

# CĂLDURA INTEGRALĂ DE DIZOLVARE

## (metoda calorimetrică)

### 1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea căldurii integrale de dizolvare a unui solid.

### 2. NOȚIUNI TEORETICE

Căldura de dizolvare (efectul termic ce însoțește dizolvarea unei substanțe) depinde atât de natura substanței ce se dizolvă cât și de natura solventului, de temperatură și de concentrația soluției obținute. Potrivit terminologiei obișnuite, prin *căldură integrală de dizolvare* se înțelege efectul termic care însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate dată de solvent. *Căldura diferențială (parțială) de dizolvare*, este efectul termic ce însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate de soluție atât de mare încât modificarea concentrației este practic nulă. În cazul proceselor care decurg la presiune constantă sau la volum constant, cantitatea de căldură schimbată cu mediul se numește efect termic izobar ( $Q_p = \Delta H$ ), respectiv izocor ( $Q_v = \Delta U$ ).

Dizolvarea unui mol de KCl în 400 moli apă, care se face cu un consum de 18438,2 J, se poate formula prin următoarea ecuație termochimică:



Potrivit legii schimbului de căldură, efectul termic al unui proces oarecare ce decurge în calorimetru este dat de relația

$$Q = (m_1c_1 + m_2c_2 + m_3c_3)\Delta\theta \quad (2)$$

unde - Q - efectul termic al procesului efectuat în calorimetru;

-  $m_1$  - masa părților metalice ce intră în componența calorimetrului,

-  $m_2$  - masa lichidului calorimetric

-  $m_3$  - masa porțiunilor din piesele de sticlă scufundate în lichidul calorimetric;

-  $c_1, c_2, c_3$  - căldurile specifice ale materialelor de mai sus

-  $\Delta\theta$  - variația de temperatură.

Ecuația de mai sus se poate scrie

$$Q = W \cdot \Delta\theta \quad (3)$$

unde W este echivalentul în apă al calorimetrului sau **constanta calorimetrică**.

Pentru determinarea căldurii integrale de dizolvare, etapele de lucru sunt:

1. stabilirea echivalentului în apă al calorimetrului;

2. determinarea efectului termic al dizolvării prin măsurarea variației temperaturii calorimetrului în timpul procesului.

*Echivalentul în apă* al calorimetrului poate fi determinat experimental, fie prin efectuarea în calorimetru a unui proces chimic al cărui efect termic este cunoscut, fie trecând prin calorimetru o cantitate cunoscută de energie electrică și observând variația temperaturii calorimetrului. Cantitatea de căldură necesară încălzirii calorimetrului cu  $\Delta\theta$  este, conform legii lui Joule,

$$Q = W \cdot \Delta\theta = U \cdot I \cdot t \quad (4)$$

de unde se deduce constanta calorimetrică

$$W = \frac{Q}{\Delta\theta} = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta\theta} \quad (5)$$

în care:

$U$  - tensiunea, V

$I$  - intensitatea curentului, A

$t$  - timpul, s;

$W$  rezultă în J/grad și reprezintă cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii calorimetrului cu un grad.

### Măsurarea temperaturii

După ce ansamblul calorimetric a fost pregătit, se pornește agitatorul și se așteaptă 3 minute pentru atingerea stării de echilibru termic, care se recunoaște printr-un regim staționar al temperaturii (temperatura rămâne constantă timp de 4-5 minute înainte de declanșarea procesului). Se notează această valoare inițială a temperaturii cu  $\theta_i$ , după care se poate declanșa procesul studiat. Se observă că temperatura crește sau scade (după cum procesul este exoterm sau endoterm) la început mai repede și apoi din ce în ce mai încet, odată cu evoluția procesului, pentru ca după un timp mai scurt (pentru amestecarea a două lichide) sau mai îndelungat (pentru dizolvarea unei substanțe solide), să rămână din nou constantă. Se notează această valoare finală a temperaturii cu  $\theta_f$  și se verifică dacă rămâne constantă un timp, încă 4 - 5 minute. Se calculează variația  $\Delta\theta$ :

$$\Delta\theta = \theta_f - \theta_i \quad (6)$$

Durata de observare a temperaturii poate fi împărțită astfel în trei perioade: **perioada inițială** - înainte de declanșarea fenomenului studiat (citirea temperaturii inițiale); **perioada principală** (în care are loc procesul studiat) - între momentele citirii temperaturilor inițială și finală; **perioada finală** - după citirea temperaturii finale. Se poate întâmpla însă ca

temperatura să nu rămână constantă în perioadele inițială și finală, ci să se observe o ușoară creștere sau scădere a ei. În acest caz este necesar să se facă anumite corecții, drept pentru care se citesc valorile temperaturii din minut în minut pe durata celor trei perioade.

Variația de temperatură obținută prin relația (6) este corectă numai în cazul ideal. În realitate ea conține și contribuții datorate unor procese secundare cum ar fi: evaporarea lichidului, frecarea agitatorului de lichid și schimbul de căldură cu exteriorul, care, oricât ar fi de redus, trebuie luat în considerare. Toate aceste contribuții secundare trebuiesc eliminate din valoarea variației de temperatură măsurată pentru a obține valoarea ei corectă, utilizabilă în relația (5). Pentru aceasta se calculează o variație de temperatură corectată,  $\Delta\theta^*$ , cu ecuația

$$\Delta\theta^* - \Delta\theta = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \right)_i + \left( \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \right)_f \right] \cdot t_p \quad (7)$$

unde  $\Delta\theta$  - variația de temperatură între prima și ultima citire din perioada principală;

$\left( \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \right)_i$  - variația de temperatură din perioada inițială raportată la durata aceleiași

perioade;

$\left( \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \right)_f$  - variația de temperatură din perioada finală raportată la durata aceleiași

perioade;

$t_p$  - durata perioadei principale.

