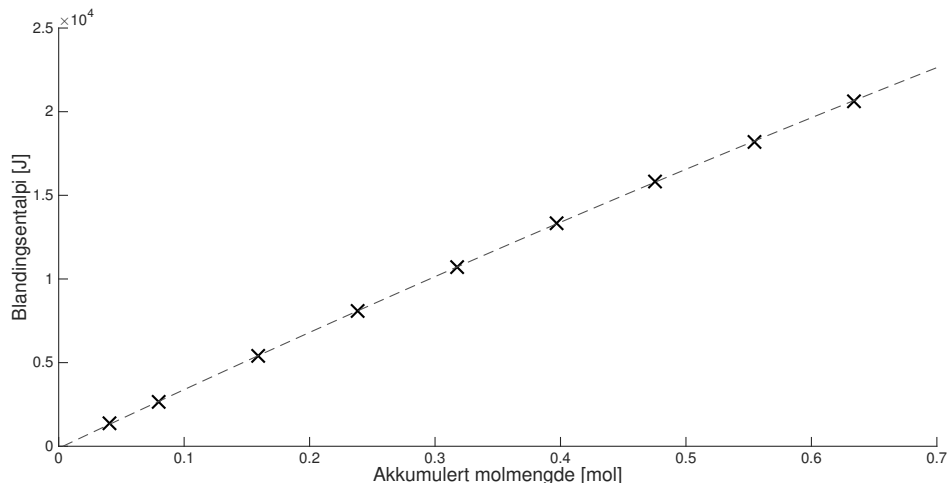
3.2 Utførelse

Saltet som ble brukt, KNO_3 måtte tørkes før forsøket. Deretter ble saltet og det destillerte vannet temperert til romtemperatur før start. Først ble det veid ut 9 porsjoner KNO_3 i nummererte plastbegre. Porsjon 1 og 2 veide ca. nøyaktig 4 g, mens porsjon 3-9 veide ca. nøyaktig 8 g. Deretter ble 1000 cm^3 destillert vann fylt i kalorimeteret og apparaturen ble satt sammen. Røreren, termometeret og strømkilden ble slått på og temperaturen ble lest av før start. Deretter ble første saltporsjon tilsatt, dette ble gjort ved hjelp av trakten. Temperaturen ble lest av igjen når den var blitt stabil. Saltporsjon 2 ble tilsatt på samme måte som porsjon 1, og temperaturen ble lest av. Spenningskilden ble deretter skrudd på. Temperaturen ble lest av igjen etter at strømmen ble slått av og termometeret viste konstant verdi. Deretter ble det tilsatt salt og strøm vekselvis som beskrevet tidligere for resten av saltporsjonene. Romtemperatur og barometertrykk ble også lest av.²

4 Resultater og diskusjon

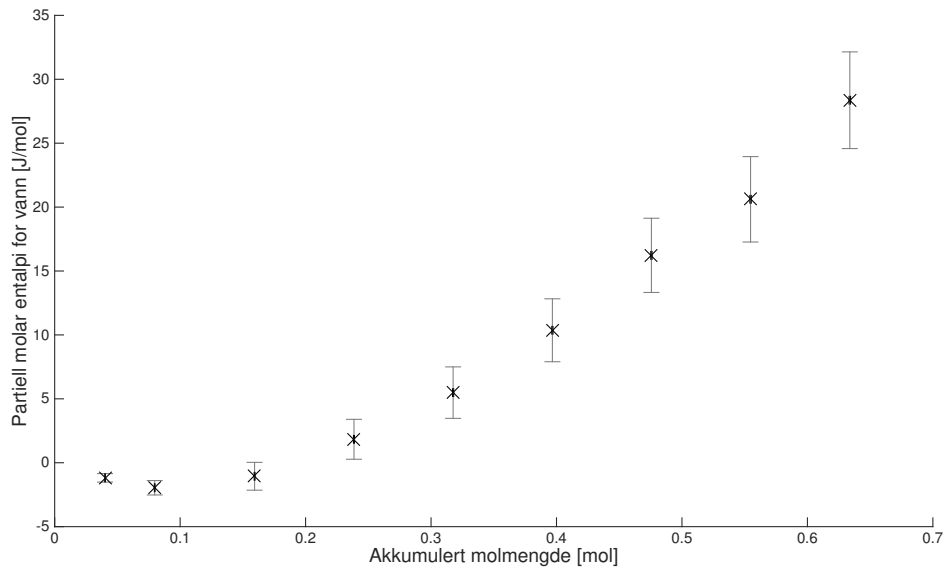
Komponentene som ble brukt i forsøket var KNO_3 og vann. Blandingsentalpien og de partiell molare entalpiene til komponentene som funksjon av sammensetningen vil bli presentert her. Alle usikkerhetene er beregnet med 2 standardavvik.

