

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska

Agnieszka Kalbarczyk - Jedynak

Termodynamika roztworów elektrolitów

Entalpie rozpuszczania siarczanów metali przejściowych

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem

dr hab. inż. Aleksandra Przepiery, prof. nadzw. ZUT

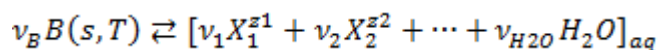
Streszczenie.....	3
Wstęp.....	10
Cel i zakres pracy.....	13
1. Roztwory elektrolitów.....	15
1.1 Teoria dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa.....	15
1.2 Teoria mocnych elektrolitów Debye’a – Hückela.....	16
1.3 Teoria Stokesa – Robinsona.....	20
1.4 Teoria K. S. Pitzera.....	23
1.5 Teoria Chena ‘lokalnego stężenia’.....	27
1.6 Teoria MSA (Mean Spherical Approximation).....	30
2. Termodynamiczna charakterystyka roztworów elektrolitów.....	34
2.1 Molowe funkcje termodynamiczne.....	35
2.2 Molowe cząstkowe funkcje termodynamiczne.....	39
3. Efekty energetyczne procesu rozpuszczania.....	41
3.1 Termodynamika procesu rozpuszczania.....	41
3.2 Entalpia rozpuszczania.....	43
4. Część doświadczalna.....	48
4.1 Charakterystyka badanych soli siarczanowych.....	48
4.2 Układ pomiarowy.....	51
4.3 Wyniki doświadczalne.....	56
5. Entalpia rozpuszczania w odniesieniu do modelu Pitzera.....	104
5.1 Współczynniki aktywności oraz współczynniki osmotyczne w modelu K. S. Pitzera.....	104
6. Podsumowanie i wnioski końcowe.....	114
7. Dodatek A i B.....	116
Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów.....	149
Spis rysunków.....	151
Spis tabel.....	155
Literatura.....	159

Streszczenie

Z uwagi na to, że przedmiotem badań były entalpie rozpuszczania soli, w rozdziale tym przedstawiono najważniejsze pojęcia i zależności dotyczące tej wielkości i charakteryzujące jej termodynamiczną istotę.

Równowagi rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów mają istotne znaczenie technologiczne. Wiele bowiem surowców mineralnych przetwarza się, rozpuszczając je w wodzie lub roztworach kwasów nieorganicznych, takich jak kwas siarkowy lub kwas solny. Następnie wydziela się pożądane substancje zateżając otrzymany roztwór i wykrystalizowuje się je z roztworu.

Istotne znaczenie w tego rodzaju procesach ma ilość energii, zużytej na odparowanie rozpuszczalnika (wody) z roztworu, która jest równa entalpii rozpuszczania składników roztworu oraz rozpuszczalność soli w funkcji składu roztworu i temperatury. Niezwykle ważna jest równowaga, między rozpuszczaną substancją a jej roztworem nasyconym. Jeżeli substancja B jest elektrolitem pozostającym w fazie stałej w równowadze z roztworem nasyconym, w którym mogą być rozpuszczone inne elektrolity, to stan równowagi rozpuszczalności soli B w roztworze można przedstawić równaniem [27]:



gdzie symbolami $X_1^{z_1}, X_2^{z_2}, \dots$ oznaczone zostały jony, na które dysocjuje elektrolit B. Symbol ν_{H_2O} oznacza liczbę cząsteczek wody hydratacyjnej, jeżeli fazę stałą stanowi wodzian soli B. Symbole $\nu_1, \nu_2, \dots$ oznaczają współczynniki stechiometryczne jonów X_i o wartościowościach z_i , na które elektrolit B zostaje zdysocjowany w roztworze.

Warunek równowagi termodynamicznej dla współlistnienia fazy stałej B(s,T) i nasyconego roztworu w danej temperaturze T można określić wykorzystując potencjały chemiczne jonów w roztworze. Warunek ten wyraża równanie

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{gdy } [T, p] = \text{const}$$

Ponieważ potencjały chemiczne jonów w roztworze określone są równaniem

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \left(\frac{m_i \gamma_i}{m^o} \right)$$

zaś potencjał chemiczny B w fazie stałej określony jest równaniem

$$\mu_B^*(s, T, p) = \mu_B^o(s, T, p) - \int_p^{p_o} \nu_B^* dp$$

to warunek równowagi rozpuszczalności będzie określony równaniem

$$-\frac{v_B \mu_B^* + \sum_i v_i \mu_i^0 + v_{H_2O} \mu_{H_2O}^*}{RT} = \sum_i v_i \ln \left(\frac{m_i}{m^0} \right) + \sum_i v_i \ln \gamma_i + v_{H_2O} \ln a_{H_2O}$$

Termodynamiczną stałą równowagi rozpuszczalności dla soli B, $K_{sol,B}$ określa równanie

$$\ln K_{sol,B} = \sum_i v_i \ln \left(\frac{m_i}{m^0} \right) + \sum_i v_i \ln \gamma_i + v_{H_2O} \ln a_{H_2O} = \ln \prod \left[\left(\frac{m_i \gamma_i}{m^0} \right)^{v_i} \right] a_{H_2O}^{v_{H_2O}} \quad (i)$$

Jak więc widać, stała równowagi rozpuszczalności soli B określona jest przez skład roztworu, wyrażony przez m_i oraz współczynniki aktywności jonów, na które elektrolit B dysocjuje w roztworze. Można to wyrazić równaniem

$$\ln K_{sol,B} = \ln K(m_i) + \ln K(\gamma_i) + \ln a_{H_2O}^{v_{H_2O}}$$

gdzie wielkość $K(m_i)$, nazywana jest iloczynem rozpuszczalności i zdefiniowana jest następująco

$$\ln K(m_i) = \ln \prod \left(\frac{m_i}{m^0} \right)^{v_i} \quad (ii)$$

Drugi składnik sumy określony jest przez współczynniki aktywności

$$\ln K(\gamma_i) = \ln \prod \gamma_i^{v_i} = \ln \gamma_{\pm}^{v_{\pm}} \quad (iii)$$

Biorąc pod uwagę równania (i), (ii), (iii) widzimy, że termodynamiczna stała równowagi rozpuszczalności dla uwodnionej soli B, może być określona następującym równaniem

$$\ln K_{sol,B} = \ln K(m_i) + \ln K(\gamma_i) + v_{H_2O} (-\phi M_{H_2O} \sum_i m_i)$$

w którym ϕ oznacza współczynnik osmotyczny roztworu, M_{H_2O} – masę molową wody jako rozpuszczalnika.

Zależność stałej termodynamicznej równowagi rozpuszczalności od temperatury określa równanie analogiczne do izobary Van't Hoffa

$$\left(\frac{\partial \ln K_{sol,B}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{sol} H_B}{RT^2}$$

gdzie $\Delta_{sol} H_B$ oznacza entalpię rozpuszczania elektrolitu B, którą zapisujemy w postaci:

$$\Delta_{sol} H_B(T) = H_B(sln, T, m_{B,sat}) - H_B^*(s, T)$$

W sposób analogiczny zapisujemy potencjał chemiczny $\Delta_{sol} \mu_B(T)$ i entropię rozpuszczania $\Delta_{sol} S_B(T)$

$$\begin{aligned} \Delta_{sol} S_B(T) &= S_B(sln, T, m_{B,sat}) - S_B^*(s, T) \\ \Delta_{sol} \mu_B(T) &= \mu_B(sln, T, m_{B,sat}) - \mu_B^*(s, T) \end{aligned}$$

Zgodnie z równaniami Gibbsa-Helmholtza związek między tymi wielkościami jest następujący:

$$\Delta_{sol} \mu_B(T) = \Delta_{sol} H_B(T) - T \Delta_{sol} S_B(T) \quad (iv)$$

$$\left[\frac{\partial \Delta_{sol} \mu_B(T)}{\partial T} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{T^2} \quad (v)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_{sol} \mu_B(T)}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{p,sat} = \Delta_{sol} H_B(T) \quad (vi)$$

gdzie indeks *sat* oznacza stan równowagi nasycenia.

Zmianę potencjału chemicznego substancji w procesie jej rozpuszczania możemy określić przez jej aktywności w roztworze $a_{B,sln}$ i w fazie stałej $a_{B,s}$.

$$\Delta_{sol} \mu_B(T) = -RT \ln \frac{a_{B,sln}}{a_{B,s}}$$

Dla substancji czystej B w fazie stałej $a_{B,s} = 1$. Jeśli wyrazić aktywność substancji B w roztworze nasyconym przez molalność roztworu $m_{B,sat}$ i współczynnik aktywności $\gamma_{B,sat}$, z powyższego równania otrzymujemy:

$$\Delta_{sol} \mu_B(T) = -RT \ln a_{B,sln,sat} = -RT \ln \left(\frac{m_{B,sat} \gamma_{B,sat}}{m^0} \right) \quad (vii)$$

Po podstawieniu (viii) do równań (v), (vi), (vii), (viii) otrzymujemy następujące zależności:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat} \gamma_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial \ln T} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} S_B(T)}{R} \quad (viii)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat} \gamma_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial T} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{RT^2} \quad (ix)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat} \gamma_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{R} \quad (x)$$

Równanie (x) można przekształcić w następujący sposób:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat} \gamma_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)} \right]_{p,sat} \left[\frac{\partial \ln \frac{m_{B,sat}}{m^0}}{\partial T} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{RT^2} \quad (xi)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial T} \right]_{p,sat} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_{B,sat}}{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)} \right]_{p,sat} = \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{RT^2} \quad (xii)$$

a równanie (xi) w postaci:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat} \gamma_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)} \right]_{p,sat} \left[\frac{\partial \ln \frac{m_{B,sat}}{m^0}}{\partial \frac{1}{T}} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{R} \quad (xiii)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{p,sat} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_{B,sat}}{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{RT^2} \quad (xiv)$$

Jeśli przyjąć, że dla niewielkiej różnicy temperatur zmiana wartości logarytmu współczynnika aktywności spowodowana zmianą rozpuszczalności substancji B może być zaniedbana jako wielkość znikomo mała, to jest

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_{B,sat}}{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)} \right]_{p,sat} = 0 \quad (xv)$$

wówczas z równań (xiii) i (xv) otrzymujemy równania rozpuszczalności znane jako równania Van't Hoffa:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{p,sat} = - \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{R} \quad (xvi)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial T} \right]_{p,sat} = \frac{\Delta_{sol} H_B(T)}{RT^2} \quad (xvii)$$

Zgodnie z zależnościami dotyczącymi entalpii rozpuszczania substancji można zapisać równanie:

$$H_B^*(s, T) = H_B^\infty - \Delta_{sol} H_B^\infty = H_B^0 - \Delta_{sol} H_B^\infty \quad (xviii)$$

$$\Delta_{sol} H_B(T) = H_B(sln, T, m_{B,sat}) - H_B^*(s, T) = H_B(sln, T, m_{B,sat}) - H_B^0(sln, T) + \Delta_{sol} H_B^\infty = -\Delta_{dil} H_B^\infty + \Delta_{sol} H_B^\infty \quad (xix)$$

Równania (xvi) i (xvii) opisują zależność rozpuszczalności substancji B w rozpuszczalniku A w funkcji temperatury. Wynika z nich, że jeżeli wyznaczona zostanie zależność rozpuszczalności substancji od temperatury, to sporządzając wykres w układzie współrzędnych $\ln(m_{B,sat}) \sim 1/T$ powinno otrzymać się prostą o współczynniku kierunkowym $-[H_B(sln, T, m_{B,sat}) - H_B^*(s, T)]/R$, o ile w rozpatrywanym zakresie temperatur entalpia rozpuszczania substancji B ma stałą wartość.

Z równania (xviii) wynika, że zależność rozpuszczalności substancji od temperatury określa także równanie:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m_{B,sat}}{m^0} \right)}{\partial \ln T} \right]_{p,sat} = \frac{S_B(sln, T, m_{B,sat}) - S_B^*(s, T)}{R} \quad (xx)$$

i sporządzając wykres w układzie współrzędnych $\ln(m_{B,sat}) \sim \ln T$ powinno otrzymać się prostą o współczynniku kierunkowym $[\Delta_{sol} S_B/R]$.

Z równania Gibbsa-Helmholtza (iv) wynika, że dla równowagi rozpuszczalności substancji B, wartość $\Delta_{sol} H_B$ powinna być silniej zależna od temperatury niż $\Delta_{sol} S_B$. Stąd też nieraz bardziej celowe może być opracowanie równowagi rozpuszczalności z zastosowaniem zależności (xx).

W pracy ujęto również efekty termodynamiczne związane z procesem rozpuszczania substancji. Zmiana ΔX funkcji termodynamicznej X w wyniku rozpuszczania n_B moli stałej substancji B w n_A molach rozpuszczalnika z utworzeniem roztworu jest określona równaniem:

$$\Delta_{sol}X_B = X(n_A + n_{B,l}) - n_A X_A^*(l) - n_B X_B^*(s) =$$

$$n_A \left[X_A(sln, \frac{n_B}{n_A}) - X_A^*(l) \right] + n_B \left[X_B(sln, \frac{n_B}{n_A}) - X_B^*(l) \right] \quad (xxi)$$

Jeżeli wielkość $\Delta_{sol}X_B$ podzielimy przez n_B , otrzymujemy molową zmianę funkcji X w procesie rozpuszczania:

$$\Delta_{sol}\overline{X}_B = \frac{\Delta_{sol}X_B}{n_B} = \frac{1}{M_A m_B} [X_A(sln, m_B) - X_A^*(l)] + [X_B(sln, m_B) - X_B^*(l)] \left[\frac{kJ}{molB} \right] \quad (xxii)$$

gdzie: M_A - oznacza masę molową rozpuszczalnika [kg/mol], natomiast $m_B = \frac{n_B}{n_A M_A}$ jest molalnością roztworu.

Przy nieskończonym rozcieńczeniu roztworu:

$$\left(\frac{\Delta_{sol}X_B}{n_B} \right)^\infty = X_B^\infty(sln) - X_B^*(s) \quad (xxiii)$$

gdyż w tym przypadku $[X_A(sln, m_{B \rightarrow 0}) - X_A^*(l)] = 0$. Ważna jest zależność:

$$\frac{\Delta_{sol}X_B}{n_B} = \left(\frac{\Delta_{sol}X}{n_B} \right)^\infty - \left(\frac{\Delta_{dil}X}{n_B} \right)^\infty \quad (xxiv)$$

która wiąże molową funkcję rozpuszczania z graniczną jej wartością przy nieskończonym rozcieńczeniu roztworu i zmianą tej funkcji spowodowaną granicznym rozcieńczeniem roztworu.

Jeżeli efekt procesu rozpuszczania $\Delta_{sol}X_B$ odniesiemy do przypadku, gdy masa rozpuszczalnika wynosi 1 kg, wtedy $n_A = \frac{1}{M_A}$, $n_B \Leftrightarrow m_B$ i równanie (xxii) przyjmuje postać:

$$\Delta_{sol}X(m_B) = \frac{1}{M_A} [X_A(sln, m_B) - X_A^*(l)] - m_B [X_B(sln, m_B) - X_B^*(s)] \quad (xxv)$$

Zgodnie z (xxiii)

$$\Delta_{sol}\overline{X}_B = \frac{\Delta_{sol}X(m_B)}{n_B} = \frac{1}{M_A m_B} [X_A(sln, m_B) - X_A^*(l)] + [X_B(sln, m_B) - X_B^*(s)] \quad (xxvi)$$

Jeżeli rozpatrywaną funkcją termodynamiczną jest entalpia, wtedy

$$\Delta_{sol}H(m_B) = \frac{1}{M_A} [H_A(sln, m_B) - H_A^*(l)] + m_B [H_B(sln, m_B) - H_B^*(s)] [kJ] \quad (xxvii)$$

a wielkość ta nosi nazwę całkowitej entalpii rozpuszczania substancji B. Natomiast wielkość:

$$\Delta_{sol}\overline{H}_B = \frac{\Delta_{sol}H(m_B)}{n_B} = \frac{1}{M_A m_B} [H_A(sln, m_B) - H_A^*(l)] + [H_B(sln, m_B) - H_B^*(s)] \quad (xxviii)$$

nosi nazwę całkowitej entalpii rozpuszczania [kJ/molB] i często oznaczana jest w literaturze symbolem ΔH_{in} lub $\Delta_{in}H$. Równania (xxiv) i (xxv) przyjmują w tym przypadku postać:

$$\left(\frac{\Delta_{sol}H(m_B)}{m_B} \right)^\infty = H_B^\infty(sln) - H_B^*(s) = \Delta_{sol}H^\infty \quad (xxix)$$

$$\frac{\Delta_{sol}H(m_B)}{m_B} = \left(\frac{\Delta_{sol}H}{m_B} \right)^\infty - \left(\frac{\Delta_{dil}H}{m_B} \right)^\infty \quad (xxx)$$

Wielkość $\Delta_{sol}H^\infty$ określona równaniem (xxx) nazywana jest pierwszą entalpią rozpuszczania substancji B w rozpuszczalniku A lub całkową entalpią rozpuszczania przy nieskończonym rozcieńczeniu roztworu.

Całkową entalpię rozpuszczania, można określić na podstawie pomiarów kalorymetrycznych i przedstawić w postaci analogicznej do równania (xxi):

$$\Delta_{sol}H(T, p, n_B, n_A) = n_A \left[H_A \left(sln, T, p, \frac{n_B}{n_A} \right) - H_A^*(T, p) \right] + n_B \left[H_B \left(sln, T, p, \frac{n_B}{n_A} \right) - H_B^*(s, T, p) \right] \quad (xxxix)$$

Różniczkując odpowiednio to równanie, znajdujemy następujące zależności:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} = H_A \left(sln, T, p, \frac{n_B}{n_A} \right) - H_A^*(T, p) = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p RT^2 \frac{n_B}{n_A} \quad (xxxix)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B}^\infty = 0 \quad (xxxiii)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = H_B \left(sln, T, p, \frac{n_B}{n_A} \right) - H_B^*(s, T, p) = [H_B^0(sln, T) - H_B^0(s, T)] - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_p \quad (xxxiv)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{sol}H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A}^\infty = [H_B^0(sln, T) - H_B^0(s, T)] \quad (xxxv)$$

Ostatnie równanie jest szczególnie użyteczne, gdyż pozwala na wyznaczenie dla danej substancji B wartości $[H_B^0(sln, T) - H_B^0(s, T)]$, a więc pierwszej entalpii rozpuszczania, z granicznej wartości pochodnej $\left(\frac{\partial \Delta_{sol}H_B}{\partial n_B} \right)_{n_B \rightarrow 0}$ dla danej, stałej wartości n_A .

Jeżeli przy tym n_A jest równe $1/M_A$, wtedy $n_B \Leftrightarrow m_B$ i graniczną wartość w równaniu (xxxvi) wyznacza się z zależności całkowitej entalpii substancji B od molalności roztworu. Zależność tę dla wyznaczenia wartości granicznej $\Delta_{sol}H_B^\infty$ aproksymuje się dla roztworów elektrolitów najczęściej szeregiem potęgowym od $m_B^{\frac{1}{2}}$.

Przy opisie roztworów elektrolitów zgodnie z modelem K. S. Pitzera wykorzystywane jest pojęcie względnej cząstkowej molowej entalpii L_B substancji w roztworze, która jest zdefiniowana równaniem:

$$L_B = H_B - H_B^\infty \quad (xxxvi)$$

Dla rozpuszczalnika A względna cząstkowa molowa entalpia jest określona zależnością:

$$L_A = H_A - H_A^* \quad (xxxvii)$$

Względna entalpia roztworu L jest wielkością addytywną w stosunku do względnych cząstkowych molowych entalpii składników roztworu:

$$L = n_A L_A + n_B L_B = n_A (H_A - H_A^*) + n_B (H_B - H_B^\infty) = H - (n_A H_A^* + n_B H_B^\infty) = H - H^\infty \quad (xxxviii)$$

i jest równa różnicy między entalpią roztworu o danym składzie (n_A, n_B), a entalpią roztworu nieskończenie rozcieńczonego, w którym jednak liczby moli składników byłyby takie same. Ponieważ zgodnie z definicją, przy nieskończonym rozcieńczeniu roztwór staje się roztworem doskonałym rozcieńczonym, wobec tego:

$$L = H - (n_A H_A^* + n_B H_B^\infty) = H - H^\infty = H^E \quad (\text{xxxix})$$

Względna entalpia roztworu jest entalpią nadmiarową H^E tego roztworu. Pozorna względna molowa entalpia roztworu jest natomiast zdefiniowana następującym równaniem:

$$L_\Phi = H_{\Phi,B} - H_B^\infty = \frac{L}{n_B} = \frac{H - n_A H_A^*}{n_B} - H_B^\infty \quad (\text{xl})$$

Ponadto:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = L_B = L_\Phi + n_B \left(\frac{\partial L_\Phi}{\partial n_B} \right) \quad (\text{xli})$$

i wobec tego

$$L_B = L_\Phi + m_B \frac{dL_\Phi}{dm} = \frac{d(mL_\Phi)}{dm} \quad (\text{xlii})$$

Względną cząstkową molową entalpię rozpuszczalnika określa z kolei zależność:

$$L_A = -\frac{n_B^2}{n_A} \left(\frac{\partial L_\Phi}{\partial n_B} \right) = -M_A m_B \left(\frac{\partial L_\Phi}{\partial m_B} \right) \quad (\text{xliii}).'$$

Wstęp

Roztwory elektrolitów odgrywają istotną rolę w wielu gałęziach chemii, zwłaszcza w chemii analitycznej i biochemii. Są one często mediami w procesach przemysłowych np. w przemyśle farmaceutycznym, nieorganicznym, w hydrometalurgii.

Roztwory elektrolitów to układy, które ze względu na swoją istotę, nie mogą być opisane jako roztwory idealne, co stanowi istotny problem dla teoretyków zajmujących się opisem ich właściwości termodynamicznych. Substancja rozpuszczona w wyniku dysocjacji tworzy jony o przeciwnych ładunkach, wzajemnie ze sobą oddziałujące.

W rozważaniach teoretycznych należy uwzględnić cząstki elektrycznie obojętne, które mogą oddziaływać z jonami. Przy omawianiu teorii roztworów elektrolitów należy mieć na uwadze właściwości rozpuszczalnika, którego polarność ma wpływ na zachowanie jonów substancji rozpuszczonej.

W rozcieńczonych roztworach elektrolitów najbardziej istotne są oddziaływania typu jon-dipol, różne dla kationów i anionów. Cząsteczki rozpuszczalnika traktuje się nie jako pojedyncze dipole w sensie elektrostatycznym, lecz jako struktury chemiczne, o nieco innej naturze na każdym z końców.

Każdy z jonów oddziałuje lokalnie z czterema lub sześcioma cząsteczkami rozpuszczalnika, które go otaczają. Jeśli przyjąć, że stężenie cząsteczek wody w czystej cieczy wynosi 55.5 mol/kg, to oznacza to, że w przypadku roztworów rozcieńczonych, tylko niewielki ułamek cząsteczek wody oddziałuje z jonami.

W miarę wzrostu stężenia elektrolitu, coraz większe jest znaczenie oddziaływań typu jon – jon. Pole elektrostatyczne jonów ma charakter pola dalekiego zasięgu, chociaż siły oddziaływania elektrostatycznego zmniejszają się z kwadratem odległości między środkami jonów. Efektem istnienia pola elektrostatycznego jest tworzenie chmur jonowych

o przeciwnym ładunku. Właściwości tychże chmur zmieniają się wraz z temperaturą i odległością od jonu centralnego. Przewaga oddziaływania typu jon – jon nad oddziaływaniem jon - dipol uwidacznia się zwłaszcza w przypadku, gdy rozważamy elektrolit o jonach o wartościowości większej niż jeden i o dużym stężeniu.

Właściwości roztworów rzeczywistych elektrolitów określone są za pomocą funkcji nadmiarowych i współczynników aktywności. Określenie funkcji nadmiarowych roztworów – entalpii swobodnej, pozwala na określenie innych właściwości roztworów przez różniczkowanie funkcji nadmiarowej.

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie entalpii rozpuszczania dla wybranych siarczanów metali przejściowych i określenie na tej podstawie pozornych entalpii roztworów. Dane te są istotne, gdyż pozwalają na określenie właściwości termodynamicznych roztworów, w tym również zależności aktywności od temperatury na podstawie równań opisanych przez K.S. Pitzera.

Analiza termodynamiczna procesu rozpuszczania, który jest tak ważny w technologiach produkcyjnych, pozwala wysunąć wnioski dotyczące właściwości i struktury roztworów elektrolitów. Wyznaczone na drodze analizy kalorymetrycznej entalpie rozpuszczania pozwalają ocenić nie tylko bezpośredni efekt cieplny procesu rozpuszczania, lecz również umożliwiają określenie wpływu temperatury na współczynniki aktywności badanych soli.

Przedmiotem badań były jednowodne siarczany metali przejściowych. Wybór tychże soli podyktowany jest m.in. własnościami barwnymi ich tlenków i hydroksytlenków, przez co znajdują one zastosowanie w procesach wytwarzania pigmentów nieorganicznych do farb, lakierów, środków do konserwacji drewna, czy przy produkcji cementu. Nadto wybrane siarczany miedzi i niklu stanowią produkty uboczne w procesach rafinacji elektrolitycznej miedzi w KGHM Polska Miedź S.A. Celem

prowadzonych badań omawianej grupy soli związane jest z oceną możliwości zagospodarowania produktów odpadowych, gdzie pierwszym krokiem jest termodynamiczna analiza właściwości ich roztworów i równowag rozpuszczalności.

Cel i zakres pracy

Przedmiotem badań były entalpie rozpuszczania siarczanów metali przejściowych 3d elektronowych. Badana grupa związków nie została wybrana w sposób przypadkowy. Roztwory tych soli występują w technologii siarczanowej wytwarzania ditlenku tytanu, a także innych pigmentów nieorganicznych. Badane sole stanowią również często produkt uboczny procesów oczyszczania elektrolitycznego metali.

Entalpie rozpuszczania tych soli w wodzie badano metodą kalorymetryczną w zakresie stężeń od 0.01 mol/kg do ok. 0.30 mol/kg. Pomiary prowadzono w różnych zakresach temperaturowych, co pozwala na przewidywanie wpływu temperatury na właściwości roztworu elektrolitu.

W rozdziale pierwszym omówiono ważniejsze teorie roztworów elektrolitów, które umożliwiają ich opis kwantowo – mechaniczny. Jest to istotne ze względów poznawczych, gdyż dobrze ujmujący właściwości, mocnych elektrolitów, model pozwala na predykcję właściwości roztworów w funkcji stężenia roztworu.

Rozdział drugi poświęcony jest charakterystyce roztworów elektrolitów w ujęciu termodynamicznym. Zebrano tu dane dotyczące molowych integralnych funkcji termodynamicznych oraz odpowiadających im wielkości cząstkowych molowych. Omówiono współczynniki aktywności, jako wielkości fizyczne umożliwiające termodynamiczną charakterystykę rzeczywistych roztworów mocnych elektrolitów.

W rozdziale trzecim przedstawiono zagadnienia dotyczące procesu rozpuszczania soli z uwzględnieniem efektów energetycznych, ze szczególnym naciskiem położonym na poszczególne wielkości termodynamiczne, które stosowane są do charakterystyki procesu rozpuszczania i właściwości roztworów.

W kolejnym rozdziale przedstawiono wyniki doświadczalne badań kalorymetrycznych procesu rozpuszczania soli, przy użyciu kalorymetru cieczowego typu

isoperibol. Omawiane dane dotyczą nie tylko całkowitego efektu cieplnego wyznaczonego dla danego procesu, lecz również określają całkowitą entalpię molową, oraz entalpię różniczkową.

Dane te zostały następnie wykorzystane w rozdziale piątym do wyznaczenia pochodnych temperaturowych współczynników aktywności dla badanych elektrolitów. Wyniki te porównano następnie ze współczynnikami aktywności wyznaczonymi metodą izopiesticzną.

1. Roztwory elektrolitów

Znaczenie praktyczne roztworów elektrolitów, które występują w niemal każdym procesie technologicznym stymulowało prace badawcze nad opracowaniem modeli teoretycznych, które w sposób zadawalający określałyby ich właściwości w funkcji stężenia i temperatury.

Roztwór elektrolitu powstaje w wyniku rozpuszczania substancji, która w polarnym rozpuszczalniku może dysocjować na jony. Procesowi rozpuszczania towarzyszą efekty cieplne, które w warunkach izobarycznych określone są przez zmianę entalpii rozpatrywanego układu. W dalszych częściach tego rozdziału przedstawiono najważniejsze modele teoretyczne w termodynamice roztworów elektrolitów.

1.1 Teoria dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa

Według Arrheniusa substancje uzyskują właściwości elektrolitów po rozpuszczeniu ich w wodzie, w której ulegają zdysocjowaniu na jony w sposób częściowy. W celu ilościowego określenia dysocjacji przyjął on stopień dysocjacji jako wielkość wyrażającą stosunek stężenia cząsteczek, które uległy dysocjacji do stężenia cząsteczek elektrolitu wprowadzonych do układu.

Znane w tym czasie zależności przewodnictwa równoważnikowego w funkcji stężenia, tłumaczył Arrhenius prawem przesunięć równowagi chemicznej, tj. założeniem, że ze wzrostem stężenia elektrolitu następuje cofnięcie dysocjacji, co pociąga za sobą zmniejszenie stężenia jonów na korzyść niezdisocjonowanej części elektrolitu. W wyniku tego następuje zmniejszenie przewodnictwa równoważnikowego przy wzrastającej wartości stężenia. Stosunek przewodnictwa równoważnikowego dla danego stężenia do przewodnictwa równoważnikowego przy nieskończenie dużym

rozcieńczeniu jest w myśl teorii Arrheniusa miarą stopnia dysocjacji elektrolitu na jony [22].

Fakt, że wybrane elektrolity wykazywały odchylenia od zaproponowanej teorii Arrhenius tłumaczył różną wartością stopnia dysocjacji. Zasadność powyższej teorii można podważyć porównując wartości stopni dysocjacji wyznaczonych powyższą metodą dla niektórych substancji i metodą van't Hoffa, która umożliwia wyznaczenie stopnia dysocjacji elektrolitu przez pomiar ciśnienia osmotycznego.

Omawiana teoria nie uwzględnia przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika, która dla wody w temperaturze 298,15 K przyjmuje wartość $0,1127 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ [4], co daje dużą wartość względnej przenikalności elektrycznej, która wynosi 78,54 [-]. Można więc wnioskować, że siły oddziaływania elektrostatycznego między jonami w roztworze będą rzędu osiemdziesięciu razy mniejsze niż ma to miejsce w próżni. Powyższe oddziaływania i próby usunięcia nieścisłości teorii Arrheniusa zostały uwzględnione dopiero w późniejszych teoriach mocnych elektrolitów.

Nowe spojrzenie na zagadnienia związane z oddziaływaniem elektrostatycznym między jonami w roztworach elektrolitów zaprezentowali Debye i Hückel.

1.2 Teoria mocnych elektrolitów Debye'a – Hückela

Zaproponowany przez Debye'a i Hückela model pozwala na pełniejszą analizę właściwości roztworów elektrolitów w porównaniu z klasyczną teorią dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa. Model ten uwzględnia oddziaływania elektrostatyczne między jonami w roztworze.

Na skutek działania sił elektrostatycznych [19] następuje swoiste uporządkowanie struktury roztworu, a wszelkie odchylenia od stanu roztworu doskonałego nawet

w przypadku roztworów rozcieńczonych tłumaczone są właśnie występowaniem sił międzyjonowych. Model zakłada całkowitą dysocjację elektrolityczną w niektórych roztworach, wprowadzając podział na elektrolity mocne (dysocjacja zupełna) i elektrolity słabe[11].

Założenia, na których oparta jest omawiana teoria, postulują istnienie atmosfery jonowej, gdzie przyjmuje się, że każdy jon jest otoczony przez jony przeciwnego znaku, których sumaryczny ładunek jest równy wartości jonu centralnego, lecz o przeciwnym do niego znaku, a rozkład ładunku elektrycznego w chmurze jonowej jest zgodny z rozkładem Maxwella – Boltzmanna [8].

W prezentowanym modelu jony traktowane są jako sztywne kule o ustalonej średnicy, a minimalna odległość, na jaką mogą zbliżyć się jony, jest równa wartości promienia kuli.

Jony w atmosferze jonowej poruszają się wykorzystując energię termiczną, zgodnie z potencjałem elektrycznym, którego wartość można wyznaczyć z równania Poissona [22]:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = - \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1.1)$$

gdzie gęstość ładunku ρ w obszarze rozpatrywanego potencjału φ można określić przyjmując rozkład Maxwella – Boltzmanna [26]:

$$\rho = \sum N_i q_i = \sum N_i q_i e^{-q_i \varphi / kT} \quad (1.2)$$

Po uwzględnieniu powyższej zależności równanie różniczkowe (1.1) przyjmuje postać [7]:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = - \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum N_i q_i e^{-q_i \varphi / kT} \quad (1.3)$$

Jeżeli przyjmiemy, że mamy do czynienia z roztworem rozcieńczonym, wówczas energia pochodząca od oddziałujących ładunków jest znacznie mniejsza od energii

termicznej tj. $q_i\varphi \ll kT$. W takim przypadku funkcję określającą gęstość ładunku można rozwinąć w szereg potęgowy, w którym można pominąć wyrazy wyższego rzędu [20]:

$$e^{-q_i\varphi / kT} = 1 - \frac{q_i\varphi}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{q_i\varphi}{kT} \right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{q_i\varphi}{kT} \right)^3 + \dots \quad (1.4)$$

Podstawiając zależność (1.4) do równania (1.3) otrzymujemy:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = - \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\sum N_i q_i - \sum \frac{N_i q_i^2 \varphi}{kT} \right) \quad (1.5)$$

W równaniu tym, po prawej stronie pierwsza suma się zeruje, ze względu na elektroobojętność roztworu, co prowadzi do równania:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{e^2 \varphi}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \sum N_i z_i^2 \quad (1.6)$$

które można przedstawić również w formie [21]:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \beta^2 r^2 \varphi \quad (1.7)$$

gdzie β jest parametrem zależnym od temperatury, siły jonowej i przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika.

Rozwiązanie ogólne równania różniczkowego (1.6) ma postać:

$$\varphi = \frac{A}{r} e^{-\beta r} + \frac{B}{r} e^{\beta r} \quad (1.8)$$

Parametry A i B można wyznaczyć z warunków brzegowych, gdyż przy $r \rightarrow \infty$, $\varphi \rightarrow 0$ daje wartość B równą zero. Po uwzględnieniu powyższego równania i równania (1.1) otrzymujemy wyrażenie na gęstość ładunku atmosfery jonowej [25]

$$\rho = \frac{-A\beta^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{r} e^{-\beta r} \quad (1.9)$$

Po uwzględnieniu warunku, w którym całkowity ładunek atmosfery jonowej jest równy co do wartości ładunkowi jonu centralnego lecz przeciwnego znaku, parametr A wynosi :

$$A = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{e^{\beta a}}{1 + \beta a} \right) \quad (1.10)$$

Potencjał pola elektrycznego pochodzący od jonu centralnego i od atmosfery jonowej można wyrazić równaniem:

$$\varphi = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \left(\frac{e^{\beta a}}{1 + \beta a} e^{-\beta a} \right) \quad (1.11)$$

Odejmując od wyrażenia (1.11) potencjał pochodzący jedynie od jonu centralnego otrzymujemy przy założeniu, że odległość $a = r$ i ładunki są punktowe, wyrażenie na potencjał atmosfery jonowej [19]:

$$\varphi = \frac{ez_i\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (1.12)$$

Wykorzystując tak wyznaczony potencjał można określić współczynnik aktywności jonu, gdyż praca przy przenoszeniu pojedynczego jonu w polu potencjału jest równa zmianie entalpii swobodnej ΔG [19]:

$$\Delta G = \int_0^{ez_i} \varphi dq \quad (1.13)$$

oraz

$$\Delta G = \mu_i^{rz} - \mu_i^d = RT \ln \gamma_i \quad (1.14)$$

Przyrównując stronami równania (1.13) oraz (1.14), wyznaczamy graniczne prawo Debye'a – Hückla [7]:

$$\ln \gamma_i = -\frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \left(\frac{2N_A e^2}{\epsilon_0\epsilon_r RT} \cdot I \right)^{0,5} \quad (1.15)$$

Średni jonowy współczynnik aktywności w roztworach wodnych w temperaturze 298,15 [K] określa równanie:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_- z_+| \sqrt{I} \quad (1.16)$$

gdzie I oznacza się siłą jonową roztworu.

Jeśli uwzględni się modyfikację omawianej teorii wprowadzone przez Debye'a i Hückla, w której rozpatruje się promienie jonowe oraz własności rozpuszczalnika otrzymuje się wówczas wyrażenie [26]:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_-z_+| \cdot \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (1.17)$$

pozwalające na rozszerzenie zastosowania równania na roztwory o stężeniu do 0,2 mol/dm³. W równaniu tym A , B są stałymi półempirycznymi, z_- , z_+ - ładunkami formalnymi, I - siłą jonową, a - jest parametrem równym promieniowi chmury jonowej.

1.3 Teoria Stokesa – Robinsona

Poprawny opis własności elektrolitów przy wykorzystaniu teorii Debye'a-Hückela jest zawężony do stosunkowo niewielkiego zakresu stężeń.

W zagadnieniach praktycznych, takich jak np.: procesy rozpuszczania soli mineralnych często mamy do czynienia z siłą jonową rzędu 20 [mol/kg]. Okazuje się jednak, że modyfikacja wprowadzona przez Stokesa i Robinsona rozszerza znacząco zakres stosowalności teorii Debye'a-Hückela [17].

Robinson i Stokes odwołali się do teorii Bjerruma, który zwracał uwagę, że jony powstające w roztworze w wyniku procesu rozpuszczania biorą udział w procesie hydratacji, co powinno wpływać na ich aktywność. Częsteczka elektrolitu M_aX_b dysocjuje na pewną ilość jonów v równą co do wartości sumie współczynników stechiometrycznych a i b , przyłączając pewną ilość cząsteczek wody (n), czego wynikiem jest zwiększenie rzeczywistego stężenia molalnego m_h elektrolitu, w stosunku do molalności obliczanej bez uwzględnienia efektu hydratacyjnego m . W układzie

dwuskładnikowym zawierającym 1 mol elektrolitu oraz s moli rozpuszczalnika dysocjację elektrolitu można przedstawić równaniem [13]:

$$M_a^{z_+} X_b^{z_-} = aM^{z_+} + bX^{z_-} \quad (1.18)$$

Entalpię swobodną rozpatrywanego roztworu dla s moli rozpuszczalnika określa równanie [21]:

$$G = s\mu_1 + \mu_2 \quad (1.19)$$

lub z uwzględnieniem potencjału chemicznego hydratyzowanego elektrolitu [23]:

$$G = (s - n)\mu_1 + \mu_2' \quad (1.20).$$

W wyniku otrzymuje się zależność określającą potencjał chemiczny hydratyzowanego elektrolitu w funkcji potencjału chemicznego całej masy rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [16]

$$\mu_2' = n\mu_1 + \mu_2 \quad (1.21)$$

Potencjał chemiczny każdego składnika jest funkcją jego aktywności i dla rozpuszczalnika można go przedstawić w formie:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1 \quad (1.22)$$

natomiast dla substancji rozpuszczonej w symetrycznym układzie odniesienia:

$$\mu_2 = \mu_{21}^{\otimes} + RT \ln a_2 = \mu_2^{\otimes} + \nu RT \ln x_2 + \nu RT \ln \gamma_{\pm x} \quad (1.23)$$

gdzie:

$$x_2 = \frac{\nu}{s + \nu}$$

W analogiczny sposób można wyrazić potencjał chemiczny dla elektrolitu hydratyzowanego [20]:

$$\mu_2' = \mu_{21}^{\otimes'} + RT \ln a_2 = \mu_2^{\otimes'} + \nu RT \ln x_2' + \nu RT \ln \gamma_{\pm x}' \quad (1.24)$$

gdzie:

$$x_2' = \frac{\nu}{s + \nu - n}$$

Po podstawieniu równań (1.22) - (1.24) do równania (1.21) otrzymuje się zależność:

$$\mu_2^{\otimes} - \mu_2^{\otimes'} + n\mu_1^* + nRT \ln a_1 + \nu RT \ln \frac{s + \nu - n}{s + \nu} + \nu RT \ln \gamma_{\pm x} = \nu RT \ln \gamma'_{\pm \gamma} \quad (1.25)$$

Jeśli rozpatrujemy roztwór nieskończenie rozcieńczony, to aktywność wody oraz współczynniki aktywności będą równe jedności i wobec tego:

$$\mu_2^{\otimes} - \mu_2^{\otimes'} + n\mu_1^* = 0 \quad (1.26)$$

Po uwzględnieniu zależności (1.26) i podstawieniu do równania (1.25) otrzymuje się:

$$\ln \gamma'_{\pm x} = \ln \gamma_{\pm x} + \frac{n}{\nu} \ln a_1 + \ln \frac{s + \nu - n}{s + \nu} \quad (1.27)$$

Równanie (1.27) można przekształcić tak, aby uzyskać zależność funkcyjną współczynników aktywności wyrażoną w skali molalności:

$$\ln \gamma'_{\pm x} = \ln \gamma_{\pm m} + \frac{n}{\nu} \ln a_1 + \ln [1 + 0,001 M_1 (\nu - n) m] \quad (1.28)$$

Biorąc pod uwagę równanie Debye'a-Hückela określający średni jonowy współczynnik aktywności elektrolitu, otrzymuje się równanie [22]:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_- z_+| \cdot \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} - \frac{n}{\nu} \log a_1 - \log [1 + 0,001 M_1 (\nu - n) m] \quad (1.29)$$

gdzie A , B są stałymi półempirycznymi, z_- , z_+ - ładunkami formalnymi, I - siłą jonową, a - jest parametrem równym sumie promieni jonowych.

1.4 Teoria Pitzera

W przypadku roztworów stężonych elektrolitów, występują istotne różnice między współczynnikami aktywności obliczonymi z przedstawionych równań, a wielkościami wyznaczonymi doświadczalnie. Wynika stąd fakt, że dla roztworów stężonych siła jonowa jako jedyna wielkość określająca właściwości elektrolitów, jest niewystarczająca. Należy uwzględnić oddziaływania o innej naturze, które w tych roztworach występują. Dla przykładu w stężonych roztworach elektrolitów występują oddziaływania pomiędzy jonami i dipolami rozpuszczalnika.

