

RELAZIONE DI LABORATORIO

(II ESPERIENZA)

Determinazione dei calori di soluzione di elettroliti da misure

calorimetriche (Calorimetro di White)

CALORIMETRO UTILIZZATO: CALORIMETRO DI WHITE

Questa esperienza ha l'obiettivo di calcolare il ΔH di soluzione di due elettroliti solubilizzati in acqua mediante misure calorimetriche. Gli elettroliti in questione sono LiCl e KNO₃. Quando un soluto viene sciolto in un solvente, si registra una variazione della temperatura legata all'assorbimento o alla liberazione di calore da parte del sistema dovuta alla formazione dei nuovi legami soluto-solvente. Tale processo può essere esotermico o endotermico (quindi si assisterà ad aumento o diminuzione della T).

Rispetto a quanto effettuato per la calibrazione dell'altro calorimetro utilizzato (Calorimetro di Mahler), in questo caso, la capacità termica sarà determinata attraverso calibrazione elettrica:

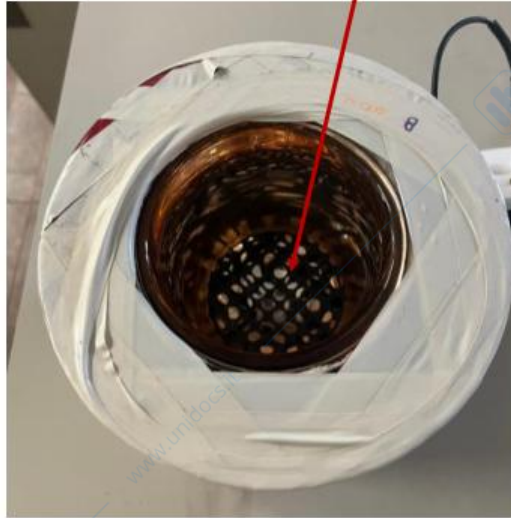
Si fa passare corrente attraverso una resistenza posta nel calorimetro e si prende nota del potenziale V , della corrente i e del tempo t in cui si fa passare tale corrente attraverso la resistenza. Si potrà determinare quindi Q , da cui poi C .

Di seguito sono state riportate delle fotografie dell'apparato strumentale utilizzato

CONTATTI ELETTRICI



RETICELLA (SOTTO E' POSTA L'ANCORETTA MAGNETICA)

