

m 470882

MELTZER VIORICA

ANIȚESCU GHEORGHE

**CAIET CU LUCRĂRI  
DE  
TERMODINAMICĂ CHIMICĂ**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI



BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITARĂ  
București

Cota II 470 882  
Inventar C 199900862

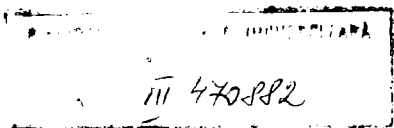
100

**MELTEZER VIORICA**

**ANIȚESCU GHEORGHE**

**CAIET CU LUCRĂRI  
DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI  
– 1998 –**



**Referenți științifici: Prof. dr. Rodica Vilcu  
Conf. Dr. Ion Ciocăzan**

**B.C.U. București**



C199900862

**Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universității din București.  
Orice reproducere sau traducere, fie și parțială, precum și  
contrafacerile de orice tip intră sub incidența legii penale.**

**ISBN – 973 – 575– 091– 0**

Caietul cu lucrări practice de termodinamică chimică se adresează studenților din anul III ai Facultății de Chimie, secțiilor de chimie și chimie fizică.

Lucrările sunt organizate după particularitățile lor într-o succesiune care respectă ordinea noțiunilor din domeniul termodinamicii fenomenologice. Prezentarea este făcută în variante originale, fiecare lucrare fiind însoțită de tabele pentru prezentarea rezultatelor și de hîrtie milimetrică acolo unde este cazul.

Caietul este completat cu câteva tabele necesare prelucrării și valorificării unor rezultate ale măsurătorilor.

Avem convingerea că acest caiet va constitui un avantaj pentru studenți în sensul că nu vor mai copia referatele, rezultatele prezentându-se direct în tabelele anexate.

## CUPRINS

	Pag.
Corecția variației de temperatură. Tabele uzuale.	1
1. Determinarea volumului molar parțial	5
2. Căldura de reacție. Aplicarea legii lui Hess.	10
3. Entalpia de vaporizare.	14
4. Descompunerea termică a carbonatului de calciu.	18
5. Călduri specifice și capacități calorice molare parțiale	22
6. Determinarea puterii calorice a substanțelor combustibile prin calorimetrie în bomba de combustie.	27
7. Studiul echilibrului chimic în soluție prin metoda conductometrică (legea lui Ostwald)	32
8. Coeficientul termic al tensiunii electromotoare. Calculul mărimilor termodinamice.	37
9. Determinarea factorului de compresibilitate al $\text{CO}_2$ prin metoda Burnett.	41
10. Variația solubilității cu temperatura.	45
11. Curba de solubilitate în sistem ternar de lichide	48
12. Legea lui Nernst	52
13. Determinarea curbelor de fierbere și de condensare pentru un amestec de două lichide perfect miscibile	56
14. Determinarea activității termodinamice prin metoda crioscopică.	61
BIBLIOGRAFIE	67

## CORRECTIA VARIATIEI DE TEMPERATURA

Majoritatea calorimetrelor utilizate în laborator prezintă abateri de la adiabaticitate, motiv pentru care variația de temperatură  $\Delta T$  se corectează.

Schimbul termic între calorimetru și mediul înconjurător, poate avea loc pe mai multe căi: prin conducție termică prin pereți, convecție, radiație, evaporare și agitare (dacă este vorba de un calorimetru cu lichid).

Dacă diferența de temperatură dintre calorimetru,  $T_c$ , și manta  $T_m$  este mică (câteva grade) schimbul de căldură prin conducție și radiație se supun legii lui Newton :

$$dT/dt = K(T_m - T_c) \quad (1)$$

Transferul termic prin convecție nu urmează această lege de aceea este de dorit ca el să fie minimalizat, fiind mai greu de evaluat.

În cazul corecției pentru calorimetrele cu lichid agitat este introdusă și căldură de agitare, având în vedere că totdeauna corecția se face cu ajutorul observațiilor directe.

Durata de observare a temperaturii poate fi împărțită astfel în trei perioade : înainte de declanșarea fenomenului studiat, PERIOADA INICIALĂ ; perioada în care are loc procesul studiat, PERIOADA PRINCIPALĂ și după citirea temperaturii finale, PERIOADA FINALĂ.