Wprawdzie oddziaływania te mają niewielki zasięg, jednakże ich wpływu nie można pominąć, gdyż ich występowanie powoduje pozorne zmniejszenie liczby swobodnych cząsteczek polarnego rozpuszczalnika w roztworze. Ponadto, zauważono związek między wartościami współczynnika aktywności jonów elektrolitu a obecnością innych elektrolitów w rozpatrywanym roztworze. Wszystkie te zależności zostały ujęte w fenomenologicznej teorii stężonych roztworów elektrolitów, która została zaproponowana przez K. S. Pitzera.

Wychodząc z nadmiarowego potencjału termodynamicznego roztworu przedstawionego w postaci rozwinięcia wirialnego [5]:

$$\frac{G^{ex}}{w_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (1.30)$$

można wyznaczyć układ półempirycznych równań, które pozwalają pozwalających w zadowalający sposób opisać właściwości roztworu elektrolitu. K. S. Pitzer założył, że pierwszy składnik prawej strony wyrażenia (1.30) jest analogiczny jak w teorii Debye'a – Hückela i zależy jedynie od siły jonowej roztworu. Można go przedstawić równaniem [16]:

$$f(I) = -A_\varphi \frac{4I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (1.31)$$

gdzie wartość parametru b dla elektrolitów symetrycznych typu 2:2 wynosi 1,2 natomiast wielkość A_φ jest parametrem Debye'a – Hückela określonym następująco:

$$A_\varphi = \frac{\sqrt{2}}{24\pi} (1000 N_A \rho_w)^{0.5} \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 kT} \right)^{1.5} \quad (1.32)$$

gdzie N_A - jest stałą Avogadro, ρ_w - gęstością rozpuszczalnika, e - ładunkiem elementarnym, ε - względną przenikalnością ośrodka, ε_0 - przenikalnością dielektryczną próżni, k - stałą Boltzmanna, T - temperaturą w skali bezwzględnej.

Parametry λ_{ij} oraz μ_{ijk} , zależne od siły jonowej, odnoszą się do oddziaływań dalekiego zasięgu pomiędzy jonami, przy czym λ_{ij} dotyczy oddziaływań binarnych i jest zależny od temperatury oraz siły jonowej, natomiast parametr μ_{ijk} ujmuje oddziaływania trzech jonów. Wyrażenie (1.32) można uzupełniać o kolejne składniki, które będą odzwierciedlać oddziaływania pomiędzy większymi grupami jonów bądź neutralnych cząsteczek. Wpływ siły jonowej uwzględnia się tylko w parametrze λ_{ij} , który można przedstawić dla elektrolitu 2:2 równaniem:

$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(1)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha^2 I} [1 - \exp(-\alpha I)(1 + \alpha\sqrt{I})] \quad (1.33)$$

gdzie α przyjmuje wartości zależne od rodzaju elektrolitu. W przypadku elektrolitu typu 2:2 jest to wartość 1,2. Omawiany model daje wyniki zgodne z danymi eksperymentalnymi nie tylko dla roztworów rozcieńczonych, ale z powodzeniem może być zastosowany do roztworów stężonych.

Model Pitzera określa wartość jonowych współczynników aktywności γ , który dla kationów określa równanie (1.34):

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M &= z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} & (i) \geq \text{sól} & (1.34) \\
 &+ \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{MCa} \right) & (ii) \geq 2 & \text{kationy} \\
 &+ \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \psi_{Ma a'} & (iii) \geq 2 & \text{aniony} \\
 &+ 2 \sum_n m_n \lambda_{Mn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Mnn} & (iv) \geq 1 \text{cz.} & \text{neutralna} \\
 &+ 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{Mnn'} & (v) \geq 2 \text{cz.} & \text{neutralne} \\
 &+ 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \xi_{Mna} & (vi) \geq 1 \text{ anion, } \geq 1 \text{cz.} & \text{neutr.} \\
 &+ 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \eta_{Mnc} & (vii) \geq 2 \text{kationy, } \geq 1 \text{cz.} & \text{neutr.}
 \end{aligned}$$

Współczynnik aktywności dla anionu X określa natomiast równanie (1.35):

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X &= z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} & (i) \geq \text{sól} & (1.35) \\
 &+ \sum_a m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa} \right) & (ii) \geq 2 & \text{kationy} \\
 &+ \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \psi_{cc'X} & (iii) \geq 2 & \text{aniony} \\
 &+ 2 \sum_n m_n \lambda_{Xn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Xnn} & (iv) \geq 1 \text{cz.} & \text{neutralna} \\
 &+ 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{Xnn'} & (v) \geq 2 \text{cz.} & \text{neutralne} \\
 &+ 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \xi_{ncX} & (vi) \geq 1 \text{ anion, } \geq 1 \text{cz.} & \text{neutr.} \\
 &+ 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \eta_{Xna} & (vii) \geq 2 \text{kationy, } \geq 1 \text{cz.} & \text{neutr.}
 \end{aligned}$$

Współczynnik aktywności dla cząstek neutralnych N określony jest następującą zależnością (1.36):

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_n \lambda_{Nn} m_n + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Nnn} \quad (i) \geq 1 \text{cz.} \quad \text{neutralna} \quad (1.36)$$

$$+ 6 \sum_n m_N m_n \mu_{NNn} \quad (ii) \geq 2cz. \text{ neutralne}$$

$$+ 6 \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \mu_{Nnn'} \quad (iii) \geq 3cz. \text{ neutralne}$$

$$+ 2 \sum \lambda_{Nc} m_c + 2 \sum_a \lambda_{Na} m_a + \sum_c \sum_a m_c m_a \xi_{Nca} \quad (iv) \geq 1kation, \geq 1anion$$

$$+ \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \eta_{Ncc'} \quad (v) \geq 2kationy$$

$$+ \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \eta_{Na a'} \quad (vi) \geq 2aniony$$

$$+ 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \mu_{Nnc} + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \mu_{Nna} \quad (vii) \geq 1cz.neutr., \geq 1kation, \geq 1anion.$$

W przypadku niezbyt stężonych roztworów współczynnik aktywności można wyznaczyć z zależności (1.37):

$$\ln \gamma = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a \quad (1.37)$$

gdzie:

$$F = -A_\phi \left[\frac{I^{0.5}}{1 + bI^{0.5}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{0.5}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B_{MX}$$

$$B_{MX} = [\beta_{MX}^0 g'(\alpha_1 I^{0.5}) + \beta_{MX}^2 g'(\alpha_2 I^{0.5})]$$

$$g'(\alpha_1 I^{0.5}) = -2 \left[1 - \frac{(1 + \alpha_1 I^{0.5} + \alpha_1^2 I)}{2} \right] \frac{\exp(-\alpha_1 I^{0.5})}{\alpha_1^2 I}$$

Zgodnie z równaniem Gibbsa – Duhema, współczynnik osmotyczny roztworu elektrolitów jest określony następującą zależnością (1.38):

$$(\phi - 1) = \frac{2}{\sum_i m_i} \left[\frac{-A^\phi I^{1.5}}{1 + 1.2I^{0.5}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \right] \quad (i) \geq 1cz.soli \quad (1.38)$$

$$+ \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) \quad (ii) \geq 2kationy$$

$$+ \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{aa'c} \right) \quad (iii) \geq 2aniony$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \sum_n m_n^3 \mu_{nnn} & (iv) \geq cz. & \text{neutralna} \\
 & + \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + 3 \sum_{n < n'} \sum m_n^2 m_{n'} \lambda_{nnn'} & (v) \geq 2cz. & \text{neutralne} \\
 & + 6 \sum_{n < n' < n''} \sum m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''} & (vi) \geq 3cz. & \text{neutralne} \\
 & + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + 3 \sum_n \sum_c m_n^2 m_c \mu_{nn'c} & (vii) \geq 1kation, \geq 1cz. & \text{neutralna} \\
 & + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 3 \sum_n \sum_a m_n^2 m_a \mu_{nn'a} & (vii) \geq 1anion, \geq 1cz. & \text{neutralna} \\
 & + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \xi_{nca} & (ix) \geq 1kation, \geq 1anion, \geq 1cz. & \text{neutralna} \\
 & + \sum_n \sum_{c < c'} \sum m_n m_c m_{c'} \eta_{ncc'} & (x) \geq 2kationy, \geq 1cz. & \text{neutralna} \\
 & + \sum_n \sum_{a < a'} \sum m_n m_a m_{a'} \eta_{naa'} & (xi) \geq 2aniony, \geq 1cz. & \text{neutralna} \\
 & + 6 \sum_c \sum_{n < n'} \sum m_c m_n m_{n'} \mu_{cnn'} & (xii) \geq 1kation, \geq 2aniony \\
 & + 6 \sum_a \sum_{n < n'} \sum m_a m_n m_{n'} \mu_{ann'} \quad \left. \vphantom{\sum_a \sum_{n < n'} \sum m_a m_n m_{n'} \mu_{ann'}} \right] & (xiii) \geq 1anion, \geq 2cz. & \text{neutralne}
 \end{aligned}$$

Opisywany model stosowany jest z powodzeniem do roztworów stężonych, jednakże jego istotnym mankamentem jest bardzo duża liczba parametrów, którą należy uwzględnić w przypadku roztworów wieloskładnikowych.

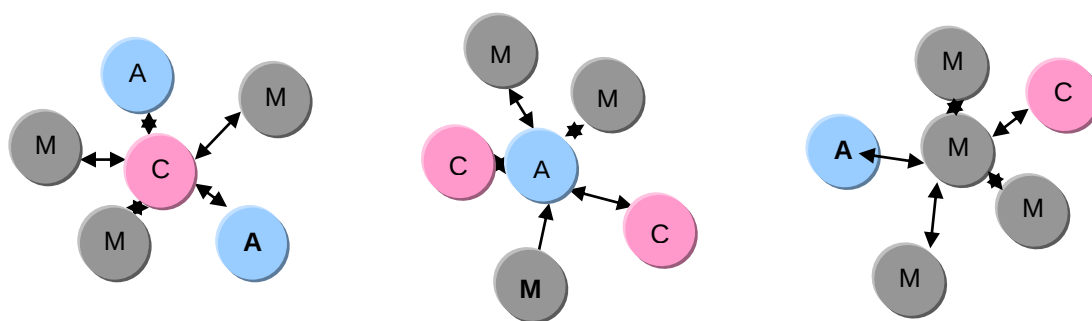
1.5 Teoria Chena ‘lokalnego stężenia’

Chen zaproponował model dla roztworów elektrolitów, który stanowi kombinację teorii K. S. Pitzera, teorii Debye’a i Hückla oraz teorii NRTL. Model ten łączy główne założenia omawianych powyżej teorii, uwzględniając oddziaływania dalekiego zasięgu typu jon – jon oraz oddziaływania bliskiego zasięgu. W zastosowaniach omawianego modelu do analizy układów wieloskładnikowych wykorzystuje się równanie Born’a,

aby przetransponować warunki odniesienia z układu nieskończenie rozcieńczonego wieloskładnikowego, do roztworu wodnego.

Model ten opiera się na dwóch głównych założeniach:

- występowaniu oddziaływań odpychających bliskiego zasięgu, które na poziomie molekularnym są na tyle duże, iż obszar ‘lokalnego uporządkowania’ wokół wybranego jonu może zawierać jedynie cząstki obojętne elektrycznie, lub jony o ładunku przeciwnym; w przypadku gdy centrum stanowi cząstka obojętne może być ona otoczona zarówno przez cząstki obojętne jak i jony o dowolnym znaku. Struktury takie przedstawia rys.(1.1.)



Rys. 1.1. Trzy możliwe układy cząstek w teorii ‘lokalnego stężenia’ Chena

- występowaniu lokalnej elektroobojętności, co oznacza, że rozkład kationów i anionów wokół centralnej obojętnej elektrycznie cząstki musi dać wartość zerową ładunku, a zmiana entalpii swobodnej układu jest sumą algebraiczną udziałów wynikających z oddziaływań bliskiego i dalekiego zasięgu [6]:

$$\Delta G^{EX} = \Delta G^{EX,PDH} + \Delta G^{EX,Born} + \Delta G^{EX,LC} \quad (1.39)$$

Indeksy PDH, Born i LC odnoszą się odpowiednio do przybliżeń Pitzera, Debye’a-Hückela, Borna oraz ‘lokalnego składu’. Przez zróżniczkowanie równania (1.39.) pamiętając, że $T, p, n_j[i] = \text{constans}$ otrzymujemy współczynniki aktywności dla i-tego składnika, którym może być neutralna molekula lub jon:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{PDH} + \ln \gamma_i^{Born} + \ln \gamma_i^{LC} \quad (1.40)$$

Udział rozszerzonej przez Pitzera teorii Deble - Hückla sprowadza się tu do wykorzystania równania [18]:

$$\ln \gamma_j = -z_j^2 A_x \left[\frac{2}{\rho^*} \ln(1 + \rho^* I_x^{0,5}) + \frac{I_x^{0,5} (1 - 2I_x z_j^{-2})}{(1 + \rho^* I_x^{0,5})} \right] \quad (1.41)$$

gdzie:

$$\rho^* = r_0 \left(\frac{2 \cdot 10^6 e^2 N_A \rho_s}{m_s \varepsilon_0 D_s k T} \right)^{0,5} \quad (1.42)$$

$$A_x = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi \cdot 10^6 N_A \rho_s}{m_s} \right)^{0,5} \left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 D_s k T} \right)^{1,5} \quad (1.43)$$

które uwzględnia oddziaływania dalekiego zasięgu, umożliwiając wyznaczenie sił kulomba dla roztworu nieskończenie rozcieńczonego. Właściwości rozpuszczalnika są uwzględnione w przenikalności dielektrycznej D_s i gęstości rozważanego ośrodka ρ_s .

Przybliżenie Borna wykorzystywane jest w przypadku analizy układów, w których rozpuszczalnikiem jest mieszanina kilku substancji [23]:

$$\frac{\Delta G^{EX, Born}}{RT} = \frac{e^2}{8\pi k T \varepsilon_0} \left[\frac{1}{D_s^{mix}} - \frac{1}{D_s^w} \right] \frac{\sum_i x_i z_i^2}{100 r_B} \quad (1.44)$$

Powyższe równanie pozwala po przekształceniu na wyznaczenie wartości współczynnika aktywności dla i-tego składnika z uwzględnieniem przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika będącego mieszaniną przynajmniej dwóch składników [20]:

$$\ln \gamma_i^{Born} = \frac{e^2 z_i^2}{800 \pi k T \varepsilon_0 r_B} \left[\frac{1}{D_s^{mix}} - \frac{1}{D_s^w} \right] \quad (1.45)$$

Wkład pochodzący natomiast od teorii ‘lokalnego składu’ sprowadza się do wprowadzenia kilku niewielkich poprawek w modelu NRTL odnoszącego się do

roztworów nieelektrolitów. Wyznaczanie tego udziału ma sens tylko wówczas, gdy faza ciekła jest mieszaniną przynajmniej dwóch cieczy. Wprowadzone zmiany pozwalają na określenie wyrażenia definiującego współczynnik aktywności, które dla kationu przyjmuje postać [15]:

$$\frac{1}{Z_c} \ln \gamma_c^{LC} = \frac{X_s^2 \tau_{cs} G_{cs}}{(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s)^2} - \frac{X_a \tau_{sa} X_s G_{sa}}{(X_c + X_s G_{sa})^2} + \frac{X_s \tau_{sc} G_{sc}}{(X_a + X_s G_{sc})} - \tau_{sc} - G_{cs} \tau_{cs} \quad (1.46)$$

Istotnym aspektem modelu Chena jest występowanie kilku parametrów estymowanych, włączając w to parametr ρ dla oddziaływań kulombowskich dalekiego zasięgu, przy czym często przyjmowaną wartością wspomnianego parametru jest, w przypadku roztworów wodnych, stała wynosząca w przybliżeniu 14,9. Wartości pozostałych parametrów $\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$ nie można założyć a priori, co stanowi utrudnienie w korzystaniu z powyższego modelu.

1.6 Teoria MSA (*Mean Spherical Approximation*)

Dotychczas omawiane modele roztworów opierały się na teorii Debye – Hückela. Teoria Debye – Hückela nie uwzględnia skończonych rozmiarów jonów w roztworze co prowadzi do nadmiernego znaczenia oddziaływań typu jon – jon. Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu było wprowadzenie założenia, że rozpatrywany układ tworzą sztywne kule o różnych promieniach, przyporządkowanych cząstkom rozpuszczalnika i jonom. Teoria ta, zwana teorią MSA (*Mean Spherical Approximation*) sprowadza się do stwierdzenia, iż wszystkie jony mają skończone rozmiary, co wpływa

na rozmieszczenie jonów wokół jonu centralnego, przy równoczesnym uwzględnieniu sił pola elektrostatycznego.

Wprowadzenie rozmiarów jonów pozwala na traktowanie roztworu nie jako ośrodka ciągłego lecz o zróżnicowanej budowie zwłaszcza, gdy analizuje się obszar wokół jonu centralnego.

W celu uproszczenia modelu zakłada się, iż zarówno kationy jak i aniony mają jednakowe rozmiary, oczywiście różne od rozmiarów cząsteczek rozpuszczalnika. Jeśli przez r_s oznaczyć promień cząsteczki rozpuszczalnika, traktowanej jako kula, natomiast r_i promienie kationów i anionów (które w uproszczeniu przyjęto za równe sobie), wówczas oddziaływania typu jon – jon można opisać w zależności od odległości między jonami jako zerowe $g_{ij}(r) = 0$, dla sytuacji w której odległość międzyjonowa nie przekracza dwukrotnej wartości promienia jonu, lub jako konkretną wartość opisaną wyrażeniem [21]:

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij}(r) = -\frac{z_i z_j \beta e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (1.47)$$

jeśli spełniony jest warunek $r > 2r_i$, gdzie z_i i z_j są wartościami ładunku formalnego dla jonów odpowiednio i, j, natomiast β jest odwrotnością iloczynu stałej Boltzmanna i temperatury liczonej w skali bezwzględnej $\left(\beta = \frac{1}{kT} \right)$.

Funkcja opisująca oddziaływania jon – dipol przyjmuje wartość zerową $g_{id}(r, \omega) = 0$, dla przypadku gdy odległość między analizowanymi cząsteczkami r jest mniejsza od sumy promienia jonu r_i i dipola r_s . W przypadku gdy nie jest spełnione powyższe założenie, tj. $r > r_i + r_s$, wówczas omawiana funkcja przybiera postać [7]:

$$c_{id}(r, \omega) = \frac{z_i e_0 p \beta s_\omega s_r}{4\pi \epsilon_0 r^2} \quad (1.48)$$

gdzie p jest momentem dipolowym rozpuszczalnika, s_ω wektorem jednostkowym w kierunku dipola, s_r wektorem jednostkowym w kierunku r , ω zmienną kątową opisującą orientację przestrzenną dipola.

W przypadku gdy odległość między dwoma dipolami nie przekracza dwukrotnej wartości promienia należy przyjąć, iż funkcja określająca oddziaływanie dipol – dipol również się zeruje. Dopiero gdy odległość $r > r_s$ wówczas [10]:

$$c_{dd}(\omega_1, r, \omega_2) = \frac{\beta p^2}{4\pi \epsilon_0 r^3} [(s_1 s_r)(s_2 s_r) - s_1 s_2] \quad (1.49)$$

gdzie kierunek dipola jest określony wektorem jednostkowym s_1, s_2 .

Opierając się na powyższych założeniach oraz wykorzystując równanie Örnsteina – Zernike’a można zapisać wyrażenie opisujące energię Gibbsa w postaci:

$$\Delta_s G_i = -\frac{N_A (z_i e_0)^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{r_s}{\lambda_s r_i}} \right) \quad (1.50)$$

gdzie λ_s jest to parametr polaryzacji rozpuszczalnika, którego wartość wyznacza się na podstawie analizy własności dielektrycznych rozpuszczalnika przy zastosowaniu równania Wertheima [20] :

$$\lambda_s^2 (1 + \lambda_s)^4 - 16\epsilon_s = 0 \quad (1.51)$$

Dla wody w temperaturze 298 K wartość λ_s wynosi 2,65 przy założeniu względnego współczynnika przenikalności dielektrycznej równego 78,46.

W przypadku gdy stosunek $\frac{r_s}{\lambda_s}$, opisany dalej jako δ_s , dąży do zera, wyrażenie $\Delta_s G_i$

sprowadza się do postaci modelu prezentowanego przez Borna. Opierając się na prostej zależności pomiędzy entropią i entalpią swobodną $\Delta_s S_i = -\frac{d\Delta_s G_i}{dT}$ można również wyznaczyć entropię [12]:

$$\Delta_s S_i = \frac{N_A (z_i e_0)^2}{8\pi \epsilon_0} \left[\frac{1}{\epsilon_s^2} \frac{1}{(r_i + \delta_s)} \frac{d\epsilon_s}{dT} - \frac{1}{(r_i + \delta_s)^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{d\delta_s}{dT} \right] \quad (1.52)$$

gdzie pochodna współczynnika temperaturowego δ_s jest określana jako:

$$\frac{d\delta_s}{dT} = \frac{rs}{\lambda_s^2} \frac{d\lambda_s}{dT} \quad (1.53)$$

Co jest godne uwagi, estymacja entalpii swobodnej dla kationów przy zastosowaniu modelu MSA jest znacznie lepsza, niż w modelu Borna.

Nie oznacza to jednak, że wartości entalpii i entropii są porównywalne z wartościami eksperymentalnymi w przypadku analizy anionów. Zasadniczym problemem związanym z wyznaczeniem prawidłowych wartości szukanych wielkości termodynamicznych jest pomijanie oddziaływań dipol – dipol w przypadku wyznaczania entalpii swobodnej i entropii, co wymaga wprowadzenia poprawki uwzględniającej tego rodzaju oddziaływanie:

$$\Delta_s G_i = - \frac{N_A (z_i e_0)^2}{8\pi \epsilon_0 \left(r_i + \frac{1}{\epsilon_s} \right)} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) (1 - f_{dd}) \quad (1.54)$$

gdzie f_{dd} odpowiada za oddziaływanie dipol – dipol przyjmując wartość znacznie mniejszą od jedności.

Jony, które posiadają identyczny promień oraz ten sam ładunek formalny zgodny co do wartości bezwzględnej, będą zupełnie inaczej zachowywać się w procesie solwatacji jeśli porównuje się kationy i aniony. Należy wobec tego przyjąć, iż roztwór elektrolitu nie posiada ciągłej jednolitej struktury lecz można mówić tu o lokalnym uporządkowaniu. Bliższa analiza modelu pozwala zauważyć, że istotny jest również inny czynnik – liczba koordynacyjna, której wartości są często bardzo trudne do ustalenia.

Reasumując, model MSA daje dobre przybliżenia jedynie w przypadku roztworów zawierających jednoatomowe jony pierwiastków grup głównych, a teoria jest o tyle istotna, iż pozwala wyjaśnić różnice w oddziaływaniach anionów i kationów z rozpuszczalnikiem.

2. Termodynamiczna charakterystyka roztworów elektrolitów

Przez elektrolity rozumiemy substancje, których cząsteczki pod wpływem polarnego rozpuszczalnika (najczęściej wody) dysocjują na jony. Dipolowe cząsteczki rozpuszczalnika wnikając między cząstki połączone elektrostatycznym wiązaniem jonowym powodują jego rozerwanie i stabilizację powstałych jonów, a poprzez solwatację utrudniają ponowne zbliżenie różnoimiennych jonów i odtworzenie niezdisocjowanej cząsteczki elektrolitu. Proces ten przebiega szczególnie łatwo ze względu na elektryczne bieguny dipolowej cząsteczki rozpuszczalnika.

Elektrolity, które w roztworze są całkowicie zdysocjowane, nawet przy dużych stężeniach, noszą nazwę elektrolitów mocnych. Jeżeli poza wiązaniem jonowym w cząsteczkach elektrolitu występuje duży udział wiązania kowalencyjnego, wówczas mamy do czynienia z elektrolitem słabym, tzn. takim, którego dysocjacja nie jest całkowita.

W roztworze występują obok siebie zarówno jony jak i niezdisocjowane cząsteczki elektrolitu. Stosunek liczby cząsteczek elektrolitu, które uległy dysocjacji do liczby wszystkich cząsteczek, które zostały rozpuszczone, nazywany jest stopniem dysocjacji i oznaczany symbolem α . Stopień dysocjacji zależy od stężenia elektrolitu, od temperatury roztworu oraz od rodzaju elektrolitu. Bardziej istotnym parametrem dla słabych elektrolitów jest stała dysocjacji K , która jest stałą równowagi odwracalnej reakcji dysocjacji w danej temperaturze [11].



$$K = \frac{[A^{\alpha+}]^a [K^{k-}]^k}{A_a K_k} \quad (2.2)$$

Stała dysocjacji nie zależy od stężenia, a jedynie od temperatury. Stopień dysocjacji i stała dysocjacji związane są ze sobą tzw. prawem rozcieńczeń Ostwalda. Jednakże bez względu

na ‘moc’ roztworów elektrolitów ich opis termodynamiczny sprowadza się do wyznaczenia cząstkowych molowych funkcji termodynamicznych poszczególnych składników. W celu określenia pełnej charakterystyki termodynamicznej roztworu elektrolitu należy wyznaczyć wielkości cząstkowe molowe: entalpię, entalpię swobodną, entropię czy pojemność cieplną, pomiędzy którymi występują analogiczne związki jak między integralnymi funkcjami termodynamicznymi.

2.1 Molowe funkcje termodynamiczne

Podstawową funkcją stanu jest entropia. Dodatnia wartość zmiany entropii w układzie izolowanym ($U, V = \text{const}$) zgodnie z drugą zasadą termodynamiki determinuje proces samorzutny.

W przypadku przemiany prowadzonej w warunkach izotermicznych zmianę entropii można zdefiniować ze względu na odwracalność procesu jako:

dla przemiany odwracalnej:

$$dS = \frac{dq_{odwr}}{T} \quad (2.3),$$

a dla przemiany nieodwracalnej:

$$dS > \frac{dq}{T} \quad (2.4).$$

Możliwe jest również określenie entropii za pomocą pojemności cieplnej C_V jako funkcji temperatury T , tj., jeśli do układu dostarczono ciepło w sposób odwracalny, wówczas $dq_{odwr} = CdT$ oraz $dS = \frac{CdT}{T}$, a zmiana entropii w formie całkowitej przyjmuje postać:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT \quad (2.5)$$

Energia wewnętrzna jest sumą:

- energii ruchu (zarówno postępowego, obrotowego jak i drgającego) cząsteczek i atomów w układzie,
- energii elektronów, wiązań chemicznych oraz oddziaływań międzycząsteczkowych,
- energii oddziaływań między cząstkami elementarnymi, wchodzącymi w skład atomów i cząsteczek układu.

Zmiana energii wewnętrznej układu w danej przemianie elementarnej, którą można opisać jedną współrzędną chemiczną ξ , określającą ilości wszystkich składników dla danego stopnia przemiany ξ przedstawia się następująco [8]:

$$dU(S, V, \xi) = TdS - pdV - Td_i S(\xi), \quad (2.6)$$

gdzie $d_i S$ jest entropią tworzącą się w układzie w wyniku przemiany opisanej współrzędną ξ . W warunkach izochorycznych przy jednoczesnej stałej wartości entropii zmiana energii wewnętrznej przyjmuje postać:

$$dU(\xi) = -Td_i S(\xi)_{(S, V=const)} \quad (2.7)$$

co sugeruje, że przy każdej przemianie samorzutnej przy stałej entropii i objętości energia wewnętrzna układu maleje, gdyż zgodnie z drugą zasadą termodynamiki T oraz $d_i S$ przyjmują jedynie wartości dodatnie.

Część energii wewnętrznej, którą można zamienić na pracę użyteczną to energia swobodna F (zwana funkcją Helmholtza A lub potencjałem termodynamicznym izotermiczno-izochorycznym), którą można określić jako różnicę energii wewnętrznej oraz iloczynu entropii i temperatury [5]:

$$dF = dU - TdS \quad (2.8)$$

Energia swobodna, to potencjał termodynamiczny (funkcja stanu, która zmienia się przy samorzutnej przemianie układu w sposób monotoniczny, przez co pozwala przewidywać kierunek samorzutności przemian bez konieczności rozważania zmian zachodzących w

otoczeniu). Funkcja Helmholtza, nie wymaga w przeciwieństwie do energii wewnętrznej, stałości entropii, a jedynie stałej temperatury i objętości. Po porównaniu równania (2.6) z wyrażeniem ogólnym na różniczkę zupełną funkcji (2.7):

$$dU(S, V, \xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \xi} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S, V} d\xi, \quad (2.7)$$

otrzymuje się następujące zależności:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \xi} \quad \text{oraz} \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \xi} \quad (2.8)$$

Funkcję $U(S, V, \xi)$ można zamienić w funkcję $F(T, V, \xi)$ stosując przekształcenie Legendre'a

$$F(T, V) = F\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, V\right) = E - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = U - TS \quad (2.9)$$

Po zróżniczkowaniu równania (2.9) i podstawieniu zależności (2.6) otrzymujemy

$$dF(T, V, \xi) = -SdT - pdV - Td\xi \quad (2.10)$$

Przy stałej temperaturze i objętości równanie (2.10) przyjmuje postać [8]:

$$dF(\xi) = -Td\xi \quad (2.11)$$

która wskazuje, że w każdej przemianie samorzutnej zachodzącej w warunkach izotermiczno–izochorycznych energia swobodna układu maleje.

Powyższy wniosek w odniesieniu do równania (2.9) sugeruje, iż ujemnej wartości energii Helmholtza sprzyjają ujemne wartości energii wewnętrznej i dodatnie wartości entropii, co jednakże nie jest równoznaczne z tendencją układu do obniżania energii wewnętrznej, lecz ze wzrostem całkowitej entropii układu i otoczenia wówczas, gdy dochodzi do przemiany samorzutnej.

Jeśli wykonać przekształcenie Legendre'a energii wewnętrznej $U(S, V, \xi)$ do postaci

$$H\left(S, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right), \xi\right) \quad \text{wykorzystując zależność (2.8) otrzymujemy wyrażenie na entalpię}$$

w postaci [16]:

$$H(S, p, \xi) = H\left(S, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right), \xi\right) = U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = U + pV. \quad (2.12)$$

Zróżniczkowanie powyższego równania (2.12) i uwzględnieniu zależności (2.6) otrzymuje się zależność:

$$dH(S, p, \xi) = TdS - pdV - Td_iS + Vdp + pdV \quad (2.13)$$

która dla warunków izotermiczno – izobarycznych przyjmuje postać:

$$dH(S, p, \xi) = TdS - Td_iS(\xi) + Vdp, \quad (2.14)$$

a dla warunków izoentropowo – izobarycznych równanie (2.14) upraszcza się do równania:

$$dH(S, p, \xi) = -Td_iS(\xi) \quad (2.15)$$

Równanie (2.15) sugeruje, iż dla każdej przemiany samorzutnej zachodzącej w stałym ciśnieniu i przy stałej wartości entropii entalpia układu maleje.

Jednocześnie wykorzystując równania (2.9) i (2.12) można w łatwy sposób wykazać wzajemne zależności między entalpią a energią swobodną czy energią wewnętrzną [6]:

$$H = U + pV = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, \xi} - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, \xi} \quad (2.16)$$

Część entalpii, która może być zamieniona na pracę użyteczną, to entalpia swobodna G (energia Gibbsa, funkcja Gibbsa, potencjał termodynamiczny izotermiczno-izobaryczny). Równanie określające entalpię swobodną można otrzymać w analogiczny sposób do wcześniej omówionych funkcji, a więc przez przekształcenie Legendre’a energii wewnętrznej $U(S, V, \xi)$ na funkcję $G\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \xi\right)$ w wyniku którego otrzymujemy następującą postać:

$$G(T, p, \xi) = G\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \xi\right) = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = U - TS + pV \quad (2.17)$$

Po wstawieniu równania (2.12) do (2.17) uzyskuje się wyrażenie przedstawiające entalpię swobodną jako różnicę entalpii i iloczynu ciśnienia i objętości:

$$G = H - TS \quad (2.18)$$

Dla elementarnej przemiany entalpię swobodną można zapisać w formie

$$dG(p, T, \xi) = TdS - pdV - Td_iS - SdT - TdS + Vdp + pdV, \quad (2.19)$$

którą otrzymuje się w wyniku różniczkowania równania (2.17) i podstawienia równania (2.6) obrazującego energię wewnętrzną. Dla warunków izobaryczno – izotermicznych równanie (2.19) można zapisać w postaci:

$$dG(\xi) = -Td_iS \quad (2.20)$$

czego naturalną konsekwencją jest wniosek, iż entalpia swobodna układu dla przemiany samorzutnej maleje ($p, V = \text{const}$), a więc entalpia swobodna jest potencjałem termodynamicznym w przemianach izotermiczno – izobarycznych.

2.2 Częstkowe molowe wielkości termodynamiczne

Dla i-tego składnika roztworu wielkość cząstkową funkcji termodynamicznej X określa zależność 2.21 [15]:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}, \quad (2.21)$$

gdzie X oznacza rozpatrywaną funkcję termodynamiczną. Wobec powyższego cząstkową molową entalpię i-tego składnika można przedstawić w postaci:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (2.22)$$

Jest to jednocześnie definicja potencjału chemicznego składników roztworu.

Biorąc pod uwagę fakt, że entalpia swobodna układu (fazy) wieloskładnikowego jest funkcją temperatury, ciśnienia i liczby moli składników $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$ różniczka

zupełna entalpii swobodnej dla roztworu dwuskładnikowego będzie określona następująco:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, p, T} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, p, T} dn_2, \quad (2.23)$$

Dla stałych temperatury i ciśnienia:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, p, T} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, p, T} dn_2 = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (2.24)$$

Ważne jest równanie Gibbsa – Duhema, które określa związek między zmianami potencjałów chemicznych składników $\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$, dla $p = \text{const}$, $T = \text{const}$.

Analogicznie różniczkując pozostałe funkcje otrzymujemy wyrażenia na pozostałe cząstkowe molowe funkcje termodynamiczne.

3. Efekty energetyczne procesu rozpuszczania

3.1 Termodynamika procesu rozpuszczania

Podczas rozpuszczania soli w wodzie składniki układu przechodzą od stanu początkowego, który stanowią czyste fazy substancji, w stan końcowy - którym jest ich roztwór. Procesowi temu towarzyszą na ogół efekty cieplne, wynikające z niszczenia wiązań zarówno międzycząsteczkowych jak i wewnątrzcząsteczkowych oraz tworzenia się nowych wiązań między składnikami roztworu. Podczas rozpuszczania ciał stałych o budowie krystalicznej, jonowa siatka krystaliczna ulega zniszczeniu, wiązania jonowe ulegają rozerwaniu, a jony przechodzą do roztworu, gdzie ulegają hydratacji. Energię sieci krystalicznej określa równanie Borna [5]:

$$E = aN_A \frac{w_1 w_2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (3.1)$$

Proces destrukcji sieci krystalicznej wiąże się niezmiennie z dodatnim efektem energetycznym, a więc energia na tym etapie procesu musi być dostarczana do układu. Jest ona zbliżona, co do wartości, do ciepła topnienia danej substancji. Jest to pierwszy etap procesu rozpuszczania, w którym powstają cząsteczki lub jony.

W drugim etapie następuje solwatacja, czemu towarzyszy wydzielanie się pewnej ilości energii, zwanej energią solwatacji, lub hydratacji jeśli rozpuszczalnikiem jest woda. W procesie hydratacji (solvatacji) jon substancji rozpuszczonej otoczony zostaje warstewką rozpuszczalnika, tworzoną przez odpowiednio zorientowane cząsteczki dipolowe mocno związane z jonem. Do powstałej warstewki dołączają następnie kolejne

cząsteczki rozpuszczalnika, nieco słabiej niż poprzednie związane z jonem substancji rozpuszczonej. Zachowanie się poszczególnych dipoli w układzie zależy od ich odległości od jonu centralnego. Cząsteczki znajdujące się najbliżej jonu, biorą z nim udział w ruchach cieplnych, przy czym należy zauważyć, iż wraz ze wzrostem odległości między cząsteczkami rozpuszczalnika a jonem, rośnie tendencja do niezależnego poruszania się cząsteczek rozpuszczalnika.

Proces hydratacji związany jest z obniżeniem energii wewnętrznej układu, a więc wydzielana jest energia na sposób ciepła. Energia ta rośnie ze zwiększeniem wartościowości jonu, a w przypadku kationów jednowartościowych ze zmniejszeniem ich promienia.

Biorąc pod uwagę fakt, iż ciepło rozpuszczania pod stałym ciśnieniem jest sumą wspomnianych powyżej efektów cieplnych, jego wartość może być zarówno dodatnia jak i ujemna, co jest uzależnione od stosunku energii sieciowej do energii hydratacji (lub solwatacji). W procesie rozpuszczania ciał stałych może następować zarówno wydzielanie jak i pochłanianie ciepła.

W przypadku, gdy wartość energii sieciowej przewyższa entalpię hydratacji, a więc gdy zmiana entalpii procesu jest dodatnia, następuje pobieranie energii przez układ, i rozpuszczanie jest procesem endotermicznym. W przypadku gdy $E < \Delta H_h$, procesowi rozpuszczania towarzyszy wydzielanie ciepła ($\Delta H < 0$).

Równowaga między ciałem stałym a roztworem, jest osiągnięta wówczas, gdy potencjał chemiczny danej substancji w roztworze osiąga wartość równą potencjałowi chemicznemu tej substancji w fazie stałej, gdzie potencjał chemiczny w roztworze można przedstawić zależnością [10]:

$$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln x_A \cdot \gamma_A \quad (3.2)$$

Potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej zależy od temperatury, jednakże nie zależy od stężenia rozważanej substancji w roztworze, a więc wykreślenie zależności potencjału chemicznego w funkcji stężenia, dla substancji rozpuszczanej w fazie stałej i w stanie standardowym, pozwala na określenie stężenia nasycenia:

$$\ln x_{As} = -\frac{Q_t}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_t} \right) \quad (3.3)$$

Substancja o niższej temperaturze topnienia będzie miała większą rozpuszczalność i odwrotnie tj. w przypadku rozważania dwu substancji o jednakowym cieple topnienia, większą rozpuszczalność ma substancja o niższej temperaturze topnienia.

Można więc stwierdzić, że proces rozpuszczania substancji w rozpuszczalniku zależy zarówno od temperatury, jak i od własności obu substancji – substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika.

3.2 Entalpia rozpuszczania

Rozpuszczaniu substancji towarzyszy najczęściej wyraźny efekt cieplny, zwany ciepłem rozpuszczania, na który składa się energia sieciowa oraz energia hydratacji. Jeśli rozpuszczanie zachodzi w warunkach izobarycznych efekt cieplny jest równy entalpii rozpuszczania, która może przyjmować zarówno wartości dodatnie jak i ujemne, w zależności od wartości poszczególnych składowych energii sieciowej i solwatacji (hydratacji).

Całkowita entalpia rozpuszczania substancji B jest to zmiana entalpii towarzysząca rozpuszczeniu n_B moli substancji w pewnej, określonej ilości rozpuszczalnika n_A tak, aby w efekcie powstał roztwór o określonym stężeniu molalnym m_B .

Entalpia integralna jest wielkością zależną od temperatury T , w której przebiega proces, stanu skupienia i struktury substancji rozpuszczanej B , ilości rozpuszczalnika i stężenia roztworu C oraz własności rozpuszczalnika A , co zapisuje się w postaci $\Delta_{sol}H(T;B,sln,C,A)$. W przypadku, gdy rozpuszczanie prowadzi się w dużej ilości roztworu o stężeniu m , w taki sposób, aby stężenie roztworu na skutek dodawania kolejnej ilości substancji rozpuszczonej - nie uległo praktycznie zmianie, wówczas efekt cieplny tego procesu w warunkach izobarycznych nosi nazwę różniczkowej entalpii rozpuszczania, co zapisujemy $\Delta_{sol}H(m_1 \rightarrow m_2)$ lub $\Delta\bar{H}_2$.

Pomiędzy całkowitą entalpią rozpuszczania, a różniczkową entalpią rozpuszczania zachodzi związek, który można przedstawić za pomocą następującego równania [8]:

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_{int} + m \left(\frac{\partial \Delta H_{int}}{\partial m} \right), \quad (3.4)$$

które otrzymano posługując się entalpią mieszania H^M będącą różnicą entalpii roztworu H , złożonego z n_1 moli rozpuszczalnika i n_2 moli substancji rozpuszczonej, oraz entalpii czystych składników przed zmieszaniem H^0 .

$$H^M = H - H^0 = n_1(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + n_2(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) \quad (3.5)$$

gdzie:

$$H = n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2$$

$$H^0 = n_1\bar{H}_1^0 + n_2\bar{H}_2^0$$

Po zróżniczkowaniu równania (3.5) otrzymujemy wyrażenie na różniczkowe ciepło rozpuszczania substancji $\Delta\bar{H}_2$ w postaci:

$$\left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 = \Delta\bar{H}_2 \quad (3.6)$$

Obustronne podzielenie równania (3.5) przez n_2 pozwala na otrzymanie wyrażenia na entalpię integralną :

$$\Delta H_{\text{int}} = \frac{H^M}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^0) + (\bar{H}_2 - H_2^0) \quad (3.7)$$

Dla roztworu o m molach substancji rozpuszczonej w 1000 g rozpuszczalnika entalpię mieszania można zapisać jako:

$$H^M = m\Delta H_{\text{int}}, \quad (3.8)$$

Równanie (3.8) po wstawieniu do niego zależności (3.8) przybiera postać:

$$\Delta \bar{H}_2 = \frac{\partial(m\Delta H_{\text{int}})}{\partial m} \quad (3.9)$$

którą po zróżniczkowaniu można zapisać w ostatecznej formie:

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta H_{\text{int}} + m \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m} \right) \quad (3.10).$$

Równanie to pozwala na określenie różniczkowej entalpii rozpuszczania, gdy znana jest wartość integralnego ciepła rozpuszczania w funkcji molalności.

Różniczkowa entalpia rozpuszczania może być wykorzystana do wyznaczenia cząstkowej molowej entalpii składnika w roztworze ($\bar{H}_2$), jeśli znana jest entalpia molowa czystego składnika (co wynika z równania 3.6).