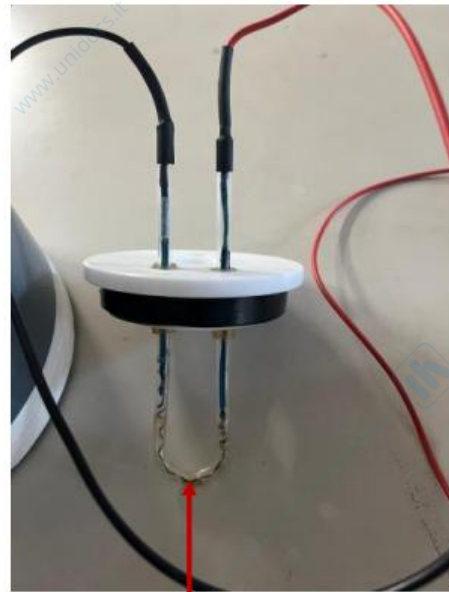


CALORIMETRO

ALLOGGIAMENTO PER INSERIRE LA SIRINGA CARICATA CON IL CAMPIONE

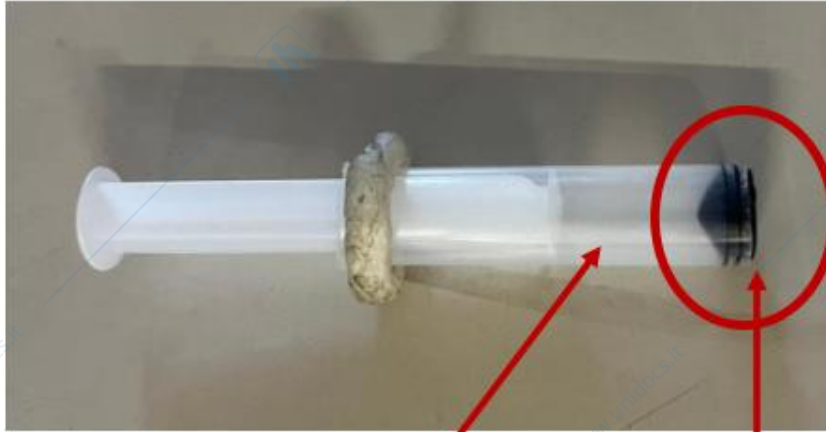


ALLOGGIAMENTO PER IL TERMOMETRI



RESISTENZA ELETTRICA

SIRINGA CONTENETE IL CAMPIONE DA ANALIZZARE



QUI VERRA' POSTO IL CAMPIONE

IL TAPPINO IN GOMMA E' POSTO AL CONTRARIO PER EVITARE CHE, DURANTE L'ESPULSIONE DEL SALE, PARTE DI QUESTO RESTI BLOCCATO NELLA CAVITA' DEL TAPPINO (RESTANDO NON SOLUBILIZZATA)

L'esperimento dovrà essere eseguito come indicato di seguito:

- 1) Riempire il calorimetro (vaso Dewar) con acqua (400 mL). Per tale operazione utilizzare il cilindro graduato in dotazione e posto sul bancone di laboratorio;
- 2) Inserire il magnete e posizionare la reticella nera all'interno del calorimetro. Il ruolo della reticella è quello di prevenire che il gommino della siringa (quando il campione verrà liberato) interferisca con il magnete bloccandolo;

3) Pesare 2 g di LiCl (e 3 g di KNO₃). Per tale operazione utilizzare una bilancia analitica. I solidi devono essere inseriti all'interno di una siringa seguendo le istruzioni fornite dal docente;

4) Chiudere il calorimetro con il suo coperchio, inserire la siringa con il sale oggetto di studio, inserire il termometro (digitale) nel proprio alloggiamento ed avviare l'agitazione (lenta e non vigorosa). Porre attenzione al fatto che il termometro peschi nella soluzione di acqua e che l'ancoretta posta all'interno del vaso Dewar giri senza urtare le pareti del calorimetro;

5) Collegare i contatti elettrici all'alimentatore;

6) Da questo punto in poi il calorimetro non va assolutamente aperto (non tirar fuori il termometro o la siringa). Ricordarsi che per il calcolo della capacità termica è necessario che il calorimetro sia completo di tutti gli accessori;

7) Attendere 5 minuti affinché la T letta si sia stabilizzata e procedere con l'inizio dell'esperimento;

8) Registrare 20 valori di T ogni 30 secondi. Avvalersi di un cronometro;

9) La prima cosa da fare sarà quella di determinare la capacità termica del calorimetro.

A questo punto occorrerà (dopo la lettura dei 20 punti) far passare corrente all'interno della resistenza posta nel calorimetro (sotto il coperchio). Avviare un secondo cronometro contestualmente all'accensione dell'alimentatore di corrente continua e registrare l'innalzamento della T ogni 30 secondi finché la T non sarà aumentata di 1 grado. A questo punto spegnere l'alimentatore e fermare il cronometro

(contestualmente allo spegnimento dell'alimentatore).

Annotarsi il tempo necessario (*minuti, secondi, e centesimi di secondo*) per far aumentare la T dell'acqua di 1°C.

DA QUESTO PUNTO IN POI L'ALIMENTATORE VA SPENTO E NON VA PIU ACCESSO.