Se poate întâmpla însă ca temperatura să nu rămână constantă în perioadele inițială și finală, și să se observe o ușoară creștere sau scădere a ei. În acest caz este necesar să se facă anumite corecții, în care scop se citesc valorile temperaturii din minut în minut pe durata celor trei perioade. De fapt numai în cazul ideal, care

este cel mai simplu, dar și cel mai greu de realizat variația de temperatură este dată de relația :

$$\Delta T = T_f - T_i \quad (2)$$

adică este dată numai de procesul studiat.

În realitate relația (2) conține și contribuții datorate unor procese secundare : evaporarea lichidului, frecarea agitatorului de lichid (care produce o anumită creștere a temperaturii proporțională cu timpul ) și schimbul de căldură cu exteriorul, care oricât ar fi de redus, trebuie luat în considerație. Toate aceste contribuții secundare trebuie eliminate din valoarea variației de temperatură printr-o corecție utilizată în relațiile din calorimetrie.

Pentru aceasta valorile de temperatură citite din minut în minut pe toată durata experienței se reprezintă grafic funcție de timp (fig. 1).

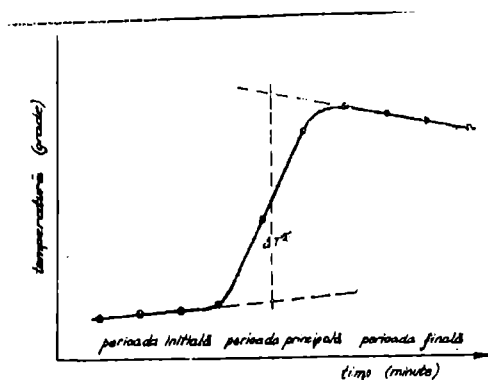


Fig. 1 Corecția de temperatură

Porțiunile corespunzătoare perioadelor inițială și finală ale curbei obținute sunt practic niște drepte. Se prelungesc aceste drepte în dreptul perioadei principale și se ridică o verticală la jumătatea acesteia, intersecțiile acestei verticale cu cele două prelungiri reprezintă valorile corectate ale temperaturii inițiale și finale, diferența dintre ele reprezentând variația corectată a temperaturii ce urmează a fi utilizată în relațiile din calorimetrie.



Corecția grafică poate fi înlocuită prin calculul variației de temperatură corectată  $\Delta T^{\bar{}}$  după relația :

$$\Delta T^{\bar{}} = \Delta T \pm \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_i + \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_f \right] t_p \quad (3)$$

unde  $\Delta T$  : este variația de temperatură între prima și ultima citire din perioada principală ;

$\left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_i$  și  $\left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_f$  : variația de temperatură din perioada inițială respectiv finală raportată la variația de timp din aceeași perioadă.

$t_p$  : durata perioadei principale.

Semnul din fața parantezei este condiționat de forma curbei din figura 1.

RELATII INTRE UNITATILE DE MASURA PENTRU PRESIUNE

Unitatea	N/m <sup>2</sup>	kgf/m <sup>2</sup> (≈ 1 mm H <sub>2</sub> O)	at(kgf/cm <sup>2</sup> ) atmosfera tehnică	atm atmosfera fizică	torr (1 mm Hg)	bar (M barye)
N/m <sup>2</sup>	1	1,01972.10 <sup>-1</sup>	1,01972.10 <sup>-5</sup>	0,98692.10 <sup>-5</sup>	0,75006.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-5</sup>
kgf/m <sup>2</sup> (≈ 1 mm H <sub>2</sub> O)	9,80665	1	10 <sup>-4</sup>	9,67841.10 <sup>-5</sup>	0,73556.10 <sup>-1</sup>	0,980665.10 <sup>-4</sup>
at(kgf/cm <sup>2</sup> )	0,980665.10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	1	0,967841	735,56	0,980665
atm	1,01325.10 <sup>5</sup>	1,03323.10 <sup>4</sup>	1,03323	1	760	1,01325
torr(1 mm Hg)	1,33322.10 <sup>2</sup>	1,35951.10	1,35951.10 <sup>-3</sup>	1,31579.10 <sup>-3</sup>	1	1,33322.10 <sup>-3</sup>
bar(M barye)	10 <sup>5</sup>	1,01972.10 <sup>4</sup>	1,01972	0,98692	750,06	1

VALORILE NUMERICE ALE CONSTANTEI UNIVERSALE R, A GAZELOR

unitați	erg.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J(abs) mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J(int) mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cal <sub>15</sub> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> .atm.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	l.atm.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	8,3144.10 <sup>7</sup>	8,3144	8,3128	1,98719	82,0567	0,0820547

\* 1 J(int) unitate internațională = 1,00019 J (abs) unitate absolută .