Figur 2 viser blandingsentalpien, $\Delta_{mix}H$ plottet mot akkumulert stoffmengde av salt, n_2^{akk} . Plottet viser at blandingsentalpien øker med økende molmengde KNO_3 i løsningen, noe som viser at varmetoning øker når det tilsettes mer salt. Ved tilsats av mer salt vil det brytes flere bindinger da reaksjonen inni Dewar-karet er en dissosiasjonsreaksjon. Det gir mening at blandingsentalpien er positiv, reaksjonen er endoterm da temperaturen sank ved tilsats av salt. Ved polynomregresjon ble det funnet et andregradsuttrykk hvor gradienten til tangenten i hvert punkt vil være den partiell molare entalpien. Usikkerhetene i akkumulert mengde mol og for blandingsentalpien er for små til å synes på plottet, disse er vist i vedlegg 3.



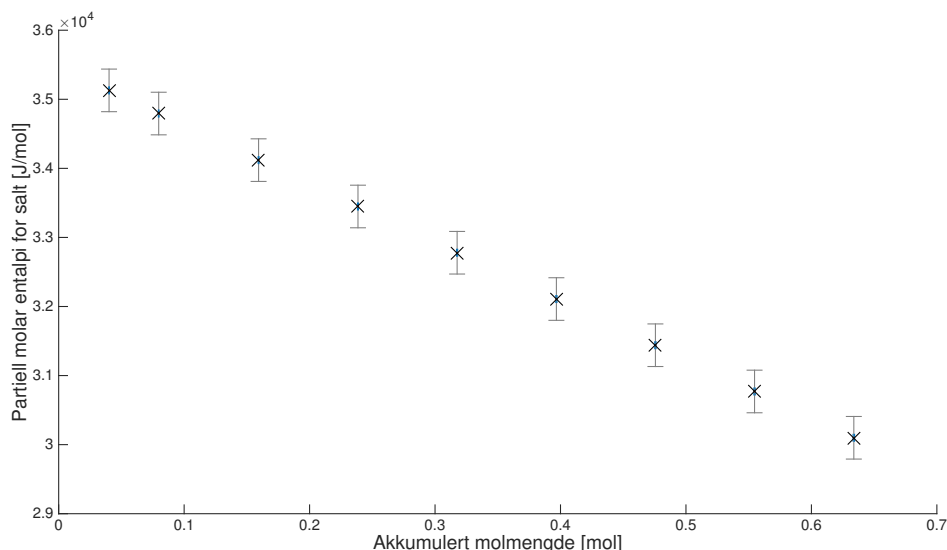
Figur 2: Blandingsentalpien, $\Delta_{mix}H$ plottet mot akkumulert stoffmengde for salt, n_2^{akk} . Usikkerhetene er så små at de ikke er synlige på plottet.