Durante tale fase annotarsi i valori di corrente (i), di voltaggio (V) all'inizio, alla fine e durante il periodo in cui fate passare corrente (registrare almeno 3 valori, che verranno mediati ed espressi come valore medio con deviazione standard);

10) Dopo tale fase registrare altri 20 valori di T ogni 30 secondi.

Avvalersi di un cronometro;

11) Dopo la raccolta dei 20 punti (come indicato in 10), mediante il pistone della siringa, far cadere il sale all'interno del calorimetro. **NON USCIRE MAI LA SIRINGA DAL CALORIMETRO!**

12) Registrare i valori di T ogni 10 secondi finché la T non si stabilizzerà. Avvalersi di un cronometro.

13) Dopo tale fase registrare altri 20 valori di T ogni 30 secondi. Avvalersi di un cronometro;

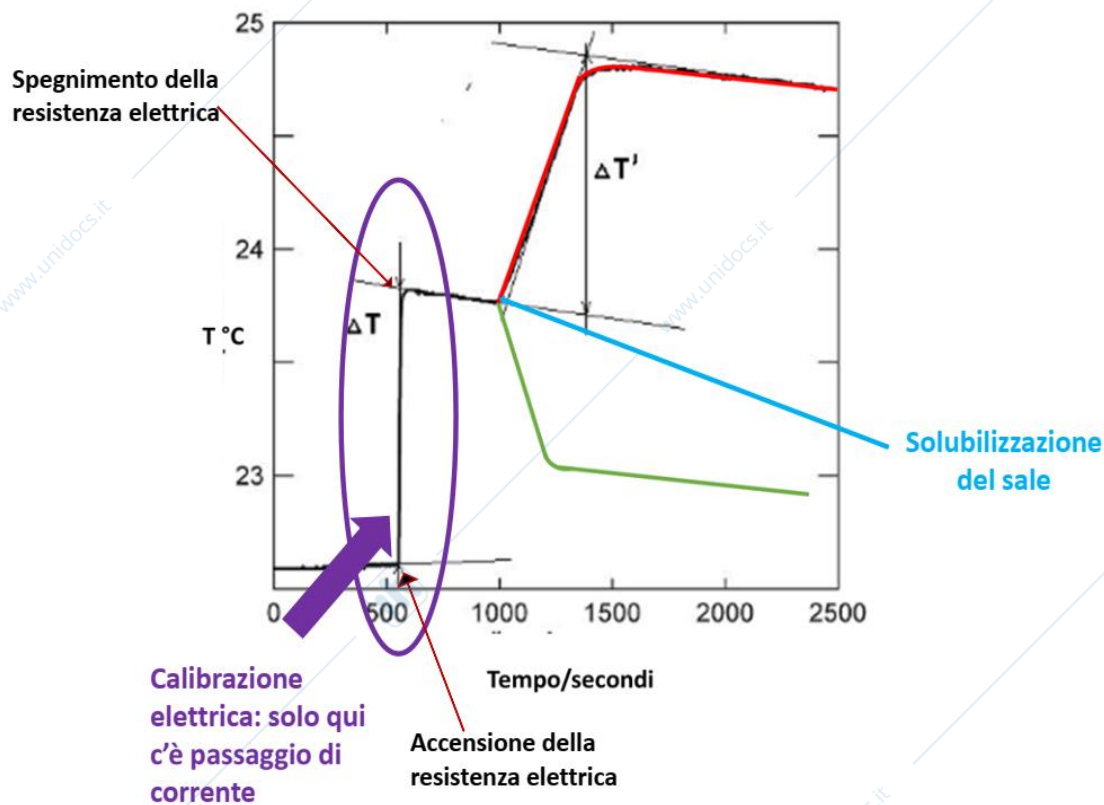
14) Al termine dell'esperimento, riportare la strumentazione nella configurazione iniziale, lavando con cura le varie parti da cui è composto il calorimetro;

15) **Ripartire dal punto (1) cambiando la natura del sale utilizzato.**

N.B. Nel caso del **LiCl** assisterete durante la sua solubilizzazione ad un aumento di T perché il processo è esotermico (aumento di T di circa di 1 grado, tuttavia influenzato dalla quantità effettiva di sale pesato).