## 1. DETERMINAREA VOLUMULUI MOLAR PARTIAL.

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul : Termodinamica mărimilor molare parțiale (mărimi reale)
2. Fenomene implicate : Interacții moleculare de atracție având ca efect micșorarea volumului unui sistem față de suma volumelor componentelor.
- 3-Dispozitive experimentale : - pimonetru pentru determinarea densității soluțiilor  
 - balanță analitică  
 - pipete, vase Erlenmayer
4. Mărimi experimentale : masa soluțiilor  
 volumul componentelor puri pentru formarea unor soluții de diverse concentrații.
5. Mărimi de calcul : - densitatea soluțiilor  
 - masa molară medie a soluțiilor  
 - volumul molar al soluțiilor
6. Sistemul studiat :  $H_2O$  (1) +  $CH_3OH$  (2)

### B. 1. Prezentare generală

În soluțiile ideale, volumul total al unui sistem multicomponent este aditiv (suma volumelor componentelor puri) :

$$V = \sum_i n_i V_i \quad \text{sau} \quad V = \sum_i x_i V_i \quad (1.1)$$

unde  $n_i$  este numărul de moli din componentul  $i$

$x_i$  fracția molară a componentului  $i$  în soluție

$V_i$  volumul molar al componentului  $i$ .

La soluțiile reale volumul total al unui sistem multicomponent nu este aditiv (nu este suma volumelor componentelor puri) datorită interacțiilor moleculare de atracție ( $V < \sum_i n_i V_i$ ) sau de respingere ( $V > \sum_i n_i V_i$ ). Pentru caracterizarea unor astfel de sisteme se utilizează valori reale ale volumelor componentelor din soluție, valori diferite de cele ale componentelor puri. Aceste valori reale ale

volumelor se numesc volume molare parțiale (sunt raportate la numărul de moli de componenți și sunt atribuite componenților ca părți ale ansamblului).

Diferențiala totală a volumului unei soluții binare este :

$$dV_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P} dn_2 = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \quad (1.2)$$

unde  $\bar{V}_1 = (\partial V / \partial n_1)_{T,P}$  și  $\bar{V}_2 = (\partial V / \partial n_2)_{T,P}$  sunt volumele molare parțiale ale celor doi componenți din soluție.

Prin integrarea relației (1.2) se obține ecuația lui Gibbs :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (1.3)$$

sau pentru un mol de amestec

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 \quad (1.4)$$

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA

### 2.1. Metoda

Volumele molare parțiale ale componenților dintr-o soluție se determină cu ușurință prin metoda intersecțiilor (mai puțin precisă) sau prin metoda analitică (cu precizie ridicată).

In figura 1.1 este reprezentată  $V_{sol} = f(x_2)$  pentru o soluție binară ca fundament al metodei intersecțiilor.

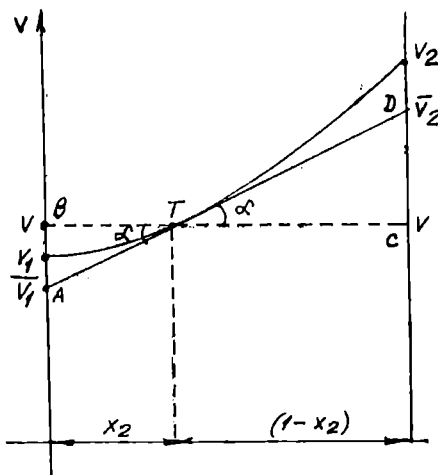


Fig. 1.1. Diagrama  
 $V = f(x_2)$

Se observă din figură că :

$$\bar{V}_1 = V - AB = V - x_2 \operatorname{tg} \alpha = V - x_2 \left( \frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (1.5)$$

și

$$\bar{V}_2 = V + CD = V + (1 - x_2) \operatorname{tg} \alpha = V + (1 - x_2) \left( \frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (1.6)$$

Valorile grafice pentru  $V_1$  și  $V_2$  se obțin la intersecția tangentei dusă la curba volumului molar al soluției în funcție de  $x_2$  (la o valoare dorită a lui  $x_2$ ) cu ordonatele diagramei.