Figur 3 viser partiell molar entalpi for vann, ΔH_1 plottet mot akkumulert stoffmengde for salt, n_2^{akk} . Den molare entalpien for vann øker med økende stoffmengde. Grunnen til dette er at ettersom man tilsetter vann i stadig mer konsentrert saltløsning vil det føre til mer drastisk endring i miljøet. Dette gjelder med unntak av de to første målingene. Her ble varmekapasiteten for vann brukt fremfor utregnede varmekapasiteter, dette er grunnen til at de ikke følger trenden. Vi har ikke tatt hensyn til usikkerheten i varmekapasiteten til vann, dette bidrar til lavere usikkerhet i de to første punktene. Det største bidraget til usikkerheten er feilen i regresjonen som er benyttet for å beregne disse verdiene. Usikkerhetene er også vist i vedlegg 3.



Figur 3: Partiell molar entalpi for vann, ΔH_1 plottet mot akkumulert stoffmengde for salt, n_2^{akk} . De vertikale linjene viser usikkerhetene i partiell molar entalpi for vann. Usikkerhetene i akkumulert stoffmengde salt er for små til å synes på plottet.

Figur 4 viser partiell molar entalpi for salt, ΔH_2 plottet mot akkumulert stoffmengde for salt, n_2^{akk} . Den partielle molare entalpien til salt minker ved økende konsentrasjon da tilsats av mer salt vil stadig gjøre en mindre drastisk endring i sammensetningen. Ved uendelig fortynning vil den partiell molare entalpien for saltet være y-verdien når $x = 0$. Ved hjelp av regresjon finner vi at denne verdien er $3,55 \cdot 10^4$ J/mol. De vertikale linjene viser usikkerheten til partiell molar entalpi for salt. Usikkerheten er tilnærmet lik konstant, utregningene for disse er vist i vedlegg 2 og verdiene er oppgitt i vedlegg 3. Det største bidraget til usikkerheten er også her feilen i regresjonen som er benyttet for å beregne disse verdiene.



Figur 4: Partiell molar entalpi for salt, ΔH_2 plottet mot akkumulert stoffmengde for salt, n_2^{akk} . De vertikale linjene viser usikkerhetene i partiell molar entalpi for salt. Usikkerhetene i akkumulert stoffmengde salt er for små til å synes på plottet.

En eventuell feilkilde ved forsøket er at noe av saltet ble liggende igjen i trakten ved tilsetning. Dette vil da ha ført til at utveid mengde salt var større enn mengden som faktisk ble tilsatt. Usikkerheten i stoffmengden til saltet vil da være noe større enn beregnet.

5 Konklusjon

Forsøket viser at den partiell molare entalpien for vann øker med akkumulert molmengde salt. Grunnen til dette er at tilsats av vann vil være mer drastisk ved høyere konsentrasjon av salt. Partiell molar entalpi for salt sank derimot med akkumulert molmengde salt i forsøket siden endringen da vil være mindre drastisk ved høyere konsentrasjoner salt. Ved uendelig fortynning vil den partiell molare entalpien for saltet være $3,55 \cdot 10^4$ J/mol. Blandingsentalpien øker med akkumulert molmengde salt. Vi konkluderer med at dette er fornuftig siden det vil være flere bindinger som brytes når det tilsettes mer salt som følge av at det er en dissosiasjonsreaksjon. Det konkluderes med at den største usikkerheten ligger i regresjonen.

Referanser

¹ Helbæk, Morten; Kjelstrup, Signe.: «Fysikalsk Kjemi», 2. utg., Fagbokforlaget, 2006

² Kjelstrup, S. et al.; Prosjekter i KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium; Tapir Akademiske forlag, Kompendieforlaget; 10. utgave (2016).

³ Aylward, G. og Findlay, T.: «SI chemical data», 5. utg., Wiley, Milton, 2002

Vedlegg 1: Måledata

Alle usikkerhetene er oppgitt med to standardavvik. Tabell 1 viser målinger gjort under forsøket

Temperaturen før tilsats av salt var $20.600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Spenningskilden var på $11.96 \pm 0.01\text{ V}$, tiden $45.00 \pm 0.01\text{ s}$ og motstanden 6.70 ± 0.01 .