Jeśli w wyniku rozpuszczania badanej substancji w roztworze o stężeniu m molalność ulega zmianie, wówczas efekt cieplny towarzyszący temu procesowi nosi nazwę pośredniej entalpii rozpuszczania.

Rozpuszczanie badanej substancji w bardzo dużej ilości rozpuszczalnika, to znaczy gdy $n_A \gg n_B$, tak że otrzymany roztwór można traktować jako nieskończenie rozcieńczony, prowadzi do wyznaczenia wartości pierwszej całkowitej entalpii rozpuszczania, której wartość również zależy od temperatury T , własności substancji rozpuszczonej B i roztworu sln oraz rozpuszczalnika A , co zapisujemy $\Delta_{\text{sol}} H^\infty(T; B, sln, \infty, A)$ lub w skrócie $\Delta_{\text{sol}} H^\infty$.

Często wykorzystywaną wielkością, związaną z pojęciem pierwszej całkowitej entalpii rozpuszczania jest pozorna molowa entalpia ${}^\phi L$ zdefiniowana jako:

$${}^\phi L = \frac{L}{n_B} \quad (3.11)$$

gdzie:

$$L = \Delta H - \Delta H^\infty = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G^{ex}}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,m}$$

ΔH – wartość zmiany entalpii przy ustalonym stężeniu,

ΔH^∞ - pierwsza całkowita entalpia rozpuszczania;

G^{ex} - eksces energii Gibbsa.

Jednocześnie wartość pozornej molowej entalpii można wyznaczyć przy użyciu modelu Pitzera w oparciu o następującą zależność[14]:

$${}^\phi L = \nu|z_M z_X \left(\left(\frac{A_L}{2b} \right) \ln(1 + bI^{0.5}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 [mB_{MX}^L + m^2(\nu_M z_M)C_{MX}^L] \right) \quad (3.12)$$

gdzie:

$$B_{MX}^L = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_{p,I} = \beta^{(0)L} + \beta^{(1)L} g(\alpha_1 I^{0.5}) + \beta^{(2)L} g(\alpha_2 I^{0.5})$$

$$\beta^{(i)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(i)}}{\partial T} \right)_p, \quad i = 0, 1, 2$$

$$C_{MX}^L = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial C_{MX\phi}}{\partial T} \right)_p}{2|z_M z_X|^{0.5}}$$

Parametr Debye’a – Hückela dla entalpii przyjmuje postać:

$$\frac{A_L}{RT} = 4T \left(\frac{\partial A^\phi}{\partial T} \right)_p = -6A_\phi \left[1 + T \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_p + T \frac{\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p}{3} \right] \quad (3.13)$$

Wartość pozornej molowej entalpii rozpuszczania pozwala na wyznaczenie parametrów Pitzera dla wybranego elektrolitu, a w efekcie końcowym na estymację

współczynnika aktywności czy współczynnika osmotycznego zgodnie z równaniami (1.34) – (1.38).

4. Część doświadczalna

4.1. Charakterystyka badanych soli

Badaną grupą związków były uwodnione siarczany następujących metali przejściowych: manganu, miedzi, kobaltu oraz cynku.

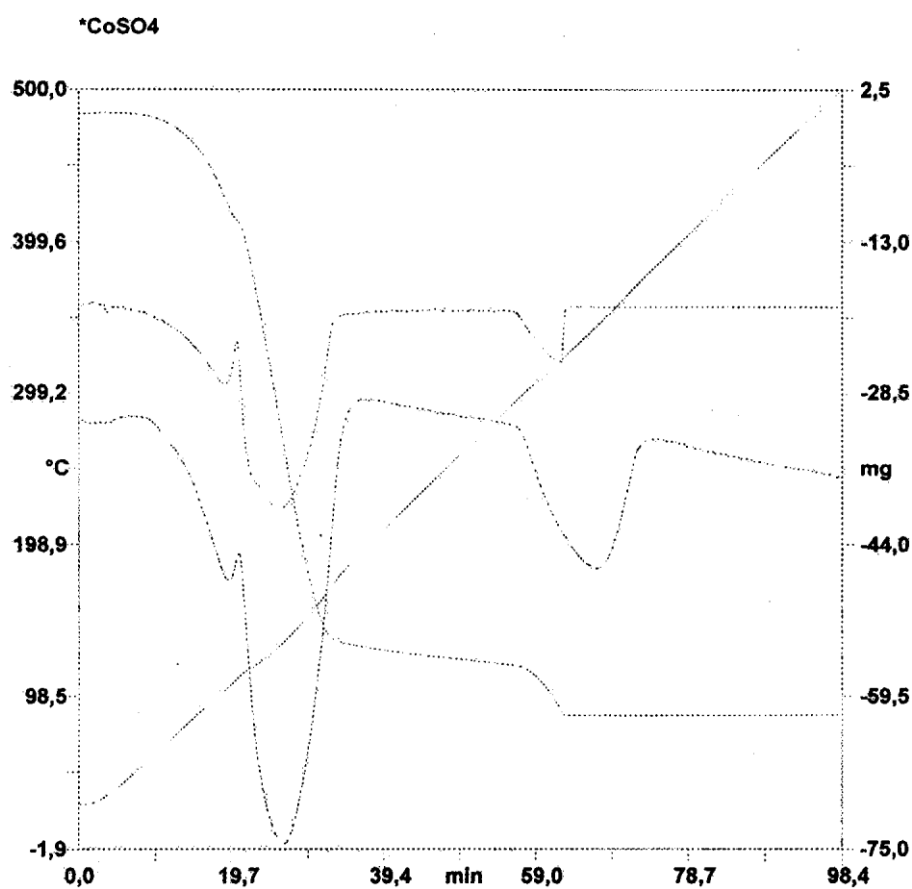
W metalach tych orbital d nie jest całkowicie zapelniony. Taki sposób obsadzania orbitalu powoduje, że pierwiastki te oraz ich związki wykazują m. in. właściwości barwne. Sole tych metali są często produktami ubocznymi procesów technologicznych związanych np. z hydrometalurgią. Entalpia rozpuszczania tych soli stanowi istotną wielkość termodynamiczną, która charakteryzuje ich roztwory.

W badaniach wykorzystywano sole produkowane przez PPH Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice. Wszystkie używane sole, poza pięciowodnym siarczanem (VI) miedzi (II), były stopnia czystości rzędu 99% (cz.d.a.), a więc nie istniała potrzeba dodatkowego oczyszczania preparatów, poza siarczanem miedzi.

Wymagania techniczne badanych substancji przedstawiono w tablicy 4.1. Techniczny pięciowodny siarczan miedzi oczyszczano przez przygotowanie roztworu zawierającego 200 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz 1 dm³ wody destylowanej. Do przygotowanego roztworu dodawano 5 ml 3% roztworu H_2O_2 i 10 ml 20% NaOH. Po zagotowaniu i odsączeniu (w celu oddzielenia żelaza, które pozostaje w osadzie), roztwór odparowano do początku krystalizacji i schłodzono. W celu otrzymania preparatu chemicznie czystego omówiony sposób przekrystalizowania powtórzono dwukrotnie. Z uwagi na fakt, że badania dotyczyły głównie jednowodnych siarczanów otrzymaną sól poddano kalcynacji w temperaturze 453 K, w celu odszczepienia czterech cząsteczek wody krystalizacyjnej. Kalcynacji poddawano również uwodnione sole cynku i kobaltu. Siarczan cynku wygrzewano w temperaturze 473 K, kierując

się danymi literaturowymi dotyczącymi temperatur, w których sól ta traci sześć cząsteczek wody.

W przypadku siarczanu kobaltu ze względu na brak danych literaturowych wykonano analizę termograwimetryczną (Rys. 4.1) na podstawie której można było określić temperaturę, w której zostanie odczepiona ostatnia cząsteczka wody.



Rys. 4.1 Ubytek masy w funkcji temperatury i czasu dla $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

W przypadku wszystkich kalcynowanych związków stopień uwodnienia dodatkowo sprawdzano przez każdorazowe wyznaczenie ubytku masy.

Wyprężania nie stosowano dla siarczanu manganu, ze względu na dostępność jednowodnego siarczanu tej soli.

Tablica 4.1 Stopień czystości badanych związków

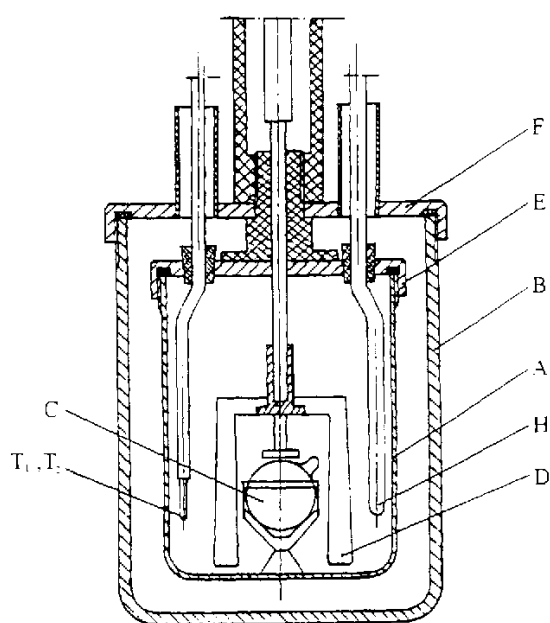
Rodzaj składnika	Procentowa zawartość składnika w badanej soli [%]			
	MnSO ₄ ×H ₂ O	ZnSO ₄ ×7H ₂ O	CuSO ₄ ×5H ₂ O	CoSO ₄ ×7H ₂ O
Główny składnik	99,5	99,5	98,5	99,5
Zanieczyszczenia:				
- substancje nierozpuszczalne w H ₂ O	0,005	0,005	0,01	0,005
- chlorki		0,0003	0,001	0,005
- azot				
- azotany (NO ₃)		0,001		
- metale alkaliczne i ziem alkalicznych (siarczany)	0,1	0,1	0,2	0,1
- chlor	0,002			
- metale ciężkie	0,001			
- żelazo	0,001	0,0001	0,02	0,005
- kobalt				
- cynk	0,005			0,02
- ołów		0,003		
- mangan		0,0003		
- nikiel	0,005			0,01
- miedź				0,005
- amon		0,002		
- arsen		0,0001		

4.2. Układ pomiarowy

Celem prowadzonych badań było wyznaczenie efektu cieplnego w procesie rozpuszczania wybranej grupy związków chemicznych, którymi są jednowodne siarczany metali przejściowych. Badania prowadzono w temperaturze 298 K w zakresie molalności od ok. 0,03 [mol/kg] do ok. 0,3 [mol/kg], oraz dla wybranych związków w temperaturach 308K, 318K, 328K. Pomiary wykonano przy zastosowaniu techniki kalorymetrycznej, w układzie zawierającym kalorymetr zamknięty nieizotermiczno-nieadiabatyczny, o stałej temperaturze osłony, tzw. „isoperibol solution calorimeter”[4]. Kalorymetr właściwy zawiera szczelnie zamknięte naczynie, o pojemności 100 cm³, otoczone płaszczem powietrznym oraz metalową osłoną zewnętrzną. Schemat kalorymetru przedstawiono na Rys. 4.2.

Wewnątrz naczynia kalorymetrycznego umieszczone są:

- mieszadło o częstotliwości obrotów 1,25 s⁻¹, podłączone do źródła stałoprądowego o napięciu 12V,
- termistory tworzące ramiona mostka Wheastone’a, połączonego z multimetrem BM859CF firmy Brymen i komputerem zapisującym odczytywane dane pomiarowe,
- grzałka o oporze 100,965 Ω,
- wspornik, w którym umieszcza się ampulkę z badaną substancją,
- zbijak.



- A - naczynie pomiarowe
- B - zewnętrzna osłona metalowa
- C - ampulka szklana
- D - mieszadło
- T₁, T₂ - termistory
- H - grzałka
- E, F - metalowe pokrywy

Rys. 4.2 Kalorymetr właściwy

Całość zanurzona jest w termostacie wodnym, w którym stała temperatura utrzymywana jest przy użyciu programowanego termoregulatora mikroprocesorowego AL154UR05 typu PID (wzmacniająco -różniczkująco - całkująco) pracującego z dokładnością rzędu $\pm 0,03\text{K}$. Element sterujący termostatu połączony jest z czujnikiem temperatury typu Pt 100, grzałką termostatu, oraz pompą sterującą natężeniem przepływającej wody w układzie chłodzącym (Rys. 4.3).

Kalorymetr wzorcowano wykorzystując znany efekt cieplny procesu rozpuszczania chlorku potasu cz.d.a. o stopniu czystości min. 99,5% (PPH POCh Gliwice), uzyskując zadawalającą zgodność danych rekomendowanych przez IUPAC, z danymi doświadczalnymi.

Rekomendowana wartość entalpii rozpuszczania w temperaturze 298 K dla KCl wynosi $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}} = 17,55 \text{ kJ/mol}$, natomiast wyznaczona w wyniku pomiarów kalorymetrycznych wartość jest równa 17,76 kJ/mol. Błąd pomiarowy mierzonego efektu cieplnego $\overline{\Delta H_{\text{rozp}}}$, pochodzący od aparatury był wyznaczany każdorazowo dla danego procesu rozpuszczania z zależności uwzględniającej maksymalne błędy pomiaru przyrostu temperatury $\overline{\Delta T}$, oporności $\overline{\Delta R}$, napięcia $\overline{\Delta U}$ oraz czasu kalibracji $\overline{\Delta t}$:

$$\overline{\Delta H_{\text{rozp}}} = \left| \frac{2Ut}{R} \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{el}}} \right| \overline{\Delta U} + \left| \frac{U^2}{R} \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{el}}} \right| \overline{\Delta t} + \left| -\frac{U^2 t}{R^2} \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{el}}} \right| \overline{\Delta R} + \left| \frac{U^2 t}{R} \frac{1}{\Delta T_{\text{el}}} \right| \overline{\Delta(\Delta T)} + \left| -\frac{U^2 t}{R} \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{el}}^2} \right| \overline{\Delta(\Delta T_{\text{el}})}$$

gdzie:

ΔT - przyrost temperatury mierzony dla procesu rozpuszczania,

ΔT_{el} - przyrost temperatury mierzony dla procesu kalibracyjnego.

Błąd aparaturowy dla multimetru mierzącego napięcie w stosowanym zakresie jest rzędu $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ V}$, dla oporności $\pm 5 \cdot 10^{-3} \Omega$, natomiast czas mierzony jest z błędem $\pm 2 \cdot 10^{-1} \text{ s}$.

Całkowity efekt cieplny dla procesu rozpuszczania chlorku potasu oraz później badanych siarczanów wyznaczano przy wykorzystaniu metody skorygowanego przyrostu temperatury, którą z powodzeniem stosuje się dla kalorymetrów cieczowych typu „isoperibol”, gdzie czas trwania samego procesu rozpuszczania jest niewielki.

Ze względu na to, że całkowity czas trwania procesu rozpuszczania dla badanych soli w danym zakresie temperaturowym nie przekracza kilkunastu minut, można mówić o słuszności doboru odpowiedniej metody nie naruszając ograniczeń dotyczących czasu trwania procesu, które wynikają z założenia o niezmienności warunków wymiany ciepła, pomiędzy kalorymetrem właściwym i jego otoczeniem, w czasie przebiegu całego pomiaru

tj. bezpośrednio przed rozpoczęciem przemiany, w czasie jej trwania (tzw. okresu głównego) oraz tuż po zakończeniu analizowanego procesu cieplnego.

Wielkością opisującą wspomniane stałe warunki związane z cieplnym przepływem energii, pomiędzy kalorymetrem właściwym i jego bezpośrednim otoczeniem, jest stała oziębienia (oznaczana w literaturze najczęściej jako β).

Można przyjąć również, że wszelkie efekty uboczne występujące w kalorymetrze właściwym związane z tarciem mieszadła w cieczy, czy parowanie cieczy przyjmują wartość stałą zarówno w czasie procesu rozpuszczania jak i w czasie trwania kalibracji.

Kolejne założenie dotyczące przebiegu procesu w warunkach zbliżonych do adiabatycznych, pozwala na stwierdzenie, że przeważająca ilość energii wydzielonej podczas rozpuszczania zostaje zakumulowana w kalorymetrze właściwym, a do osłony przekazywany jest tylko jego niewielki procent. Wartość ta związana jest z tzw. poprawką temperaturową ($\Delta\theta_p$), którą można wyznaczyć, korzystając z zależności cytowanej przez W. Zielenkiewicza ('Pomiary efektów cieplnych. Metody i zastosowania', Centrum Upowszechniania Nauki PAN, 2000) za V. Regnaultem (Ann. Chem., 9, 322 (1843)) i Pfaundlerem (Annales de Physica, 205, 102 (1866)):

$$\Delta\theta_p = nV_0 + \frac{V - V_0}{\theta_n^1 - \theta_0^1} \left(\sum_1^{n-1} \theta + \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} - n\theta_0^1 \right)$$

gdzie:

$$V = \frac{\Delta T_k}{n_k} \text{ oraz } V_0 = \frac{\Delta T_p}{n_p}$$

Wprowadzone w powyższych wyrażeniach symbole mają następujące znaczenie:

ΔT_p - różnica pierwszej i ostatniej temperatury odczytanej dla okresu poprzedzającego okres główny,

ΔT_k - różnica pierwszej i ostatniej temperatury dla okresu następującego bezpośrednio po okresie głównym,

n_p - liczba punktów pomiarowych zliczonych w fazie poprzedzającej okres główny,

n_k - liczba punktów pomiarowych zliczonych w fazie następującej po okresie głównym,

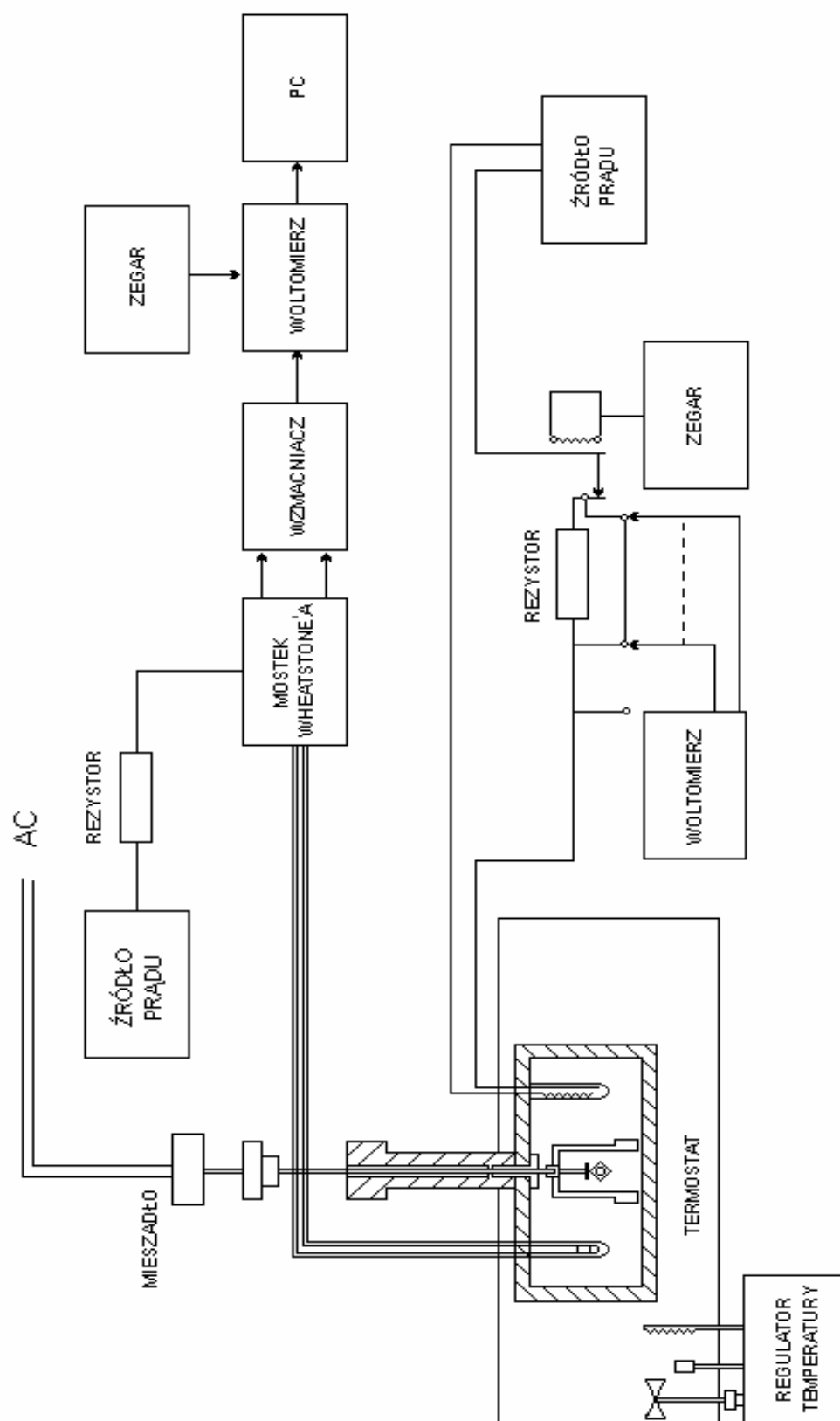
n - liczba punktów pomiarowych zliczonych w czasie trwania okresu głównego,

θ_0^1, θ_n^1 - średnia temperatura dla okresów odpowiednio: początkowego i końcowego.

$\sum_1^{n-1} \theta$ - suma temperatur okresu głównego pomniejszona o ostatni odczyt tego okresu,

θ_0 , θ_n - temperatura odnotowana w kalorymetrze właściwym w chwili rozpoczęcia i zakończenia okresu głównego.

W celu usprawnienia obliczeń zarówno dla poprawki temperaturowej, jak i dla mierzonej wartości entalpii opracowano program komputerowy napisany w języku Pascal oparty na wyżej omówionej metodzie. Program został umieszczony na końcu pracy (Dodatek B).



Rys. 4.3 Schemat układu kalorymetrycznego

4.3 Wyniki doświadczalne

Entalpie rozpuszczania siarczanu (VI) manganu (II) $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$



1)



2)



3)

W wyniku pomiarów kalorymetrycznych, wykonanych dla jednowodnego siarczanu (VI) manganu (II), przy użyciu kalorymetru nieadiabatycznie – nieizotermicznego typu „izoperibol” w funkcji molalności w temperaturach 298 K, 318 K oraz 328 K, wyznaczono wartości efektów cieplnych, które zebrano w tablicach. Szczegółowe dane dotyczące zmierzonego efektu cieplnego przedstawione są na końcu pracy w dodatku ‘A’ w tablicach 4.2a, 4.4a, 4.6a, natomiast dane uśrednione zebrano w niniejszym rozdziale w tablicach 4.2, 4.4, 4.6. Ma to na celu zwiększenie przejrzystości w analizie danych. Ze względu na fakt, iż pomiary były prowadzone w warunkach stałego ciśnienia, a temperatura płaszcza wodnego była utrzymywana na stałym poziomie z dokładnością rzędu $3 \cdot 10^{-2}$ K, mierzony efekt cieplny jest całkowitą entalpią rozpuszczania, którą po odniesieniu do liczby moli substancji rozpuszczonej przeliczano na wartość entalpii integralnej. Całkowa entalpia rozpuszczania zgodnie z równaniem $\overline{\Delta H}_2 = \Delta H_{\text{int}} + m \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m} \right)$ pozwala na wyznaczenie różniczkowej entalpii rozpuszczania $\overline{\Delta H}_2$. Ponadto z zależności całkowitej entalpii rozpuszczania w funkcji molalności można wyznaczyć pierwszą entalpię rozpuszczania oraz pozorną entalpię rozpuszczania, którą można z kolei wykorzystać w termodynamicznym opisie własności elektrolitów w modelu Pitzera. Wszystkie wymienione entalpie dla zadanych temperatur zestawiono w tablicach 4.3, 4.5, 4.7 oraz 4.3a, 4.5a, 4.7a.

1) $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; <http://www.alibaba.com>

2) $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; <http://www.offer21.com>

3) $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ <http://www.alibaba.com>

Tablica 4.2.
Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00296	0,04	-99,65	±1,33
4.61773	0,00592	0,07	-185,64	±1,11
4.61773	0,00888	0,11	-272,57	±9,44
4.61773	0,01183	0,14	-272,57	±9,44
4.61773	0,01331	0,16	-371,68	±8,25
4.61773	0,01479	0,18	-416,21	±8,89
4.61773	0,02237	0,27	-629,70	±6,53

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.3
Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\bar{\Delta H}_2$ [kJ mol ⁻¹]
0,04	-99,65	-33,69	±0,46	59,63	-31,54
0,07	-185,64	-31,38	±0,19	48,49	-27,93
0,11	-272,57	-30,71	±0,73	37,04	-26,75
0,14	-272,57	-29,00	±0,13	25,90	-25,32
0,16	-371,68	-28,55	±0,72	21,29	-25,22
0,18	-416,21	-28,40	±0,74	15,08	-25,75
0,27	-629,70	-28,36	±0,29	-13,87	-32,06

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\bar{\Delta H}$ - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\bar{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\bar{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJ mol⁻¹].

Różniczkowe ciepło rozpuszczania, zdefiniowane jako efekt cieplny towarzyszący rozpuszczeniu 1 mola substancji rozpuszczonej w roztworze o stałym stężeniu m , wyznaczono wykorzystując równanie postaci:

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta H_{\text{int}} + m \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m} \right),$$

które otrzymano posługując się entalpią mieszania H^M będącą różnicą entalpii roztworu H , złożonego z n_1 moli rozpuszczalnika i n_2 moli substancji rozpuszczonej, oraz entalpii czystych składników przed zmieszaniem H^0 .

$$H^M = H - H^0 = n_1 (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0) + n_2 (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) \quad (1)$$

gdzie: $H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2$, $H^0 = n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0$;

Po zróżniczkowaniu równania (1) otrzymujemy wyrażenie na różniczkowe ciepło rozpuszczania substancji rozpuszczonej $\Delta \bar{H}_2$ w postaci:

$$\left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 = \Delta \bar{H}_2 \quad (2)$$

Natomiast obustronne podzielenie równania (1) przez n_2 pozwala na otrzymanie wyrażenia na entalpię integralną :

$$\Delta H_{\text{int}} = \frac{H^M}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^0) + (\bar{H}_2 - H_2^0) \quad (3)$$

Dla roztworu o m molach substancji rozpuszczonej w 1000 g rozpuszczalnika entalpie mieszania można zapisać jako:

$$H^M = m \Delta H_{\text{int}}, \quad (4)$$

Równanie (2) po wstawieniu do niego zależności (4) przybiera postać:

$$\Delta \bar{H}_2 = \frac{\partial (m \Delta H_{\text{int}})}{\partial m} \quad (5)$$

którą po wykonaniu różniczkowania można zapisać w ostatecznej formie:

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta H_{\text{int}} + m \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m} \right) \quad (6).$$

Powyższe równanie pozwala na wyznaczenie różniczkowego ciepła rozpuszczania, gdy znana jest wartość integralnej entalpii rozpuszczania w funkcji molalności.

Różniczkowa entalpia rozpuszczania może posłużyć do wyznaczenia cząstkowej molowej entalpii składnika w roztworze ($\bar{H}_2$), jeśli znana jest entalpia molowa czystego składnika (co wynika z równania 2).

Tablica 4.4
Entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00118	0,01	-60,00	±0,09
4.61773	0,0026	0,04	-109,96	±0,66
4.61773	0,00592	0,07	-231,04	±0,50
4.61773	0,01183	0,14	-465,65	±1,39
4.61773	0,01775	0,21	-677,53	±1,33
4.61773	0,02086	0,25	-677,53	±1,33
4.61773	0,02517	0,30	-1008,22	±1,76

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m - molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.5
Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\bar{\Delta H}_2$ [kJ mol ⁻¹]
0,01	-60,00	-50,84	±0,08	544,66	-42,96
0,04	-109,96	-38,85	±2,49	271,13	-27,46
0,07	-231,04	-39,03	±0,09	7,38	-38,52
0,14	-465,65	-39,36	±0,12	-43,60	-45,55
0,21	-677,53	-38,17	±0,07	89,03	-19,17
0,25	-677,53	-35,52	±0,11	49,50	-23,11
0,30	-1008,22	-40,06	±0,07	-315,54	-135,52

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m - molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

$\bar{\Delta H}$ - średnia zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\bar{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\bar{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJ mol⁻¹].

Tablica 4.6
Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00118	0,01	-67,57	±1,19
4.61773	0,0026	0,04	-115,18	±2,16
4.61773	0,00592	0,07	-250,95	±2,20
4.61773	0,00888	0,11	-377,01	±4,55
4.61773	0,01183	0,14	-494,52	±2,76
4.61773	0,01479	0,18	-567,26	±1,80
4.61773	0,02234	0,27	-841,12	±1,62

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.7
Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\bar{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-67,57	-57,26	±1,00	906,15	-57,84
0,04	-115,18	-40,73	±3,27	360,32	-40,04
0,07	-250,95	-42,39	±0,37	-74,62	-44,96
0,11	-377,01	-42,46	±0,51	-97,85	-46,92
0,14	-494,52	-41,80	±0,23	80,91	-48,41
0,18	-567,26	-38,35	±0,12	251,92	-46,16
0,27	-841,12	-37,65	±0,07	-786,84	-35,39

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

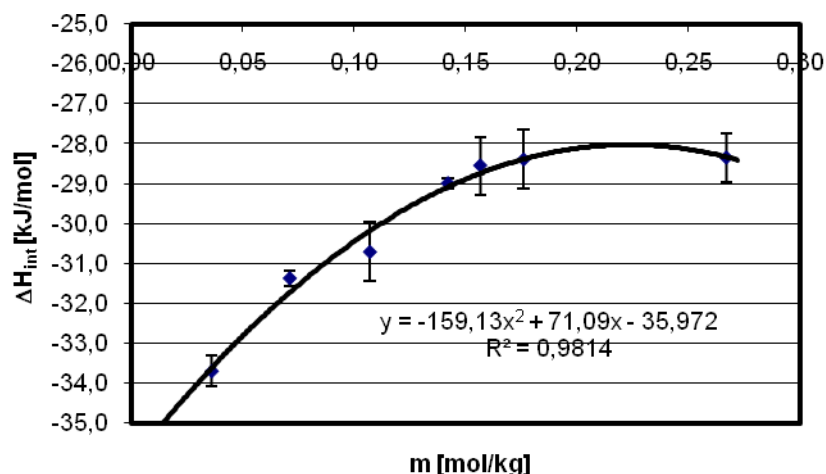
$\bar{Q}$ – średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

$\bar{\Delta H}$ - średnia zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

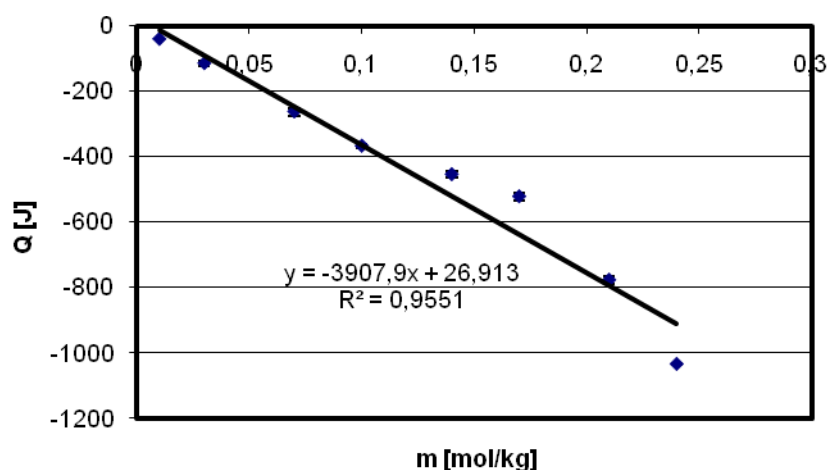
$\Delta\bar{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

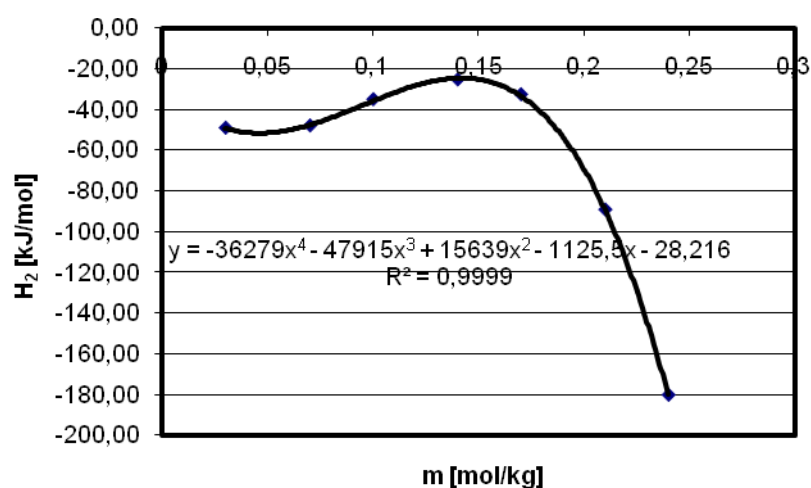
ΔH_2 - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].



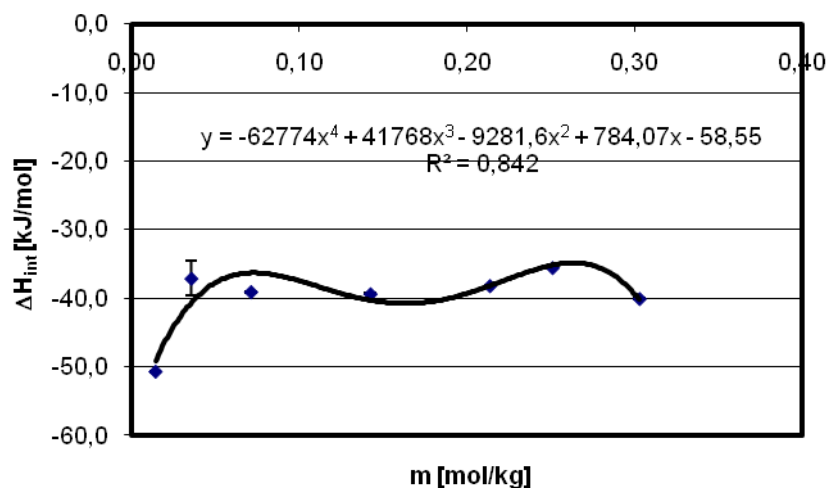
Rys. 4.4 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności ($MnSO_4$; $T=298K$)



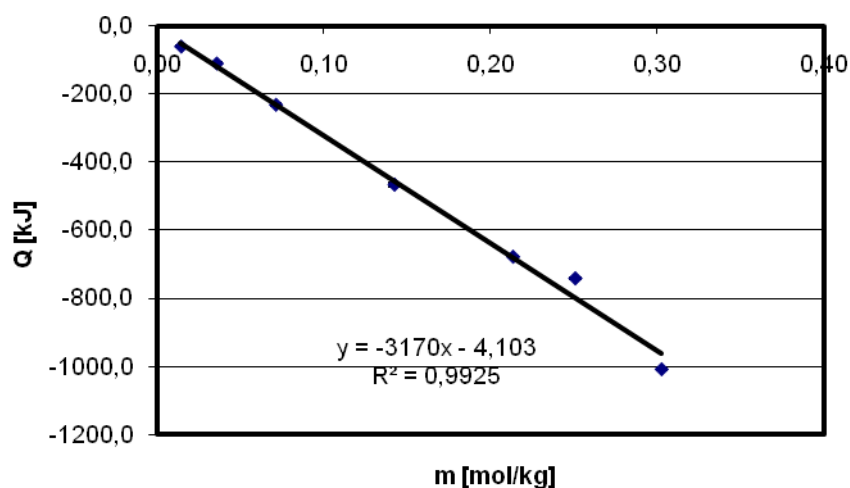
Rys. 4.5 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności ($MnSO_4$; $T=298K$)



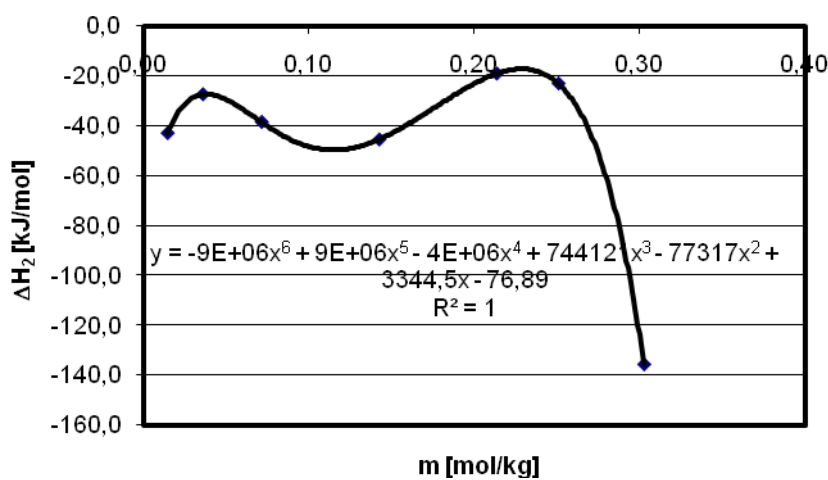
Rys. 4.6 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności ($MnSO_4$; $T=298K$)



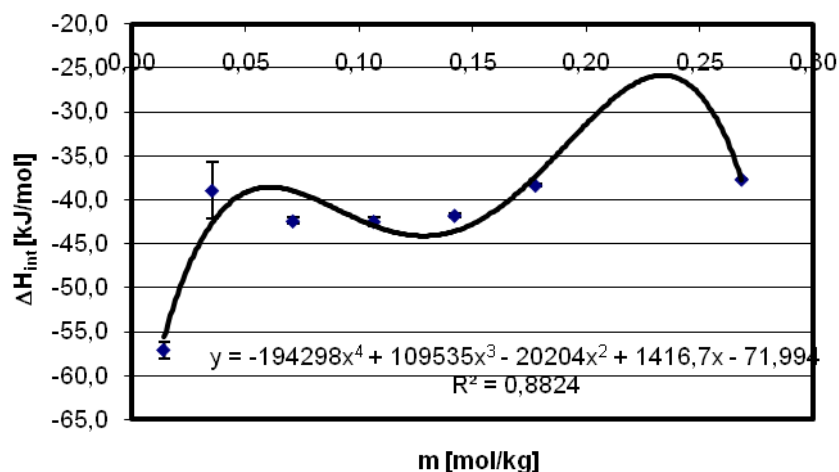
Rys. 4.7 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności ($MnSO_4$; $T=318K$)



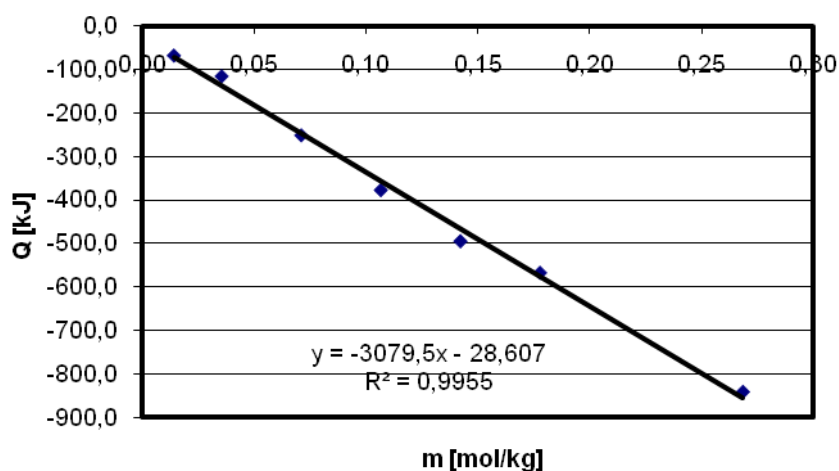
Rys. 4.8 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności ($MnSO_4$; $T=318K$)



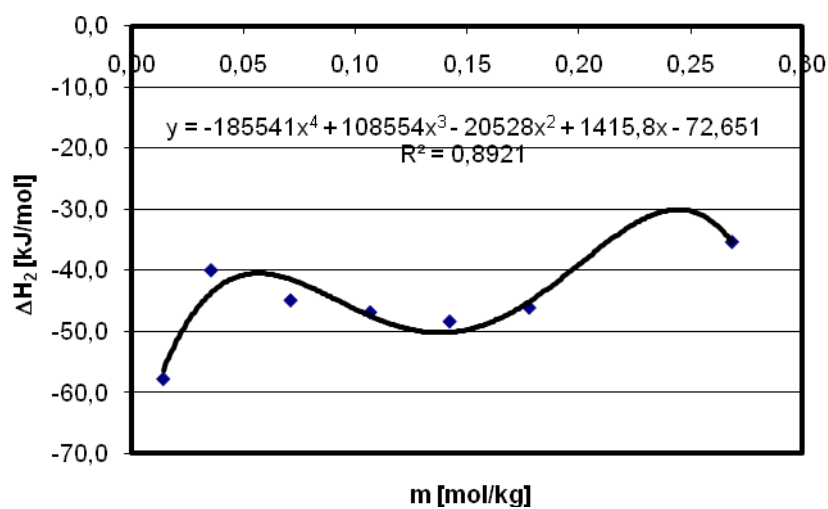
Rys. 4.9 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności ($MnSO_4$; $T=318K$)



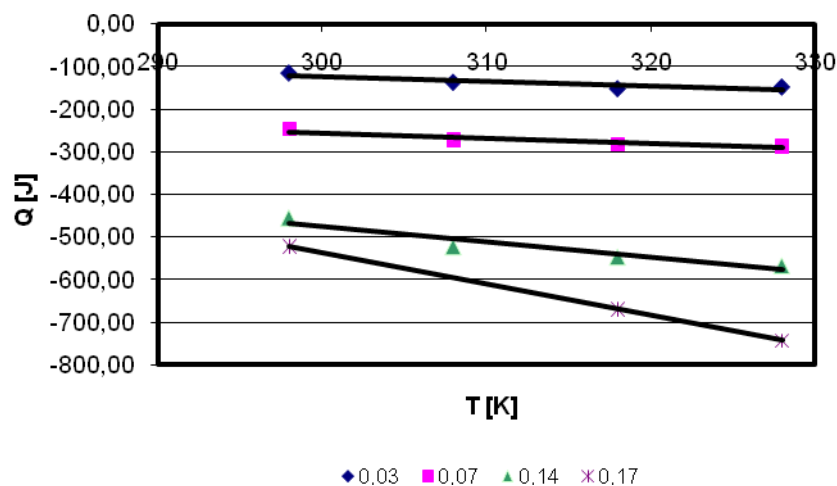
Rys. 4.10 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=328\text{K}$)