Metoda analitică presupune găsirea unor funcții pentru volumul molar al soluției dependente de fracția molară a unuia dintre componenți :

$$V = f(x_1) = f(x_2) \quad (1.7)$$

Aceste funcții se pot găsi ușor printr-un program de calcul adecvat, utilizând coordonatele punctelor experimentale ( $V, x_{1,2}$ ).

Volumele molare parțiale ale componenților se obțin prin derivarea funcțiilor obținute în raport cu fracția molară aferentă.

## 2.2. Descrierea dispozitivului experimental

În această lucrare pentru determinarea densității soluțiilor se utilizează picnometru (fig. 1.2). Acesta este un vas de dimensiuni reduse, confecționat din sticlă. Dopul (D) este rodat și prevăzut cu un capilar (C) prin care se scurge excesul de lichid

la închiderea picnometrului. În acest fel volumul lichidului este

același la fiecare determinare (la  $T = \text{const}$ )

În această lucrare se mai utilizează :

- seringă sau pipetă cu capilar fin pentru umplerea picnometrului cu soluție
- pipete (biurete) și vase Erlenmayer pentru prepararea soluțiilor.
- balanță analitică pentru cântăriri.

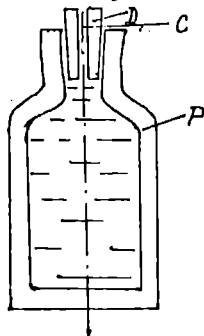


Fig. 1.2. Picnometru

### 2.3. Mărimi experimentale

Se determină prin cântărire masele soluțiilor.

### 2.4. Modul de lucru

- Se prepară 5 soluții apoase de alcool metilic din volumele de apă și alcool indicate în Tabelul 1.
- Se cântărește la balanța analitică piconometrul gol și uscat.
- Se cântărește piconometrul umplut cu apă
- Se cântărește piconometrul umplut cu fiecare din cele cinci soluții.

### 2.5. Factorii care influențează precizia rezultatelor

- puritatea apei distilate și a metanolului ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ), se verifică prin determinarea densității
- temperatura piconometrului trebuie să rămână constantă, din această cauză manipularea piconometrului se face prin ținerea sa cu două degete numai de partea superioară)
- la introducerea soluțiilor în piconometru nu trebuie să rămână bule de aer formate în timpul umplerii;
- excesul de lichid scurs prin introducerea dopului trebuie șters cu hârtie de filtru de pe pereții piconometrului.
- de la o soluție la alta nu trebuie să rămână pe pereții interiori ai piconometrului stropi vizibili de soluție.

### 3. Prelucrarea datelor experimentale

- Se determină volumul piconometrului din masa acestuia cu apă și respectiv gol :

$$V_p = \frac{m_{p+a} - m_p}{\rho_a} \quad (1.8)$$

unde  $m_{p+a}$  este masa piconometrului plin cu apă.

- Se determină densitatea fiecărei soluții

$$\rho = \frac{m_{p+a} - m_p}{V_p} \quad (1.9)$$

unde  $m_{p+s}$  este masa picnometrului plin cu soluție.

- Se determină masa molară medie a fiecărei soluții :

$$M = (1-x_2)M_1 + x_2M_2 \quad (1.10)$$

unde  $M_1$  și  $M_2$  sunt masele molare pentru apă respectiv alcool metilic

- Se determină volumul molar al fiecărei soluții :

$$V = M/\rho \quad (1.11)$$

- Se reprezintă grafic  $V = f(x_2)$  și se determină  $V_1$  și  $V_2$

la concentrațiile soluțiilor (metoda intersecțiilor)