### 3. PARTE EXPERIMENTALĂ

#### 3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- calorimetru, sursă de alimentare digitală de curent continuu cu afișare de tensiune și curent, agitator, încălzitor, termometru, cronometru, pâlnie, apă distilată, săruri de studiat.

#### 3.2. MOD DE LUCRU

Scopul lucrării este determinarea căldurii integrale de dizolvare la o temperatură apropiată de aceea a camerei și la o concentrație finală de 1 mol sare la 200 moli apă. În acest scop se determină mai întâi constanta calorimetrului și apoi variația de temperatură provocată de dizolvarea sării.

Calorimetrul folosit în această lucrare este de tipul calorimetrelor adiabate cu manta izolantă termic. Calorimetrul este alcătuit dintr-un vas Dewar fixat cu ajutorul unui inel de azbest într-un vas de sticlă, care la rândul lui este izolat cu polistiren expandat la exterior.

Inelul de azbest are rol de a împiedica pierderile de căldură. Prin capacul calorimetrului pătrund în vasul Dewar un termometru, un agitator și un încălzitor. Agitatorul este acționat de un motor a cărui viteză de rotație se poate regla cu un reostat. Încălzitorul calorimetrului este conectat la o sursă de curent continuu. Se măsoară intensitatea curentului din circuit și tensiunea la bornele rezistenței de încălzire.

Se umple calorimetrul cu 900 mL de apă și se așează capacul calorimetrului prin care trec agitatorul și capetele rezistenței de încălzire a calorimetrului. Se așează termometrul prin capac astfel încât să măsoare temperatura din calorimetru. Se pornește agitatorul astfel încât viteza de rotație a acestuia să fie moderată (dacă este prea mică, nu va agita suficient de bine amestecul și sarea care va fi adăugată nu se va dizolva într-un timp rezonabil; dacă este foarte mare, poate încălzi apa din calorimetru). Viteza de agitare va fi menținută constantă pe tot timpul determinărilor. Se pornește un cronometru și se citește temperatura timp de 5 minute din minut în minut, notând valorile în tabelul de rezultate. Se notează temperatura constantă cu  $\theta_i$  (temperatura inițială).

La exact minutul 5 se pornește sursa de curent continuu. În timpul încălzirii se citește din minut în minut temperatura, intensitatea curentului și tensiunea la borne și se notează corespunzător în tabel. Se întrerupe încălzirea după exact 5 minute prin închiderea sursei de curent. Se continuă observarea temperaturii încă 5 minute după întreruperea încălzirii. Se notează temperatura finală constantă cu  $\theta_f$ .

Valorile obținute pentru diferența de temperatură  $\Delta\theta = \theta_f - \theta_i$  în intervalul de timp  $t$ , media valorilor citite pentru intensitatea  $I$  și tensiunea  $U$  se introduc în relația (5) și se calculează constanta calorimetrului, notată cu  $W$ .

Se cântărește o cantitate de sare fin pulverizată (a cărei natură va fi indicată de cadrul didactic), necesară pentru cantitatea dată de apă care să corespundă raportului de 1 mol sare la 200 moli apă.

După ce s-a determinat constanta calorimetrului, se trece la măsurarea efectului termic al dizolvării. Fără a întrerupe agitare, se citește temperatura constantă înaintea dizolvării,  $\theta_i$ , în mod asemănător ca mai sus, citind temperatura din 30 de secunde în 30 de secunde timp de 8-10 minute. La minutul 3 se introduce sarea în calorimetru. Se înregistrează temperatura după dizolvare (~8-10 minute la o agitare medie), notând cu  $\theta_f$  temperatura finală constantă.

Diferența de temperatură  $\Delta\theta_{diz}$  se calculează cu relația:  $\Delta\theta_{diz} = \theta_f - \theta_i$ . Produsul  $W\Delta\theta_{diz} = q$  este efectul termic al dizolvării celor  $m$  grame de sare. Pentru un mol de sare efectul termic al dizolvării va fi:

$$Q = \frac{M}{m}q, \text{ J/mol} \quad (8)$$

unde  $M$  este masa moleculară a sării,  $m$  - masa de substanță dizolvată și  $q$  - efectul termic al dizolvării.

#### 4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Datele se trec în tabele de forma:

I. Determinarea constantei calorimetrului:

Timp, min	0	1	2	3	4	<b>5</b>	6	7	8	9	<b>10</b>	11	12	13	14	15
Temperatura, °C																
Tensiune, V	-	-	-	-	-							-	-	-	-	-
Intensitate, A	-	-	-	-	-							-	-	-	-	-

II. Determinarea efectului termic la dizolvare:

Timp, min	0	0,5	1	1,5	2	2,5	<b>3</b>	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
Temperatura, °C																	

4.2 Din datele experimentale se calculează constanta calorimetrului

$$W = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta\theta}, \text{ J/grad}$$

4.3. Se calculează efectul termic al dizolvării

$$q = W \cdot \Delta\theta_{diz}, \text{ J} \quad \text{efect termic total}$$

$$Q = \frac{M}{m}q, \text{ J/mol} \quad \text{efect termic molar}$$

Se utilizează aceleași relații pentru calculul constantei calorimetrului (notație  $W^*$ ) și a efectului termic la dizolvarea unui mol de sare (notație  $Q'$ ) folosind variația de temperatură corectată notată cu  $\Delta\theta^*$ . Se compară rezultatele.

#### 5. ÎNTREBĂRI

5.1. Dați exemple de procese de dizolvare în apă cu efect endoterm și efect exoterm.