

DETERMINAREA CĂLDURII DE HIDRATARE

A CuSO₄

1.Considerații teoretice

Variația de entalpie ΔH , produsă în cursul unei reacții chimice, se numește *căldură de reacție* sau *efect caloric* al reacției respective. Dacă în timpul procesului are loc o absorbție de căldură, avem de-a face cu o reacție endotermă și ΔH este pozitivă, iar dacă se degajă căldură, procesul se numește exoterm, iar ΔH este negativă.

Determinările de efecte calorice se reduc la determinări calorimetrice și folosesc legea de bază a calorimetriei, conform căreia cantitatea de căldură absorbită de un sistem (calorimetrul) este egală cu cea degajată de alt sistem (sistemul cercetat) cu care este în contact:

$$Q = (m_1c_1 + m_2c_2 + \dots)\Delta T \quad (1)$$

unde: Q reprezintă cantitatea de căldură degajată în cursul unui proces, iar membrul al doilea – cea absorbită de masele m_1, m_2, \dots de substanțe având căldurile specifice c_1, c_2, \dots , care constituie calorimetrul; ΔT este diferența de temperatură înregistrată în calorimetru.

2. Aparatura experimentală

Calorimetrul (fig.1) este compus dintr-un vas de sticlă (vas Dewar sau simplu pahar), izolat termic cât mai bine de mediul înconjurător prin introducerea într-un vas mai mare, între cele două găsiindu-se aer, apă sau alt izolant termic. Paharul este acoperit cu un capac prevăzut cu orificii pentru termometrul Beckmann (B), eprubeta cu substanță (E) și agitator din sticlă (A).

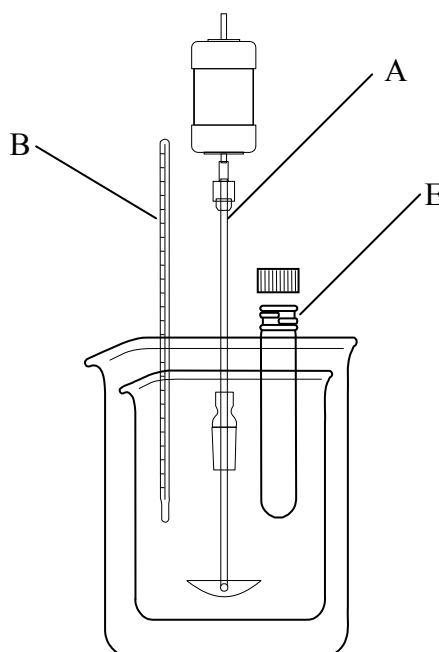


Fig.1: Calorimetru White

Folosirea termometrului diferențial Beckmann (fig. 2) este impusă de necesitatea de a determina cu suficientă precizie diferențe relativ mici de temperatură.

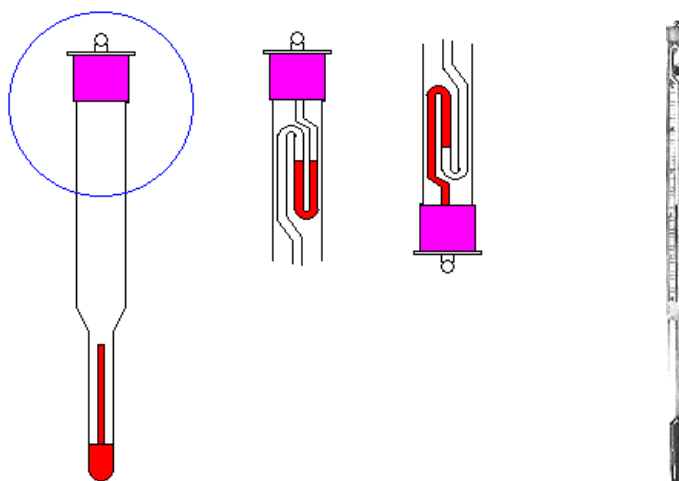


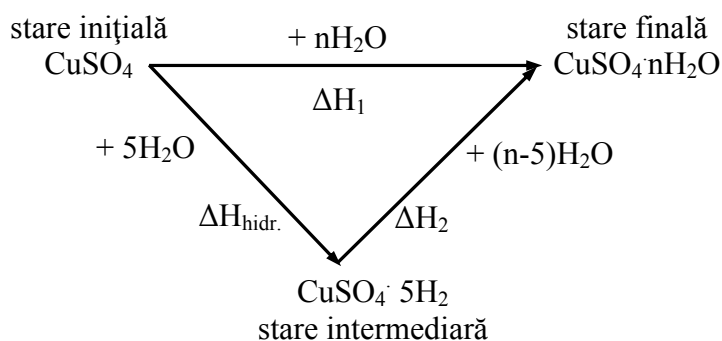
Fig.2: Termometrul Beckmann

Acest tip de termometru are o capilară îngustă, astfel încât unui grad îi corespunde o lungime destul de mare spre a putea fi divizată în sutimi, putându-se aprecia cu lupa și miimi de grad. Scara poate să cuprindă doar câteva grade (5-6 °C) pentru ca să nu atingă o lungime exagerată. Ca să poată fi folosit la orice temperatură, pe lângă rezervorul principal de mercur 1, el are un rezervor suplimentar 2 la partea superioară. Trecând excesul de mercur în acest rezervor auxiliar, se poate regla înălțimea inițială a coloanei în partea de jos a scalei, pentru a măsura creșteri de temperatură. Pentru măsurarea unei scăderi de temperatură, coloana de mercur se va potrivi la început în partea de sus a scalei, prin trecerea unei cantități de mercur din rezervorul auxiliar în capilară. Astfel, termometrul nu măsoară temperatura propriu-zisă a sistemului, ci doar diferențele de temperatură în cursul determinării.