- Se caută ecuația corespunzătoare  $V = f(x_2)$  (metoda ana-

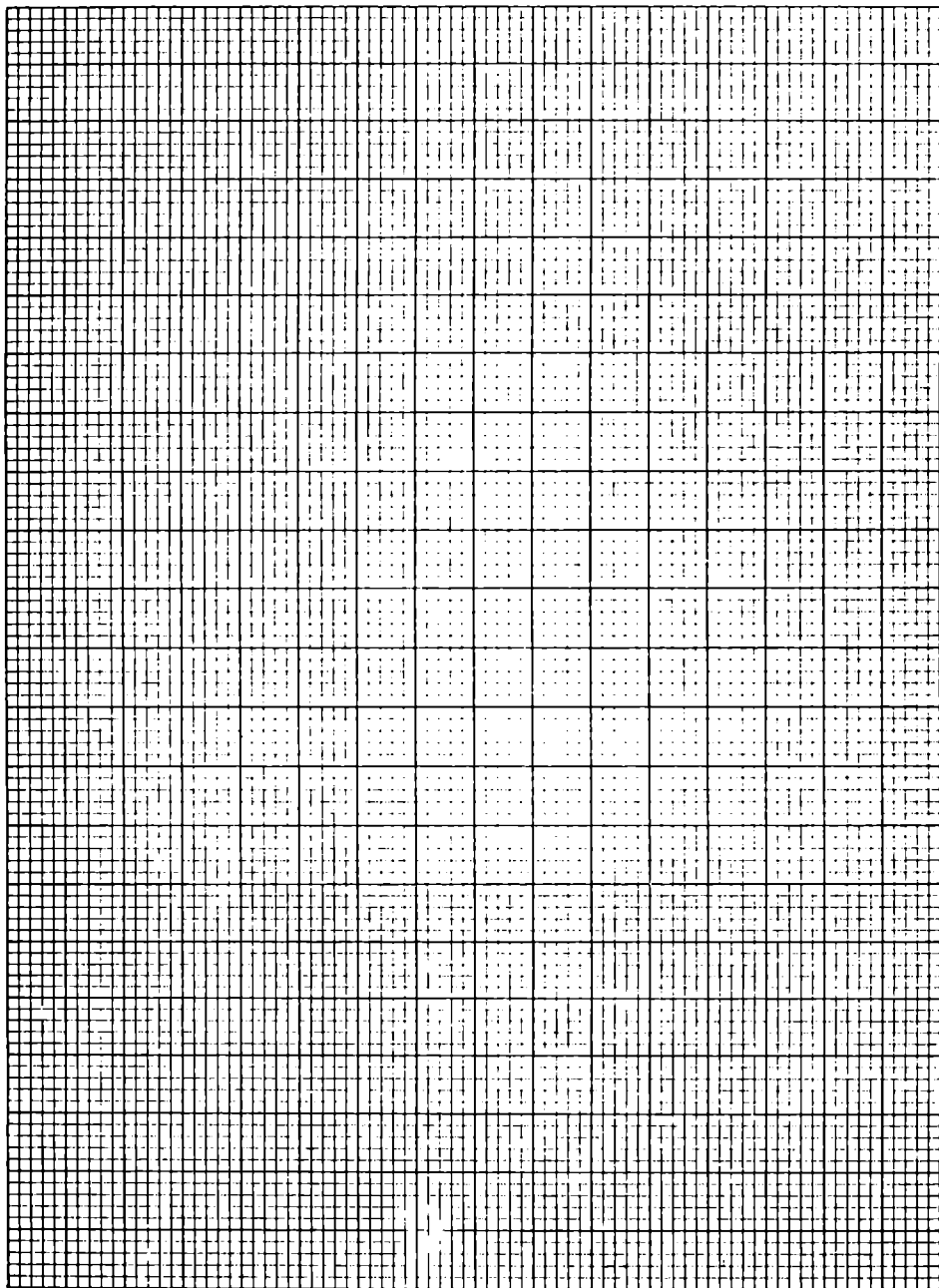
litică) și se determină  $\bar{V}_2 = (\partial V / \partial x_2)_{T,P}$  iar  $V_1$  din ecuația

Gibbs.