Nel caso del **KNO₃** assisterete durante la sua solubilizzazione

ad una diminuzione di T perché il processo è endotermico (diminuzione di T di circa di 0.5 grado, tuttavia influenzato dalla quantità effettiva di sale pesato).



Riportando in grafico i valori della temperatura in funzione del tempo, prima, durante e dopo il riscaldamento della resistenza e dopo aver sciolto il soluto nel solvente, sarà possibile risalire ai ΔH dei due processi e da questi alla capacità termica del calorimetro ($C=Q/\Delta T$ dove $Q=V \cdot i \cdot t$) e al calore integrale (ΔH) di soluzione dei due sali disciolti.

Elaborazione dati

1. Riportare in grafico i valori di T registrati in funzione del tempo sia per il processo di solubilizzazione del LiCl che del KNO₃. **I GRAFICI SARANNO COSTRUITI SU CARTA**

MILLIMETRATA MANUALMENTE

2. Calcolare il ΔT corretto con il metodo grafico di Dickinson;

3. Calcolare, quindi, la capacità termica del calorimetro e il ΔH di soluzione per entrambi gli elettroliti (esprimendolo con l'errore associato)

KNO ₃		LiCl	
T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)
18,5	0	17,9	0
18,5	30	17,9	30
18,5	60	17,9	60
18,5	90	17,9	90
18,5	120	17,9	120
18,5	150	17,9	150
18,5	180	17,9	180
18,5	210	17,9	210
18,5	240	17,9	240
18,5	270	17,9	270
18,5	300	17,9	300
18,5	330	17,9	330
18,5	360	17,9	360
18,5	390	17,9	390
18,5	420	17,9	420
18,5	450	17,9	450
18,5	480	17,9	480
18,5	510	17,9	510
18,5	540	17,9	540
18,5	570	17,9	570
18,5	600	17,9	600
18,5	630	17,9	630
18,6	660	18	660
18,6	690	18	690
18,7	720	18	720
18,7	750	18,1	750
18,7	780	18,1	780
18,8	810	18,2	810
18,8	840	18,2	840
18,8	870	18,2	870

18,9	900	18,3	900
18,9	930	18,3	930
19	960	18,4	960
19	990	18,4	990
19,1	1020	18,4	1020
19,1	1050	18,5	1050
19,1	1080	18,5	1080
19,2	1110	18,5	1110
19,2	1140	18,6	1140
19,3	1170	18,6	1170
19,3	1200	18,7	1200
19,3	1230	18,7	1230
19,4	1260	18,7	1260
19,4	1290	18,8	1290
19,4	1320	18,8	1320
19,5	1350	18,8	1350
19,5	1380	18,9	1380
19,5	1410	18,9	1410
19,5	1440	18,9	1440
19,5	1470	18,9	1470
19,5	1500	18,9	1500
19,5	1530	18,9	1530
19,5	1560	18,9	1560
19,5	1590	18,9	1590
19,5	1620	18,9	1620
19,5	1650	18,9	1650
19,5	1680	18,9	1680
19,5	1710	18,9	1710
19,5	1740	18,9	1740
19,5	1770	18,9	1770
19,5	1800	18,9	1800
19,5	1830	18,9	1830
19,5	1860	18,9	1860
19,5	1890	18,9	1890
19,5	1920	18,9	1920
19,5	1950	18,9	1950
19,1	1960	18,9	1980
18,9	1970	19,5	1990
18,8	1980	19,6	2000
18,9	1990	19,6	2010
18,9	2000	19,5	2020
18,9	2010	19,5	2030
18,9	2020	19,5	2040
18,9	2030	19,4	2050
18,9	2040	19,4	2060
18,9	2050	19,4	2070
18,9	2060	19,4	2080