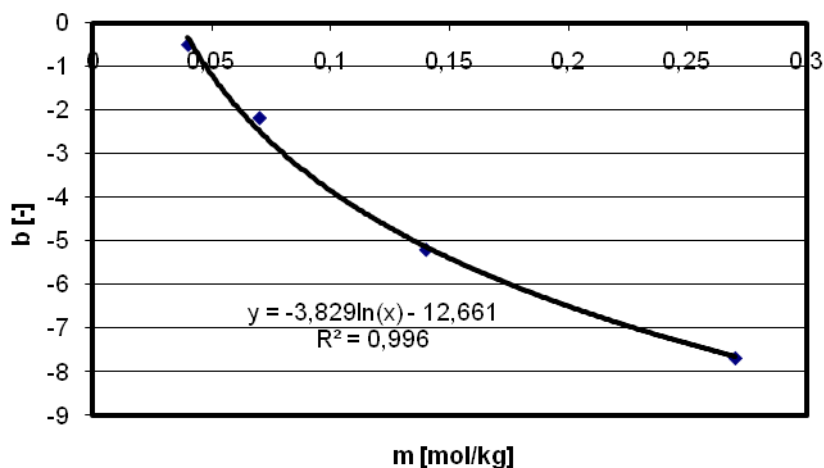
Rys. 4.11 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=328\text{K}$)



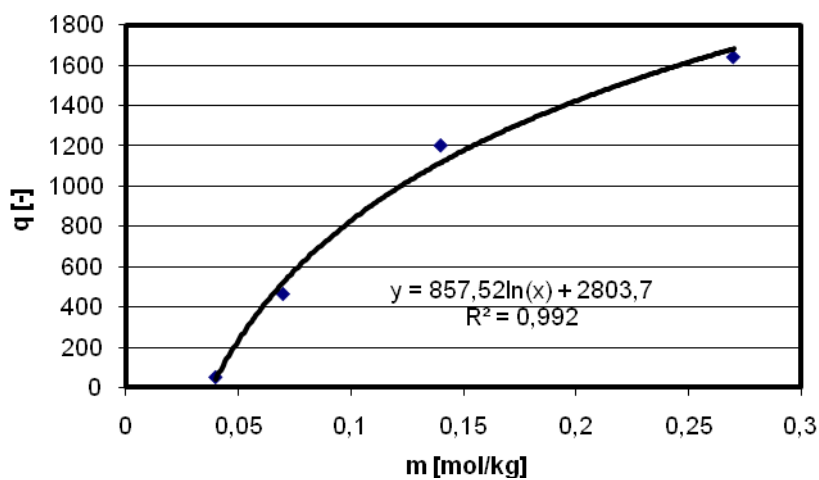
Rys. 4.12 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=318\text{K}$)



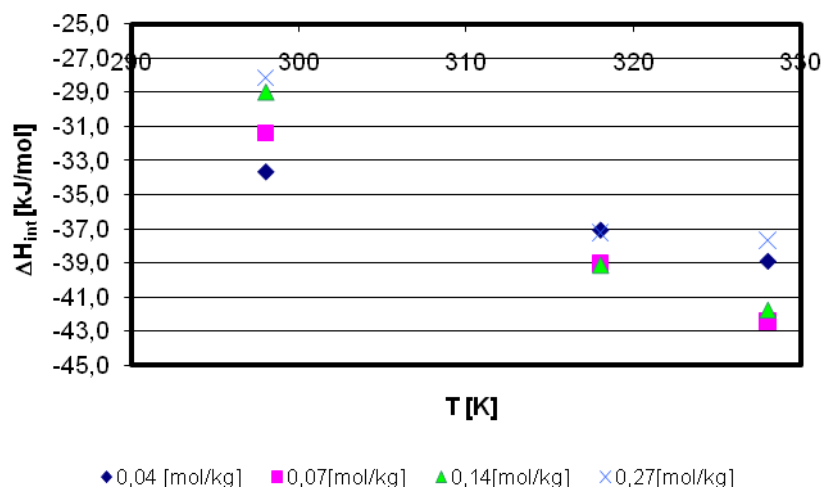
Rys. 4.13 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (MnSO_4)



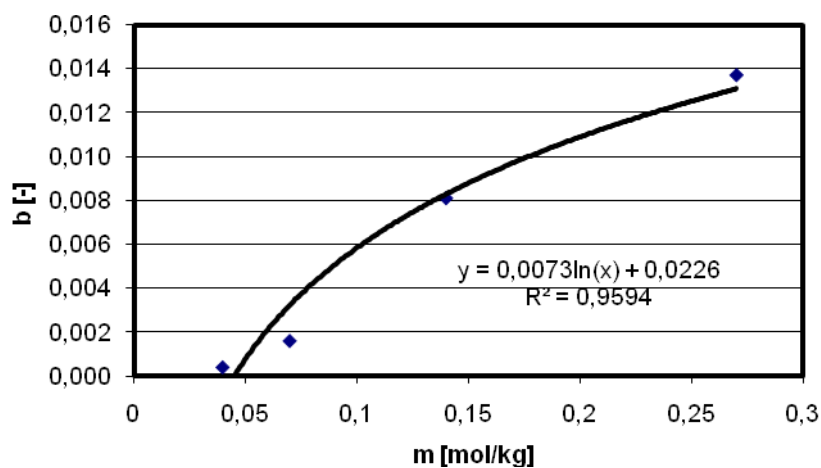
Rys. 4.14 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (MnSO_4)



Rys. 4.15 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=318\text{K}$)



Rys. 4.16 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (MnSO₄)



Rys. 4.17 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}} = f(T)$ (MnSO₄)

Dane zamieszczone w tablicach 4.2, 4.4, 4.6 i odpowiednio 4.2a, 4.4a, 4.6a pozwalają na określenie efektu cieplnego przy rozpuszczaniu siarczanu manganu w wodzie, w badanym zakresie molalności od 0,04 do 0,27 mol/kg, z bardzo dużą dokładnością. Wartość efektu cieplnego dla każdej analizowanej temperatury jest liniową funkcją molalności. Obserwowany efekt energetyczny procesu rozpuszczania dla temperatury 298K można przedstawić za pomocą następującej funkcji: $f(m)_{298} = -2267,7 \cdot m - 21,70$ gdzie współczynnik korelacji R^2 przyjmuje wartość 0,999. Zależność ta dla temperatury 318K przybiera postać $f(m)_{318} = -3170,0 \cdot m - 4,10$ ze współczynnikiem $R^2 = 0,993$. Dla najwyższej analizowanej temperatury tj. 328K mierzoną entalpię w funkcji molalności można zapisać w formie równania $f(m)_{328} = -3079,5 \cdot m - 28,61$ dla którego wartość R^2 wynosi 0,996. Mierzony efekt cieplny procesu rozpuszczania wykazuje zależność liniową również w funkcji temperatury przy ustalonej wartości molalności. Przykładowe funkcje $Q=f(T)$ dla wybranych molalności zestawiono na rys. 4.13 oraz w tablicy 4.8

Tablica 4.8 Równania funkcji $Q=f(T)$ dla zadanych molalności dla $MnSO_4$

m [mol/kg]	wzór funkcji $Q=f(T)$	wartość R^2
0,04	$f(T) = -0,5159T + 54,13$	0,999
0,07	$f(T) = -2,1906T + 466,76$	0,999
0,14	$f(T) = -5,2041T + 1203,20$	0,977
0,27	$f(T) = -7,6856T + 1641,50$	0,843

Analiza wartości współczynników kierunkowych powyższych funkcji prowadzi do wniosku, iż wartości te w badanym zakresie stężeń zmieniają się według zależności logarytmicznej, o bardzo wysokim współczynniku korelacji $R^2 = 0,996$. Pozwala to ocenić jak będzie kształtował się przebieg krzywej $Q=f(T)$ dla dowolnej wartości stężenia m zawartego w przedziale $m \in \langle 0,04; 0,27 \rangle$.

W podobny sposób można przeanalizować zmiany wyrazu wolnego prostych $Q=f(T)$. Współczynnik kierunkowy prostych można przedstawić równaniem $b = -3,8288 \ln m - 12,661$, natomiast wyraz wolny zmienia się zgodnie z równaniem $q = 857,52 \ln m + 2803,7$, przy czym współczynnik korelacji $R^2 = 0,992$.

Powyższe równania pozwalają na bardzo dokładne określenie wielkości efektu cieplnego w badanym zakresie temperatur i stężeń. Moduł obserwowanego efektu cieplnego

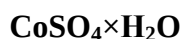
procesu rozpuszczania rośnie liniowo wraz ze wzrostem temperatury oraz wraz ze wzrostem molalności.

Podobną tendencję do zmian liniowych wykazuje pierwsza entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury. W badanym zakresie temperaturowym zmiany te można przedstawić równaniem $H^\infty = -1145,7 \cdot T + 304769$, gdzie współczynnik korelacji $R^2=0,9964$.

W przypadku entalpii integralnej w mierzonym zakresie stężeń można zauważyć rosnący charakter krzywej $H_{\text{int}} = f(m)$, która dąży asymptotycznie do stałej wartości odpowiadającej entalpii nasycenia roztworu. W analogiczny sposób zmienia się również różniczkowe ciepło rozpuszczania, które jest ciepłem rozpuszczania jednego mola substancji czystej w roztworze o stężeniu m . Ustalenie się tej wartości dla większych molalności oznacza, że efekty energetyczne towarzyszące rozpuszczaniu przestają w pewnym zakresie zależeć od stężenia.

Analiza wykresu entalpii integralnej w funkcji temperatury dla wybranych molalności prowadzi do wniosku, iż wszelkie zmiany temperatury otoczenia będą skutkowały drastyczną zmianą emitowanego efektu energetycznego w przypadku roztworów o dużych stężeniach, natomiast dla niewielkich molalności zmiana warunków procesu rozpuszczania takich jak zmiana temperatury otoczenia nie wpłynie znacząco na entalpię rozpuszczania przy zachowaniu tej samej różnicy temperatur. Wniosek ten można oprzeć na bazie wykresu 4.14 oraz wykresu 4.15, gdzie można zauważyć, iż współczynnik b przy najwyższej potędze funkcji $\Delta H_{\text{int}}=f(T)$ rośnie logarytmicznie wraz ze zmianą temperatury otoczenia dla prezentowanych molalności.

Entalpia rozpuszczania siarczanu (VI) kobaltu (II)



Pomiary efektów cieplnych towarzyszących procesowi rozpuszczania jednowodnego siarczanu kobaltu prowadzono w czterech temperaturach 298 K, 308 K, 318 K oraz 328 K w zakresie molalności od 0.01 [mol kg⁻¹] do 0.24 [mol kg⁻¹].

Wartości zmierzonego efektu cieplnego w warunkach izobarycznych wraz z obliczonymi wartościami błędu aparaturowego wyznaczonego z różniczki zupełnej oraz odchylenia standardowego wartości średniej ciepła rozpuszczania zestawiono w tablicach 4.9, 4.11, 4.13, 4.15 oraz tablicach 4.9a, 4.11a, 4.13a, 4.15a zgodnie z wcześniej zaproponowaną konwencją.

Ponadto w tablicach 4.10, 4.12, 4.14, 4.16 i 4.10a, 4.12a, 4.14a, 4.16a zestawiono dane dotyczące entalpii integralnej, czyli efektu cieplnego odniesionego do jednego mola substancji rozpuszczonej, wraz z obliczonym odchyleniem standardowym dla średniej wartości entalpii integralnej oraz różniczkową entalpię rozpuszczania i pochodną cząstkową pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności.

1) $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; http://www.alibaba.com/countrysearch/CN-suppliers/Cobalt_Sulphate.html

2) $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; http://www.alibaba.com/countrysearch/CN-suppliers/Cobalt_Sulphate.html

3) $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$; http://www.alibaba.com/countrysearch/CN-suppliers/Cobalt_Sulphate.html

Tablica 4.9
Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00289	0,03	-115,22	±8,04
4.61773	0,00578	0,07	-247,44	±12,22
4.61773	0,00867	0,10	-359,85	±5,34
4.61773	0,01156	0,14	-454,64	±10,64
4.61773	0,01445	0,17	-522,27	±11,78
4.61773	0,01734	0,21	-777,31	±13,45
4.61773	0,01734	0,24	-1034,63	±1,79

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.10
Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\Delta\bar{H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-115,22	-39,87	±2,78	-132,45	-46,76
0,07	-247,44	-42,81	±2,11	-69,12	-46,35
0,10	-359,85	-41,51	±0,62	41,13	-35,22
0,14	-454,64	-39,33	±0,92	108,31	-20,98
0,17	-522,27	-36,14	±0,82	36,40	-29,95
0,21	-777,31	-44,89	±0,71	242,17	-95,75
0,24	-1034,63	-59,67	±0,10	-552,42	-192,25

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{H}$ - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\Delta\bar{H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\Delta\bar{H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.11
Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00100	0,01	-54,21	±1,49
4.61773	0,00289	0,03	-136,23	±2,93
4.61773	0,00578	0,07	-271,93	±2,97
4.61773	0,00867	0,14	-521,87	±5,19
4.61773	0,01156	0,20	-747,69	±8,35
4.61773	0,01647	0,21	-808,52	±5,82
4.61773	0,02023	0,24	-903,30	±7,16

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m - molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.12
Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\Delta\bar{H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-54,21	-54,21	±1,49	221,88	-51,99
0,03	-136,23	-47,14	±1,01	154,87	-42,49
0,07	-271,93	-47,05	±0,48	52,20	-42,84
0,14	-521,87	-60,19	±0,60	-26,90	-48,91
0,20	-747,69	-64,68	±0,72	7,19	-43,95
0,21	-808,52	-49,09	±0,35	22,01	-42,01
0,24	-903,30	-44,65	±0,35	82,16	-24,93

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m - molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ - zmierzona średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

$\Delta\bar{H}$ - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\Delta\bar{H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\Delta\bar{H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.13
Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00116	0,01	-72,42	±3,28
4.61773	0,00289	0,03	-151,03	±4,05
4.61773	0,00578	0,07	-281,97	±3,81
4.61773	0,00867	0,10	-357,87	±4,32
4.61773	0,01156	0,14	-546,02	±5,47
4.61773	0,01392	0,17	-669,23	±4,35
4.61773	0,02055	0,25	-950,47	±10,26

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.14
Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\bar{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-72,42	-62,43	±2,83	474,32	-57,91
0,03	-151,03	-52,26	±1,40	329,27	-40,47
0,07	-281,97	-48,78	±0,66	104,41	-39,69
0,10	-357,87	-41,28	±0,50	-7,12	-43,58
0,14	-546,02	-47,23	±0,47	-79,70	-56,66
0,17	-669,23	-48,08	±0,31	-77,03	-60,89
0,25	-950,47	-46,25	±0,50	169,40	-4,32

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ – średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

$\bar{\Delta H}$ - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\bar{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\bar{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.15
Entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00116	0,01	-74,84	±3,43
4.61773	0,00289	0,03	-147,10	±3,88
4.61773	0,00578	0,07	-287,23	±4,88
4.61773	0,00867	0,10	-433,07	±4,27
4.61773	0,01156	0,14	-566,69	±3,77
4.61773	0,01734	0,21	-851,40	±7,54
4.61773	0,02023	0,24	-923,52	±11,62

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m - molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.16
Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJ mol ⁻¹]
0,01	-74,84	-64,51	±2,96	514,74	-59,59
0,03	-147,10	-50,90	±1,34	333,83	-39,09
0,07	-287,23	-49,69	±0,84	67,74	-43,16
0,10	-433,07	-49,95	±0,49	-48,05	-52,93
0,14	-566,69	-49,02	±0,33	-90,73	-59,92
0,21	-851,40	-49,10	±0,43	141,76	-20,29
0,24	-923,52	-45,65	±0,57	361,08	40,48

W tabeli zastosowano oznaczenia:

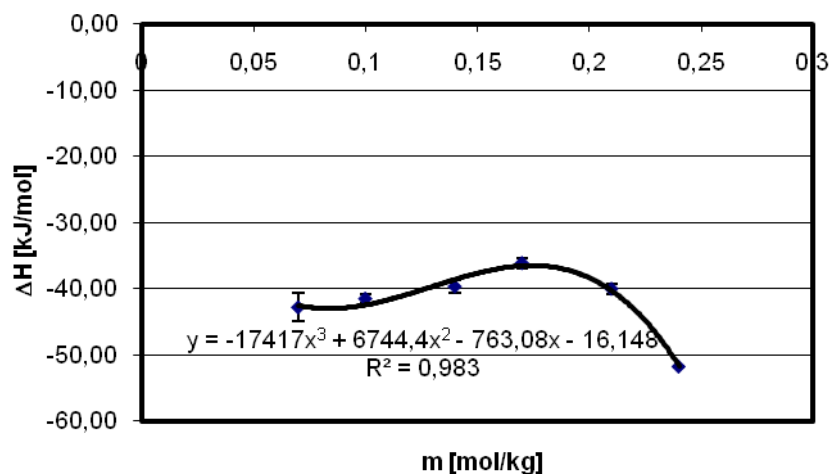
m - molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ - średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

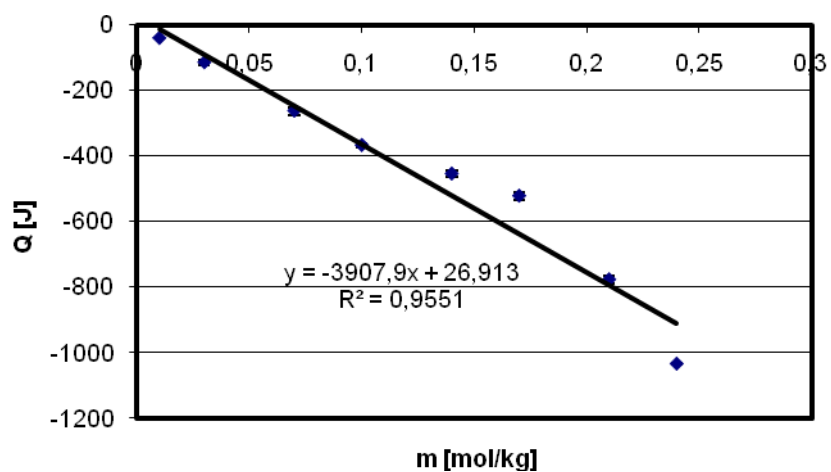
$\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

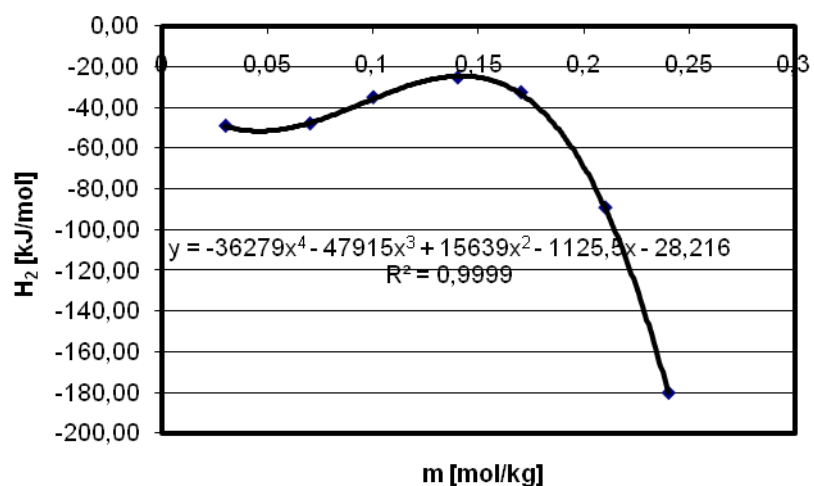
$\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJ mol⁻¹].



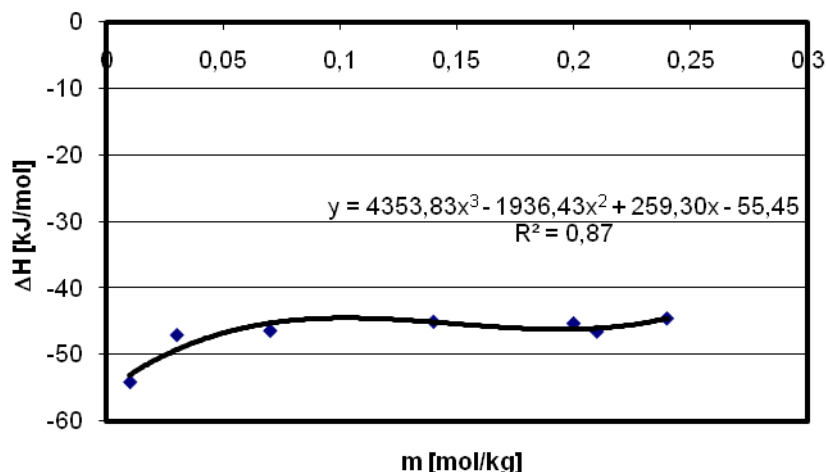
Rys. 4.18 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=298\text{K}$)



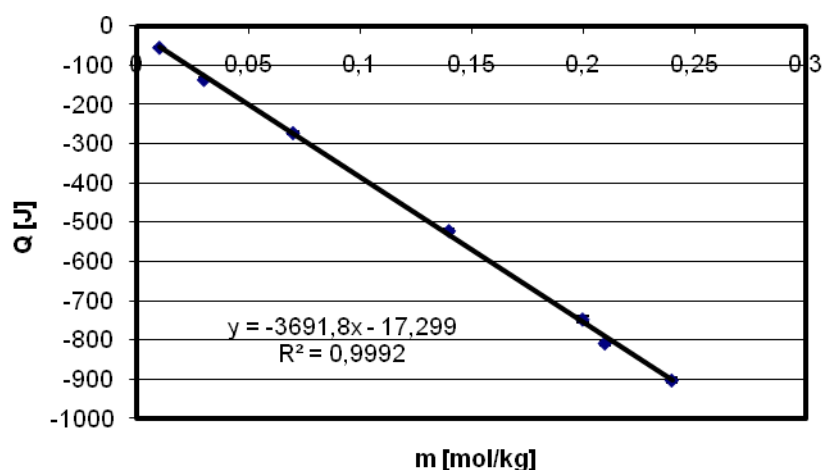
Rys. 4.19 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=298\text{K}$)



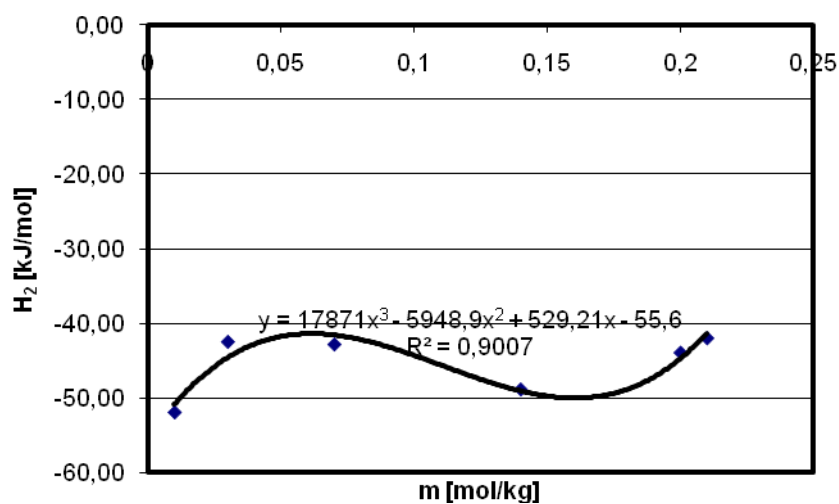
Rys. 4.20 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=298\text{K}$)



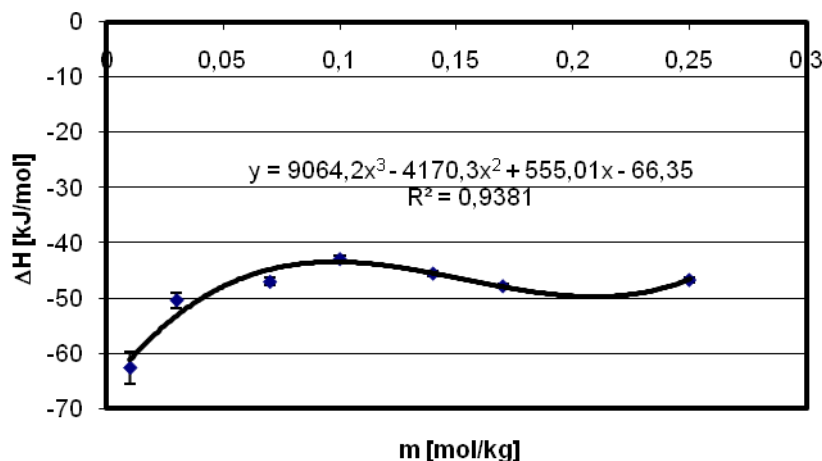
Rys. 4.21 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (C_0SO_4 ; $T=308K$)



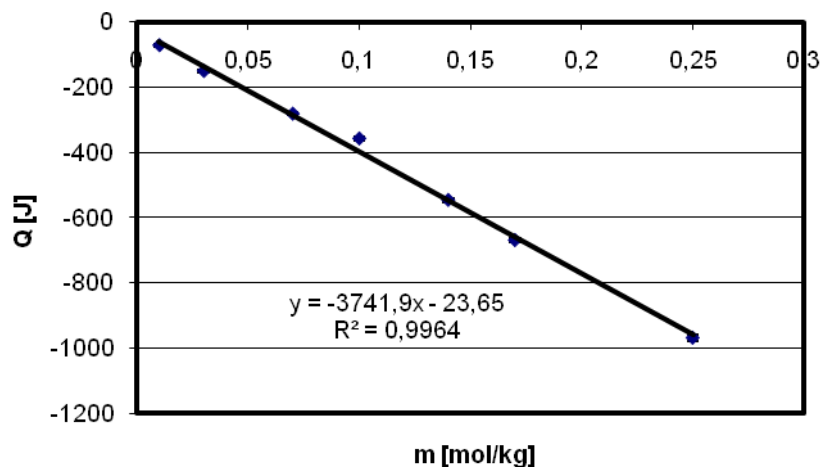
Rys. 4.22 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (C_0SO_4 ; $T=308K$)



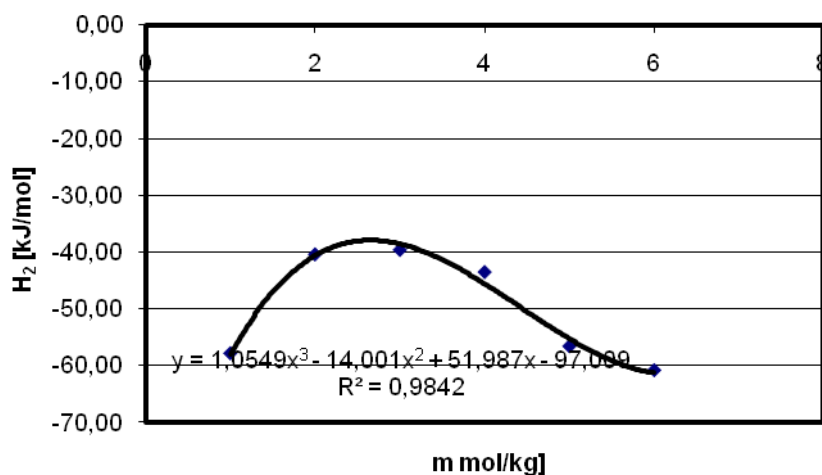
Rys. 4.23 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (C_0SO_4 ; $T=308K$)



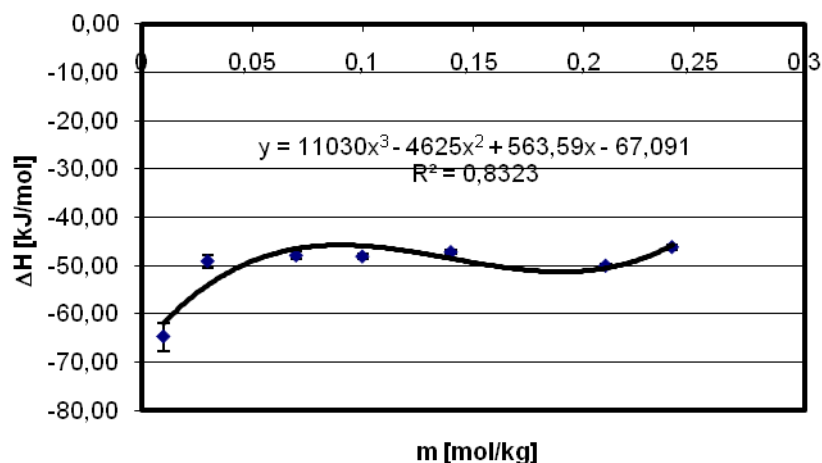
Rys. 4.24 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=318\text{K}$)



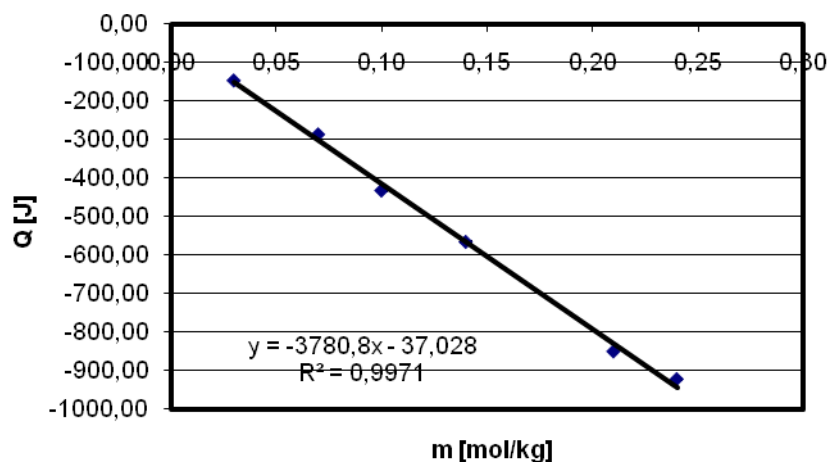
Rys. 4.25 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=318\text{K}$)



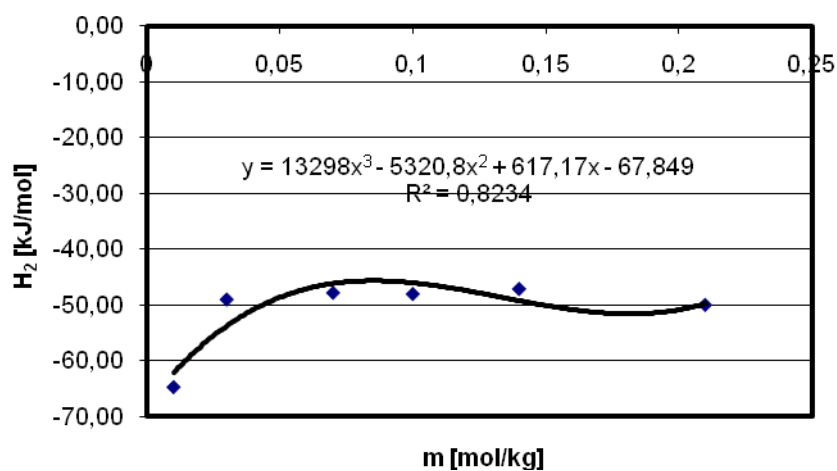
Rys. 4.26 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=318\text{K}$)



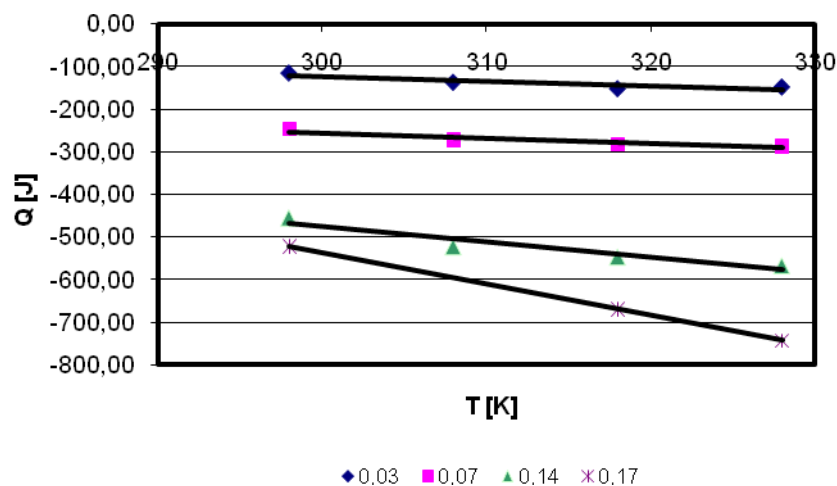
Rys. 4.27 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (C_0SO_4 ; $T=328K$)



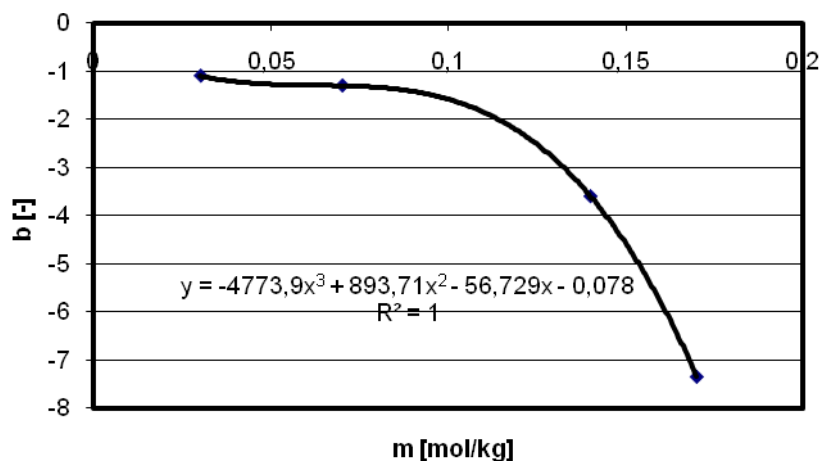
Rys. 4.28 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (C_0SO_4 ; $T=328K$)



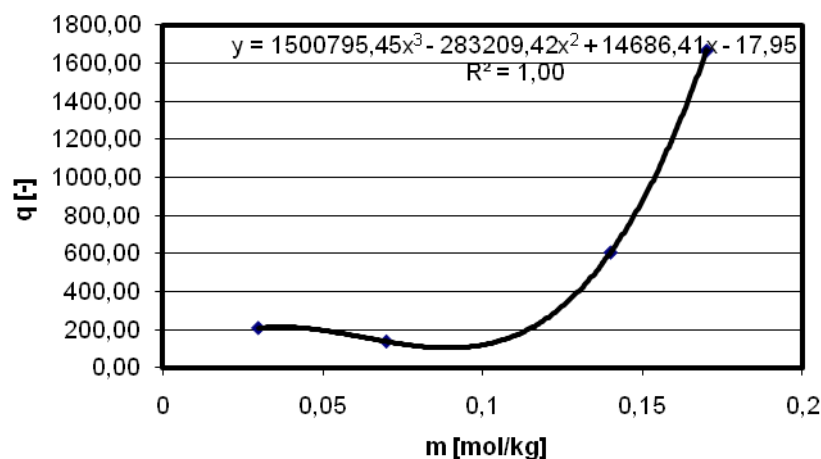
Rys. 4.29 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (C_0SO_4 ; $T=328K$)



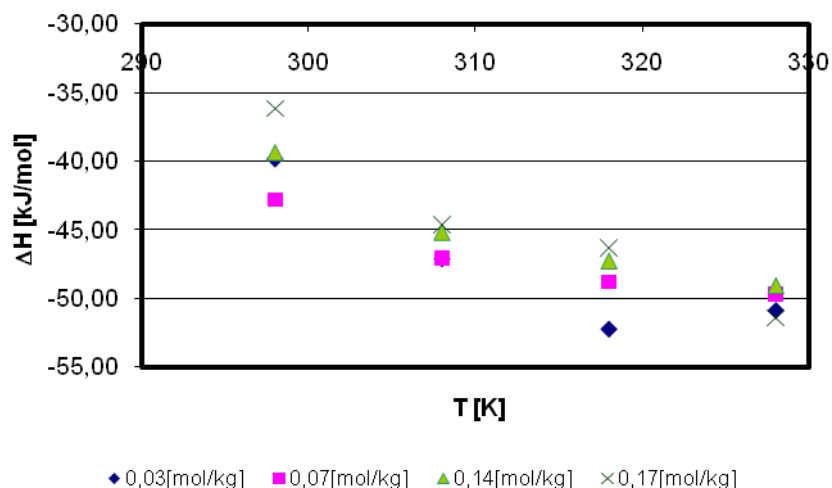
Rys. 4.30 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (C_0SO_4)



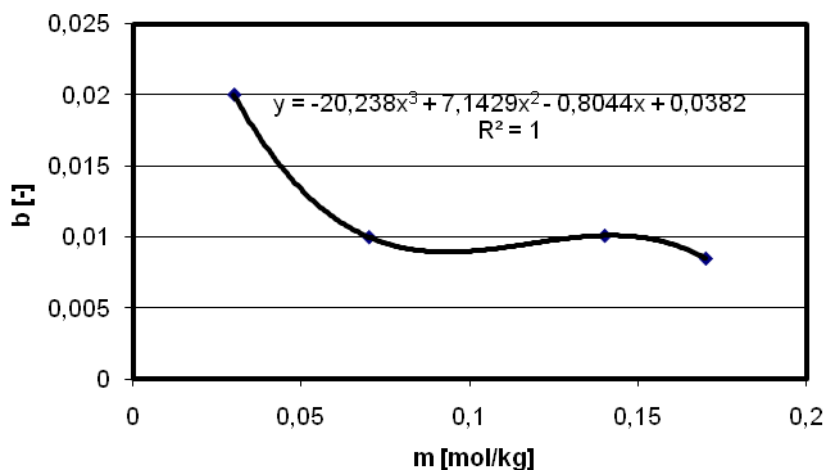
Rys. 4.31 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (C_0SO_4)



Rys. 4.32 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (C_0SO_4 ; $T=318K$)



Rys. 4.33 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (CoSO_4)



Rys. 4.34 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}} = f(T)$ (CoSO_4)

Zmierzone wartości efektów cieplnych procesu rozpuszczania dla poszczególnych temperatur w odniesieniu do molalności, zamieszczone w tablicach 4.9, 4.11, 4.13, 4.15 oraz 4.9a, 4.11a, 4.13a, 4.15a, wykazują wyraźną zależność od molalności.

Obserwowany efekt energetyczny procesu rozpuszczania dla temperatury 298 K można wyrazić za pomocą funkcji liniowej: $f(m)_{298} = -3907,9 \cdot m - 26,91$, dla której współczynnik korelacji R^2 przyjmuje wartość 0,983. Zależność ta dla temperatury 308 K przybiera postać $f(m)_{308} = -3691,8 \cdot m - 17,30$ ze współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,999$.

W temperaturze 318 K funkcja ta może być przedstawiona równaniem $f(m)_{318} = -3741,9 \cdot m - 23,65$ dla którego współczynnik korelacji wynosi 0,996. Dla najwyższej analizowanej temperatury 328 K mierzoną entalpię w funkcji molalności można zapisać w formie równania $f(m)_{328} = -3780 \cdot m - 37,03$ dla którego wartość R^2 wynosi 0,997. Wyznaczone efekty cieplne rozpuszczania siarczanu kobaltu wykazują zależność liniową również w funkcji temperatury przy ustalonej wartości molalności, podobnie jak ma to miejsce w przypadku wcześniej analizowanego siarczanu manganu. Zależność tą jako funkcję $Q=f(T)$ dla wybranych molalności m przedstawiono na rys. 4.30 oraz zestawiono w tablicy 4.17.

Tablica 4.17 Równania funkcji $Q=f(T)$ dla zadanych molalności dla C_0SO_4

m [mol/kg]	wzór funkcji $Q=f(T)$	wartość R^2
0,04	$f(T) = -1,1044m + 208,28$	0,789
0,07	$f(T) = -1,3073m + 137,15$	0,894
0,14	$f(T) = -3,603m + 605,43$	0,913
0,17	$f(T) = -7,348m + 1667,4$	0,999

Współczynniki kierunkowe powyższych funkcji w zależności od molalności mają charakter wykładniczy o współczynniku korelacji $R^2=1,00$. Omawianą zależność współczynnika kierunkowego można przedstawić równaniem $b = -4773,9m^3 + 8937,71m^2 - 56,73m - 0,078$. W podobny sposób można zaprezentować zależność rzędnej początkowej q w równaniach $Q=f(T)$, za pomocą funkcji $q = 1500795,45m^3 - 28209,42m^2 + 14686,41m - 17,95$, przy czym współczynnik korelacji $R^2 = 1,00$. Tak wysokie wartości współczynnika korelacji pozwalają na dokładne określenie wielkości efektu cieplnego w badanych zakresach temperatury i stężenia.

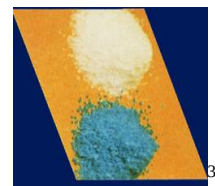
Analiza obserwowanego efektu cieplnego rozpuszczania prowadzi do wniosku, iż wydzielone ciepło jest proporcjonalne do stężenia badanego roztworu w zadanym zakresie molalności przy stałej temperaturze.

Podobną zależność liniową wykazuje pierwsza entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury. W badanym zakresie temperatur zależność tą można opisać równaniem $H^\infty = -450,13 \cdot T + 18306$, gdzie współczynnik korelacji $R^2=0,997$.

W przypadku entalpii integralnej w mierzonym zakresie stężeń można zauważyć rosnący charakter krzywej $H_{\text{int}} = f(m)_{T=\text{const}}$, która w temperaturze 298 K, osiąga maksimum dla molalności 0,17 [mol/kg]. Zjawiska tego nie zaobserwowano w przypadku wyższych temperatur. Funkcja $H_{\text{int}} = f(m)_{T=\text{const}}$ ma charakter monotoniczny, co może sugerować, że w miarę wzrostu temperatury maksimum funkcji przesuwa się w stronę większych molalności. Entalpia integralna jako funkcja temperatury dla ustalonej molalności zmienia się również nieliniowo w badanym zakresie stężeń.