Tabell 1: Målinger gjort under forsøket. I m_{KNO_3} er mengden salt tilsatt, T_S er temperaturen etter tilsats av salt og T_R er temperaturen etter tilsats av strøm.

måling nr.	$m_{\text{KNO}_3}[\text{g}]$	$T_S\text{ }[^{\circ}\text{C}]$	$T_R\text{ }[^{\circ}\text{C}]$
1	4.06 ± 0.02	20.277 ± 0.002	
2	4.00 ± 0.02	19.960 ± 0.002	20.270 ± 0.002
3	8.05 ± 0.02	19.654 ± 0.002	19.965 ± 0.002
4	8.01 ± 0.02	19.355 ± 0.002	19.664 ± 0.002
5	7.99 ± 0.02	19.066 ± 0.002	19.377 ± 0.002
6	8.00 ± 0.02	18.785 ± 0.002	19.097 ± 0.002
7	7.98 ± 0.02	18.518 ± 0.002	18.830 ± 0.002
8	7.99 ± 0.02	18.300 ± 0.002	18.640 ± 0.002
9	8.00 ± 0.02	18.093 ± 0.002	18.400 ± 0.002

Vedlegg 2: Bergning av usikkerhet ved Gauss' feilforplantning

Usikkerhet i blandingsentalpi $\Delta_{mix}H$

Usikkerheten i blandingsentalpi, $S_{\Delta_{mix}H}$, ble regnet ut ved å bruke Gauss' feilforplantningslov på likning 12. Gauss feilforplantningslov ble også brukt på endringer i temperatur, entalpiforandring i kalimeteret, varmekapasitetet, og varmen. Henholdsvis likning 8,9 og 19. Først ble usikkerheten i temperatur før og etter tilsats av salt, $S_{\Delta T_s}$ beregnet

$$S_{\Delta T_s} = \sqrt{2S_T^2}$$

her er S_T^2 usikkerheten i temperaturen

Usikkerheten i temperatur før og etter tilsats av strøm $S_{\Delta T_R}$ er

$$S_{\Delta T_R} = \sqrt{2S_T^2}$$

Usikkerheten i entalpiforandringen, $S_{\Delta H}$ er

$$S_{\Delta H} = \sqrt{\Delta T_s^2 S_{C_p}^2 + C_p^2 S_{\Delta T_s}^2}$$

hvor ΔT_s er endringen i temperatur ved tilsats av salt og C_p er varmekapasiteten til blandingen. S_{C_p} er usikkerheten i varmekapasitet gitt ved

$$S_{C_p} = \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta T_R}\right)^2 S_q^2 + \left(\frac{q}{\Delta T_R^2}\right)^2 S_{\Delta T_R}^2}$$

der q er tilført av varme og ΔT_R er endringen i varme etter tilsats av strøm. Usikkerheten i varme, S_q er

$$S_q = \sqrt{\left(\frac{2Ut}{R}\right)^2 S_U^2 + \left(\frac{U^2}{R}\right)^2 S_t^2 + \left(\frac{U^2 t}{R^2}\right)^2 S_R^2}$$

hvor U er spenningen til spenningskilden og R motstanden til varmespiralen med usikkerheter S_U og S_R . t , er tiden strømmen gikk gjennom systemet med usikkerhet S_t . Usikkerheten i blandingsentalpi, ble funnet ved hjelp av likningene over og er

$$S_{\Delta_{mix}H,i} = \sqrt{\sum_{n=1}^i \left(\Delta T_s^2 S_{C_p}^2 + C_p^2 S_{\Delta T_s}^2 \right)}$$

Usikkerhet i akkumulert stoffmengde av KNO_3 , n_2^{akk}

Usikkerheten i stoffmengden til salt, S_{n_2} er

$$S_{n_2} = \frac{S_{m_2}}{M_{m_2}}$$

her er S_m usikkerheten i masse og M_{m_2} molarmassen til saltet. Usikkerheten i molarmassen er neglisjert. Akkumulert saltmengde ble regnet ut ved å legge sammen alle stoffmengdene $n_{2,k}$ frem til måling i hvor $k = [1, i]$.