18,9	2070	19,4	2090
18,9	2080	19,4	2100
18,9	2090	19,4	2110
18,9	2100	19,4	2120
18,9	2110	19,4	2130
18,9	2120	19,3	2140
18,9	2130	19,3	2150
18,9	2140	19,3	2160
18,9	2150	19,3	2190
18,9	2160	19,3	2220
18,9	2170	19,3	2250
18,9	2180	19,3	2280
18,9	2190	19,3	2310
18,9	2200	19,3	2340
18,9	2210	19,3	2370
18,9	2220	19,3	2400
18,9	2230	19,3	2430
18,9	2240	19,3	2460
18,9	2250	19,3	2490
18,9	2260	19,3	2520
		19,3	2550
		19,3	2580
		19,3	2610
		19,3	2640
		19,3	2670
		19,3	2700
		19,3	2730
		19,3	2760

ELABORAZIONE DATI di KNO_3

$$T_F = 18,9 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_i = 19,5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad t = 12' 39,84'' = 759,84 \text{ s}$$

$$m_{KNO_3} = 3,0224 \text{ g} \quad V_i = 2,88 \text{ v} \quad V_H = 2,88 \text{ v} \quad V_F = 2,88 \text{ v}$$

$$S_{m_{KNO_3}} = 10^{-4} \text{ g} \quad i_i = 0,86 \text{ A} \quad i_H = 0,85 \text{ A} \quad i_F = 0,85 \text{ A}$$

$$\bar{V} = \frac{V_i + V_H + V_F}{3} = \frac{2,88 + 2,88 + 2,88}{3} = 2,88 \text{ v} \quad \delta V = 0 \quad \delta \bar{V} = \frac{\delta V}{\sqrt{3}} = 0$$

$$\bar{i} = \frac{i_i + i_H + i_F}{3} = \frac{0,86 + 0,85 + 0,85}{3} = 0,85 \text{ A}$$

$$T_H = \frac{T_F + T_i}{2} = \frac{18,9 + 19,5}{2} = 19,2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_{F,C} = 18,9 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_{i,C} = 19,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = T_{F,C} - T_{i,C} = 18,9 - 19,5 = -0,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q = \bar{V} \cdot \bar{i} \cdot t = 2,88 \text{ v} \cdot 0,85 \text{ A} \cdot 759,84 \text{ s} = 1860 \text{ J}$$

$$C = Q / \Delta T = 1860 \text{ J} / 1 \text{ K} = 1860 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = Q_p = C \Delta T = 1860 \text{ J/K} \cdot (-0,6) = -1116 \text{ J}$$