Analiza funkcji $\Delta H=f(T)$ dla poszczególnych molalności pozwala wnioskować, iż w zakresie stężeń od 0,01 do 0,07 mol kg⁻¹ zmiany temperatury otoczenia powodują znaczne zmiany entalpii. W zakresie stężeń rzędu 0,07 mol kg⁻¹ – 0,24 mol/kg, zmiany temperatury mają niewielki wpływ na wartość entalpii rozpuszczania.

Entalpia rozpuszczania siarczanu (VI) cynku (II)
 $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$



Pomiary entalpii rozpuszczania dla jednowodnego siarczanu cynku w wodzie wykonano w zakresie molalności 0,03 mol/kg – 0,27 mol/kg w trzech temperaturach 298 K, 308 K oraz 318 K.

Wyniki eksperymentalne dotyczące efektu cieplnego procesu rozpuszczania wraz z określonymi błędami aparaturowymi i wartościami odchyłeń standardowych obliczonych dla wartości średniej zestawiono w tablicach 4.18, 4.20, 4.22 oraz 4.18a, 4.20a, 4.22a zgodnie z wcześniej przyjętą konwencją.

Wartości molowej entalpii integralnej, entalpii różniczkowej oraz pochodnej cząstkowej pierwszego rzędu przedstawiają tablice 4.19, 4.21, 4.23 oraz odpowiednio 4.19a, 4.21a, 4.23a.

Podobnie jak w przypadku wcześniej omówionych pomiarów dla soli kobaltu i manganu pomiary entalpii rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ wykonano metodą kalorymetryczną. Pomiary przeprowadzono przy stałej temperaturze płaszcza kalorymetru utrzymywaną z dokładnością rzędu $3 \cdot 10^{-2}$ K, przy ciśnieniu otoczenia.

1) $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
2) $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
3) $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ oraz dla porównania $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

Tablica 4.18

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00279	0,03	-128,52	±1,05
4.61773	0,00557	0,07	-248,04	±5,30
4.61773	0,00836	0,10	-334,79	±20,05
4.61773	0,01226	0,15	-483,44	±6,60
4.61773	0,01379	0,17	-524,06	±5,88
4.61773	0,01783	0,21	-637,76	±9,26
4.61773	0,02505	0,30	-914,70	±40,88

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.19

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-128,52	-46,07	±0,38	65,44	-44,10
0,07	-248,04	-44,53	±0,95	66,61	-39,87
0,10	-334,79	-40,05	±2,40	63,83	-33,66
0,15	-483,44	-39,43	±0,54	52,21	-31,60
0,17	-524,06	-38,00	±0,43	45,12	-30,33
0,21	-637,76	-35,73	±0,54	26,75	-30,11
0,30	-914,70	-36,42	±1,55	-34,98	-46,92

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\overline{\Delta H}$ - zmiana średniej entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹]

Tablica 4.20

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00279	0,03	-158,85	±6,28
4.61773	0,00557	0,07	-309,76	±3,67
4.61773	0,00836	0,10	-422,97	±2,45
4.61773	0,01114	0,13	-536,32	±2,11
4.61773	0,01433	0,17	-654,87	±2,25
4.61773	0,01672	0,20	-800,24	±1,91
4.61773	0,02229	0,27	-1064,29	±1,95

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.21

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\bar{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\bar{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-158,85	-57,01	±2,26	106,83	-53,81
0,07	-309,76	-55,59	±0,66	78,69	-50,08
0,10	-422,97	-50,60	±0,29	57,59	-44,84
0,13	-536,32	-48,12	±0,19	36,49	-43,38
0,17	-654,87	-45,70	±0,16	8,35	-46,52
0,20	-800,24	-47,87	±0,11	-12,75	-50,42
0,27	-1064,29	-47,75	±0,09	-61,99	-64,48

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\bar{\Delta H}$ - zmiana średniej entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\bar{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\bar{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹];

Tablica 4.22

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00279	0,03	-189,15	±3,31
4.61773	0,00439	0,05	-258,65	±3,45
4.61773	0,00836	0,10	-435,67	±2,89
4.61773	0,01114	0,13	-542,41	±1,28
4.61773	0,01393	0,17	-681,71	±1,59
4.61773	0,01666	0,20	-789,85	±1,90
4.61773	0,019504	0,23	-896,04	±1,86

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.23

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-189,15	-67,89	±1,19	-34,36	-68,92
0,05	-258,65	-58,90	±0,78	-57,27	-61,76
0,10	-435,67	-52,12	±0,35	-114,55	-63,57
0,13	-542,41	-48,67	±0,11	-148,91	-68,03
0,17	-681,71	-48,93	±0,11	-194,73	-82,03
0,20	-789,85	-47,40	±0,11	-229,10	-93,22
0,23	-896,04	-45,94	±0,10	-263,46	-106,54

W tabeli zastosowano oznaczenia:

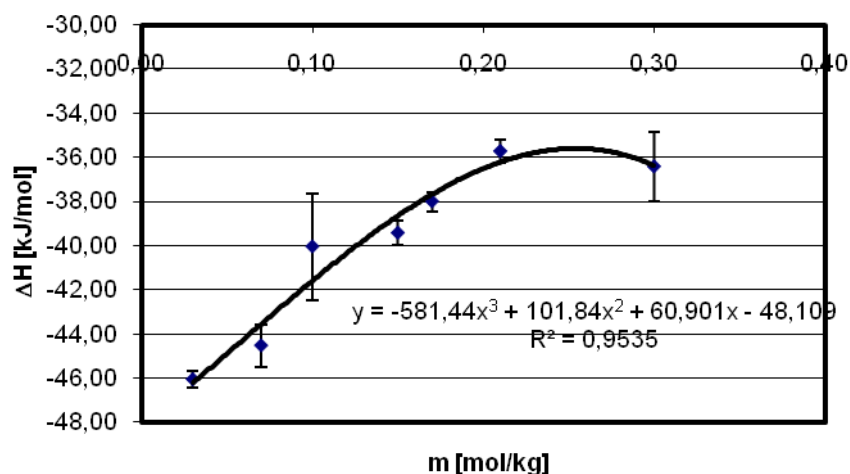
m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\overline{\Delta H}$ - zmiana średniej entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

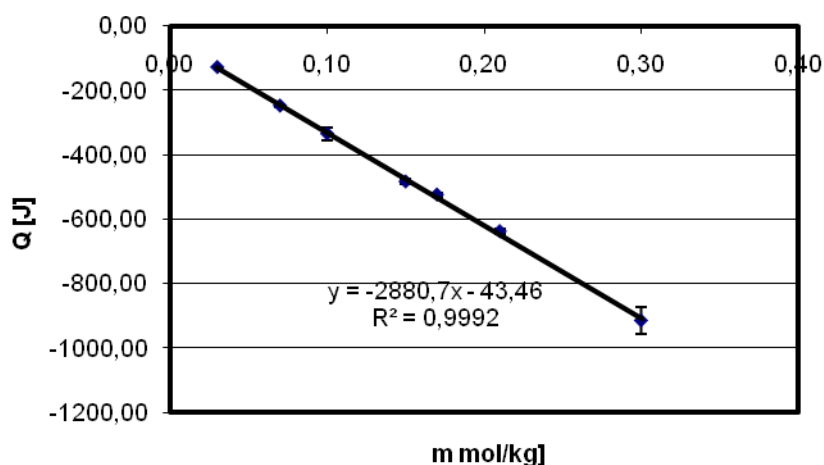
$\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

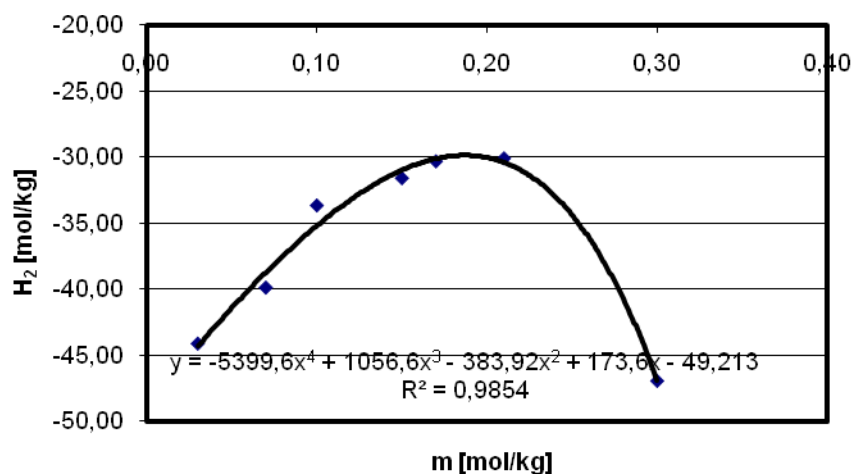
$\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹];



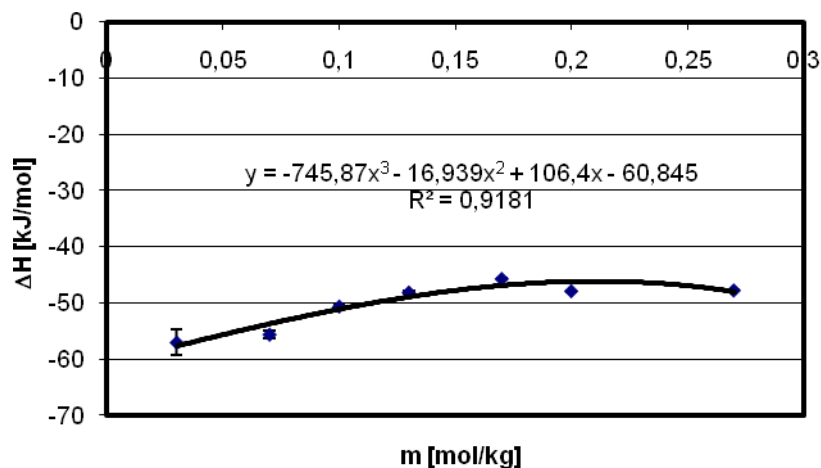
Rys. 4.35 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=298\text{K}$)



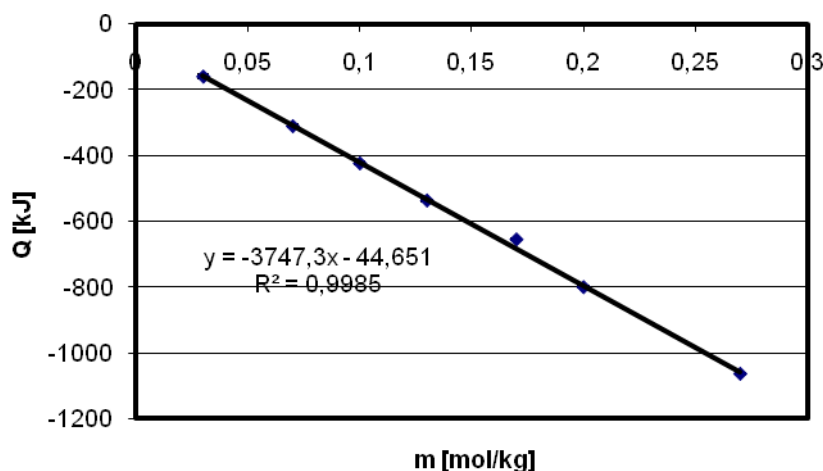
Rys. 4.36 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=298\text{K}$)



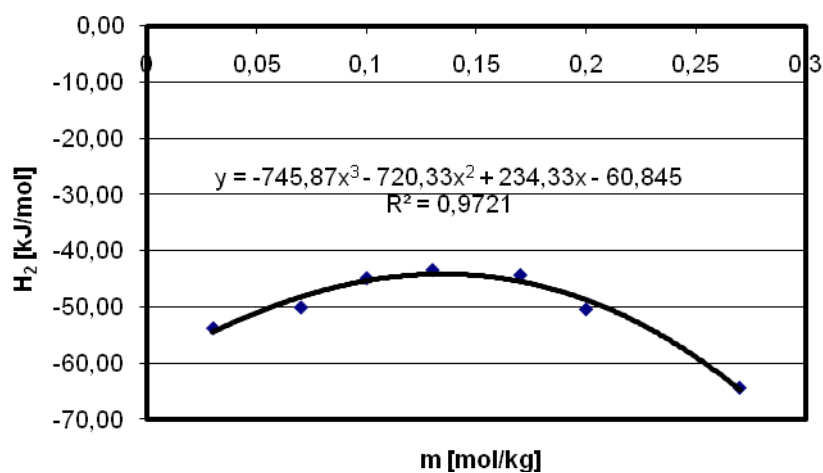
Rys. 4.37 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=298\text{K}$)



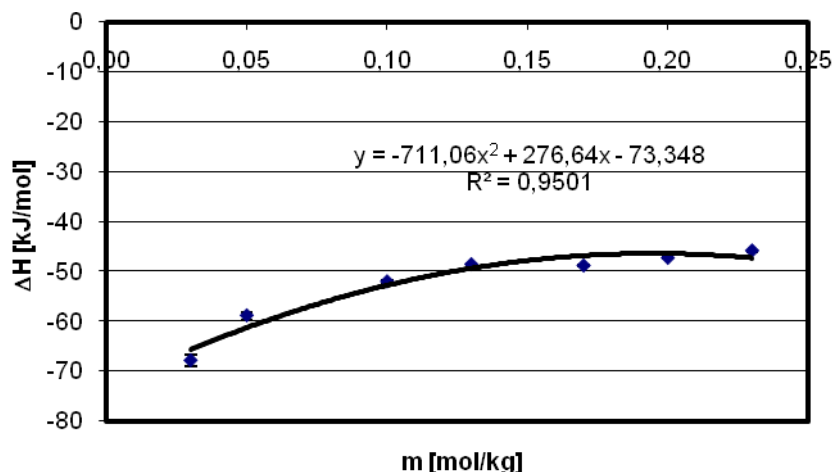
Rys. 4.38 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=308\text{K}$)



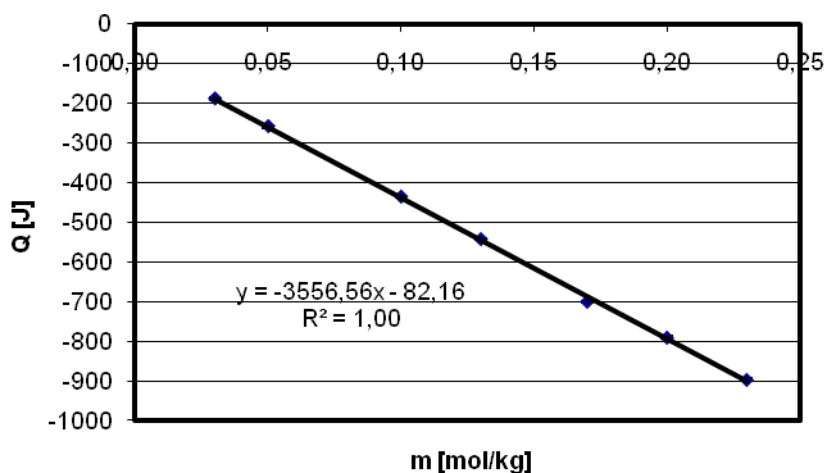
Rys. 4.39 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=308\text{K}$)



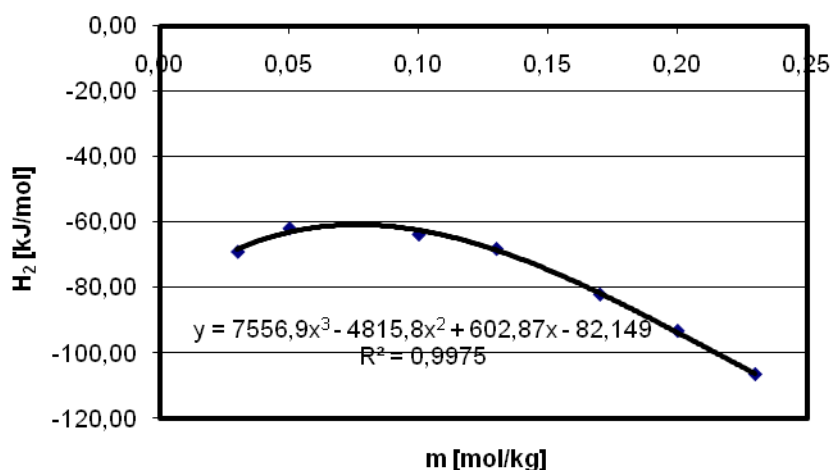
Rys. 4.40 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=308\text{K}$)



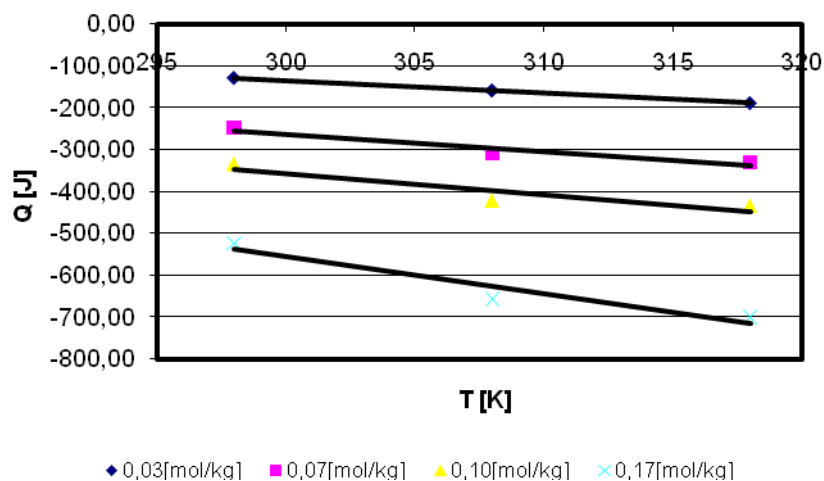
Rys. 4.41 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)



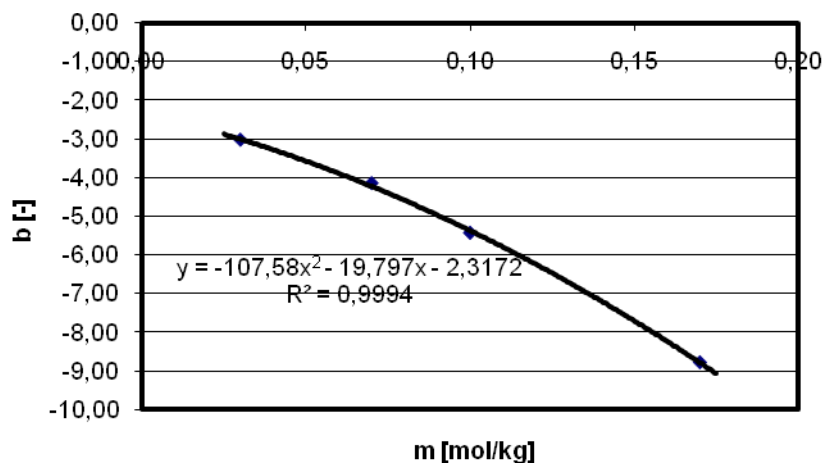
Rys. 4.42 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)



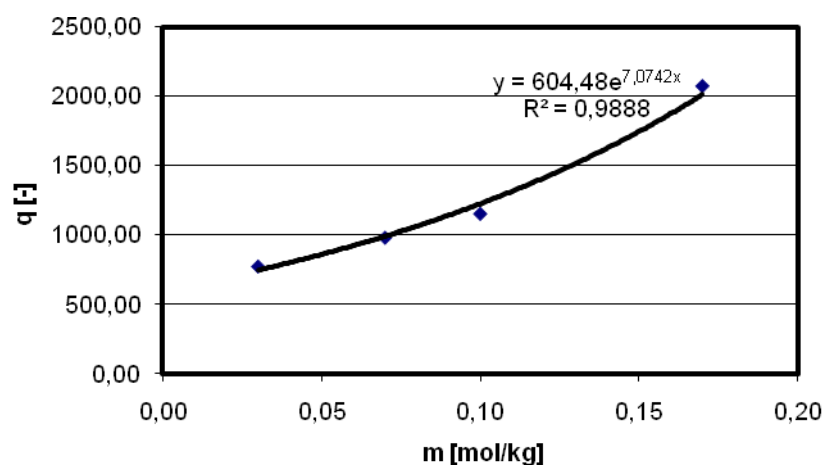
Rys. 4.43 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)



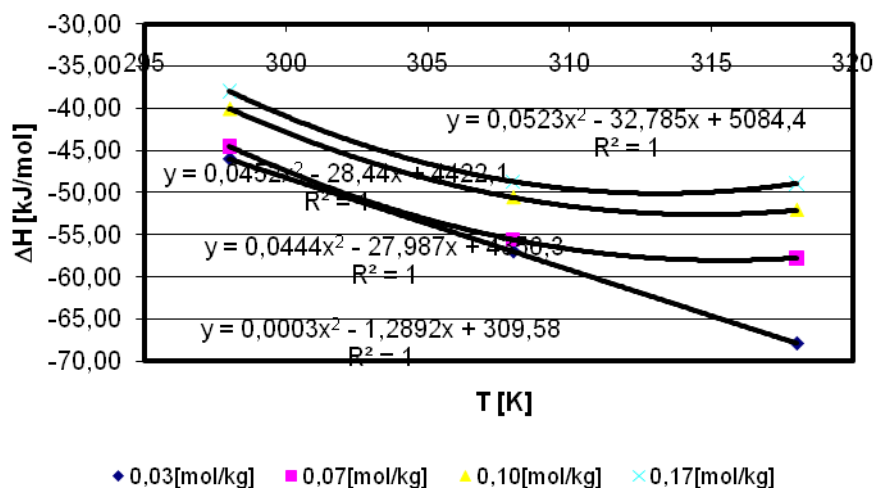
Rys. 4.44 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (ZnSO_4)



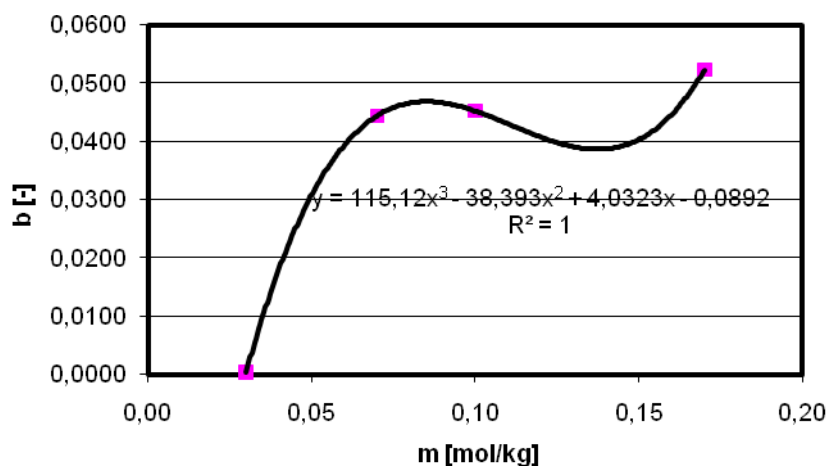
Rys. 4.45 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (ZnSO_4)



Rys. 4.46 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)



Rys. 4.47 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (ZnSO_4)



Rys. 4.48 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}} = f(T)$ (ZnSO_4)

Rozpuszczanie jednowodnego siarczanu cynku w wodzie jest procesem egzoenergetycznym, o czym świadczy ujemna wartość zmierzonego efektu cieplnego.

Mierzony efekt cieplny jest liniową funkcją molalności, a współczynnik korelacji dla wyznaczonych równań ma wartości zbliżone do jedności.

Dla poszczególnych temperatur wyznaczone równania mają następującą postać (Tab. 4.24):

Tablica 4.24 Równania funkcji $Q=f(m)$ dla wybranych temperatur

T [K]	Równanie funkcji $Q=f(m)$	wartość R^2
298,15	$f(m) = -2880,7m - 43,46$	0,999
308,15	$f(m) = -3747,3m - 44,65$	0,999
318,15	$f(m) = -3556,6m - 82,16$	1,000

Po przeliczeniu zmierzonego efektu cieplnego Q na wartość entalpii integralnej rozpuszczania ΔH_{int} jej zależność od molalności można przedstawić następującymi wielomianami (Tab. 4.25):

Tablica 4.25 Równania funkcji $\Delta H=f(m)$ dla wybranych temperatur

T [K]	Równanie funkcji $\Delta H=f(m)$	wartość R^2
298,15	$f(m) = -581,4m^3 + 101,8m^2 + 60,9m - 48,1$	0,954
308,15	$f(m) = -745,9m^3 - 16,9m^2 + 106,4m - 60,8$	0,918
318,15	$f(m) = -711,1m^2 + 276,6m - 73,3$	0,950

Podobnie zależność cząstkowej molowej entalpii od stężenia można przedstawić za pomocą następujących wielomianów:

Tablica 4.26 Równania funkcji $H_2=f(m)$ dla wybranych temperatur

T [K]	Równanie funkcji $H_2=f(m)$	wartość R^2
298,15	$f(m) = -5399,6m^4 + 1056,6m^3 - 383,9m^2 + 173,6m - 49,2$	0,986
308,15	$f(m) = -745,9m^3 - 720,3m^2 + 234,3m - 60,8$	0,972
318,15	$f(m) = 7556,9m^3 - 4815,8m^2 + 602,9m - 82,1$	0,998

Analiza danych dotyczących efektu cieplnego w funkcji temperatury dla wybranych molalności pozwala na stwierdzenie liniowej zależności pomiędzy emitowanym efektem

cieplnym, a przyrostem temperatury w analizowanym zakresie temperatur (298,15 K – 318 K) i stężeń (0,03 mol/kg – 0,27 mol/kg). Znajomość wartości współczynnika kierunkowego b oraz wyrazu wolnego q funkcji $Q = f(T)$ pozwala na przewidywanie wartości efektu cieplnego Q w funkcji temperatury przy określonej molalności roztworu.

Inny charakter ma zależność zmiany entalpii rozpuszczania od temperatury. Zależność tę można przedstawić za pomocą wielomianu stopnia drugiego (Rys. 4.46). Wraz ze zmniejszaniem molalności krzywe $\Delta H = f(T)$ mają bardziej łagodny przebieg, gdyż wartość współczynnika liczbowego trójmianu kwadratowego przy najwyższej potędze maleje wraz ze zmniejszaniem wartości stężenia co można zaobserwować na Rys. 4.47.

Przedstawiona sytuacja jest analogiczna do pozostałych wcześniej prezentowanych związków, tzn. zmiany temperatury otoczenia w procesie rozpuszczania siarczanu cynku w wodzie będą wywoływały znaczące zmiany emitowanego efektu cieplnego w przypadku dużych stężeń, i praktycznie nieznaczne zmiany w ujęciu energetyki procesu przy niewielkich molalnościach.

Entalpia rozpuszczania siarczanu (VI) miedzi (II) $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$



Entalpię rozpuszczania dla jednowodnego siarczanu miedzi w wodzie wyznaczano w zakresie molalności 0,03 [mol/kg] – 0,2 [mol/kg] w temperaturach 98 K, 308 K, 318 K. W tablicach 4.27a, 4.29a, 4.31a zestawiono dane pomiarowe dotyczące zaobserwowanego efektu cieplnego wraz z niepewnością aparaturową (wyznaczaną za pomocą różniczki zupełnej), natomiast wartości średnie efektu cieplnego wraz z odchyleniem standardowym wartości średniej w tablicach 4.27, 4.29, 4.31.

Entalpię integralną i entalpię różniczkową rozpuszczania przedstawiają tablice 4.28a, 4.30a, 4.32a zamieszczone w dodatku A.

Średnie wartości umieszczone są w tablicach 4.28, 4.30, 4.32 niniejszego rozdziału. Pomiary przeprowadzano w warunkach izochorycznych w układzie kalorymetrycznym opisanym w rozdziale 4.2.

1) $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ użyty do kalcynacji; źródło: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/55b/CuSO4_5H2O.jpg
2) Roztwór siarczanu (VI) miedzi (II)
3) Kryształ pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II)

Tablica 4.27

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00281	0,03	-132,08	±2,00
4.61773	0,00563	0,07	-250,77	±4,23
4.61773	0,00844	0,10	-380,52	±1,23
4.61773	0,01126	0,14	-512,84	±5,22
4.61773	0,01239	0,15	-566,45	±2,35
4.61773	0,01407	0,17	-642±,74	±1,57
4.61773	0,01689	0,20	-745,76	±1,75

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.28

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-132,08	-46,92	±0,71	103,63	-43,81
0,07	-250,77	-44,55	±0,75	14,25	-43,55
0,10	-380,52	-45,06	±0,15	-18,00	-46,86
0,14	-512,84	-45,55	±0,46	-14,61	-47,60
0,15	-566,45	-45,74	±0,19	-5,48	-46,56
0,17	-642±,74	-45,67	±0,11	22,72	-41,81
0,20	-745,76	-44,16	±0,10	89,87	-26,19

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ – średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.29

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00281	0,03	-147,50	±4,84
4.61773	0,00563	0,07	-294,17	±3,28
4.61773	0,00844	0,10	-426,52	±4,00
4.61773	0,01126	0,14	-567,24	±6,43
4.61773	0,01239	0,15	-619,07	±3,35
4.61773	0,01407	0,17	-701,67	±6,55
4.61773	0,01689	0,20	-828,64	±2,99

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m - molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.30

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\Delta\bar{H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-147,50	-52,40	±1,72	52,11	-52,62
0,07	-294,17	-52,25	±0,58	40,64	-49,41
0,10	-426,52	-50,51	±0,47	32,03	-47,31
0,14	-567,24	-50,38	±0,57	20,56	-47,50
0,15	-619,07	-49,98	±0,27	17,70	-47,33
0,17	-701,67	-49,86	±0,47	11,96	-47,83
0,20	-828,64	-49,06	±0,18	3,36	-48,39

W tabeli zastosowano oznaczenia:

m - molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ - średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

$\Delta\bar{H}$ - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

$\Delta\Delta\bar{H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

$\Delta\bar{H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.31

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00281	0,03	-167,63	±5,27
4.61773	0,00563	0,07	-315,62	±5,81
4.61773	0,00844	0,10	-466,03	±5,35
4.61773	0,01126	0,14	-629,78	±8,84
4.61773	0,01239	0,15	-683,63	±4,48
4.61773	0,01407	0,17	-771,04	±6,78
4.61773	0,01689	0,20	-921,07	±6,96

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1, n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol];

m – molalność roztworu [mol kg⁻¹];

$\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J];

$\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.32

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\Delta\bar{H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\Delta\bar{H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-167,63	-59,55	±1,87	52,11	-57,99
0,07	-315,62	-56,06	±1,03	40,64	-53,22
0,10	-466,03	-55,19	±0,63	32,03	-51,99
0,14	-629,78	-55,93	±0,79	20,56	-52,32
0,15	-683,63	-55,20	±0,36	17,70	-52,55
0,17	-771,04	-54,78	±0,48	11,96	-52,75
0,20	-921,07	-54,54	±0,41	3,36	-53,87

W tabeli zastosowano oznaczenia:

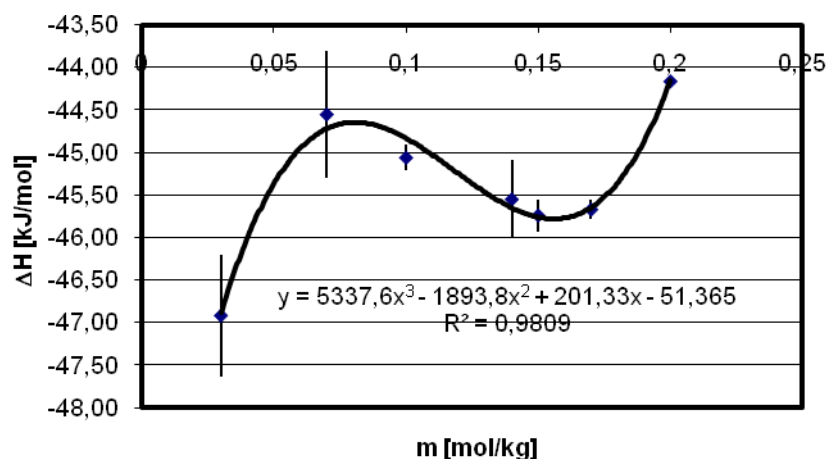
m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; $\bar{Q}$ – średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J];

$\Delta\bar{H}$ - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹];

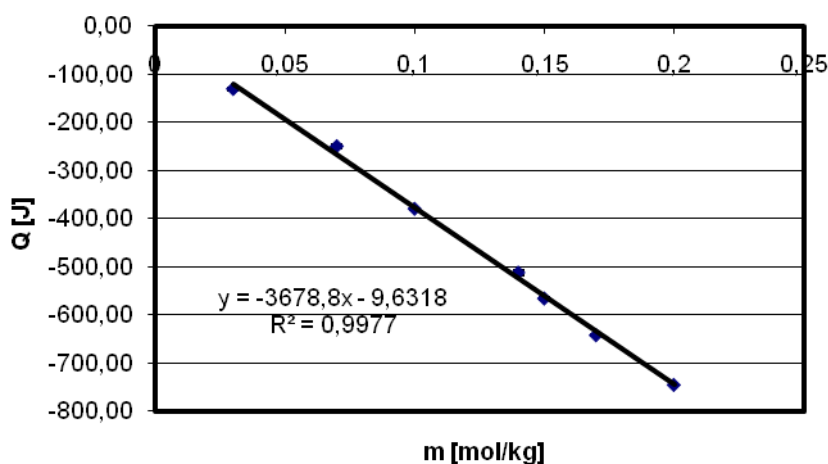
$\Delta\Delta\bar{H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹];

$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności;

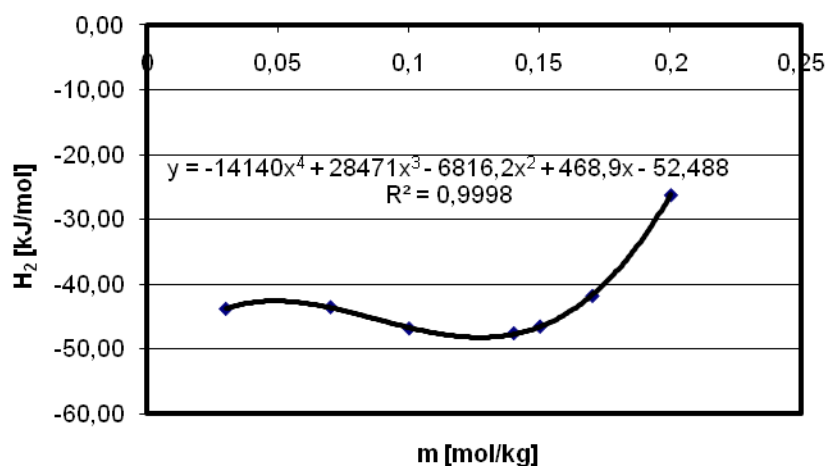
$\Delta\bar{H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].



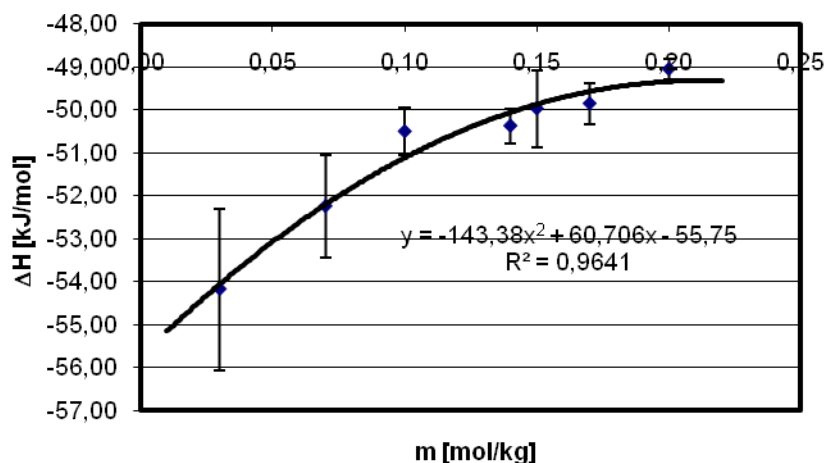
Rys. 4.49 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=298\text{K}$)



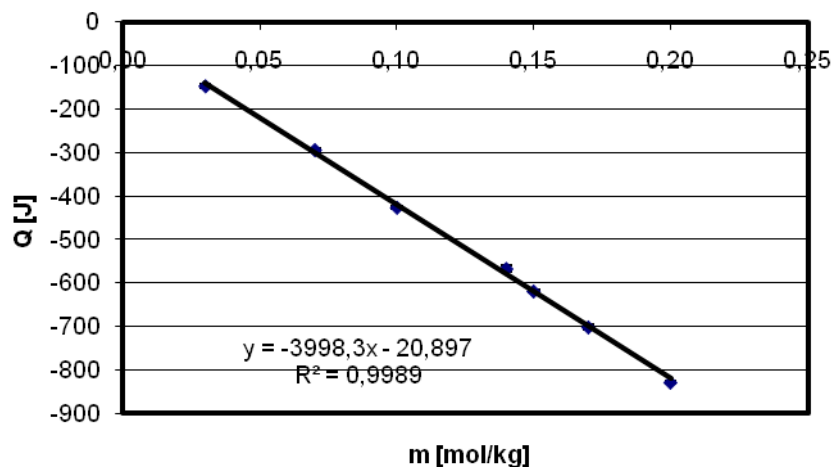
Rys. 4.50 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=298\text{K}$)



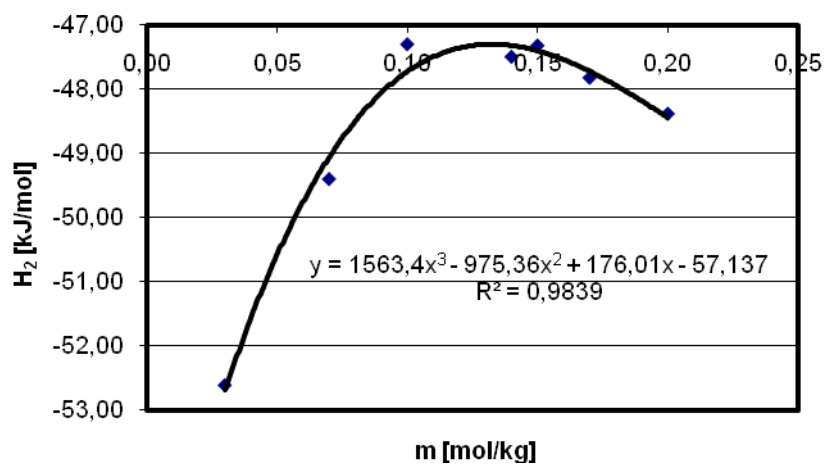
Rys. 4.51 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=298\text{K}$)



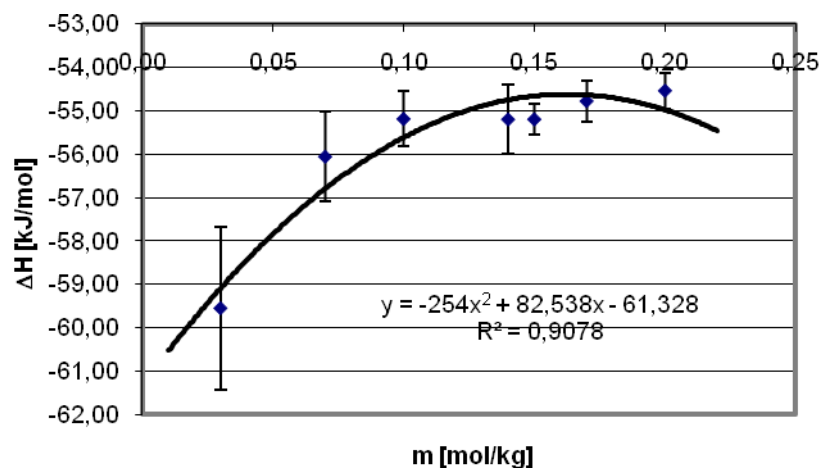
Rys. 4.52 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=308\text{K}$)



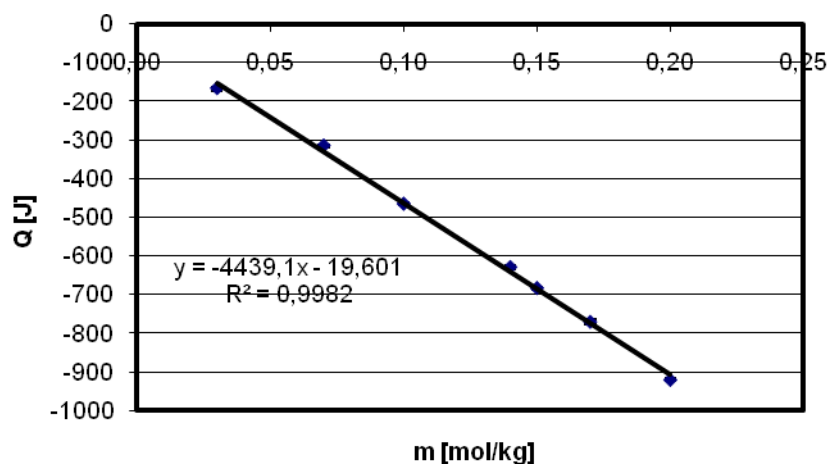
Rys. 4.53 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=308\text{K}$)



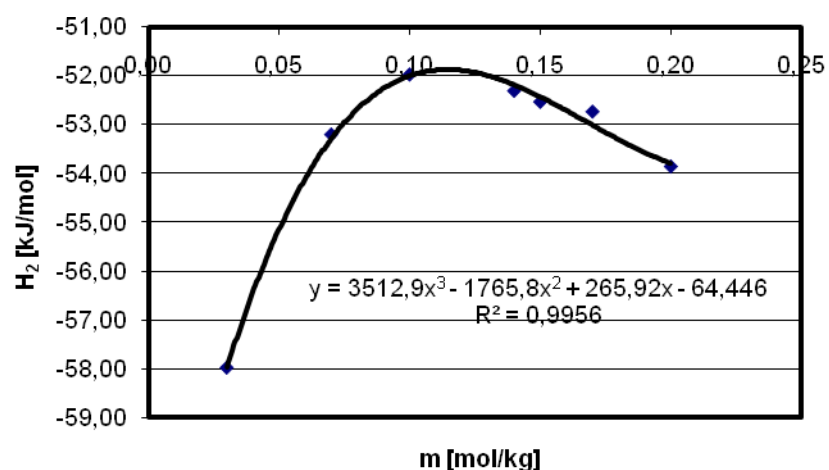
Rys. 4.54 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=308\text{K}$)