$$n_2^{akk} = n_{2,1} + n_{2,2} + \dots + n_{2,i}$$

Dette ga følgende usikkerhet i den akkumulerte stoffmenden, S_{n2}^{akk} for målingene $k = [1, i]$

$$S_{n2}^{akk} = \sqrt{k \cdot S_n^2}$$

Usikkerhet i partiell molar entalpi for vann, ΔH_1

For å regne ut den molare entalpien til vann, ΔH_1 ble likning 14 brukt. Videre ble Gauss feilforplantingslov brukt på likningen for å regne ut usikkerheten. Den partielle molare entalpien til vann er avhengig av n_2^{akk} , n_1 , $\Delta_{mix}H$ og ΔH_2 .

Massen til vann er antatt 1g/mL og usikkerheten i molar masse er neglisjert. Usikkerheten til vann, S_{n1} , er

$$S_{n1} = \frac{S_V^2}{Mm_1}$$

For Mm_1 er usikkerheten antatt neglisjerbar.

Ved å bruke polynomregresjon på likning 13, fikk vi ut en likning på formen $p_1 x^2 + p_2 x + p_3$. Denne kunne brukes til å regne ut usikkerheten i den molare entalpien til saltet, ΔH_2

$$S_{\Delta H_2} = \sqrt{(2n_2^{akk})^2 S_{p_1}^2 + S_{p_2}^2 + (2p_1)^2 S_{n_2^{akk}}^2}$$

Usikkerheten i den molare entalpien til vann, $S_{\Delta H_1}$ ble regnet ut ved hjelp av de gitte likningene til å være

$$S_{\Delta H_1} = \sqrt{\left(n_2^{akk} \left(\frac{\frac{\Delta_{mix}H}{n_2^{akk}} - \Delta H_2}{n_1^2}\right)\right)^2 S_{n_1}^2 + \left(\frac{\Delta H_2}{n_1}\right)^2 S_{n_2^{akk}}^2 + \left(\frac{1}{n_1}\right)^2 S_{\Delta_{mix}H}^2 \left(\frac{n_2^{akk}}{n_1}\right)^2 S_{\Delta H_2}^2}$$

Vedlegg 3: Beregnede entalpier med usikkerheter

Tabell 2 viser beregnede entalpier. Blandingsentalpien ΔH_{mix} ble regnet ut fra likning 12, den partielle molare entalpien til saltet, H_2 ble regnet ut fra likning 12 og den partielle molare entalpien til vannet, H_1 fra likning 14. Uttrykkene for usikkerhetsberegningene er vist i vedlegg 2. Alle usikkerheter er oppgitt med 2 standardavvik.

Tabell 2: Beregnede entalpier med med usikkerheter på to standardavvik. ΔH_{mix} er blandingsentalpien, ΔH_2 er den partielle molare entalpien til saltet og ΔH_1 den partielle molare entalpien til vannet.

måling nr.	ΔH_{mix} [kJ]	ΔH_2 [kJ/mol]	ΔH_1 [J/mol]
1	1.345 ± 0.012	35.1 ± 0.3	-1.2 ± 0.3
2	2.67 ± 0.02	34.8 ± 0.3	-2.0 ± 0.6
3	5.38 ± 0.03	34.1 ± 0.3	-1.1 ± 1.1
4	8.08 ± 0.04	33.4 ± 0.3	1.8 ± 1.6
5	10.72 ± 0.05	32.8 ± 0.3	5 ± 2
6	13.31 ± 0.05	32.1 ± 0.3	10 ± 2
7	15.86 ± 0.07	31.4 ± 0.3	16 ± 3
8	18.21 ± 0.07	30.7 ± 0.3	21 ± 3
9	20.65 ± 0.08	30.1 ± 0.3	28 ± 4