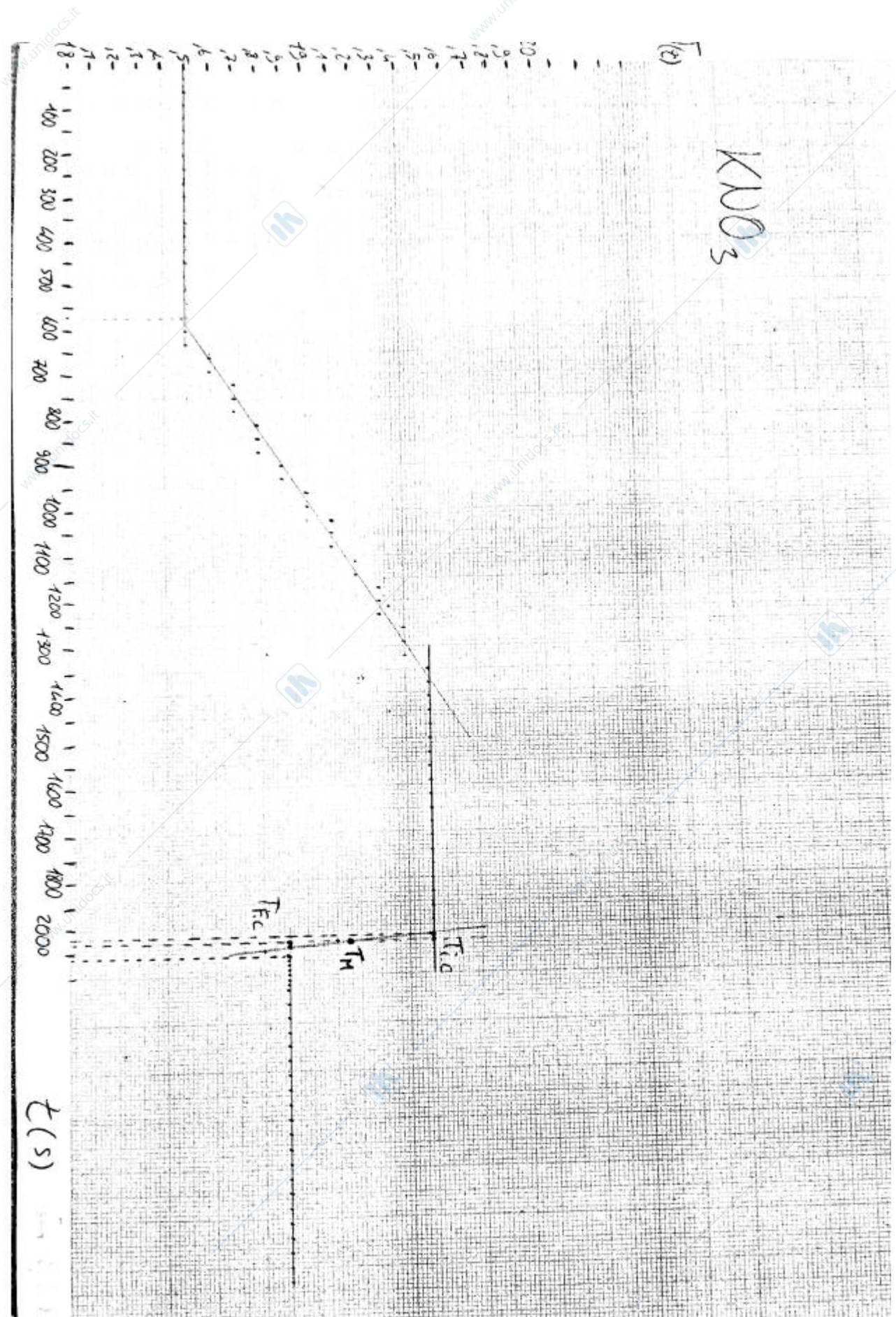
$$\Delta H_{\text{PER GRAMMO}} = \frac{\Delta H}{m_{KNO_3}} = -1116 \text{ J} : 3,0224 \text{ g} = -369,24 \text{ J/g}$$

$$\delta i = \sqrt{\left[\frac{(0,86 - 0,85)^2 + (0,85 - 0,85)^2 + (0,85 - 0,85)^2}{3}\right]^{1/2}} = 6 \cdot 10^{-7} \quad \delta \bar{i} = \frac{\delta i}{\sqrt{3}} = \frac{6 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$\delta Q = \left(\frac{\delta \bar{V}}{\bar{V}} + \frac{\delta \bar{i}}{\bar{i}}\right) Q = \left(\frac{0}{2,88} + \frac{3 \cdot 10^{-7}}{0,85}\right) 1860 = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ J}$$

$$\delta C = \delta Q \cdot \Delta T^{-1} = 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot -1 = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ J/K} \quad \delta \Delta H = \delta C \cdot \Delta T = 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot (-0,6) = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ J}$$

$$\delta \Delta H_{\text{PER GRAMMO}} = \left(\frac{\delta \Delta H}{\Delta H} + \frac{\delta m_{KNO_3}}{m_{KNO_3}}\right) \Delta H_{\text{PER GRAMMO}} = \left(\frac{3,96 \cdot 10^{-4}}{1116} + \frac{10^{-4}}{3,0224}\right) 369,24 = 0,01 \text{ J/g}$$