#### 4. Tabelul de date

$x_2$	$V_1$ (ml)	$V_2$ (ml)	$m_{p+s}$ (g)	$\rho$ (g/ml)	$M$ (g/mol)	$V$ (ml/mol)	$\bar{V}_1$ (ml/mol)	$\bar{V}_2$ (ml/mol)
0,0	20,00	0,00						
0,2	12,80	7,20						
0,5	6,20	13,80						
0,7	3,20	16,80						
0,8	2,00	18,00						
0,9	0,95	19,05						
1,0	0,00	20,00						

#### 5. Concluzii și interpretări:





## 2. CALDURA DE REACTIE, APLICAREA LEGII LUI HESS.

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul : termochimie
2. Fenomene implicate : efecte termice care însoțesc procese fizice (dizolvarea, diluarea) și chimice (reații chimice)
3. Dispozitive experimentale : calorimetru adiabatic
  - pipete
  - cilindrul gradat
  - sursă stabilizată de curent
  - miliampermetru
  - milivoltmetru
  - termometru Beckmann
4. Mărimi experimentale : - variația de temperatură produsă de procesele fizico-chimice implicate.
  - tensiunea și intensitatea curentului electric de încălzire
  - timpul de trecere a curentului electric prin rezistența de încălzire
5. Mărimi calculate : - capacitatea calorică a sistemului (A)  
- variațiile de entalpie asociate proceselor
6. Sistemul studiat :  $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

### B.1. PREZENTARE GENERALA

În majoritatea cazurilor evaluarea cantității de căldură asociată unor procese fizico-chimice se face calorimetric. Pentru o evaluare cât mai exactă se caută să se realizeze condiții de lucru cât mai apropiate de cele adiabatic.

Într-un calorimetru adiabatic cantitatea de căldură asociată unui proces este dată de relația :

$$Q = \int_{T_1}^{T_f} C \, dT + A(T_f - T_1) \quad (2.2)$$

A, capacitatea calorică a calorimetrului se determină prin efect Joule cu ajutorul unei rezistențe prin care se trece un timp stabilit un curent de asemenea stabilit. Din bilanțul energetic :

$Q_{cedat} = Q_{primit}$  se determină A :

$$0,239 \text{ UI}t = (C_{ap\grave{a}} + A) \Delta T \quad (2.2)$$

$$A = \frac{0,239 \text{ UI}t}{\Delta T} - V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \quad (2.3)$$

unde  $c_{H_2O}$  1 cal/g.grad

$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Efectul termic asociat proceselor urmărite se calculează cu relația

$$\Delta H = \frac{(C+A) \Delta T_{sistem}}{n} \quad (2.4)$$

în care n este numărul de moli de  $H_2SO_4$  pentru procesele 2 și 3 și de  $(NH_4)_2SO_4$  pentru procesul 4.

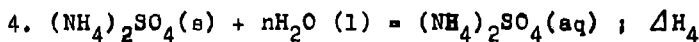
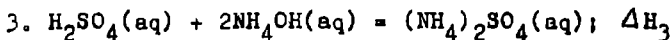
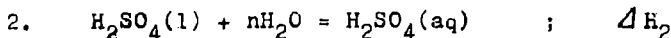
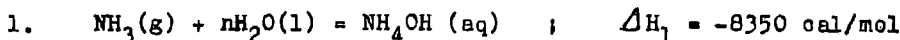
## 2. Partea experimentală

### 2.1. Metoda

Se determină calorimetric efectul termic al reacției de formare a sulfatului de amoniu conform reacției :



urmărind procesele :

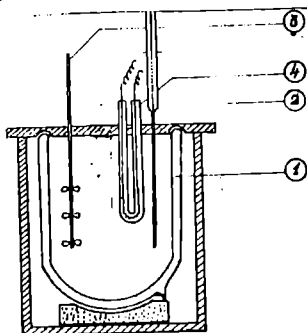


Potrivit legii lui Hess entalpia reacției studiate se poate calcula astfel :

$$\Delta H_x = 2 \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4$$

## 2.2. Descrierea dispozitivului

Se folosește un calorimetru adiabatic compus dintr-un vas Dewar de capacitate 1 l (1), prevăzut cu un capac din material plastic



cu orificii prin care pătrund termometrul Beckmann (2), agitatorul (3) și rezistența de încălzire (4)

Fig. 2.1. Schema unui calorimetru adiabatic.

În această lucrare se mai folosesc : pipets gradate  
cilindru gradat  
sifon pentru golirea calorimetru-  
lului.

## 2.3. Mărimi experimentale :

Se determină variații de temperatură.