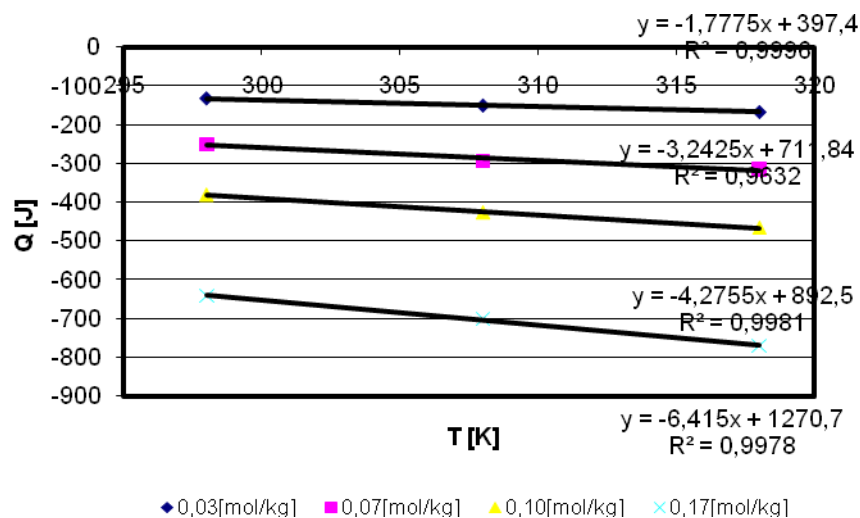
Rys. 4.55 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)



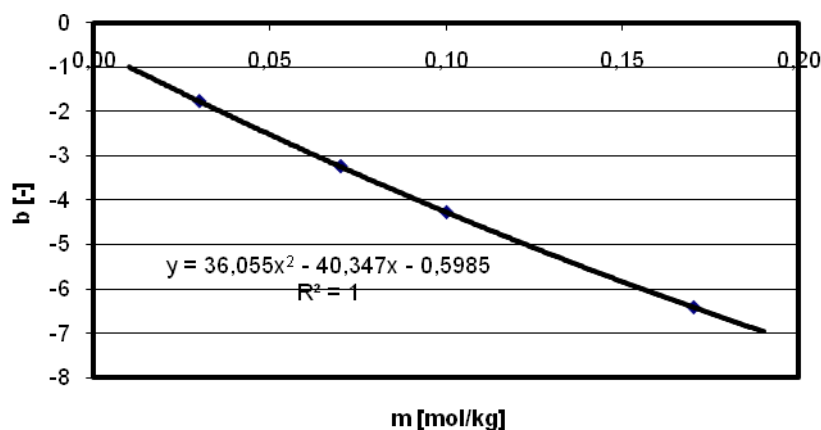
Rys. 4.56 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)



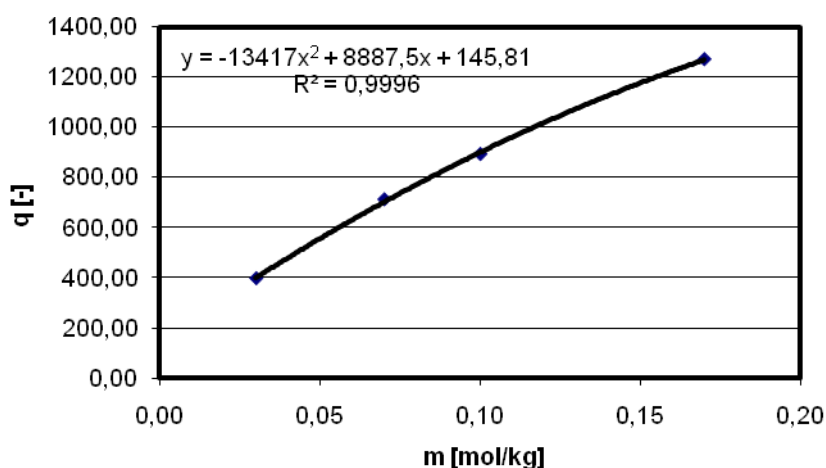
Rys. 4.57 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)



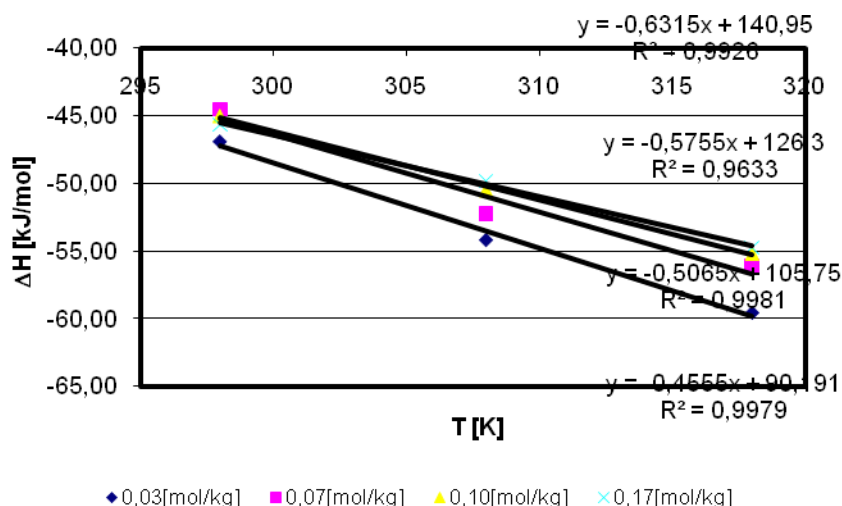
Rys. 4.58 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (CuSO_4)



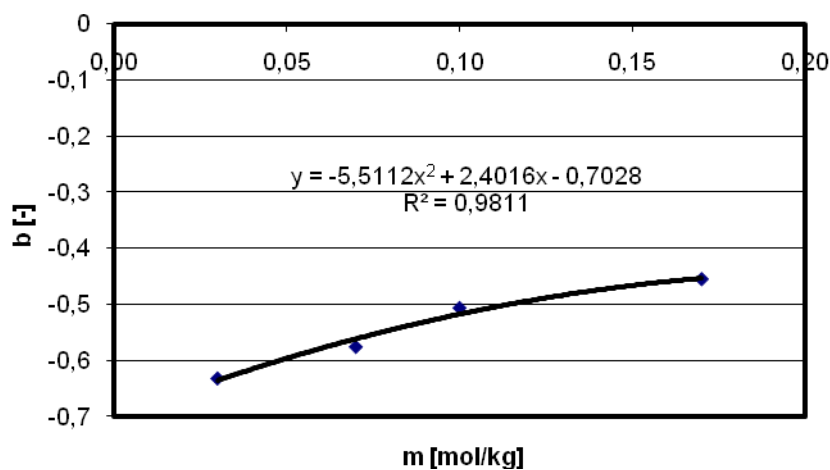
Rys. 4.59 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (CuSO_4)



Rys. 4.60 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)



Rys. 4.61 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (CuSO_4)



Rys. 4.62 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}}=f(T)$ CuSO_4)

Zebrane dane pomiarowe dla jednowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) jednoznacznie sugerują, iż emitowany do otoczenia efekt cieplny układu się liniowo w funkcji molalności w badanym zakresie stężeń tj.: 0,03 [mol/kg] – 0,2 [mol/kg], a dla poszczególnych temperatur funkcje obrazujące wspomnianą zależność można opisać w sposób przedstawiony w tabeli 4.33:

Tablica 4.33 Równania funkcji $Q=f(m)$ dla zadanych temperatur dla CuSO_4

T [K]	Równanie funkcji $Q=f(m)$	wartość R^2
298,15	$f(m) = -3678,8m - 9,63$	0,998
308,15	$f(m) = -3998,3m - 20,90$	0,999
318,15	$f(m) = -4439,1m - 19,60$	0,998

Istotne jest to, iż współczynniki korelacji w przedstawionych wyżej funkcjach oscylują w okolicach jedności, co pozwala sądzić o poprawności estymowanych funkcji.

Zupełnie inny charakter ma krzywa zależności integralnej entalpii rozpuszczania od molalności. Dla wszystkich analizowanych temperatur przybiera ona w badanym zakresie stężeń postać funkcji wielomianowej stopnia drugiego lub trzeciego.

Tablica 4.34 Równania funkcji $\Delta H=f(m)$ dla zadanych temperatur dla CuSO_4

T [K]	Równanie funkcji $\Delta H=f(m)$	wartość R^2
298,15	$f(m) = 5337,6m^3 - 1893,8m^2 + 201,33m - 51,36$	0,981
308,15	$f(m) = -143,38m^2 + 60,706m - 55,75$	0,964
318,15	$f(m) = -254m^2 + 82,538m - 61,33$	0,908

Zgodnie z oczekiwaniami podobny przebieg ma cząstkowa molowa entalpia w funkcji stężenia. Dla wszystkich analizowanych temperatur zależność cząstkowej entalpii molowej od molalności układu się wielomianowo (Tab. 4.35)

Tablica 4.35 Wzory funkcji $H_2=f(m)$ dla zadanych temperatur dla CuSO_4

T [K]	wzór funkcji $H_2=f(m)$	wartość R^2
298,15	$f(m) = -14140m^4 + 28471m^3 - 6816,2m^2 + 468,9m - 52,49$	1,000
308,15	$f(m) = 1563,4m^3 - 975,36m^2 + 176,01m - 57,14$	0,984
318,15	$f(m) = 3512,9m^3 - 1765,8m^2 + 265,92m - 64,44$	0,996

W celu przeprowadzenia analizy zależności efektu cieplnego od temperatury zestawiono dane dotyczące wspomnianych wielkości dla wybranych molalności, co obrazuje Rys. 4.57. Wszystkie krzywe układają się liniowo, a ich wzory wraz z współczynnikami korelacji zestawiono w tabelicy 4.36.

Tabela 4.36 Równania funkcji $Q=f(T)$ dla zadanych stężeń dla CuSO_4		
m [mol/kg]	Równanie funkcji $Q=f(T)$	wartość R^2
0,03	$f(T) = -1,7775 T + 397,4$	1,000
0,07	$f(T) = -3,2425 T + 711,84$	0,963
0,10	$f(T) = -4,2755 T + 892,5$	0,998
0,17	$f(T) = -6,415 T + 1270,7$	0,998

Dodatkowo można zauważyć, iż współczynniki kierunkowe b wyżej opisanych prostych układają się w funkcję kwadratową $f(m) = 36,055m^2 - 40,347m - 0,5985$ o $R^2 = 1,000$, a wyraz wolny q prostych $Q=f(T)$ zmienia się zgodnie z funkcją: $f(m) = -13417m^2 + 8887,5m + 145,8$, dla której współczynnik korelacji wynosi również 1,000. Funkcje $b = f(m)$ oraz $q = f(m)$ pozwalają na wyznaczenie funkcji $Q=f(T)$ dla temperatury mieszczącej się w przedziale wartości od 298K do 318 K dla molalności z przedziału 0,03 [mol/kg] – 0,17 [mol/kg].

W podobny sposób można wyznaczyć wartości zmiany entalpii w funkcji temperatury, która dla poszczególnych molalności układu się liniowo (Tab. 4.37)

Tabela 4.37 Zmiana entalpii w funkcji molalności dla CuSO_4		
m [mol/kg]	wzór funkcji $\Delta H=f(T)$	wartość R^2
0,03	$f(T) = -0,6315 T + 140,95$	0,993
0,07	$f(T) = -0,5755 T + 126,30$	0,963
0,10	$f(T) = -0,5065 T + 105,75$	0,998
0,17	$f(T) = -0,4555 T + 90,19$	0,998

Bardzo łatwo można ustalić również równanie $\Delta H=f(T)$ dla innej wartości stężenia z przedziału 0,03 mol/kg – 0,2 mol/kg dla temperatury pomiędzy 298 K – 318 K dysponując równaniami $b=f(m)$ w postaci $f(m) = -5,5112m^2 + 2,4016m - 0,7028$ oraz $q=f(m)$ w postaci $f(m) = 74761m^3 - 19506m^2 + 993,72m + 126,68$, dla których współczynniki korelacji

wynoszą odpowiednio 0,981 oraz 1. W zakresie analizowanych stężeń współczynniki kierunkowe sugerują, iż nachylenia prostych zmniejszają się wraz ze wzrostem molalności, a więc większe będą zmiany entalpii dla stężeń rzędu 0,03 mol/kg, niż na drugim końcu przedziału tj. 0,2 [mol/kg].

5. Entalpia rozpuszczania soli w modelu K. S. Pitzera

Entalpie rozpuszczania soli mają istotne znaczenie w wielu procesach przemysłowych. Jednocześnie wyznaczenie entalpii rozpuszczania w funkcji molalności pozwala na określenie cząstkowych molowych entalpii rozpuszczania.

W modelu K. S. Pitzera roztworów silnych elektrolitów entalpie rozpuszczania mogą być wykorzystane w celu określenia zależności temperaturowych współczynników aktywności w szerokim zakresie temperatur, co ma istotne znaczenie praktyczne.

W rozdziale tym przedstawiono wynikające z modelu K. S. Pitzera równania, które pozwalają na obliczenie pochodnych temperaturowych parametrów tego modelu: $\beta_0, \beta_1, \beta_2, C$.

5.1. Współczynniki aktywności oraz współczynniki osmotyczne modelu Pitzera

Wychodząc z założeń modelu K. S. Pitzera (rozdział 1.5) i równania na pozorną względną molową entalpię rozpuszczania, która jest równa różnicy molowej entalpii całkowitej ΔH_{int} oraz pierwszej entalpii rozpuszczania ΔH^∞ można wyprowadzić równanie (5.1)[1]:

$$\phi L = \nu |z_M z_X| \left(\frac{A_L}{2b} \right) \ln(1 + bI^{0.5}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 \left[mB_{MX}^L + m^2 (\nu_M z_M) C_{MX}^L \right] \quad (5.1)$$

w którym, zgodnie z wcześniej wprowadzonymi oznaczeniami (rozdział 3.2), funkcja B jest określona następująco [10]:

$$B_{MX}^L = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_{p,I} = \beta^{(0)L} + \beta^{(1)L} g(\alpha_1 I^{0.5}) + \beta^{(2)L} g(\alpha_2 I^{0.5})$$

$$\beta^{(i)L} = \left(\frac{\partial \beta^{(i)}}{\partial T} \right)_p, \quad i = 0, 1, 2 \quad C_{MX}^L = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial C_{MX\phi}}{\partial T} \right)_p}{2|z_M z_X|^{0.5}}$$

gdzie I - jest siłą jonową, która dla elektrolitu typu 2:2 określona jest następująco:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = 4m_{MX}, \quad m_{MX} - \text{jest molalnością roztworu } [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}], \quad z - \text{jest ładunkiem}$$

jonu, oraz b i α - są stałymi wprowadzonymi w modelu Pitzera [$\text{kg}^{0.5} \text{mol}^{-0.5}$].

Równanie (5.1) można przekształcić do postaci:

$$\begin{aligned} \phi L = \nu |z_M z_X| \frac{A_H}{2b} \ln(1 + bI^{0.5}) - B(T) [1 - (1 + \alpha_1 I^{0.5}) \exp(-\alpha_1 I^{0.5})] + \\ - A(T)m - C(T)m^2 - D(T) [1 - (1 + \alpha_2 I^{0.5}) \exp(-\alpha_2 I^{0.5})] \end{aligned} \quad (5.2)$$

gdzie dla roztworu elektrolitu typu 2:2 wartości funkcji $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ zdefiniowane są następująco:

$$A(T) = 2RT^2 \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right), \quad (5.3)$$

$$B(T) = \frac{RT^2}{1.96} \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right), \quad (5.4)$$

$$C(T) = RT^2 \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right), \quad (5.5)$$

$$D(T) = \frac{RT^2}{144} \left(\frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial T} \right) \quad (5.6)$$

Wartości $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ dla danej temperatury można wyznaczyć na drodze estymacji nieliniowej pozornej względnej molowej entalpii w funkcji temperatury $\phi L = f(T)$ wykorzystując np.: metodę Marquardta.

Na podstawie wyników eksperymentalnych stwierdzono, że zależności te są liniowymi funkcjami temperatury:

$$A(T) = B_1 \cdot T + A_1 \quad (5.7)$$

$$B(T) = B_2 \cdot T + A_2 \quad (5.8)$$

$$C(T) = B_3 \cdot T + A_3 \quad (5.9)$$

$$D(T) = B_4 \cdot T + A_4 \quad (5.10)$$

Dla roztworu siarczanu (VI) manganu (II) funkcje te mają następującą postać (Tab. 5.1):

Tabela 5.1 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów MnSO_4

X	Równanie funkcji $X=f(T)$	wartość R^2
$A(T)$	$X = 36849,2 T - 11201408,9$	0,988
$B(T)$	$X = -15679,4 T + 4744901,0$	0,990
$C(T)$	$X = -15679,4 T + 4744901,0$	0,960
$D(T)$	$X = -473,5 T + 140946,6$	0,954

W przypadku roztworów siarczanu kobaltu zależności te mają następującą postać (Tab. 5.2):

Tabela 5.2 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów CoSO_4

X	wzór funkcji $X=f(T)$	wartość R^2
$A(T)$	$X = 274,8 T - 86940,0$	0,999
$B(T)$	$X = -105,9 T + 33733,1$	0,986
$C(T)$	$X = -322,3 T - 102446,0$	0,999
$D(T)$	$X = 2,5 T - 867,6$	0,921

Dla roztworu siarczanu cynku funkcje $X(T)$ układają się również liniowo z zachowaniem bardzo dużej korelacji liniowej:

Tabela 5.3 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów ZnSO_4

X	wzór funkcji $X=f(T)$	wartość R^2
$A(T)$	$X = -31,7 T + 7685,5$	0,972
$B(T)$	$X = 31,6 T - 7646,7$	0,996
$C(T)$	$X = 31,2 T - 7784,8$	0,959
$D(T)$	$X = 26,4 T - 6445,8$	0,998

Dla roztworów siarczanu miedzi funkcje $X=f(T)$ zestawiono w tablicy 5.4:

Tabela 5.4 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów CuSO_4

X	wzór funkcji $X=f(T)$	wartość R^2
$A(T)$	$X = -52,6 T + 13953$	0,958
$B(T)$	$X = 40,3 T - 10243$	0,991
$C(T)$	$X = 64,5 T - 17789$	0,916
$D(T)$	$X = 2,5 T - 611,74$	0,998

W wyniku porównania równań 5.3 – 5.6 z odpowiadającymi im równaniami 5.7 – 5.10 otrzymuje się następujące równania określające pochodne temperaturowe parametrów modelu K. S. Pitzera:

$$\left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_p = \frac{A_1}{2RT^2} + \frac{B_1}{2RT} \quad (5.11)$$

$$\left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_p = \frac{\alpha_1^2 A_2}{RT^2} + \frac{\alpha_1^2 B_2}{2RT} \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p = \frac{A_3}{RT^2} + \frac{B_3}{RT} \quad (5.13)$$

$$\left(\frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial T} \right)_p = \frac{\alpha_2^2 A_4}{RT^2} + \frac{\alpha_2^2 B_4}{RT} \quad (5.14)$$

Powyższe równania mogą być całkowane w granicach od T_0 do T w celu obliczenia wartości parametru Pitzera w zadanej temperaturze T . Po scałkowaniu otrzymujemy następujące równanie:

$$\beta^{(0)}(T) = \beta^{(0)}(T_0) - \frac{A_1}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{B_1}{2R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (5.15)$$

$$\beta^{(1)}(T) = \beta^{(1)}(T_0) - \frac{\alpha_1^2 A_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\alpha_1^2 B_2}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$\beta^{(2)}(T) = \beta^{(2)}(T_0) - \frac{\alpha_2^2 A_4}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\alpha_2^2 B_4}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

W oparciu o powyższe równania można obliczyć wartości parametrów Pitzera dla różnych temperatur, które dla poszczególnych badanych związków przyjmują wartości zestawione w tablicach od tab. 5.5 do tab. 5.8:

Tablica 5.5 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$

Parametr	Temperatura		
	298 [K]	318 [K]	328 [K]
$\beta^{(0)}$	0,206	0,256	0,286
$\beta^{(1)}$	2,936	2,866	2,848
$\beta^{(2)}$	-38,931	-47,631	-64,631
C	0,017	0,067	0,081

Tablica 5.6 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$

Parametr	Temperatura		
	298 [K]	318 [K]	328 [K]
$\beta^{(0)}$	0,216	0,198	0,198
$\beta^{(1)}$	2,487	2,490	2,49
$\beta^{(2)}$	-36,384	-36,563	-36,563
C	0,026	0,073	0,073

Tablica 5.7 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$

Parametr	Temperatura		
	298 [K]	318 [K]	328 [K]
$\beta^{(0)}$	0,195	0,182	0,169
$\beta^{(1)}$	2,880	2,929	2,9812
$\beta^{(2)}$	-32,81	-29,688	-27,279
C	0,029	0,053	0,075

Tablica 5.8 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$

Parametr	Temperatura		
	298 [K]	318 [K]	328 [K]
$\beta^{(0)}$	0,234	0,220	0,206
$\beta^{(1)}$	2,527	2,577	2,631
$\beta^{(2)}$	-48,330	-48,022	-47,776
C	0,0044	0,030	0,0564

Wykorzystując dane przedstawione w tablicach można obliczyć wartości współczynnika osmotycznego i współczynników aktywności dla roztworów badanych soli.

W przypadku roztworów siarczanu manganu dane dotyczące wspomnianych współczynników porównano z danymi literaturowymi, które zostały wyznaczone metodą izopiesticzną.

Można stwierdzić dobrą zgodność tych danych z wielkościami obliczonymi z przedstawionych wyżej wartości parametrów modelu. Dane dotyczące współczynników aktywności i współczynnika osmotycznego roztworów MnSO_4 są jedynymi danymi dla roztworów siarczanów metali przejściowych, które udało się znaleźć w literaturze. W związku z tym nie dokonano podobnego zestawienia dla pozostałych analizowanych soli.

Tablica 5.9 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu MnSO_4

m [kg mol ⁻¹]	MnSO_4			
	γ [–]	γ^* [–]	ϕ [–]	ϕ^* [–]
0,2	0,1041	0,1050	0,541	0,526
0,3	0,0823	0,0848	0,511	0,504
0,4	0,0669	0,0722	0,483	0,490
0,5	0,0621	0,0638	0,481	0,480
0,6	0,0561	0,0576	0,472	0,475
0,7	0,0584	0,0529	0,470	0,471
0,8	0,0452	0,0493	0,468	0,470

gdzie * dane literaturowe [4]

W poniższych tablicach przedstawiono obliczone wartości współczynnika osmotycznego i współczynników aktywności dla roztworów siarczanowych.

Tablica 5.10 Współczynniki aktywności i osmotyczne dla roztworu CoSO_4 w 298 K

m [kg mol ⁻¹]	CoSO_4	
	γ [-]	ϕ [-]
0,04	0,3012	0,6383
0,07	0,2199	0,5859
0,11	0,1743	0,5545
0,14	0,1457	0,5338
0,16	0,1365	0,5270
0,18	0,1258	0,5191
0,27	0,0922	0,4933

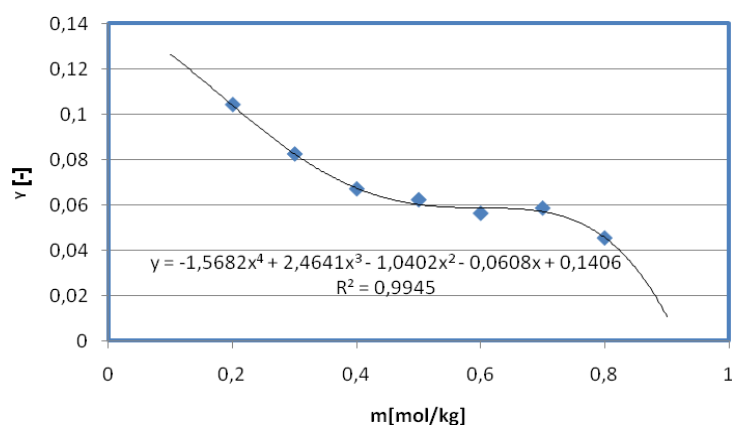
Tablica 5.11 Współczynniki aktywności i osmotyczne dla roztworu ZnSO_4 w 298 K

m [kg mol ⁻¹]	ZnSO_4	
	γ [-]	ϕ [-]
0,04	0,3030	0,6473
0,07	0,2218	0,5981
0,11	0,1762	0,5692
0,14	0,1474	0,5504
0,16	0,1381	0,5442
0,18	0,1273	0,5368
0,27	0,0929	0,5126

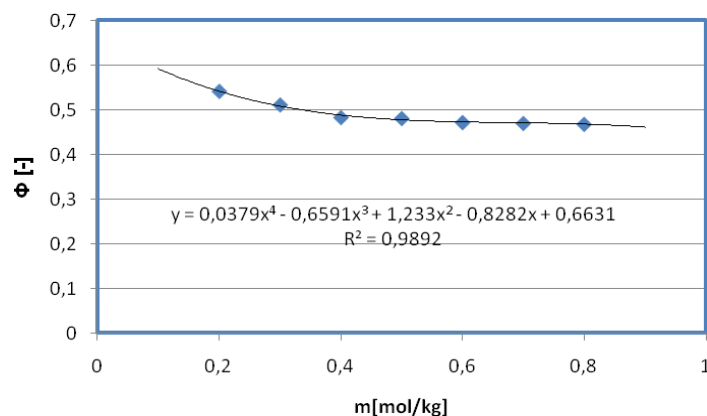
Tablica 5.12 Współczynniki aktywności i osmotyczne dla roztworu CuSO_4 w 298 K

m [kg mol ⁻¹]	CuSO_4	
	γ [-]	ϕ [-]
0,04	0,3098	0,6353
0,07	0,2192	0,5870
0,11	0,1825	0,5574
0,14	0,1529	0,5377
0,16	0,1434	0,5312
0,18	0,1323	0,5236
0,27	0,0972	0,4991

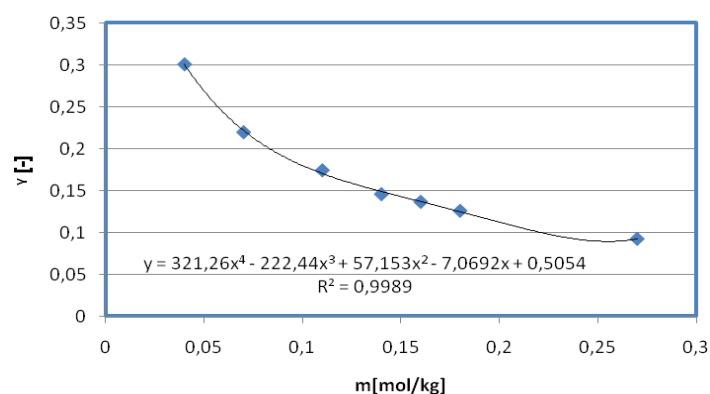
Wyznaczone wartości współczynników aktywności i współczynników osmotycznych można przedstawić w postaci wielomianów, w funkcji molalności:



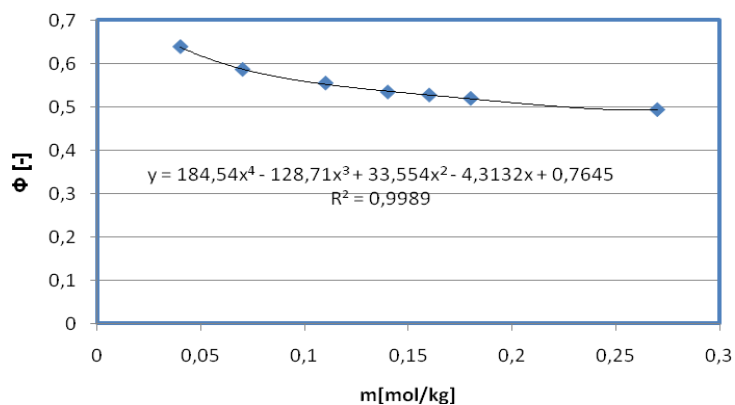
Rys. 5.17 Wartości współczynników aktywności w funkcji molalności dla roztworu MnSO_4



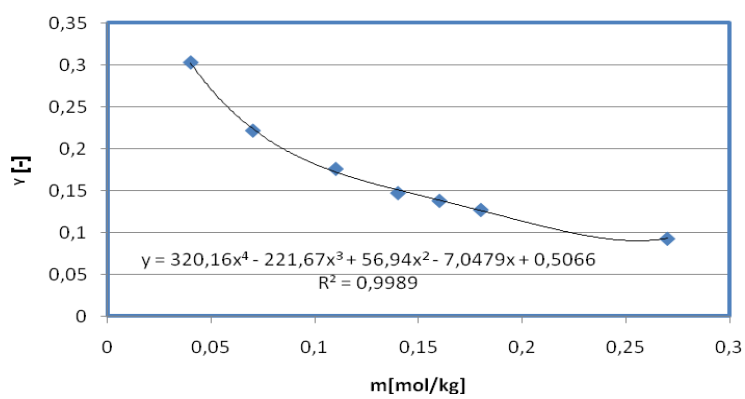
Rys. 5.18 Wartości współczynników osmotycznych w funkcji molalności dla roztworu MnSO_4



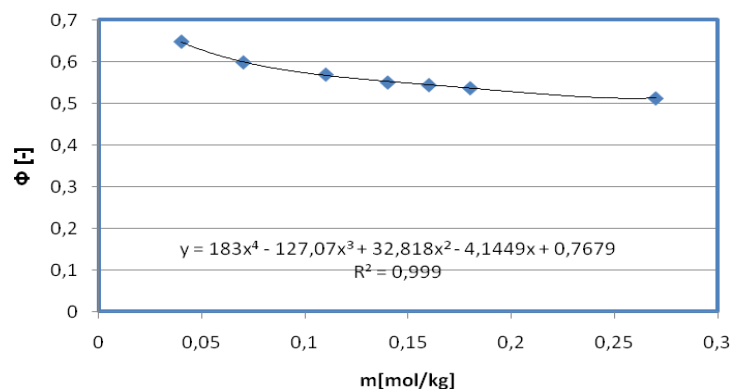
Rys. 5.19 Wartości współczynników aktywności w funkcji molalności dla roztworu CoSO_4



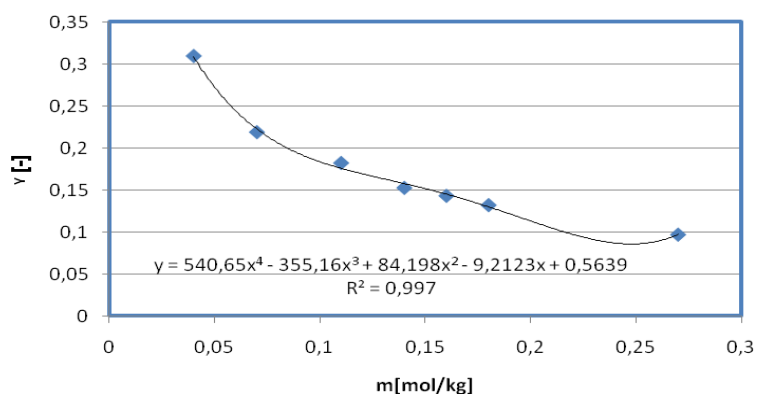
Rys. 5.20 Wartości współczynników osmotycznych w funkcji molalności dla roztworu CoSO_4



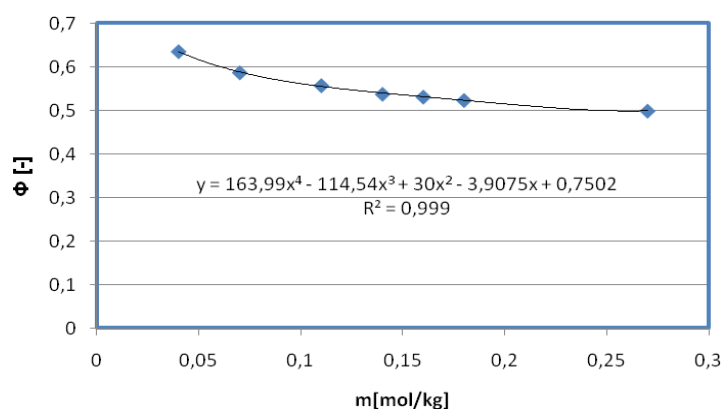
Rys. 5.21 Wartości współczynników aktywności w funkcji molalności dla roztworu ZnSO_4



Rys. 5.22 Wartości współczynników osmotycznych w funkcji molalności dla roztworu ZnSO_4



Rys. 5.23 Wartości współczynników aktywności dla roztworu CuSO_4



Rys. 5.24 Wartości współczynników osmotycznych dla roztworu CuSO_4

6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Właściwości termodynamiczne roztworów elektrolitów mają istotne znaczenie z punktu widzenia procesów technologii nieorganicznej.

Wiele operacji technologicznych realizowanych jest z udziałem tych roztworów, a ich właściwości mogą być określone przez wykorzystanie półempirycznych modeli, jak np.: model K. S. Pitzera.

Zasadniczym celem pracy było wyznaczenie i opracowanie wartości entalpii rozpuszczania siarczanów metali przejściowych, ich współczynników aktywności i współczynników osmotycznych dla wybranych soli uwodnionych oraz sprawdzenie stosowalności modelu K. S. Pitzera do opisu właściwości termodynamicznych badanych roztworów.

Opisane w pracy wyniki badań i sformułowane na ich bazie wnioski można podsumować w następujący sposób:

- omówiono teorie opisujące roztwory elektrolitów zwracając szczególną uwagę na model K. S. Pitzera. Zwrócono uwagę na parametryzację modelu K. S. Pitzera, dla którego usystematyzowano wartości parametrów w oparciu o przegląd literatury;
- przedstawiono termodynamiczne pojęcia dotyczące roztworów elektrolitów, w szczególności zagadnienie entalpii rozpuszczania;
- wyprowadzono równania określające zmiany funkcji termodynamicznych towarzyszących rozpuszczaniu substancji i rozcieńczaniu roztworu, takie jak: całkowita entalpia rozpuszczania, całkowita entalpia rozpuszczania, entalpia rozpuszczania przy nieskończonym rozcieńczeniu roztworu, czy entalpia rozcieńczania roztworu;
- wyznaczono empirycznie wartości całkowitej entalpii rozpuszczania soli metali przejściowych w wodzie w funkcji molalności dla temperatur z zakresu 298K – 328K;
- wyznaczono zależność efektu cieplnego procesu rozpuszczania w funkcji molalności oraz w funkcji temperatur dla których aproksymowano funkcję;

- określono zależność wartości pierwszej entalpii rozpuszczania w funkcji temperatury oraz cząstkowej entalpii rozpuszczania;
- na podstawie wyznaczonej entalpii obliczono wartości temperaturowych pochodnych parametrów modelu K. S. Pitzera $\left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial \beta_1}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial \beta_2}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T}\right)_p$ dla wodnych roztworów MeSO_4 ;
- wyznaczone wartości pochodnych temperaturowych wykorzystywano do wyznaczenia parametrów $\beta_0, \beta_1, \beta_2, C^\Phi$ dla zadanych temperatur;
- obliczono wartości współczynników aktywności i współczynników osmotycznych wykorzystując model Pitzera dla siarczanu (VI) manganu (II), a następnie porównano te wartości ze współczynnikami aktywności i współczynnikami osmotycznymi wyznaczonymi na drodze izopiesticznej, w oparciu o dane dostępne w literaturze uzyskując bardzo spójne dane;
- w analogiczny sposób obliczono wartości współczynników aktywności i współczynników osmotycznych dla pozostałych soli, bez porównywania otrzymanych wyników z danymi literaturowymi ze względu na ich brak danych w literaturze;
- przedmiotem badań doświadczalnych, które obejmowały pomiary kalorymetryczne entalpii rozpuszczania soli metali przejściowych, były układy dwuskładnikowe dla których uzyskano dobrą zgodność wartości doświadczalnych z teoretycznymi.

Dodatek A

Tablica 4.2a.

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00296	0,04	-98,73	±0,08		
4.61773	0,00296	0,04	-101,41	±0,09		
4.61773	0,00296	0,04	-99,94	±0,08		
4.61773	0,00296	0,04	-100,19	±0,08		
4.61773	0,00296	0,04	-97,98	±0,08		
4.61773	0,00296	0,04	-99,67	±0,08	-99,65	±1,33
4.61773	0,00592	0,07	-184,57	±0,11		
4.61773	0,00592	0,07	-186,29	±0,11		
4.61773	0,00592	0,07	-187,38	±0,11		
4.61773	0,00592	0,07	-185,21	±0,11		
4.61773	0,00592	0,07	-184,46	±0,11		
4.61773	0,00592	0,07	-185,91	±0,11	-185,64	±1,11
4.61773	0,00888	0,11	-274,59	±0,14		
4.61773	0,00888	0,11	-286,61	±0,13		
4.61773	0,00888	0,11	-274,78	±0,14		
4.61773	0,00888	0,11	-272,14	±0,14		
4.61773	0,00888	0,11	-257,33	±0,14		
4.61773	0,00888	0,11	-269,95	±0,14	-272,57	±9,44
4.61773	0,01183	0,14	-344,90	±0,10		
4.61773	0,01183	0,14	-341,11	±0,10		
4.61773	0,01183	0,14	-343,08	±0,10		
4.61773	0,01183	0,14	-343,00	±0,10		
4.61773	0,01183	0,14	-343,08	±0,10		
4.61773	0,01183	0,14	-343,01	±0,10	-343,03	±1,20
4.61773	0,01331	0,16	-360,46	±0,11		
4.61773	0,01331	0,16	-369,67	±0,11		
4.61773	0,01331	0,16	-383,04	±0,11		
4.61773	0,01331	0,16	-373,55	±0,11		
4.61773	0,01331	0,16	-365,46	±0,11		
4.61773	0,01331	0,16	-377,89	±0,11	-371,68	±8,25
4.61773	0,01479	0,18	-422,28	±0,12		
4.61773	0,01479	0,18	-400,99	±0,10		
4.61773	0,01479	0,18	-414,37	±0,09		
4.61773	0,01479	0,18	-427,19	±0,08		
4.61773	0,01479	0,18	-417,36	±0,10		
4.61773	0,01479	0,18	-415,08	±0,11	-416,21	±8,89
4.61773	0,02237	0,27	-639,36	±0,54		
4.61773	0,02237	0,27	-620,03	±0,57		
4.61773	0,02237	0,27	-629,38	±0,55		
4.61773	0,02237	0,27	-632,41	±0,54		
4.61773	0,02237	0,27	-625,67	±0,55		
4.61773	0,02237	0,27	-631,34	±0,54	-629,70	±6,53

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.3a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,04	-98,73	-33,37				
0,04	-101,41	-34,31				
0,04	-99,94	-33,78				
0,04	-100,19	-33,87				
0,04	-97,98	-33,12				
0,04	-99,67	-33,67	-33,69	±0,46	59,63	-31,54
0,07	-184,57	-31,19				
0,07	-186,29	-31,49				
0,07	-187,38	-31,67				
0,07	-185,21	-31,30				
0,07	-184,46	-31,18				
0,07	-185,91	-31,42	-31,38	±0,19	48,49	-27,93
0,11	-274,59	-30,94				
0,11	-286,61	-32,30				
0,11	-274,78	-30,96				
0,11	-272,14	-30,66				
0,11	-257,33	-28,99				
0,11	-269,95	-30,42	-30,71	±0,73	37,04	-26,75
0,14	-344,90	-29,17				
0,14	-341,11	-28,83				
0,14	-343,08	-28,99				
0,14	-343,00	-29,07				
0,14	-343,08	-29,07				
0,14	-343,01	-29,07	-29,00	±0,13	25,90	-25,32
0,16	-360,46	-27,69				
0,16	-369,67	-28,40				
0,16	-383,04	-29,43				
0,16	-373,55	-28,70				
0,16	-365,46	-28,08				
0,16	-377,89	-29,03	-28,55	±0,72	21,29	-25,22
0,18	-422,28	-28,88				
0,18	-400,99	-27,39				
0,18	-414,37	-28,31				
0,18	-427,19	-29,03				
0,18	-417,36	-28,51				
0,18	-415,08	-28,36	-28,40	±0,74	15,08	-25,75
0,27	-639,36	-28,79				
0,27	-620,03	-27,92				
0,27	-629,38	-28,34				
0,27	-632,41	-28,48				
0,27	-625,67	-28,18				
0,27	-631,34	-28,43	-28,36	±0,29	-13,87	-32,06

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.4a
Entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00118	0,01	-60,00	±0,07		
4.61773	0,00118	0,01	-60,04	±0,07		
4.61773	0,00118	0,01	-60,11	±0,08		
4.61773	0,00118	0,01	-59,84	±0,07		
4.61773	0,00118	0,01	-60,02	±0,07		
4.61773	0,00118	0,01	-59,97	±0,07	-60,00	±0,09
4.61773	0,00296	0,04	-109,98	±0,13		
4.61773	0,00296	0,04	-109,95	±0,13		
4.61773	0,0026	0,04	-108,75	±0,12		
4.61773	0,00296	0,04	-110,41	±0,14		
4.61773	0,00296	0,04	-110,68	±0,14		
4.61773	0,0026	0,04	-109,96	±0,13	-109,96	±0,66
4.61773	0,00592	0,07	-231,12	±0,23		
4.61773	0,00592	0,07	-231,56	±0,23		
4.61773	0,00592	0,07	-231,68	±0,24		
4.61773	0,00592	0,07	-230,8	±0,23		
4.61773	0,00592	0,07	-230,57	±0,23		
4.61773	0,00592	0,07	-230,49	±0,23	-231,04	±0,50
4.61773	0,01183	0,14	-465,90	±0,44		
4.61773	0,01183	0,14	-465,11	±0,43		
4.61773	0,01183	0,14	-467,02	±0,44		
4.61773	0,01183	0,14	-463,25	±0,44		
4.61773	0,01183	0,14	-465,68	±0,44		
4.61773	0,01183	0,14	-466,92	±0,44	-465,65	±1,39
4.61773	0,01775	0,21	-678,24	±0,65		
4.61773	0,01775	0,21	-675,32	±0,65		
4.61773	0,01775	0,21	-679,24	±0,65		
4.61773	0,01775	0,21	-678,03	±0,65		
4.61773	0,01775	0,21	-677,20	±0,65		
4.61773	0,01775	0,21	-677,15	±0,65	-677,53	±1,33
4.61773	0,02086	0,25	-740,94	±0,79		
4.61773	0,02086	0,25	-743,05	±0,80		
4.61773	0,02086	0,25	-739,84	±0,78		
4.61773	0,02086	0,25	-741,98	±0,79		
4.61773	0,02086	0,25	-742,91	±0,79		
4.61773	0,02086	0,25	-736,91	±0,78	-740,94	±2,32
4.61773	0,02517	0,30	-1005,69	±0,89		
4.61773	0,02517	0,30	-1010,28	±0,91		
4.61773	0,02517	0,30	-1007,35	±0,90		
4.61773	0,02517	0,30	-1009,47	±0,90		
4.61773	0,02517	0,30	-1009,38	±0,90		
4.61773	0,02517	0,30	-1007,13	±0,90	-1008,22	±1,76