Pentru a putea calcula efectul caloric al reacției ce se petrece în calorimetru, trebuie cunoscută constanta calorimetrului K.

Căldura de hidratare reprezintă cantitatea de căldură pe care sistemul o schimbă cu exteriorul când se formează un mol de cristalohidrat solid din sarea anhidră (solidă) și cantitatea corespunzătoare de apă. Reacția aceasta nu se poate urmări direct în trecerea de la faza solidă anhidră + apă la faza solidă cristalohidrat, căci măsurarea directă ar fi afectată de mari erori.

Căldura de hidratare se poate însă evalua însă indirect, din căldura de dizolvare a sării anhidre și a cristalohidratului, aplicând legea lui Hess. Pentru căldura de hidratare a sulfatului de cupru, schema transformărilor considerate este:



Procesele sunt:

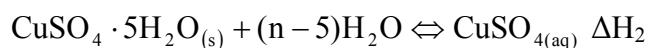
- dizolvarea CuSO_4 anhidru:



- hidratarea CuSO_4 anhidru:



- dizolvarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Conform legii lui Hess:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{hidr.}} + \Delta H_2, \Delta H_{\text{hidr.}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (1)$$

3. Algoritmul de lucru

1. Vasul cu soluția se golește și se spală.
2. Se cântăresc la balanța farmaceutică, două probe de cca. 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
3. Se determină căldura degajată la dizolvarea sulfatului de cupru hidratat (Q_2) urmând aceleași etape de la determinarea constantei calorimetrului.
4. Se stabilește din grafic variația de temperatură $\Delta T'$, care urmează dizolvării masei m_2 de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, în 400 g apă distilată.
5. Se mojarează proba de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ într-o capsulă de porțelan;
6. Se deshidratează proba în capsula de porțelan, încălzind-o la un bec de gaz, până ce toată masa capătă o culoare albă.
7. Se cântărește o eprubetă goală cu dop de cauciuc.
8. Se introduce sarea într-o eprubetă închisă cu dop de cauciuc până se răcește.
9. Se cântărește eprubeta cu sare anhidră.
10. Se calculează, prin diferență, cantitatea de sare anhidră dizolvată m_1 .
11. Se determină căldura degajată la dizolvarea sării în 400 g apă (Q_1) precum și variația de temperatură care se citește din graficul $T = T(t)$.
12. Se notează diferența de temperatură cu $\Delta T''$.
13. Se trec datele într-un tabel.

4. Interpretarea rezultatelor

Se reprezintă grafic temperatura în funcție de timp (fig. 3) atât pentru cristalohidrat cât și pentru sarea anhidră, determinându-se astfel ΔT și $\Delta T''$.

Căldura cedată la dizolvarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se calculează după o formulă analoagă relației de mai sus:

$$Q_2 = (K + 1690) \Delta T' \quad (2)$$

iar cea corespunzătoare sării anhidre, după formula:

$$Q_1 = (K + 1690) \Delta T'' \quad (3)$$

presupunând căldura specifică a soluțiilor de sulfat de cupru egală cu cea a soluției de KCl.

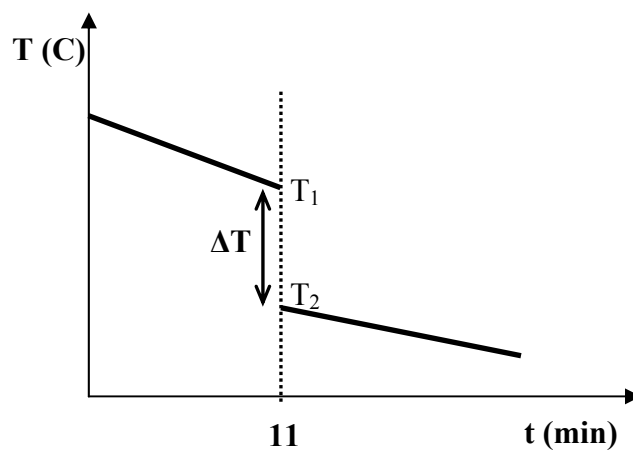


Fig. 3: Extrapolarea porțiunilor liniare ale graficelor pentru variația temperaturii

Efectul caloric trebuie raportat la un mod de substanță, el fiind deci:

$$\Delta H_2 = \frac{-Q_2 M_2}{m_2} \quad (4)$$

unde M_2 este masa moleculară a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Indicați semnul lui ΔH_2 și precizați dacă reacția este exotermă sau endotermă.

$$\Delta H_1 = \frac{-Q_1 M_1}{m_1} \quad (5)$$

unde M_1 este masa moleculară a CuSO_4 . Indicați semnul lui ΔH_1 și precizați dacă reacția este exotermă sau endotermă.

Se calculează ΔH_{hidr} .

5. Întrebări de verificare

1. Ce este entalpia de reacție?
2. Cum se aplică legea lui Hess pentru a determina căldura de hidratare a sulfatului de cupru?

Bibliografie:

1. Gavril Niac, Ossi Horovitz, Ioana Mureșan, **Mihaela Ungureșan**, *Chimie Fizică – Îndrumător pentru lucrări de laborator*, lito - Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, 1998, p. 19 - 21.
2. **Mihaela Ungureșan**, *Chimie fizică. Experimente de Cinetică și Dinamică Moleculară*, Ed. Amici, ISBN 973-85727-5-4, Cluj-Napoca, 2003, p. 56 - 63.