

# DETERMINAREA CONSTANTEI UNUI CALORIMETRU

## 1.Considerații teoretice

Pornind de la principiul I al termodinamicii, dacă descompunem  $dW$  în  $dW = dW_e + dW_{\text{exp}}$  unde  $dW_{\text{exp}}$  lucrul mecanic de expansiune și  $dW_e$  un lucru mecanic suplimentar necauzat de expansiune, atunci:

$$dU = dQ + dW_e + dW_{\text{exp}} \quad (1)$$

Astfel, pentru sistemele ce evoluează la volum constant  $dW_{\text{exp}} = 0$ ; pentru sistemele care nu efectuează nici un fel de lucru (electric, optic, etc.) și  $dW_e = 0$ ; în aceste condiții  $dU = dq$  (la volum constant, fără lucru suplimentar).

Pentru o transformare finită:  $\Delta U = q$ , deci prin măsurarea energiei primite de la un sistem la volum constant sub formă de căldură ( $q > 0$ ) sau obținută de el sub formă de căldură ( $q < 0$ ) în timpul unei transformări de stare, se măsoară de fapt variația energiei sale interne  $\Delta U$ .

Cel mai folosit dispozitiv pentru măsurarea  $\Delta U$  este calorimetrul adiabatic. Se poate astfel urmări căldura degajată într-o reacție chimică. Variația de temperatură a calorimetrului  $\Delta T$  este proporțională cu căldura degajată sau absorbită de reacție, prin relația:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (2)$$

unde  $C$  este *constanta calorimetrului*.

Capacitatea calorimetrului reprezintă căldura necesară pentru a încălzi întregul corp cu  $1^\circ$ , fiind o valoare medie ce rezultă din considerente experimentale.

La variații infinitezimale,  $C = dQ/dT$ , iar  $\langle C \rangle_{SI} = J/K$ ;  $C$  este o mărime extensivă. Împărțind cu masa, obținem o mărime intensivă, numită capacitate calorică specifică:

$$C_s = C/m, \langle C_s \rangle_{SI} = J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1} \quad (3)$$

## 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 găsim aer, apă sau alt izolant termic.

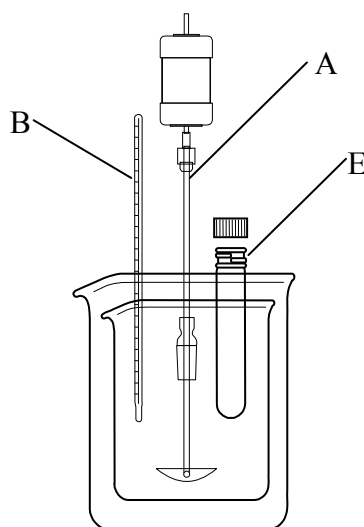
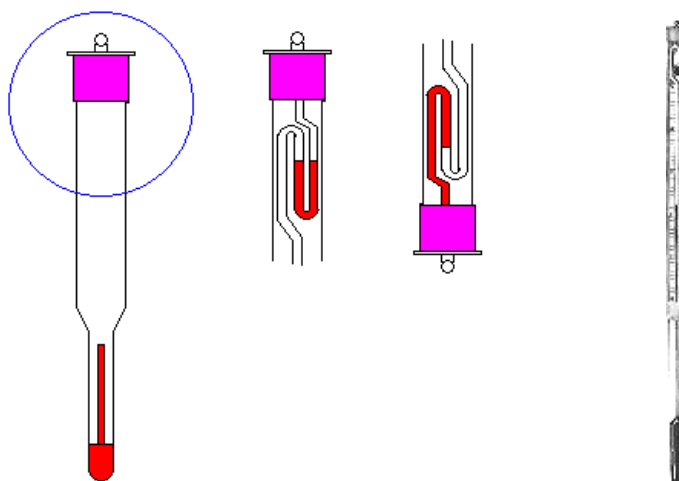


Fig.1: Calorimetrul White

Paharul este acoperit cu un capac prevăzut cu orificii pentru termometrul Beckmann (B), eprubeta cu substanță (E) și agitator din sticlă (A).



*Fig. 2: Termometrul Beckmann*

Folosirea termometrului diferențial Beckmann (fig. 2) este impusă de necesitatea de a determina cu suficientă precizie diferențe relativ mici de temperatură. 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 ( $5-6^{\circ}\text{C}$ ) 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  $K$ , reprezentând suma capacităților calorice ale părților care alcătuiesc calorimetrul:

$$K = \sum m_i c_i \quad (4)$$

Ea reprezintă deci cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi calorimetrul cu un grad. Pentru o creștere de temperatură  $\Delta T$ , calorimetrul absoarbe o cantitate de căldură:

$$Q = K\Delta T \quad (5)$$

Constanta calorimetrului  $K$  se poate evalua prin calcule sau experimental, apelând la un proces al cărui efect termic se cunoaște exact.