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.5a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-60,00	-50,85				
0,01	-60,04	-50,88				
0,01	-60,11	-50,94				
0,01	-59,84	-50,71				
0,01	-60,02	-50,86				
0,01	-59,97	-50,82	-50,84	±0,08	544,66	-42,96
0,04	-109,98	-37,16				
0,04	-109,95	-37,15				
0,04	-108,75	-41,83				
0,04	-110,41	-37,30				
0,04	-110,68	-37,39				
0,04	-109,96	-42,29	-38,85	±2,49	271,13	-27,46
0,07	-231,12	-39,04				
0,07	-231,56	-39,11				
0,07	-231,68	-39,14				
0,07	-230,8	-38,99				
0,07	-230,57	-38,95				
0,07	-230,49	-38,93	-39,03	±0,09	7,38	-38,52
0,14	-465,90	-39,38				
0,14	-465,11	-39,32				
0,14	-467,02	-39,48				
0,14	-463,25	-39,16				
0,14	-465,68	-39,36				
0,14	-466,92	-39,47	-39,36	±0,12	-43,60	-45,55
0,21	-678,24	-38,21				
0,21	-675,32	-38,05				
0,21	-679,24	-38,27				
0,21	-678,03	-38,20				
0,21	-677,20	-38,15				
0,21	-677,15	-38,15	-38,17	±0,07	89,03	-19,17
0,25	-740,94	-35,52				
0,25	-743,05	-35,62				
0,25	-739,84	-35,47				
0,25	-741,98	-35,57				
0,25	-742,91	-35,61				
0,25	-736,91	-35,33	-35,52	±0,11	49,50	-23,11
0,30	-1005,69	-39,96				
0,30	-1010,28	-40,14				
0,30	-1007,35	-40,02				
0,30	-1009,47	-40,11				
0,30	-1009,38	-40,10				
0,30	-1007,13	-40,01	-40,06	±0,07	-315,54	-135,52

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.6a
Entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00118	0,01	-66,89	±0,06		
4.61773	0,00118	0,01	-67,71	±0,06		
4.61773	0,00118	0,01	-65,98	±0,06		
4.61773	0,00118	0,01	-68,92	±0,06		
4.61773	0,00118	0,01	-66,98	±0,06		
4.61773	0,00118	0,01	-68,93	±0,06	-67,57	±1,19
4.61773	0,00296	0,04	-113,11	±0,14		
4.61773	0,00296	0,04	-116,07	±0,14		
4.61773	0,0026	0,04	-118,29	±0,14		
4.61773	0,00296	0,04	-116,14	±0,14		
4.61773	0,00296	0,04	-112,42	±0,14		
4.61773	0,0026	0,04	-115,04	±0,14	-115,18	±2,16
4.61773	0,00592	0,07	-253,65	±0,24		
4.61773	0,00592	0,07	-248,06	±0,24		
4.61773	0,00592	0,07	-252,98	±0,24		
4.61773	0,00592	0,07	-250,41	±0,24		
4.61773	0,00592	0,07	-251,63	±0,24		
4.61773	0,00592	0,07	-249,01	±0,24	-250,95	±2,20
4.61773	0,00888	0,11	-377,74	±0,40		
4.61773	0,00888	0,11	-382,13	±0,39		
4.61773	0,00888	0,11	-368,45	±0,36		
4.61773	0,00888	0,11	-378,29	±0,40		
4.61773	0,00888	0,11	-377,11	±0,40		
4.61773	0,00888	0,11	-378,31	±0,40	-377,01	±4,55
4.61773	0,01183	0,14	-494,83	±0,54		
4.61773	0,01183	0,14	-494,04	±0,54		
4.61773	0,01183	0,14	-491,17	±0,53		
4.61773	0,01183	0,14	-498,68	±0,54		
4.61773	0,01183	0,14	-496,38	±0,53		
4.61773	0,01183	0,14	-492,03	±0,53	-494,52	±2,76
4.61773	0,01479	0,18	-568,92	±0,60		
4.61773	0,01479	0,18	-568,65	±0,60		
4.61773	0,01479	0,18	-568,37	±0,60		
4.61773	0,01479	0,18	-564,68	±0,59		
4.61773	0,01479	0,18	-567,54	±0,60		
4.61773	0,01479	0,18	-565,39	±0,60	-567,26	±1,80
4.61773	0,02234	0,27	-840,76	±0,81		
4.61773	0,02234	0,27	-841,37	±0,81		
4.61773	0,02234	0,27	-838,52	±0,81		
4.61773	0,02234	0,27	-843,60	±0,81		
4.61773	0,02234	0,27	-841,10	±0,81		
4.61773	0,02234	0,27	-841,36	±0,81	-841,12	±1,62

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.7a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-66,89	-56,69				
0,01	-67,71	-57,38				
0,01	-65,98	-55,92				
0,01	-68,92	-58,41				
0,01	-66,98	-56,76				
0,01	-68,93	-58,42	-57,26	±1,00	906,15	-57,84
0,04	-113,11	-38,21				
0,04	-116,07	-39,21				
0,04	-118,29	-45,50				
0,04	-116,14	-39,24				
0,04	-112,42	-37,98				
0,04	-115,04	-44,25	-40,73	±3,27	360,32	-40,04
0,07	-253,65	-42,85				
0,07	-248,06	-41,90				
0,07	-252,98	-42,73				
0,07	-250,41	-42,30				
0,07	-251,63	-42,51				
0,07	-249,01	-42,06	-42,39	±0,37	-74,62	-44,96
0,11	-377,74	-42,54				
0,11	-382,13	-43,03				
0,11	-368,45	-41,49				
0,11	-378,29	-42,60				
0,11	-377,11	-42,47				
0,11	-378,31	-42,60	-42,46	±0,51	-97,85	-46,92
0,14	-494,83	-41,83				
0,14	-494,04	-41,76				
0,14	-491,17	-41,52				
0,14	-498,68	-42,15				
0,14	-496,38	-41,96				
0,14	-492,03	-41,59	-41,80	±0,23	80,91	-48,41
0,18	-568,92	-38,47				
0,18	-568,65	-38,45				
0,18	-568,37	-38,43				
0,18	-564,68	-38,18				
0,18	-567,54	-38,37				
0,18	-565,39	-38,23	-38,35	±0,12	251,92	-46,16
0,27	-840,76	-37,63				
0,27	-841,37	-37,66				
0,27	-838,52	-37,53				
0,27	-843,60	-37,76				
0,27	-841,10	-37,65				
0,27	-841,36	-37,66	-37,65	±0,07	-786,84	-35,39

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.9a
Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00289	0,03	-107,43	±0,13		
4.61773	0,00289	0,03	-123,17	±0,18		
4.61773	0,00289	0,03	-106,50	±0,13		
4.61773	0,00289	0,03	-123,79	±0,18		
4.61773	0,00289	0,03	-110,22	±0,14		
4.61773	0,00289	0,03	-120,21	±0,18	-115,22	±8,04
4.61773	0,00578	0,07	-262,62	±0,29		
4.61773	0,00578	0,07	-245,56	±0,27		
4.61773	0,00578	0,07	-234,15	±0,26		
4.61773	0,00578	0,07	-260,04	±0,29		
4.61773	0,00578	0,07	-248,12	±0,27		
4.61773	0,00578	0,07	-234,15	±0,26	-247,44	±12,22
4.61773	0,00867	0,10	-367,70	±0,43		
4.61773	0,00867	0,10	-356,31	±0,42		
4.61773	0,00867	0,10	-355,55	±0,42		
4.61773	0,00867	0,10	-365,48	±0,43		
4.61773	0,00867	0,10	-355,87	±0,42		
4.61773	0,00867	0,10	-358,21	±0,42	-359,85	±5,34
4.61773	0,01156	0,14	-452,92	±0,49		
4.61773	0,01156	0,14	-464,93	±0,51		
4.61773	0,01156	0,14	-470,63	±0,51		
4.61773	0,01156	0,14	-446,07	±0,49		
4.61773	0,01156	0,14	-447,19	±0,49		
4.61773	0,01156	0,14	-446,11	±0,49	-454,64	±10,64
4.61773	0,01445	0,17	-508,71	±0,64		
4.61773	0,01445	0,17	-535,82	±0,66		
4.61773	0,01445	0,17	-518,21	±0,65		
4.61773	0,01445	0,17	-530,58	±0,66		
4.61773	0,01445	0,17	-509,37	±0,64		
4.61773	0,01445	0,17	-530,91	±0,66	-522,27	±11,78
4.61773	0,01734	0,21	-778,08	±0,99		
4.61773	0,01734	0,21	-791,20	±0,99		
4.61773	0,01734	0,21	-755,44	±0,98		
4.61773	0,01734	0,21	-784,51	±0,99		
4.61773	0,01734	0,21	-783,74	±0,99		
4.61773	0,01734	0,21	-777,29	±0,99	-777,31	±13,45
4.61773	0,01734	0,24	-1036,71	±1,47		
4.61773	0,01734	0,24	-1032,55	±1,47		
4.61773	0,01734	0,24	-1034,68	±1,47		
4.61773	0,01734	0,24	-1036,84	±1,47		
4.61773	0,01734	0,24	-1033,42	±1,47		
4.61773	0,01734	0,24	-1033,61	±1,47	-1034,63	±1,79

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.10a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\Delta H$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-107,43	-37,17				
0,03	-123,17	-42,62				
0,03	-106,50	-36,85				
0,03	-123,79	-42,83				
0,03	-110,22	-38,14				
0,03	-120,21	-41,60	-39,87	±2,78	-132,45	-46,76
0,07	-262,62	-45,44				
0,07	-245,56	-42,48				
0,07	-234,15	-40,51				
0,07	-260,04	-44,99				
0,07	-248,12	-42,93				
0,07	-234,15	-40,51	-42,81	±2,11	-69,12	-46,35
0,10	-367,70	-42,41				
0,10	-356,31	-41,10				
0,10	-355,55	-41,01				
0,10	-365,48	-42,15				
0,10	-355,87	-41,05				
0,10	-358,21	-41,32	-41,51	±0,62	41,13	-35,22
0,14	-452,92	-39,18				
0,14	-464,93	-40,22				
0,14	-470,63	-40,71				
0,14	-446,07	-38,59				
0,14	-447,19	-38,68				
0,14	-446,11	-38,59	-39,33	±0,92	108,31	-20,98
0,17	-508,71	-35,20				
0,17	-535,82	-37,08				
0,17	-518,21	-35,86				
0,17	-530,58	-36,72				
0,17	-509,37	-35,25				
0,17	-530,91	-36,74	-36,14	±0,82	36,40	-29,95
0,21	-778,08	-44,87				
0,21	-791,20	-45,63				
0,21	-755,44	-43,57				
0,21	-784,51	-45,24				
0,21	-783,74	-45,20				
0,21	-777,29	-44,83	-44,89	±0,71	242,17	-95,75
0,24	-1036,71	-59,79				
0,24	-1032,55	-59,55				
0,24	-1034,68	-59,67				
0,24	-1036,84	-59,79				
0,24	-1033,42	-59,60				
0,24	-1033,61	-59,61	-59,67	±0,10	-552,42	-192,25

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\Delta H$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.11a
Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00100	0,01	-52,37			
4.61773	0,00100	0,01	-56,24			
4.61773	0,00100	0,01	-53,21			
4.61773	0,00100	0,01	-55,65			
4.61773	0,00100	0,01	-53,46			
4.61773	0,00100	0,01	-54,33		-54,21	±1,49
4.61773	0,00289	0,03	-131,32			
4.61773	0,00289	0,03	-139,45			
4.61773	0,00289	0,03	-134,97			
4.61773	0,00289	0,03	-136,59			
4.61773	0,00289	0,03	-138,84			
4.61773	0,00289	0,03	-136,22		-136,23	±2,93
4.61773	0,00578	0,07	-272,79			
4.61773	0,00578	0,07	-275,32			
4.61773	0,00578	0,07	-268,38			
4.61773	0,00578	0,07	-269,47			
4.61773	0,00578	0,07	-274,61			
4.61773	0,00578	0,07	-271,03		-271,93	±2,97
4.61773	0,00867	0,14	-525,56			
4.61773	0,00867	0,14	-530,20			
4.61773	0,00867	0,14	-516,61			
4.61773	0,00867	0,14	-521,49			
4.61773	0,00867	0,14	-520,00			
4.61773	0,00867	0,14	-517,34		-521,87	±5,19
4.61773	0,01156	0,20	-754,81			
4.61773	0,01156	0,20	-737,92			
4.61773	0,01156	0,20	-752,23			
4.61773	0,01156	0,20	-749,15			
4.61773	0,01156	0,20	-736,68			
4.61773	0,01156	0,20	-755,32		-747,69	±8,35
4.61773	0,01647	0,21	-816,56			
4.61773	0,01647	0,21	-800,46			
4.61773	0,01647	0,21	-813,39			
4.61773	0,01647	0,21	-806,67			
4.61773	0,01647	0,21	-804,98			
4.61773	0,01647	0,21	-809,08		-808,52	±5,82
4.61773	0,02023	0,24	-908,21			
4.61773	0,02023	0,24	-900,35			
4.61773	0,02023	0,24	-896,37			
4.61773	0,02023	0,24	-914,47			
4.61773	0,02023	0,24	-904,16			
4.61773	0,02023	0,24	-896,24		-903,30	±7,16

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.12a

Średni efekt cieplny, molowa integralna i różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-52,37	-52,37				
0,01	-56,24	-56,24				
0,01	-53,21	-53,21				
0,01	-55,65	-55,65				
0,01	-53,46	-53,46				
0,01	-54,33	-54,33	-54,21	±1,49	221,88	-51,99
0,03	-131,32	-45,44				
0,03	-139,45	-48,25				
0,03	-134,97	-46,70				
0,03	-136,59	-47,26				
0,03	-138,84	-48,04				
0,03	-136,22	-47,13	-47,14	±1,01	154,87	-42,49
0,07	-272,79	-47,20				
0,07	-275,32	-47,63				
0,07	-268,38	-46,43				
0,07	-269,47	-46,62				
0,07	-274,61	-47,51				
0,07	-271,03	-46,89	-47,05	±0,48	52,20	-42,84
0,14	-525,56	-60,62				
0,14	-530,20	-61,15				
0,14	-516,61	-59,59				
0,14	-521,49	-60,15				
0,14	-520,00	-59,98				
0,14	-517,34	-59,67	-60,19	±0,60	-26,90	-48,91
0,20	-754,81	-65,29				
0,20	-737,92	-63,83				
0,20	-752,23	-65,07				
0,20	-749,15	-64,81				
0,20	-736,68	-63,73				
0,20	-755,32	-65,34	-64,68	±0,72	7,19	-43,95
0,21	-816,56	-49,58				
0,21	-800,46	-48,60				
0,21	-813,39	-49,39				
0,21	-806,67	-48,98				
0,21	-804,98	-48,88				
0,21	-809,08	-49,12	-49,09	±0,35	22,01	-42,01
0,24	-908,21	-44,89				
0,24	-900,35	-44,51				
0,24	-896,37	-44,31				
0,24	-914,47	-45,20				
0,24	-904,16	-44,69				
0,24	-896,24	-44,30	-44,65	±0,35	82,16	-24,93

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.13a
Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00116	0,01	-70,93	±0.09		
4.61773	0,00116	0,01	-78,32	±0.11		
4.61773	0,00116	0,01	-69,31	±0.09		
4.61773	0,00116	0,01	-73,77	±0.10		
4.61773	0,00116	0,01	-70,12	±0.09		
4.61773	0,00116	0,01	-72,04	±0.11	-72,42	±3,28
4.61773	0,00289	0,03	-150,07	±0.16		
4.61773	0,00289	0,03	-157,34	±0.18		
4.61773	0,00289	0,03	-146,25	±0.15		
4.61773	0,00289	0,03	-147,39	±0.15		
4.61773	0,00289	0,03	-153,06	±0.18		
4.61773	0,00289	0,03	-152,07	±0.18	-151,03	±4,05
4.61773	0,00578	0,07	-280,63	±0.25		
4.61773	0,00578	0,07	-286,31	±0.27		
4.61773	0,00578	0,07	-276,28	±0.25		
4.61773	0,00578	0,07	-280,07	±0.02		
4.61773	0,00578	0,07	-282,61	±0.26		
4.61773	0,00578	0,07	-285,91	±0.27	-281,97	±3,81
4.61773	0,00867	0,10	-360,21	±0.39		
4.61773	0,00867	0,10	-357,26	±0.38		
4.61773	0,00867	0,10	-349,68	±0.36		
4.61773	0,00867	0,10	-361,59	±0.41		
4.61773	0,00867	0,10	-360,46	±0.39		
4.61773	0,00867	0,10	-358,04	±0.38	-357,87	±4,32
4.61773	0,01156	0,14	-539,35	±0.56		
4.61773	0,01156	0,14	-553,07	±0.60		
4.61773	0,01156	0,14	-550,31	±0.58		
4.61773	0,01156	0,14	-548,36	±0.58		
4.61773	0,01156	0,14	-540,63	±0.56		
4.61773	0,01156	0,14	-544,39	±0.56	-546,02	±5,47
4.61773	0,01392	0,17	-668,48	±0.64		
4.61773	0,01392	0,17	-675,26	±0.65		
4.61773	0,01392	0,17	-672,15	±0.65		
4.61773	0,01392	0,17	-662,39	±0.63		
4.61773	0,01392	0,17	-667,61	±0.64		
4.61773	0,01392	0,17	-669,48	±0.64	-669,23	±4,35
4.61773	0,02055	0,25	-954,62	±0.97		
4.61773	0,02055	0,25	-961,37	±0.98		
4.61773	0,02055	0,25	-943,78	±0.95		
4.61773	0,02055	0,25	-940,49	±0.95		
4.61773	0,02055	0,25	-962,32	±1.01		
4.61773	0,02055	0,25	-940,21	±0.95	-950,47	±10,26

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:
 n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.14a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-70,93	-61,15				
0,01	-78,32	-67,52				
0,01	-69,31	-59,75				
0,01	-73,77	-63,59				
0,01	-70,12	-60,45				
0,01	-72,04	-62,10	-62,43	±2,83	474,32	-57,91
0,03	-150,07	-51,93				
0,03	-157,34	-54,44				
0,03	-146,25	-50,61				
0,03	-147,39	-51,00				
0,03	-153,06	-52,96				
0,03	-152,07	-52,62	-52,26	±1,40	329,27	-40,47
0,07	-280,63	-48,55				
0,07	-286,31	-49,53				
0,07	-276,28	-47,80				
0,07	-280,07	-48,46				
0,07	-282,61	-48,89				
0,07	-285,91	-49,47	-48,78	±0,66	104,41	-39,69
0,10	-360,21	-41,55				
0,10	-357,26	-41,21				
0,10	-349,68	-40,33				
0,10	-361,59	-41,71				
0,10	-360,46	-41,58				
0,10	-358,04	-41,30	-41,28	±0,50	-7,12	-43,58
0,14	-539,35	-46,66				
0,14	-553,07	-47,84				
0,14	-550,31	-47,60				
0,14	-548,36	-47,44				
0,14	-540,63	-46,77				
0,14	-544,39	-47,09	-47,23	±0,47	-79,70	-56,66
0,17	-668,48	-48,02				
0,17	-675,26	-48,51				
0,17	-672,15	-48,29				
0,17	-662,39	-47,59				
0,17	-667,61	-47,96				
0,17	-669,48	-48,09	-48,08	±0,31	-77,03	-60,89
0,25	-954,62	-46,45				
0,25	-961,37	-46,78				
0,25	-943,78	-45,93				
0,25	-940,49	-45,77				
0,25	-962,32	-46,83				
0,25	-940,21	-45,75	-46,25	±0,50	169,40	-4,32

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.15a
Entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00116	0,01	-74,91	±0.16		
4.61773	0,00116	0,01	-80,32	±0.18		
4.61773	0,00116	0,01	-70,14	±0.15		
4.61773	0,00116	0,01	-76,64	±0.16		
4.61773	0,00116	0,01	-73,61	±0.16		
4.61773	0,00116	0,01	-73,39	±0.16	-74,84	±3,43
4.61773	0,00289	0,03	-151,55	±0.35		
4.61773	0,00289	0,03	-142,64	±0.32		
4.61773	0,00289	0,03	-150,31	±0.37		
4.61773	0,00289	0,03	-149,59	±0.35		
4.61773	0,00289	0,03	-145,39	±0.35		
4.61773	0,00289	0,03	-143,09	±0.35	-147,10	±3,88
4.61773	0,00578	0,07	-288,88	±0.50		
4.61773	0,00578	0,07	-285,34	±0.51		
4.61773	0,00578	0,07	-279,96	±0.47		
4.61773	0,00578	0,07	-289,32	±0.50		
4.61773	0,00578	0,07	-294,47	±0.53		
4.61773	0,00578	0,07	-285,42	±0.49	-287,23	±4,88
4.61773	0,00867	0,10	-430,27	±0.61		
4.61773	0,00867	0,10	-441,35	±0.64		
4.61773	0,00867	0,10	-430,24	±0.61		
4.61773	0,00867	0,10	-430,62	±0.61		
4.61773	0,00867	0,10	-432,34	±0.62		
4.61773	0,00867	0,10	-433,58	±0.62	-433,07	±4,27
4.61773	0,01156	0,14	-566,81	±0.78		
4.61773	0,01156	0,14	-562,57	±0.78		
4.61773	0,01156	0,14	-571,38	±0.81		
4.61773	0,01156	0,14	-567,28	±0.78		
4.61773	0,01156	0,14	-569,99	±0.79		
4.61773	0,01156	0,14	-562,12	±0.78	-566,69	±3,77
4.61773	0,01734	0,21	-860,31	±1.13		
4.61773	0,01734	0,21	-838,14	±1.06		
4.61773	0,01734	0,21	-848,63	±1.11		
4.61773	0,01734	0,21	-855,47	±1.12		
4.61773	0,01734	0,21	-852,64	±1.11		
4.61773	0,01734	0,21	-853,18	±1.11	-851,40	±7,54
4.61773	0,02023	0,24	-921,39	±1.25		
4.61773	0,02023	0,24	-934,47	±1.28		
4.61773	0,02023	0,24	-908,62	±1.23		
4.61773	0,02023	0,24	-911,81	±1.24		
4.61773	0,02023	0,24	-928,38	±1.26		
4.61773	0,02023	0,24	-936,47	±1.29	-923,52	±11,62

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej integralnej wartości entalpii [J].

Tablica 4.16a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta \overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,01	-74,91	-64,58				
0,01	-80,32	-69,24				
0,01	-70,14	-60,47				
0,01	-76,64	-66,07				
0,01	-73,61	-63,46				
0,01	-73,39	-63,27	-64,51	±2,96	514,74	-59,59
0,03	-151,55	-52,44				
0,03	-142,64	-49,36				
0,03	-150,31	-52,01				
0,03	-149,59	-51,76				
0,03	-145,39	-50,31				
0,03	-143,09	-49,51	-50,90	±1,34	333,83	-39,09
0,07	-288,88	-49,98				
0,07	-285,34	-49,37				
0,07	-279,96	-48,44				
0,07	-289,32	-50,06				
0,07	-294,47	-50,95				
0,07	-285,42	-49,38	-49,69	±0,84	67,74	-43,16
0,10	-430,27	-49,63				
0,10	-441,35	-50,91				
0,10	-430,24	-49,62				
0,10	-430,62	-49,67				
0,10	-432,34	-49,87				
0,10	-433,58	-50,01	-49,95	±0,49	-48,05	-52,93
0,14	-566,81	-49,03				
0,14	-562,57	-48,67				
0,14	-571,38	-49,43				
0,14	-567,28	-49,07				
0,14	-569,99	-49,31				
0,14	-562,12	-48,63	-49,02	±0,33	-90,73	-59,92
0,21	-860,31	-49,61				
0,21	-838,14	-48,34				
0,21	-848,63	-48,94				
0,21	-855,47	-49,34				
0,21	-852,64	-49,17				
0,21	-853,18	-49,20	-49,10	±0,43	141,76	-20,29
0,24	-921,39	-45,55				
0,24	-934,47	-46,19				
0,24	-908,62	-44,91				
0,24	-911,81	-45,07				
0,24	-928,38	-45,89				
0,24	-936,47	-46,29	-45,65	±0,57	361,08	40,48

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta \overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.18a

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00279	0,03	-129,32	±0,14		
4.61773	0,00279	0,03	-126,81	±0,11		
4.61773	0,00279	0,03	-129,45	±0,14		
4.61773	0,00279	0,03	-128,37	±0,14		
4.61773	0,00279	0,03	-129,31	±0,14		
4.61773	0,00279	0,03	-127,88	±0,14	-128,52	±1,05
4.61773	0,00557	0,07	-252,81	±0,21		
4.61773	0,00557	0,07	-254,49	±0,21		
4.61773	0,00557	0,07	-241,02	±0,20		
4.61773	0,00557	0,07	-243,84	±0,20		
4.61773	0,00557	0,07	-250,21	±0,21		
4.61773	0,00557	0,07	-245,86	±0,21	-248,04	±5,30
4.61773	0,00836	0,10	-304,85	±0,38		
4.61773	0,00836	0,10	-315,26	±0,39		
4.61773	0,00836	0,10	-338,76	±0,39		
4.61773	0,00836	0,10	-346,36	±0,39		
4.61773	0,00836	0,10	-350,00	±0,39		
4.61773	0,00836	0,10	-353,54	±0,39	-334,79	±20,05
4.61773	0,01226	0,15	-480,31	±0,51		
4.61773	0,01226	0,15	-473,74	±0,51		
4.61773	0,01226	0,15	-482,32	±0,52		
4.61773	0,01226	0,15	-491,58	±0,53		
4.61773	0,01226	0,15	-482,51	±0,52		
4.61773	0,01226	0,15	-490,17	±0,53	-483,44	±6,60
4.61773	0,01379	0,17	-525,20	±0,58		
4.61773	0,01379	0,17	-518,47	±0,57		
4.61773	0,01379	0,17	-528,50	±0,58		
4.61773	0,01379	0,17	-528,99	±0,58		
4.61773	0,01379	0,17	-528,08	±0,58		
4.61773	0,01379	0,17	-515,11	±0,57	-524,06	±5,88
4.61773	0,01786	0,21	-635,70	±0,84		
4.61773	0,01786	0,21	-627,41	±0,82		
4.61773	0,01786	0,21	-643,95	±0,84		
4.61773	0,01786	0,21	-628,36	±0,82		
4.61773	0,01783	0,21	-639,72	±0,82		
4.61773	0,01783	0,21	-651,42	±0,84	-637,76	±9,26
4.61773	0,02533	0,30	-965,0	±1,23		
4.61773	0,02505	0,30	-929,2	±1,19		
4.61773	0,02508	0,30	-900,58	±1,15		
4.61773	0,02508	0,30	-930,40	±1,19		
4.61773	0,02508	0,30	-843,00	±1,03		
4.61773	0,02505	0,30	-920,07	±1,17	-914,70	±40,88

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.19a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta \overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-129,32	-46,35				
0,03	-126,81	-45,45				
0,03	-129,45	-46,40				
0,03	-128,37	-46,01				
0,03	-129,31	-46,35				
0,03	-127,88	-45,84	-46,07	±0,38	65,44	-44,10
0,07	-252,81	-45,39				
0,07	-254,49	-45,69				
0,07	-241,02	-43,27				
0,07	-243,84	-43,78				
0,07	-250,21	-44,92				
0,07	-245,86	-44,14	-44,53	±0,95	66,61	-39,87
0,10	-304,85	-36,47				
0,10	-315,26	-37,71				
0,10	-338,76	-40,52				
0,10	-346,36	-41,43				
0,10	-350,00	-41,87				
0,10	-353,54	-42,29	-40,05	±2,40	63,83	-33,66
0,15	-480,31	-39,18				
0,15	-473,74	-38,64				
0,15	-482,32	-39,34				
0,15	-491,58	-40,10				
0,15	-482,51	-39,36				
0,15	-490,17	-39,98	-39,43	±0,54	52,21	-31,60
0,17	-525,20	-38,09				
0,17	-518,47	-37,60				
0,17	-528,50	-38,32				
0,17	-528,99	-38,36				
0,17	-528,08	-38,29				
0,17	-515,11	-37,35	-38,00	±0,43	45,12	-30,33
0,21	-635,70	-35,59				
0,21	-627,41	-35,13				
0,21	-643,95	-36,06				
0,21	-628,36	-35,18				
0,21	-639,72	-35,88				
0,21	-651,42	-36,54	-35,73	±0,54	26,75	-30,11
0,30	-965,0	-38,10				
0,30	-929,2	-37,09				
0,30	-900,58	-35,91				
0,30	-930,40	-37,10				
0,30	-843,00	-33,61				
0,30	-920,07	-36,73	-36,42	±1,55	-34,98	-46,92

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.20a

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00279	0,03	-163,83	±0,18		
4.61773	0,00279	0,03	-154,36	±0,18		
4.61773	0,00279	0,03	-153,08	±0,18		
4.61773	0,00279	0,03	-166,34	±0,18		
4.61773	0,00279	0,03	-163,25	±0,18		
4.61773	0,00279	0,03	-152,24	±0,18	-158,85	±6,28
4.61773	0,00557	0,07	-309,56	±0,36		
4.61773	0,00557	0,07	-312,62	±0,36		
4.61773	0,00557	0,07	-306,38	±0,36		
4.61773	0,00557	0,07	-306,27	±0,35		
4.61773	0,00557	0,07	-315,51	±0,36		
4.61773	0,00557	0,07	-308,19	±0,35	-309,76	±3,67
4.61773	0,00836	0,10	-421,47	±0,49		
4.61773	0,00836	0,10	-422,45	±0,49		
4.61773	0,00836	0,10	-425,65	±0,49		
4.61773	0,00836	0,10	-426,35	±0,49		
4.61773	0,00836	0,10	-420,31	±0,49		
4.61773	0,00836	0,10	-421,61	±0,49	-422,97	±2,45
4.61773	0,01114	0,13	-535,12	±0,77		
4.61773	0,01114	0,13	-533,47	±0,77		
4.61773	0,01114	0,13	-538,64	±0,77		
4.61773	0,01114	0,13	-534,95	±0,77		
4.61773	0,01114	0,13	-537,28	±0,77		
4.61773	0,01114	0,13	-538,47	±0,77	-536,32	±2,11
4.61773	0,01433	0,17	-652,31	±0,99		
4.61773	0,01433	0,17	-658,34	±0,99		
4.61773	0,01433	0,17	-656,84	±0,92		
4.61773	0,01433	0,17	-653,87	±0,99		
4.61773	0,01433	0,17	-654,14	±0,98		
4.61773	0,01433	0,17	-653,71	±0,99	-654,87	±2,25
4.61773	0,01672	0,20	-802,34	±1,11		
4.61773	0,01672	0,20	-800,65	±1,11		
4.61773	0,01672	0,20	-797,41	±1,10		
4.61773	0,01672	0,20	-800,34	±1,11		
4.61773	0,01672	0,20	-798,68	±1,10		
4.61773	0,01672	0,20	-802,01	±1,11	-800,24	±1,91
4.61773	0,02229	0,27	-1061,38	±1,38		
4.61773	0,02229	0,27	-1065,18	±1,38		
4.61773	0,02229	0,27	-1067,31	±1,38		
4.61773	0,02229	0,27	-1063,54	±1,38		
4.61773	0,02229	0,27	-1064,28	±1,38		
4.61773	0,02229	0,27	-1064,04	±1,38	-1064,29	±1,95

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.21a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta \overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-163,83	-58,80				
0,03	-154,36	-55,40				
0,03	-153,08	-54,94				
0,03	-166,34	-59,70				
0,03	-163,25	-58,59				
0,03	-152,24	-54,64	-57,01	±2,26	106,83	-53,81
0,07	-309,56	-55,55				
0,07	-312,62	-56,10				
0,07	-306,38	-54,98				
0,07	-306,27	-54,96				
0,07	-315,51	-56,62				
0,07	-308,19	-55,31	-55,59	±0,66	78,69	-50,08
0,10	-421,47	-50,42				
0,10	-422,45	-50,54				
0,10	-425,65	-50,92				
0,10	-426,35	-51,01				
0,10	-420,31	-50,28				
0,10	-421,61	-50,44	-50,6025	±0,29	57,59	-44,84
0,13	-535,12	-48,01				
0,13	-533,47	-47,87				
0,13	-538,64	-48,33				
0,13	-534,95	-48,00				
0,13	-537,28	-48,21				
0,13	-538,47	-48,31	-48,12	±0,19	36,49	-43,38
0,17	-652,31	-45,52				
0,17	-658,34	-45,94				
0,17	-656,84	-45,84				
0,17	-653,87	-45,63				
0,17	-654,14	-45,65				
0,17	-653,71	-45,62	-45,70	±0,16	8,35	-46,52
0,20	-802,34	-47,99				
0,20	-800,65	-47,89				
0,20	-797,41	-47,70				
0,20	-800,34	-47,87				
0,20	-798,68	-47,78				
0,20	-802,01	-47,97	-47,87	±0,11	-12,75	-50,42
0,27	-1061,38	-47,62				
0,27	-1065,18	-47,79				
0,27	-1067,31	-47,88				
0,27	-1063,54	-47,71				
0,27	-1064,28	-47,75				
0,27	-1064,04	-47,74	-47,75	±0,09	-61,99	-64,48

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.22a

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00279	0,03	-186,32	±0,16		
4.61773	0,00279	0,03	-189,96	±0,16		
4.61773	0,00279	0,03	-184,32	±0,16		
4.61773	0,00279	0,03	-193,24	±0,17		
4.61773	0,00279	0,03	-191,62	±0,17		
4.61773	0,00279	0,03	-189,41	±0,16	-189,15	±3,31
4.61773	0,00439	0,05	-263,21	±0,29		
4.61773	0,00439	0,05	-257,61	±0,29		
4.61773	0,00439	0,05	-256,34	±0,29		
4.61773	0,00439	0,05	-254,21	±0,29		
4.61773	0,00439	0,05	-258,37	±0,29		
4.61773	0,00439	0,05	-262,17	±0,29	-258,65	±3,45
4.61773	0,00836	0,10	-432,01	±0,54		
4.61773	0,00836	0,10	-439,25	±0,54		
4.61773	0,00836	0,10	-436,68	±0,54		
4.61773	0,00836	0,10	-432,81	±0,54		
4.61773	0,00836	0,10	-438,13	±0,54		
4.61773	0,00836	0,10	-435,14	±0,54	-435,67	±2,89
4.61773	0,01114	0,13	-542,32	±0,63		
4.61773	0,01114	0,13	-542,57	±0,63		
4.61773	0,01114	0,13	-540,32	±0,62		
4.61773	0,01114	0,13	-544,28	±0,63		
4.61773	0,01114	0,13	-542,13	±0,63		
4.61773	0,01114	0,13	-542,84	±0,63	-542,41	±1,28
4.61773	0,01393	0,17	-680,25	±0,72		
4.61773	0,01393	0,17	-682,41	±0,72		
4.61773	0,01393	0,17	-683,64	±0,72		
4.61773	0,01393	0,17	-679,64	±0,71		
4.61773	0,01393	0,17	-681,24	±0,72		
4.61773	0,01393	0,17	-683,07	±0,72	-681,71	±1,59
4.61773	0,01666	0,20	-788,36	±0,81		
4.61773	0,01666	0,20	-787,28	±0,81		
4.61773	0,01666	0,20	-792,47	±0,82		
4.61773	0,01666	0,20	-791,35	±0,82		
4.61773	0,01666	0,20	-789,67	±0,81		
4.61773	0,01666	0,20	-789,97	±0,81	-789,85	±1,90
4.61773	0,019504	0,23	-895,39	±0,89		
4.61773	0,019504	0,23	-897,35	±0,89		
4.61773	0,019504	0,23	-896,04	±0,89		
4.61773	0,019504	0,23	-897,58	±0,89		
4.61773	0,019504	0,23	-897,21	±0,89		
4.61773	0,019504	0,23	-892,65	±0,89	-896,04	±1,86

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.23a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta \overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-186,32	-66,87				
0,03	-189,96	-68,18				
0,03	-184,32	-66,15				
0,03	-193,24	-69,35				
0,03	-191,62	-68,77				
0,03	-189,41	-67,98	-67,89	±1,19	-34,36	-68,92
0,05	-263,21	-59,94				
0,05	-257,61	-58,67				
0,05	-256,34	-58,38				
0,05	-254,21	-57,89				
0,05	-258,37	-58,84				
0,05	-262,17	-59,70	-58,90	±0,78	-57,27	-61,76
0,10	-432,01	-51,68				
0,10	-439,25	-52,55				
0,10	-436,68	-52,24				
0,10	-432,81	-51,78				
0,10	-438,13	-52,42				
0,10	-435,14	-52,06	-52,12	±0,35	-114,55	-63,57
0,13	-542,32	-48,66				
0,13	-542,57	-48,68				
0,13	-540,32	-48,48				
0,13	-544,28	-48,84				
0,13	-542,13	-48,64				
0,13	-542,84	-48,71	-48,67	±0,11	-148,91	-68,03
0,17	-680,25	-48,83				
0,17	-682,41	-48,98				
0,17	-683,64	-49,07				
0,17	-679,64	-48,79				
0,17	-681,24	-48,90				
0,17	-683,07	-49,03	-48,93	±0,11	-194,73	-82,03
0,20	-788,36	-47,31				
0,20	-787,28	-47,24				
0,20	-792,47	-47,56				
0,20	-791,35	-47,49				
0,20	-789,67	-47,39				
0,20	-789,97	-47,41	-47,40	±0,11	-229,10	-93,22
0,23	-895,39	-45,91				
0,23	-897,35	-46,01				
0,23	-896,04	-45,94				
0,23	-897,58	-46,02				
0,23	-897,21	-46,00				
0,23	-892,65	-45,77	-45,94	±0,10	-263,46	-106,54

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.27a

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00281	0,03	-131,43	±0,14		
4.61773	0,00281	0,03	-130,02	±0,14		
4.61773	0,00281	0,03	-132,77	±0,14		
4.61773	0,00281	0,03	-135,50	±0,16		
4.61773	0,00281	0,03	-130,34	±0,14		
4.61773	0,00281	0,03	-132,42	±0,14	-132,08	±2,00
4.61773	0,00563	0,07	-250,48	±0,26		
4.61773	0,00563	0,07	-251,74	±0,26		
4.61773	0,00563	0,07	-244,86	±0,24		
4.61773	0,00563	0,07	-255,34	±0,28		
4.61773	0,00563	0,07	-255,14	±0,28		
4.61773	0,00563	0,07	-247,09	±0,24	-250,77	±4,23
4.61773	0,00844	0,10	-380,97	±0,36		
4.61773	0,00844	0,10	-382,14	±0,36		
4.61773	0,00844	0,10	-379,62	±0,35		
4.61773	0,00844	0,10	-381,47	±0,36		
4.61773	0,00844	0,10	-380,04	±0,36		
4.61773	0,00844	0,10	-378,85	±0,35	-380,52	±1,23
4.61773	0,01126	0,14	-505,89	±0,49		
4.61773	0,01126	0,14	-519,65	±0,51		
4.61773	0,01126	0,14	-508,51	±0,50		
4.61773	0,01126	0,14	-511,06	±0,50		
4.61773	0,01126	0,14	-515,64	±0,51		
4.61773	0,01126	0,14	-516,27	±0,51	-512,84	±5,22
4.61773	0,01239	0,15	-569,38	±0,56		
4.61773	0,01239	0,15	-563,16	±0,56		
4.61773	0,01239	0,15	-566,37	±0,56		
4.61773	0,01239	0,15	-567,15	±0,56		
4.61773	0,01239	0,15	-564,38	±0,56		
4.61773	0,01239	0,15	-568,26	±0,56	-566,45	±2,35
4.61773	0,01407	0,17	-644,19	±0,63		
4.61773	0,01407	0,17	-640,25	±0,62		
4.61773	0,01407	0,17	-642,68	±0,62		
4.61773	0,01407	0,17	-643,74	±0,62		
4.61773	0,01407	0,17	-644,01	±0,63		
4.61773	0,01407	0,17	-641,58	±0,62	-642±,74	±1,57
4.61773	0,01689	0,20	-745,39	±0,73		
4.61773	0,01689	0,20	-743,24	±0,73		
4.61773	0,01689	0,20	-748,68	±0,74		
4.61773	0,01689	0,20	-745,67	±0,73		
4.61773	0,01689	0,20	-746,21	±0,73		
4.61773	0,01689	0,20	-745,38	±0,73	-745,76	±1,75

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.28a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\Delta H$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-131,43	-46,69				
0,03	-130,02	-46,19				
0,03	-132,77	-47,17				
0,03	-135,50	-48,14				
0,03	-130,34	-46,31				
0,03	-132,42	-47,04	-46,92	±0,71	103,63	-43,81
0,07	-250,48	-44,49				
0,07	-251,74	-44,72				
0,07	-244,86	-43,50				
0,07	-255,34	-45,36				
0,07	-255,14	-45,32				
0,07	-247,09	-43,89	-44,55	±0,75	14,25	-43,55
0,10	-380,97	-45,11				
0,10	-382,14	-45,25				
0,10	-379,62	-44,95				
0,10	-381,47	-45,17				
0,10	-380,04	-45,00				
0,10	-378,85	-44,86	-45,06	±0,15	-18,00	-46,86
0,14	-505,89	-44,93				
0,14	-519,65	-46,15				
0,14	-508,51	-45,16				
0,14	-511,06	-45,39				
0,14	-515,64	-45,80				
0,14	-516,27	-45,85	-45,55	±0,46	-14,61	-47,60
0,15	-569,38	-45,97				
0,15	-563,16	-45,47				
0,15	-566,37	-45,73				
0,15	-567,15	-45,79				
0,15	-564,38	-45,57				
0,15	-568,26	-45,88	-45,74	±0,19	-5,48	-46,56
0,17	-644,19	-45,77				
0,17	-640,25	-45,49				
0,17	-642,68	-45,66				
0,17	-643,74	-45,74				
0,17	-644,01	-45,76				
0,17	-641,58	-45,59	-45,67	±0,11	22,72	-41,81
0,20	-745,39	-44,13				
0,20	-743,24	-44,01				
0,20	-748,68	-44,33				
0,20	-745,67	-44,15				
0,20	-746,21	-44,18				
0,20	-745,38	-44,13	-44,16	±0,10	89,87	-26,19

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\Delta H$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.29a.