## 2.4. MODUL DE LUCRU.

Se introduce în calorimetru o cantitate cunoscută de apă (400-600 ml) și se pune în funcțiune agitatorul. După intrarea sistemului în regim staționar se fac citiri de temperatură pentru perioada inițială după care se adaugă 1,5 ml  $H_2SO_4$  conc. ( $\rho = 1,83 \text{ g/cm}^3$ ) și se urmărește în continuare temperatura până la intrarea în regim staționar (variații de temperatură mai mici de  $0,01^\circ\text{C}/\text{minut}$ ). În soluția formată se adaugă 10 ml soluție de amoniac 30 % și se determină de asemenea variația de temperatură. Pentru determinarea efectului termic al procesului 4 se introduce în vas 3 g sulfat de amoniu, fin măjarat, și se determină variația de temperatură datorată procesului de dizolvare.

## 2.5. Factorii care influențează precizia rezultatelor experimentale :

- corectitudinea citirii temperaturii
- pipetare corectă (exactă)
- cântărire exactă
- precizia determinării capacității calorice a calorimetrului (A)

## 3. Prelucrarea datelor experimentale

Se determină capacitatea calorică a sistemului calorimetric și efectele termice ale proceselor fizico-chimice implicate cu ajutorul relațiilor (2.3) și (2.4).

## 4. Tabel de date

Procesul	Cantitatea de reac- tanți	n (nr. de moli)	$\Delta H$	
			cal/mol	kJ/mol
1	-	-	-8350	-34,90
2	1,5 ml $H_2SO_4$ + 600 ml $H_2O$	$n_{H_2SO_4} =$		
3	10 ml $NH_4OH$ + 601,5 ml sol $H_2SO_4$	$n_{H_2SO_4} =$		
4	3g $(NH_4)_2SO_4$ + 600 ml apă	$n_{(NH_4)_2SO_4} =$		
X	2 moli $(NH_3)g$ + 1 mol $H_2SO_4(l)$	1 mol $(NH_4)_2SO_4$		

## 5. Interpretări și discuții.

### 3. ENTALPIA DE VAPORIZARE

#### A. Luorarea pe scurt.

1. Domeniul : calorimetrie, tranziții de fază
2. Fenomene implicate : vaporizarea lichidelor prin tragere *la*  
vacuum
3. Dispozitive utilizate : oalorimetru adiabatic, termometru  
Bäckmann, agitator
4. Mărimi experimentale : variație de temperatură
5. Mărimi calculate : entalpia și entropia de vaporizare, cu  
verificarea regulei lui Trouton.
6. Sistemul studiat :  $C_2H_5OC_2H_5$  ;  $CH_3OH$  ;  $CHCl_3$  ,  $CCl_4$  și  
 $H_3C-CO-CH_3$ .

#### B.1. Prezentare generală.

Fenomenul de vaporizare al unei substanțe lichide este reprezentat de echilibrul :



Trecerea lichidului în stare de vapori are loc cu absorbție de energie, consumată atât ca lucru mecanic de destindere a vaporilor cât și pentru învingerea forțelor de atracție reciprocă a moleculelor care formează faza lichidă. Independent de natura lichidului căldura de vaporizare soade cu creșterea temperaturii anulându-se la temperatura critică. De aceea când se determină căldura de vaporizare trebuie să se indice temperatura (presiunea) la care a fost evaporat lichidul. De obicei căldurile de vaporizare sunt tabelate la temperatura de fierbere.

Căldura de vaporizare se poate determina atât la volum constant (într-un spațiu închis) cât și la presiune constantă.

În primul caz, datorită creșterii continue a temperaturii, presiunea de vapori crește, iar căldura de vaporizare scade. Cel mai des se folosesc metodele de determinare în condiții de presiune constantă când se determină direct entalpia procesului.

Entalpia se definește ca :

$$H = E + pV \quad (3.1)$$

și prin diferențiere :

$$dH = dE + p dV + V dp$$

În condiții de  $p = \text{const.}$

$$(dH)_p = dE + p dV \quad (3.2)$$

Pentru o variație finită

$$(\Delta H)_p = \Delta E + p \Delta V \quad (3.3)$$

Pentru vaporizare se particularizează  $\Delta V = V^g - V^l$ ,

unde  $V^g$  și  $V^l$  sunt volumele ocupate de 1 mol de vapori și 1 mol de lichid la temperatura de fierbere  $T_f$  sub presiunea  $p$ -

Căldura de vaporizare se poate determina direct pe cale calorimetrică

$$\Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{C \Delta T^*}{n} \quad (3.4)$$

unde :  $C$  este capacitatea calorică totală a sistemului 750 cal/K

$\Delta T^*$  variația de temperatură care însoțește vaporizarea completă a fiecărui lichid

$n$  : numărul de moli de substanță vaporizată.