### 3. Algoritm de lucru

Se va folosi efectul caloric care însoțește dizolvarea  $KCl$ .

1. Se cântăresc, cu precizie de 0.01g, 10g  $KCl$  și se pun într-o eprubetă care se astupă cu un dop de cauciuc.
2. Se măsoară cu ajutorul unui cilindru gradat 400 ml apă distilată, se toarnă într-un pahar Berzelius și se încălzește până la aproximativ  $23^{\circ}C$  (temperatura apei trebuie să fie între 20 și

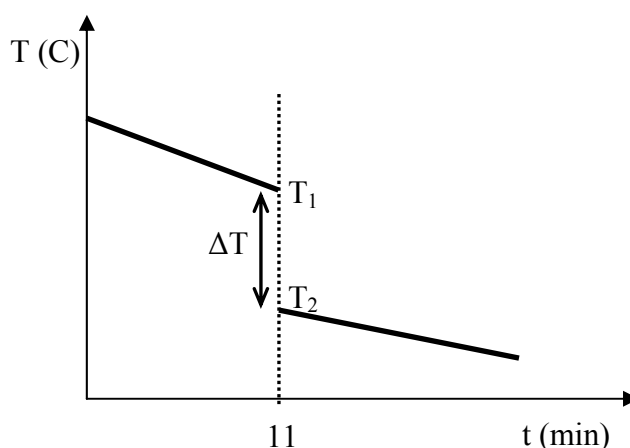
25°C deoarece avem căldura de dizolvare a KCl pentru acest domeniu de temperatură).

3. Se toarnă cei 400ml apă distilată încălzită în vasul calorimetrului și se introduc în cele trei orificii ale capacului calorimetrului un agitator de sticlă, termometrul Beckmann precum și eprubeta cu cele 10g de KCl.
4. *ATENȚIE! Reglarea termometrului Beckmann se face numai de către cadrul didactic care conduce lucrarea.*
5. Se lasă cca. 10 min., pentru ca sistemul să intre în echilibru termic.
6. Se fac citiri la termometrul Beckmann din minut în minut timp de 10 min., agitând ușor apa, până ce se observă o variație liniară a temperaturii.
7. În minutul 11, se scoate eprubeta cu sare, se destupă și se toarnă KCl în apă.
8. Se astupă cu un dop de cauciuc orificiul unde a fost eprubeta și se agită energetic, pentru ca dizolvarea sării să se termine până în minutul 12, când reîncepe citirea temperaturilor pentru alte cca. 10min.
9. Datele se trec într-un tabel de forma:

Timp (min.)	Temperatură ( <sup>0</sup> B)
-------------	-------------------------------

10. Se reprezintă grafic variația temperaturii în funcție de timp (fig. 3).
11. Extrapolând porțiunile liniare ale graficelor pentru variația temperaturii, înainte și după dizolvare, până la minutul

corespunzător dizolvării (minutul 11), se citește pe verticala din acest minut valoarea  $\Delta T = T_2 - T_1$ .



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

#### 4. Interpretarea rezultatelor

Se va calcula constanta calorimetrului, pornind de la valoarea  $\Delta T$  citită din grafic. Dizolvarea celor 10 g KCl produce o variație de temperatură  $\Delta T$  a calorimetrului și a soluției de 10 g KCl în 400 g apă din el. Soluția absoarbe 1690 J. Pentru a-și ridica temperatura cu 1°C. Astfel:

$$Q = (K + 1690) \cdot \Delta T \quad (7)$$

de unde:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} - 1690 \quad (8)$$

q se determină prin interpolare între valorile date la 20 și 25 °C (tabelul 1), pentru temperatura medie de reacție.

**Tabelul 1: Determinarea lui q prin interpolare**

q (J)	-2580	-2380
t°C	20	25

### **5. Întrebări de verificare**

1. Cum este alcătuit un calorimetru? Cum se definește constanta calorimetrului?
2. Cum se evaluează variația de temperatură din calorimetru și cum se calculează din aceasta efectul termic?
3. Cum se determină constanta calorimetrului?

### **Bibliografie:**

1. Gavril Niac, Ossi Horovitz, Ioana Mureșan, **Mihaela Ungureșan**, *Chimie Fizică – Îndrumător pentru lucrări de laborator*, lito - Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, 1998, p. 16 - 17.
2. **Mihaela Ungureșan**, *Chimie fizică. Experimente de CINETICĂ și Dinamică Moleculară*, Ed. Amici, ISBN 973-85727-5-4, Cluj-Napoca, 2003, p. 49 - 55.