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00281	0,03	-146,29	±0,21		
4.61773	0,00281	0,03	-155,25	±0,23		
4.61773	0,00281	0,03	-140,32	±0,19		
4.61773	0,00281	0,03	-149,26	±0,22		
4.61773	0,00281	0,03	-147,34	±0,21		
4.61773	0,00281	0,03	-146,52	±0,21	-147,50	±4,84
4.61773	0,00563	0,07	-294,02	±0,42		
4.61773	0,00563	0,07	-294,65	±0,42		
4.61773	0,00563	0,07	-291,87	±0,40		
4.61773	0,00563	0,07	-291,30	±0,40		
4.61773	0,00563	0,07	-292,84	±0,41		
4.61773	0,00563	0,07	-300,36	±0,45	-294,17	±3,28
4.61773	0,00844	0,10	-430,15	±0,67		
4.61773	0,00844	0,10	-426,65	±0,66		
4.61773	0,00844	0,10	-421,51	±0,66		
4.61773	0,00844	0,10	-428,31	±0,66		
4.61773	0,00844	0,10	-421,87	±0,66		
4.61773	0,00844	0,10	-430,64	±0,67	-426,52	±4,00
4.61773	0,01126	0,14	-571,25	±0,82		
4.61773	0,01126	0,14	-570,36	±0,81		
4.61773	0,01126	0,14	-576,34	±0,82		
4.61773	0,01126	0,14	-559,32	±0,72		
4.61773	0,01126	0,14	-562,49	±0,78		
4.61773	0,01126	0,14	-563,69	±0,78	-567,24	±6,43
4.61773	0,01239	0,15	-620,36	±0,88		
4.61773	0,01239	0,15	-623,52	±0,89		
4.61773	0,01239	0,15	-615,92	±0,88		
4.61773	0,01239	0,15	-614,35	±0,88		
4.61773	0,01239	0,15	-619,74	±0,88		
4.61773	0,01239	0,15	-620,53	±0,88	-619,07	±3,35
4.61773	0,01407	0,17	-700,32	±0,94		
4.61773	0,01407	0,17	-703,65	±0,95		
4.61773	0,01407	0,17	-694,38	±0,94		
4.61773	0,01407	0,17	-695,12	±0,94		
4.61773	0,01407	0,17	-711,86	±0,95		
4.61773	0,01407	0,17	-704,67	±0,95	-701,67	±6,55
4.61773	0,01689	0,20	-829,58	±1,06		
4.61773	0,01689	0,20	-824,39	±1,04		
4.61773	0,01689	0,20	-826,82	±1,04		
4.61773	0,01689	0,20	-833,31	±1,06		
4.61773	0,01689	0,20	-828,37	±1,06		
4.61773	0,01689	0,20	-829,36	±1,06	-828,64	±2,99

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.30a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-146,29	-51,97				
0,03	-155,25	-55,15				
0,03	-140,32	-49,85				
0,03	-149,26	-53,03				
0,03	-147,34	-52,34				
0,03	-146,52	-52,05	-52,40	±1,72	52,11	-52,62
0,07	-294,02	-52,23				
0,07	-294,65	-52,34				
0,07	-291,87	-51,85				
0,07	-291,30	-51,74				
0,07	-292,84	-52,02				
0,07	-300,36	-53,35	-52,25	±0,58	40,64	-49,41
0,10	-430,15	-50,94				
0,10	-426,65	-50,52				
0,10	-421,51	-49,92				
0,10	-428,31	-50,72				
0,10	-421,87	-49,96				
0,10	-430,64	-51,00	-50,51	±0,47	32,03	-47,31
0,14	-571,25	-50,74				
0,14	-570,36	-50,66				
0,14	-576,34	-51,19				
0,14	-559,32	-49,68				
0,14	-562,49	-49,96				
0,14	-563,69	-50,06	-50,38	±0,57	20,56	-47,50
0,15	-620,36	-50,09				
0,15	-623,52	-50,34				
0,15	-615,92	-49,73				
0,15	-614,35	-49,60				
0,15	-619,74	-50,04				
0,15	-620,53	-50,10	-49,98	±0,27	17,70	-47,33
0,17	-700,32	-49,76				
0,17	-703,65	-50,00				
0,17	-694,38	-49,34				
0,17	-695,12	-49,39				
0,17	-711,86	-50,58				
0,17	-704,67	-50,07	-49,86	±0,47	11,96	-47,83
0,20	-829,58	-49,12				
0,20	-824,39	-48,81				
0,20	-826,82	-48,96				
0,20	-833,31	-49,34				
0,20	-828,37	-49,05				
0,20	-829,36	-49,11	-49,06	±0,18	3,36	-48,39

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – średnia entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.31a

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta \bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00281	0,03	-160,23	±0,26		
4.61773	0,00281	0,03	-162,39	±0,26		
4.61773	0,00281	0,03	-172,51	±0,27		
4.61773	0,00281	0,03	-173,07	±0,27		
4.61773	0,00281	0,03	-168,28	±0,26		
4.61773	0,00281	0,03	-169,32	±0,26	-167,63	±5,27
4.61773	0,00563	0,07	-310,62	±0,48		
4.61773	0,00563	0,07	-321,61	±0,49		
4.61773	0,00563	0,07	-318,25	±0,48		
4.61773	0,00563	0,07	-322,37	±0,49		
4.61773	0,00563	0,07	-311,28	±0,48		
4.61773	0,00563	0,07	-309,56	±0,48	-315,62	±5,81
4.61773	0,00844	0,10	-460,35	±0,64		
4.61773	0,00844	0,10	-472,62	±0,65		
4.61773	0,00844	0,10	-465,38	±0,64		
4.61773	0,00844	0,10	-459,32	±0,64		
4.61773	0,00844	0,10	-470,12	±0,65		
4.61773	0,00844	0,10	-468,37	±0,64	-466,03	±5,35
4.61773	0,01126	0,14	-620,62	±0,87		
4.61773	0,01126	0,14	-625,39	±0,87		
4.61773	0,01126	0,14	-638,31	±0,88		
4.61773	0,01126	0,14	-620,97	±0,87		
4.61773	0,01126	0,14	-632,14	±0,87		
4.61773	0,01126	0,14	-641,25	±0,89	-629,78	±8,84
4.61773	0,01239	0,15	-680,54	±0,94		
4.61773	0,01239	0,15	-690,32	±0,94		
4.61773	0,01239	0,15	-678,69	±0,93		
4.61773	0,01239	0,15	-680,34	±0,94		
4.61773	0,01239	0,15	-685,64	±0,94		
4.61773	0,01239	0,15	-686,25	±0,94	-683,63	±4,48
4.61773	0,01407	0,17	-780,34	±1,07		
4.61773	0,01407	0,17	-775,39	±1,07		
4.61773	0,01407	0,17	-760,25	±1,05		
4.61773	0,01407	0,17	-768,21	±1,05		
4.61773	0,01407	0,17	-771,38	±1,06		
4.61773	0,01407	0,17	-770,64	±1,06	-771,04	±6,78
4.61773	0,01689	0,20	-916,37	±1,23		
4.61773	0,01689	0,20	-920,64	±1,23		
4.61773	0,01689	0,20	-924,74	±1,23		
4.61773	0,01689	0,20	-912,38	±1,22		
4.61773	0,01689	0,20	-932,46	±1,24		
4.61773	0,01689	0,20	-919,84	±1,23	-921,07	±6,96

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta \bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.32a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta \overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,03	-160,23	-56,92				
0,03	-162,39	-57,69				
0,03	-172,51	-61,29				
0,03	-173,07	-61,49				
0,03	-168,28	-59,78				
0,03	-169,32	-60,15	-59,55	±1,87	52,11	-57,99
0,07	-310,62	-55,18				
0,07	-321,61	-57,13				
0,07	-318,25	-56,53				
0,07	-322,37	-57,26				
0,07	-311,28	-55,29				
0,07	-309,56	-54,99	-56,06	±1,03	40,64	-53,22
0,10	-460,35	-54,51				
0,10	-472,62	-55,97				
0,10	-465,38	-55,11				
0,10	-459,32	-54,39				
0,10	-470,12	-55,67				
0,10	-468,37	-55,46	-55,19	±0,63	32,03	-51,99
0,14	-620,62	-55,12				
0,14	-625,39	-55,54				
0,14	-638,31	-56,69				
0,14	-620,97	-55,15				
0,14	-632,14	-56,14				
0,14	-641,25	-56,95	-55,93	±0,79	20,56	-52,32
0,15	-680,54	-54,95				
0,15	-690,32	-55,74				
0,15	-678,69	-54,80				
0,15	-680,34	-54,93				
0,15	-685,64	-55,36				
0,15	-686,25	-55,41	-55,20	±0,36	17,70	-52,55
0,17	-780,34	-55,45				
0,17	-775,39	-55,09				
0,17	-760,25	-54,02				
0,17	-768,21	-54,58				
0,17	-771,38	-54,81				
0,17	-770,64	-54,76	-54,78	±0,48	11,96	-52,75
0,20	-916,37	-54,26				
0,20	-920,64	-54,51				
0,20	-924,74	-54,75				
0,20	-912,38	-54,02				
0,20	-932,46	-55,21				
0,20	-919,84	-54,46	-54,54	±0,41	3,36	-53,87

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Tablica 4.38a

Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ w 298 K

n_1 [mol]	n_2 [mol]	m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔQ [J]	$\bar{Q}$ [J]	$\Delta\bar{Q}$ [J]
4.61773	0,00294	0,04	-79,62	±0,15		
4.61773	0,00294	0,04	-82,35	±0,15		
4.61773	0,00294	0,04	-77,05	±0,15		
4.61773	0,00294	0,04	-80,50	±0,15		
4.61773	0,00294	0,04	-76,01	±0,15		
4.61773	0,00294	0,04	-70,82	±0,15	-77,73	±4,09
4.61773	0,00588	0,07	-146,93	±0,36		
4.61773	0,00588	0,07	-133,08	±0,28		
4.61773	0,00588	0,07	-126,99	±0,26		
4.61773	0,00588	0,07	-154,53	±0,38		
4.61773	0,00588	0,07	-148,20	±0,36		
4.61773	0,00588	0,07	-154,15	±0,38	-143,98	±11,39
4.61773	0,00883	0,11	-209,41	±0,45		
4.61773	0,00883	0,11	-213,06	±0,46		
4.61773	0,00883	0,11	-202,09	±0,44		
4.61773	0,00883	0,11	-219,79	±0,46		
4.61773	0,00883	0,11	-205,53	±0,45		
4.61773	0,00883	0,11	-211,74	±0,46	-210,27	±6,18
4.61773	0,01295	0,16	-334,74	±0,64		
4.61773	0,01295	0,16	-370,69	±0,71		
4.61773	0,01295	0,16	-329,00	±0,64		
4.61773	0,01295	0,16	-340,99	±0,66		
4.61773	0,01295	0,16	-323,98	±0,63		
4.61773	0,01295	0,16	-321,86	±0,63	-336,88	±18,00
4.61773	0,01765	0,21	-375,36	±0,72		
4.61773	0,01765	0,21	-381,04	±0,75		
4.61773	0,01765	0,21	-394,62	±0,77		
4.61773	0,01765	0,21	-374,08	±0,72		
4.61773	0,01765	0,21	-376,74	±0,72		
4.61773	0,01765	0,21	-382,93	±0,76	-380,80	±7,57
4.61773	0,02060	0,25	-434,21	±0,85		
4.61773	0,02060	0,25	-435,8	±0,85		
4.61773	0,02060	0,25	-432,75	±0,85		
4.61773	0,02060	0,25	-439,14	±0,85		
4.61773	0,02060	0,25	-444,23	±0,86		
4.61773	0,02060	0,25	-432,84	±0,85	-436,50	±4,47
4.61773	0,02526	0,30	-532,65	±1,01		
4.61773	0,02526	0,30	-531,35	±1,01		
4.61773	0,02526	0,30	-530,84	±1,00		
4.61773	0,02526	0,30	-538,22	±1,02		
4.61773	0,02526	0,30	-528,94	±1,00		
4.61773	0,02526	0,30	-531,36	±1,01	-532,23	±3,17

W tabeli wprowadzono następujące oznaczenia:

n_1 , n_2 - ilość moli odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej [mol]; m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔQ - błąd aparaturowy [J]; $\bar{Q}$ - wartość entalpii wyznaczana jako średnia arytmetyczna [J]; $\Delta\bar{Q}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości entalpii [J].

Tablica 4.39a

Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ w 298 K

m [mol kg ⁻¹]	Q [J]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	$\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta\overline{\Delta H}$ [kJ mol ⁻¹]	$\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$	$\overline{\Delta H}_2$ [kJmol ⁻¹]
0,04	-79,62	-27,08				
0,04	-82,35	-28,01				
0,04	-77,05	-26,21				
0,04	-80,50	-27,38				
0,04	-76,01	-25,85				
0,04	-70,82	-24,09	-26,44	±1,39	37,10	-24,95
0,07	-146,93	-24,99				
0,07	-133,08	-22,63				
0,07	-126,99	-21,60				
0,07	-154,53	-26,28				
0,07	-148,20	-25,20				
0,07	-154,15	-26,22	-24,49	±1,94	33,12	-22,17
0,11	-209,41	-23,72				
0,11	-213,06	-24,13				
0,11	-202,09	-22,89				
0,11	-219,79	-24,89				
0,11	-205,53	-23,28				
0,11	-211,74	-23,98	-23,81	±0,70	27,81	-20,75
0,16	334,74	25,85				
0,16	370,69	28,62				
0,16	329,00	25,41				
0,16	340,99	26,33				
0,16	323,98	25,02				
0,16	321,86	24,85	26,01	±1,39	21,18	29,40
0,21	-375,36	-21,27				
0,21	-381,04	-21,59				
0,21	-394,62	-22,36				
0,21	-374,08	-21,19				
0,21	-376,74	-21,35				
0,21	-382,93	-21,70	-21,57	±0,43	14,54	-18,52
0,25	-434,21	-21,08				
0,25	-435,8	-21,16				
0,25	-432,75	-21,01				
0,25	-439,14	-21,32				
0,25	-444,23	-21,56				
0,25	-432,84	-21,01	-21,19	±0,22	9,24	-18,88
0,30	-532,65	-21,09				
0,30	-531,35	-21,04				
0,30	-530,84	-21,02				
0,30	-538,22	-21,31				
0,30	-528,94	-20,94				
0,30	-531,36	-21,04	-21,07	±0,13	2,60	-20,29

W tabeli zastosowano oznaczenia: m – molalność roztworu [mol kg⁻¹]; Q – zmierzona entalpia rozpuszczania wyrażona w [J]; ΔH - zmiana entalpii integralnej [kJ mol⁻¹]; $\Delta\overline{\Delta H}$ - odchylenie standardowe dla średniej wartości zmiany entalpii [kJ mol⁻¹]; $\left(\frac{\partial\Delta H_{\text{int}}}{\partial m}\right)$ - pochodna cząstkowa pierwszego rzędu zmiany entalpii w funkcji molalności; $\overline{\Delta H}_2$ - różniczkowe ciepło rozpuszczania [kJmol⁻¹].

Dodatek B

```
program regnault-pfaundler;
uses
  graph,crt;
const
  k:real=0;
  wynik:real=0;
  {opor grzałki (w omach)} r=100.965;
var
  nazw,odp:string[30];
  i,j,ll,pp,ig,n:integer;
  a:array[1..200] of real;
  v0,v,st,tn,t0,dt,sv,efekt,c,q,ti:real;
  {*****}
procedure czytaj(t:string);
var
  f:text;
begin
  assign(f,t); reset (f); i:=0;
  repeat
    i:=i+1; readln(f,a[i]);
  until eof(f);
end;
{*****}
function napis(x:integer):string;
var
  x1,x2,x3:integer;
  sx1,sx2,sx3:string;
begin
  x1:=x div 100;
  x2:=(x-x1*100) div 10;
  x3:=x-x1*100-x2*10;
  x1:=x1+48; x2:=x2+48; x3:=x3+48;
  sx1:=chr(x1); sx2:=chr(x2);sx3:=chr(x3);
  if (x1=48) and (x2=48) then napis:=sx3;
  if (x1=48) and (x2<>48) then napis:=concat(sx2,sx3);
  if x1<>48 then napis:=concat(sx1,sx2,sx3);
end;
{*****}
procedure plotdata(l,p:integer);

const
  delta=15;
var
  graphdriver,graphmode,number,xcur,ycur:integer;
  dx,dy,amin,amax:real;
begin
  detectgraph(graphdriver,graphmode);
  initgraph(graphdriver,graphmode,"");
  amax:=a[l]; amin:=amax;
  for number:=l to p-1 do begin
```

```
if a[number+1]>amax then amax:=a[number+1];
if a[number+1]<amin then amin:=a[number+1];
end;
dx:=(p-1)/(getmaxx-2*delta);
dy:=(amax-amin)/(getmaxy-2*delta);
      { rectangle(0,0,getmaxx,getmaxy);}
      outtextxy(0,0,napis(1));
      outtextxy(getmaxx-30,0,napis(p));
for number:=1 to p do begin
  xcur:=trunc((number-1)/dx)+delta;
  ycur:=trunc((amax-a[number])/dy)+delta;
  outtextxy(xcur,ycur,'*');
end;
repeat until keypressed;
closegraph;
end;
{*****}
begin
  repeat
    if k=0 then writeln('Podaj nazwe zbioru z danymi kalibracji')
    else writeln('Podaj nazwe zbioru z danymi eksperymentu');
    readln(nazw);
    czytaj(nazw);
    plotdata(1,i);
    repeat
      writeln('Czy chcesz obejrzec dane w powiekszeniu? (t/n)');
      readln(odp);
      if (odp='t') or (odp='T') then begin
        write('Od punktu: ');
        readln(ll);
        write('Do punktu: ');
        readln(pp);
        plotdata(ll,pp);
      end;
    until (odp='n') or (odp='N');
    writeln('Podaj numer ostatniego punktu okresu glownego');
    readln(ig);
    n:=ig-11;
    v0:=(a[1]-a[11])/10;
    v:=(a[ig]-a[ig+10])/10;
    tn:=0; t0:=0; st:=0;
    for j:=1 to 10 do tn:=tn+a[ig+j];
    tn:=(tn+a[ig])/11;
    for j:=1 to 11 do t0:=t0+a[j];
    t0:=t0/11;
    for j:=12 to ig-1 do st:=st+a[j];
    dt:=a[ig]-a[11];
    sv:=n*v0+(v-v0)*(st+(a[11]+a[ig])/2-n*t0)/(tn-t0);
    efekt:=dt+sv;
    writeln('EFEKT: ',efekt,' w tym POPRAWKA: ',sv);
```

```
if k=0 then begin
    writeln('Podaj prąd kalibracji (w mA): ');
    readln(c);
    writeln('Podaj czas kalibracji (w s): ');
    readln(ti);
    q:=r*c*c*ti*1e-6;
    writeln('Efekt cieplny kalibracji : ',q,' J');
    writeln;writeln;
    k:=q/efekt;
    writeln('STALA KALIBRACJI: ',k);
end
else begin
    wynik:=k*efekt;
    writeln;writeln;
    writeln('EFEKT CIEPLNY REAKCJI: ',wynik,' J');
end;
until wynik<>0;
end.
```

Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli

A	stała Debye-Hückela
$B_{MX}, C_{MX}, B_{MX}^{\phi}, B_{MX}^{\gamma}, C_{MX}^{\phi}, C_{MX}^{\gamma}$	funkcje siły jonowej w równaniu K. S. Pitzera
dil	rozcieńczanie
e	ładunek elektronu
F	funkcja siły jonowej w równaniu K. S. Pitzera
G	entalpia swobodna
H, H_A, H_B	entalpia, entalpia składnika
I	siła jonowa
k	stała Boltzmannna
L	względna cząstkowa entalpia
m	molalność
n	liczba moli składnika
N_A	stała Avogadro
r	promień kuli
R	stała gazowa
s	ilość moli rozpuszczalnika
S	entropia
sol	rozpuszczanie
sln	roztwór
solute	substancja rozpuszczona
solvent	rozpuszczalnik
T	temperatura w skali bezwzględnej
q, e	wartość ładunku
V, V_A, V_B	objętość, objętość cząstkowa molowa składnika
z	ładunek formalny

Symbole	greckie
α	stała w równaniu K. S. Pitzera lub stopień dysocjacji
β, C^ϕ	stała zależna m.in. od temperatury, również stała w równaniu K.S. Pitzera
γ	współczynnik aktywności
ε_0	stała dielektryczna próżni
ε_r	względna przenikalność dielektryczna ośrodka
λ, μ	współczynniki w równaniu K. S. Pitzera
μ	potencjał chemiczny
ν	współczynnik stechiometryczny substancji
ρ	gęstość ładunku
φ	potencjał elektryczny
ϕ	współczynnik osmotyczny
χ	Współczynnik w równaniu Debye-Hückela

Indeksy

aq	w roztworze wodnym
a	anion
c	kation
i, j	i-ty bądź j-ty składnik
ex	wielkość nadmiarowa
ϕ	wielkość pozorna
id	doskonały
J	dla względnego ciepła molowego
V	dla pozornej objętości molowej
H	dla pozornej molowej entalpii
sat	dla roztworu nasyconego
∞	stan roztworu nieskończenie rozcieńczonego
$\circ$	stan standardowy
*	substancja w stanie czystym

Spis rysunków

Rozdział 1

- 1.1 Trzy możliwe układy cząstek w teorii 'lokalnego stężenia' Chena

Rozdział 4

- 4.1 Ubytek masy w funkcji temperatury i czasu dla $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 4.2 Kalorymetr właściwy
- 4.3 Schemat układu kalorymetrycznego
- 4.4 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.5 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.6 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.7 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.8 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.9 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.10 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=328\text{K}$)
- 4.11 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=328\text{K}$)
- 4.12 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.13 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (MnSO_4)
- 4.14 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (MnSO_4)
- 4.15 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (MnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.16 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (MnSO_4)
- 4.17 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}}=f(T)$ (MnSO_4)
- 4.18 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.19 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.20 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.21 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.22 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.23 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.24 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.25 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.26 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=318\text{K}$)

- 4.27 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=328\text{K}$)
- 4.28 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=328\text{K}$)
- 4.29 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=328\text{K}$)
- 4.30 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (CoSO_4)
- 4.31 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (CoSO_4)
- 4.32 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (CoSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.33 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (CoSO_4)
- 4.34 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}}=f(T)$ (CoSO_4)
- 4.35 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.36 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.37 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.38 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.39 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.40 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.41 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.42 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.43 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.44 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (ZnSO_4)
- 4.45 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (ZnSO_4)
- 4.46 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (ZnSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.47 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (ZnSO_4)
- 4.48 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}}=f(T)$ (ZnSO_4)
- 4.49 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.50 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.51 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=298\text{K}$)
- 4.52 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.53 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=308\text{K}$)

- 4.54 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=308\text{K}$)
- 4.55 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.56 Zmierzony efekt cieplny w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.57 Różniczkowe ciepło rozpuszczania w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.58 Efekt cieplny w funkcji temperatury dla wybranych molalności (CuSO_4)
- 4.59 Zmiana współczynnika kierunkowego b prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (CuSO_4)
- 4.60 Przebieg zmienności wyrazu wolnego q prostych $Q=f(T)$ w funkcji molalności (CuSO_4 ; $T=318\text{K}$)
- 4.61 Integralna entalpia rozpuszczania w funkcji temperatury dla wybranych molalności (CuSO_4)
- 4.62 Współczynniki przy najwyższej potędze w równaniu $\Delta H_{\text{int}}=f(T)$ CuSO_4)

Rozdział 5

- 5.1 Funkcja $A(T)$ dla roztworów MnSO_4
- 5.2 Funkcja $B(T)$ dla roztworów MnSO_4
- 5.3 Funkcja $C(T)$ dla roztworów MnSO_4
- 5.4 Funkcja $D(T)$ dla roztworów MnSO_4
- 5.5 Funkcja $A(T)$ dla roztworów CoSO_4
- 5.6 Funkcja $B(T)$ dla roztworów CoSO_4
- 5.7 Funkcja $C(T)$ dla roztworów CoSO_4
- 5.8 Funkcja $D(T)$ dla roztworów CoSO_4
- 5.9 Funkcja $A(T)$ dla roztworów ZnSO_4
- 5.10 Funkcja $B(T)$ dla roztworów ZnSO_4
- 5.11 Funkcja $C(T)$ dla roztworów ZnSO_4
- 5.12 Funkcja $D(T)$ dla roztworów ZnSO_4
- 5.13 Funkcja $A(T)$ dla roztworów CuSO_4
- 5.14 Funkcja $B(T)$ dla roztworów CuSO_4
- 5.15 Funkcja $C(T)$ dla roztworów CuSO_4
- 5.16 Funkcja $D(T)$ dla roztworów CuSO_4
- 5.17 Wartości współczynników aktywności w funkcji molalności dla roztworu MnSO_4
- 5.18 Wartości współczynników osmotycznych w funkcji molalności dla roztworu MnSO_4

- 5.19 Wartości współczynników aktywności w funkcji molalności dla roztworu CoSO_4
- 5.20 Wartości współczynników osmotycznych w funkcji molalności dla roztworu CoSO_4
- 5.21 Wartości współczynników aktywności w funkcji molalności dla roztworu ZnSO_4
- 5.22 Wartości współczynników osmotycznych w funkcji molalności dla roztworu ZnSO_4
- 5.23 Wartości współczynników aktywności w funkcji molalności dla roztworu CuSO_4
- 5.24 Wartości współczynników osmotycznych w funkcji molalności dla roztworu CuSO_4

Spis tabel

Rozdział 4

- 4.1 Stopień czystości badanych związków
- 4.2 Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.3 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.4 Entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.5 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.6 Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.7 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.8 Wzory funkcji $Q=f(T)$ dla zadanych molalności dla MnSO_4
- 4.9 Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.10 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.11 Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.12 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.13 Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.14 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.15 Entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.16 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.17 Wzory funkcji $Q=f(T)$ dla zadanych molalności dla CoSO_4
- 4.18 Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.19 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.20 Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.21 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.22 Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.23 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania

- dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.24 Równania funkcji $Q=f(m)$ dla wybranych temperatur
- 4.25 Równania funkcji $\Delta H=f(m)$ dla wybranych temperatur
- 4.26 Równania funkcji $H_2=f(m)$ dla wybranych temperatur
- 4.27 Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.28 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.29 Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.30 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.31 Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.32 Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.33 Równania funkcji $Q=f(m)$ dla zadanych temperatur dla CuSO_4
- 4.34 Równania funkcji $\Delta H=f(m)$ dla zadanych temperatur dla CuSO_4
- 4.35 Wzory funkcji $H_2=f(m)$ dla zadanych temperatur dla CuSO_4
- 4.36 Równania funkcji $Q=f(T)$ dla zadanych stężeń dla CuSO_4

Rozdział 5

- 5.1 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów MnSO_4
- 5.2 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów CoSO_4
- 5.3 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów ZnSO_4
- 5.4 Funkcja $X=f(T)$ dla roztworów CuSO_4
- 5.5 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
- 5.6 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
- 5.7 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
- 5.8 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
- 5.9 Wartości parametrów Pitzera dla roztworu MnSO_4
- 5.10 Współczynniki aktywności i osmotyczne dla roztworu CoSO_4 w 298 K
- 5.11 Współczynniki aktywności i osmotyczne dla roztworu ZnSO_4 w 298 K
- 5.12 Współczynniki aktywności i osmotyczne dla roztworu CuSO_4 w 298 K

Dodatek A

- 4.2a Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.3a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K

- 4.4a Entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.5a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.6a Entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.7a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.9a Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.10a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.11a Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.12a Średni efekt cieplny, molowa integralna i różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.13a Efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.14a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.15a Entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.16a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 328 K
- 4.18a Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.19a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.20a Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.21a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.22a Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.23a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K
- 4.27a Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.28a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 298 K
- 4.29a Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K
- 4.30a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania

dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 308 K

4.31a Całkowity efekt cieplny procesu rozpuszczania dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

4.32a Średni efekt cieplny, entalpia integralna, różniczkowa entalpia rozpuszczania
dla $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ w 318 K

Literatura

Rozdział 1

1. Kodytek V., Termodynamika roztoku elektrolitu, Chem. Listy 93, 154-172, 1999
2. Wang P., Archer D.G., J. Phys. Chem. Ref. Data 20,509, 1991
3. Simonin J. P., Bernard O., Blum L., Journal of Physical Chemistry B, 702,4411, 1998
4. Lewis G. N., Randal M., Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw - Hill, New York 1961
5. Pitzer K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, CRC Press, Boca Raton 1991
6. Boublik T., Statistická termodynamika, Academia, Praha, 1996
7. Maličevský A., Labík S., Sys J., Pick J., Molekulární teorie jednoduchých a její aplikace, Academia, Praha 1985
8. Blum L., Journal of Physical Chemistry 92, 9269, 1988
9. Robinson R. A. , Stokes R. H., Electrolyte Solutions, Butterworths, London 1959
10. Calhoun A., Voth G.A., Journal of Physical Chemistry 700, 10746, 1996
11. Rudolph W. W., Physical Chemistry 702, 183, 1998
12. Rard J. A., Clegg S. L., Journal of Chemical Engineering Data 42,819, 1997
13. Kalyuzhnyi Yu. V., Holovko H. F., Haymet A. D., Journal of Physical Chemistry 95, 9151, 1991
14. Kim H. T., Frederick W., Journal of Chemical Engineering Data 33,278, 1988
15. Balbuena P., Jonston K. P., Rossky P. J., Journal of Physical Chemistry 97, 11253, 1993
16. Pitzer K. S., Mayorga G., Journal of Physical Chemistry 77,2300, 1973
17. Silvester L. F., Pitzer K. S., Journal of Solution Chemistry 7,327, 1978
18. Beck M. T., Nagypál I., Chemistry of Complex Equilibria, Ellis Horwood Ltd. Publishers, New York, 1990
19. Weingartner H., Pure Applied Chemistry, Vol. 73, No.11, pp. 1733-1748, 2001
20. Samson E., Lemaire G., Marchand J. Beaudoin J. J., Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions, Computational Materials Science 15, 285 - 294, 1999
21. Li L. Y., Page C. L., Modeling of electrochemical chloride extraction from concrete: Influence of ionic activity coefficients, Computational Materials Science 9, 303 - 308, 1998
22. CRC Handbook of Physics and Chemistry 66th ed., 1985
23. Van Gauwbergen D., Baeyens J., Creemers C., Modeling osmotic pressures for aqueous solutions for 2 - 1 and 2 - 2 electrolytes, Desalination 109, 57 - 65, 1997
24. Grenthe I., Plyasunov A., On the use of the semiempirical electrolyte theories for the modeling of solution chemical data, Pure and Applied Chemistry, Vol. 69, No.5 pp. 951-958, 1997
25. Zhibao L. Benjamin C.Y. L., Surface tension of aqueous electrolyte solutions at high concentrations - representation and prediction, Chemical Engineering Science 56, 2879 - 2888, 2001
26. Malanowski S. Error Analysis in Thermodynamic Measurements, Thermodynamics of Fluids: Measurement and Correlation, Ed. Malanowski S., Anderko A., World Scientific, Singapore 1990, 281 - 330
27. Przepiera A. Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 551, Szczecin 1999

Rozdział 2

1. Pitzer K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, CRC Press, Boca Raton 1991
2. Blum L., Vericat F., Fawcett W. R., The mean spherical approximation for hard ions and dipoles, Journal of Chemical Physics, 96, 3039 - 3044
3. Hoyer J. S., Lomba E., Journal of Chemical Physics, Vol. 88, 5790 - 5797, 1988
4. Chmarzyński A., Thermochemical properties of some electrolytes aqueous solutions in binary and ternary systems at 298.15 K, Journal of Molecular Liquids 95, 329 - 338, 2002
5. Salimi H.R., Taghikhani V., Ghotobi C., Application of the GV - MSA model to the electrolyte solutions containing mixed salts and mixed solvents, Fluid Phase Equilibria 231, 67 - 76, 2005
6. Mortazavi - Manesh S., Taghikhani V., Ghotobi C., Modification of the GV - MSA model in obtaining the activity and osmotic coefficients of aqueous electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria 240, 167 - 172, 2006
7. Behzadi B., Patel B.H., Modeling electrolyte solutions with the SAFT - VR equation using Yukawa potentials and the mean - spherical approximation, Fluid Phase Equilibria 236, 241 - 255, 2005
8. Van der Stegen J., Weerdenburg H., van der Veen A.J., Hogendoorn J.A., Versteeg G.F., Application of the Pitzer model for the estimation of activity coefficients of electrolytes in ion selective membranes, Fluid Phase Equilibria 157, 181 - 196, 1999
9. Jaretun A., Aly G., New local composition model for electrolyte solutions: single solvent, single electrolyte systems, Fluid Phase Equilibria 163, 175 - 193, 1999
10. Wright J. M., Lindsay W.T. Jr., The behavior of electrolytic solutions, Bettis Atomic Power Laboratory Report No. WAPD - TM - 204, 1961
11. Szarawara J., Chemia stosowana, Warszawa, 395 - 452, 1961
12. Cheng - long Un, Liang - Sun Lee, A two - ionic - parameter approach for ion activity coefficients of aqueous electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria 205, 69 - 88, 2003
13. Samson E., Lemaire G., Marchand J. Beaudoin J.J., Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions, Computational Materials Science 15, 285 - 294, 1999
14. Reardon E.J., Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems, Waste Management 12, 221 - 239, 1992
15. Helfferich F., Ion Exchange, McGraw - Hill, USA, 1962
16. Bockris J.O.M., Reddy A.K.N., Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1970
17. Pankow J.F., Aquatic Chemistry Concepts, Lewis Publishers, 1994
18. Samson E., Marchand J., Numerical solution of the extended Nerst - Planck model, Journal of Colloid and Interface Science, 1999
19. Przepiera A. Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 551, Szczecin 1999
20. Pitzer K.S., Thermodynamics of electrolytes - Part 1: Theoretical basis and general equations, Journal of Physical Chemistry 77, 268 - 277, 1973
21. Wijesinghe A.M., Rard J.A., Conversion and optimization of the parameters from an extended form of the ion - interaction model for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ and $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ to those of the standard Pitzer model, J. Chem. Thermodynamics 37, 1196 - 1218, 2005
22. Sadeghi R., New local composition model for electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria 231, 53 - 60, 2005

Rozdział 3

1. Robinson R.A., Stokes R.H., Electrolyte Solutions, second ed., Butterworth, London, 1965
2. Simonson J.M., Pitzer K.S., Journal of Physical Chemistry 90,3009 - 3013, 1986
3. Pitzer K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, CRC Press, Boca Raton 1991
4. Przepiera A. Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 551, Szczecin 1999
5. Szarawara J., Termodynamika chemiczna stosowana, Warszawa WNT, 1997
6. Michałowski S., Wańkowicz K., Termodynamika procesowa, Warszawa WNT, 1999
7. Ufnalski W., Równowagi jonowe, Warszawa WNT, 2004
8. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia Fizyczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005
9. Bielański A., Podstawy Chemii Nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
10. Atkins P.W., Chemia Fizyczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
11. Menczel B., Apelblat A., Korin E., The molar enthalpies of solution, Journal of Chemical Thermodynamics 36, 41 - 44, 2004
12. Dearden L. V., Woolley E.M., Osmotic coefficients and enthalpies of dilution, Journal of Chemical Thermodynamics 28,1283 -1301, 1996
13. Christov Ch., Thermodynamics study of the Na - Cu - Cl - SO₄ - H₂O system at the temperature 298.15 K, Journal of Chemical Thermodynamics 32, 285 -2954, 2000
14. Lund M., Jonsson B., Pedersen T., Activity coefficients in sea water using Monte Carlo simulations, Marine Chemistry 80, 95 - 101, 2003
15. Millero F.J., The Physical Chemistry of Natural Waters, Wiley Scientific, New York, 2001
16. Koryta J., Dvorak J., Bokaczkova V., Elektrochemia, Warszawa PWN, 1980
17. Szargut J., Termodynamika Techniczna, Warszawa PWN, 1991
18. Malanowski S., Anderko A., Modelling Phase Equilibria, J. Willej and Sons, New York, 1992

Rozdział 4

1. Stoilova D., Koleva V. TG, DTA and X - ray powder diffraction studies on some nickel selenate hydrates, Hhermochimica Acta 290, 85 - 91, 1996
2. Stimson H.F., Heat units and temperature scales for calorimetry, American Journal of Physics 23 (9), 614 - 622, 1955
3. Przepiera A. Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 551, Szczecin 1999
4. Zielenkiewicz W., Calorimetry, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 2005
5. Michalski L., Eckersdorf K., Pomiary temperatury, 3th, Warszawa WNT, 1986
6. Guendouzi M., Mounir A., Dinane A., Water activity osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, MnSO₄, NiSO₄; CuSO₄ and ZnSO₄ at 298.15, , Journal of Chemical Thermodynamics 35, 209 - 220, 2003
7. Yassin A, Gilbert M., Castanet R., Enthalpies of formation of binary systems, Journal of Alloys and Compounds 322, L 19 - L22, 2001

8. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V., Enthalpies of solution of titanium, zirconium and hafnium in liquid copper, *Journal of Alloys and Compounds* 236, 236 - 242, 1996
9. Kamps A., Meyer E., Maurer G., Enthalpy of dilution in pure water experimental results and modeling, *Fluid Phase Equilibria* 230, 153 -169, 2005
10. Sheng Li Gao, Yu Dong Hou, Mian Ji, San ping Chen, Qi Zhen Shi, The enthalpies of solution in water of complexes of zinc, *Thermochimica Acta* 351, 47 - 50, 2000
11. Seinfert H.J., Funke S., Solution enthalpies of hydrates, *Thermochimica Acta* 320, 1 - 7, 1998
12. Hubert N., Bouroukba M., Schuffenecker L., Determination of the dissolution enthalpy at 25, 27.5, 45 °C, *Thermochimica Acta* 259, 41 - 48, 1995
13. Hubert N., Solimando R., Pere A., Schuffenecker L., Dissolution enthalpy of NaCl in water at 25 °C, 45 °C, 60 °C. Determination of Pitzer's parameters of the {H₂O - NaCl} system and the molar dissolution enthalpy at infinite dilution of NaCl in water between 25 °C and 100 °C, *Thermochimica Acta* 294, 157 - 163, 1997
14. Sanping Chen, Shengli Gao, Van Yao, Enthalpies of dilution, *Thermochimica Acta* 435, 125 - 128, 2005
15. Ya - Ping Zhou, Xu F., Xsiao - Man Mo, Fa - Bing Ye, Calorimetric studies for the dissolution, *Thermochimica Acta* 398, 23 - 26, 2003
16. Pitzer K.S., Peiper J. Co, Busey H.R., Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions, *Journal of Physical Chemistry Reference Data* 13, 1 - 102, 1984
17. Smith J.M., Van Ness H.C., Introduction of Chemical Engineering Thermodynamics, 4th ed., New York, McGraw - Hill 1988
18. Tomassi W., Termodynamika chemiczna t. I, Warszawa PWN, 1954
19. Tomassi W., Termodynamika chemiczna t. II, Warszawa PWN, 1955
20. Wiśniewski S., Termodynamika techniczna, Warszawa WNT, 1980

Rozdział 5

1. Pitzer K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, CRC Press, Boca Raton 1991
2. Przepiera A. Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów, *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* Nr 551, Szczecin 1999
3. Pazuki G.R., Correlation and prediction of osmotic coefficient and water activity of aqueous electrolyte solutions by a two - ionic parameter model, *Journal of Chemical Thermodynamics* 37, 667 - 670, 2005
4. Guendouzi M., Mounir A., Dinane A., Water activity osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Mn SO₄, NiSO₄, CuSO₄ and ZnSO₄ at 298.15, , *Journal of Chemical Thermodynamics* 35, 209 - 220, 2003
5. Marliacy P., Hubert N., Schuffenecker L., Solimando, Use of Pitzer's model to calculate thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions of Na₂SO₄ + NaCl between 273.15 and 373.15 K, *Fluid Phase Equilibria* 148, 95 - 106, 1998
6. Hubert N., Solimando R., Pere A., Schuffenecker L., Dissolution enthalpy of NaCl in water at 25 °C, 45 °C, 60 °C. Determination of Pitzer's parameters of the {H₂O - NaCl} system and the molar dissolution enthalpy at infinite dilution of NaCl in water between 25 °C and 100 °C, *Thermochimica Acta* 294, 157 - 163, 1997

7. Millero F.J., Pierrot D., The apparent molar heat capacity, enthalpy and free energy of seawater fit to the Pitzer equations, *Marine Chemistry* 94, 81 - 99, 2005
8. Criss C.M., Milero F.J., Modeling the heat capacities of aqueous 1 - 1 electrolyte solutions with Pitzer's equations, *Journal of Physical Chemistry* 100, 1288 - 1294, 1996
9. Robinson R.A., The vapour pressure and osmotic equivalence of seawater, *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 33, 449 - 455, 1954
10. Guendouzi M., Benbiyi A., Dinane A., Azougen R., Determination of water activities and osmotic and activity coefficients, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 27, 375 - 381, 2003
11. Perry R.H., Gren D., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed. McGraw - Hill, Singapore, 1988
12. Mason B.A., Spurling T. H." *The virial Equation of State*, Oxford - London, Pergamon Press 1969
13. Sandler S.T., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, New York, Wiley and Sons, 1989
14. Margenau H., Murphy G.M., *Matematyka w fizyce i chemii*, Warszawa PWN, 1950
15. Marković M., Milonjić S., Microcalorimetric studies of electrolyte mixtures. Application of Pitzer's model, *Termochimica Acta* 339, 47 - 54, 1999
16. Marković M., Milonjić S., Microcalorimetric studies of electrolyte mixtures. Application of Pitzer's model, *Termochimica Acta* 351, 153 - 157, 2000