ELABORAZIONE DATI di LiCl

$$t = 13' 4,99'' = 784,99 \text{ s} \quad T_F = 19,4 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_i = 18,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$m_{\text{LiCl}} = 2,0153 \text{ g} \quad V_i = 2,88 \text{ V} \quad V_M = 2,87 \text{ V} \quad V_f = 2,87 \text{ V}$$

$$i_i = 0,84 \text{ A} \quad i_M = 0,85 \text{ A} \quad i_f = 0,85 \text{ A} \quad \delta m_{\text{LiCl}} = 0,1 \text{ mg} = 10^{-4} \text{ g}$$

$$T_M = \frac{T_F + T_i}{2} = \frac{19,4 + 18,9}{2} = 19,15 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{F,c} = 19,42 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_{i,c} = 18,9 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Delta T = T_{F,c} - T_{i,c} = 19,42 - 18,9 = 0,52$$

$$\bar{V} = \frac{V_i + V_M + V_f}{3} = \frac{2,88 + 2,87 + 2,87}{3} = 2,87 \text{ V} \quad \bar{i} = \frac{i_i + i_M + i_f}{3} = \frac{0,84 + 0,85 + 0,85}{3} = 0,85 \text{ A}$$

$$Q = \bar{V} \cdot \bar{i} \cdot t = 2,87 \text{ V} \cdot 0,85 \text{ A} \cdot 784,99 \text{ s} = 1915 \text{ J}$$

$$C = Q / \Delta T = 1915 \text{ J} : 1 \text{ K} = 1915 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = Q_p = C \Delta T = 1915 \text{ J/K} \cdot 0,52 \text{ K} = 995,8 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{PER GRAMMO}} = \frac{\Delta H}{m_{\text{LiCl}}} = 995,8 \text{ J} : 2,0153 \text{ g} = 494,12 \text{ J/g}$$

$$\delta V = \sqrt{\left[\frac{(2,88 - 2,87)^2 + (2,87 - 2,87)^2 + (2,87 - 2,87)^2}{3} \right]^{1/2}} = 6 \cdot 10^{-7} \quad \delta \bar{V} = \frac{\delta V}{\bar{V}} = \frac{6 \cdot 10^{-7}}{2,87} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$\delta i = \sqrt{\left[\frac{(0,84 - 0,85)^2 + (0,85 - 0,85)^2 + (0,85 - 0,85)^2}{3} \right]^{1/2}} = 6 \cdot 10^{-7} \quad \delta \bar{i} = \frac{\delta i}{\bar{i}} = \frac{6 \cdot 10^{-7}}{0,85} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$\delta Q = \left(\frac{\delta \bar{V}}{\bar{V}} + \frac{\delta \bar{i}}{\bar{i}} \right) Q = \left(\frac{3 \cdot 10^{-7}}{2,87} + \frac{3 \cdot 10^{-7}}{0,85} \right) 1915 = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ J}$$

$$\delta C = \delta Q \Delta T = 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ J/K} \quad \delta \Delta H = \delta C \Delta T = 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,52 = 4,58 \cdot 10^{-4} \text{ J}$$

$$\delta \Delta H_{\text{PER GRAMMO}} = \left(\frac{\delta \Delta H}{\Delta H} + \frac{\delta m_{\text{LiCl}}}{m_{\text{LiCl}}} \right) \Delta H_{\text{PER GRAMMO}} = \left(\frac{4,58 \cdot 10^{-4}}{995,8} + \frac{10^{-4}}{2,0153 \text{ g}} \right) 494,12 = 0,02 \text{ J/g}$$