Variația de entropie  $\Delta S$  în cazul proceselor izoterme reversibile (vaporizare, topire, tranziție) este dată de relația :

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \quad (3.5)$$

unde :  $\Delta H_{tr}$  este variația de entalpie în procesul considerat (cal/mol)

$\Delta T_{tr}$  este temperatura de tranziție în procesul respectiv(K)

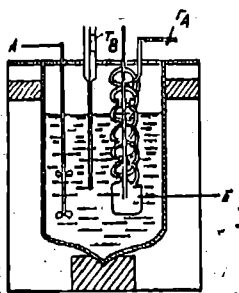
Pentru lichidele neasociate entropia de vaporizare este constantă și egală cu aproximativ 21 cal/mol K, respectându-se regula lui Trouton. Abaterea de la regulă este un indiciu al asocierii moleculelor.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA.

### 2.1. Metoda calorimetria adiabatică.

### 2.2. Descrierea dispozitivului utilizat.

Se folosește un calorimetru adiabatic (fig. 3.1) în care



pe lângă termometrul Beckmann ( $T_B$ ) și agitatorul (A) se mai introduce vasul de vaporizare (E). Instalația folosită în această lucrare mai necesită un manometru și o pompă de vid.

Vasul de vaporizare (E) este prevăzut cu o serpentină din sticlă

Fig. 3.1. Dispozitiv experimental

(care permite vaporilor substanței să schimbe cât mai bine căldura cu

lichidul calorimetric) și cu un robinet de alimentare, ( $r_A$ )

### 2.3. Mărimi experimentale.

Se determină variația de temperatură care însoțește fenomenul.

### 2.4. Modul de lucru.

Se introduce lichidul de studiat în vasul E; se închide robinetul de alimentare și se pune în funcțiune agitatorul. Se așteaptă uniformizarea temperaturii, observându-se temperatura din minut în minut până când variația ei nu depășește  $0,01^\circ\text{C}/\text{minut}$ . Se leagă vasul de vaporizare cu pompa de vid prin intermediul manometrului și se face în continuare citiri de  $t^\circ$  din minut în minut până se evaporă întreaga cantitate de lichid (temperatura rămâne constantă).

## 2.5. Factori care influențează precizia rezultatelor.

- pipetarea corectă a probelor
- citirea corectă a  $t^{\circ}$
- puritatea solvenților folosiți ca substanțe de lucru
- vaporizarea să fie totală (vasul E complet gol

după proces).

## 3. Prelucrarea datelor obținute

Masa lichidului evaporat se calculează din volum și densitate (vezi tabelul de rezultate) :

$$M = V \cdot \rho$$

și se calculează  $\Delta^V H$  și  $\Delta^V S$  cu relațiile (3.4) și (3.5) .

## 4. Tabel de date.

	Eter etilic	Acetonă	Cloroform	Tetraclorura de carbon	Alcool metilic
$t_{\text{fierbere}}$	( $^{\circ}\text{C}$ ) 34,6	58,3	61,5	76,6	64,7
	(K)				
V(ml)	3	3	1,5	1,5	1,5
$\rho$ (g/ml)	0,7135	0,7920	1,488	1,539	0,7915
m(g)	2,1405	2,376	2,230	2,308	1,188
$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )					
$\Delta^V H$ (cal/mol)					
$\Delta^V S$ (cal/mol K)					

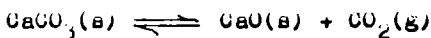
## 5. Discuții și interpretări



#### 4. DESCOMPUNEREA TERMICA A CARBONATULUI DE CALCIU

##### A. Lucrarea pe scurt

1. Domeniul : echilibrul chimic
2. Fenomene implicate : descompunerea termică a carbonatului de calciu după reacția :



3. Dispozitive : tub greu fuzibil (porțelan, inox sau cuarț), pompă de vid, manometru cu mercur, milivoltmetru cu scală etalonată în  $^{\circ}\text{C}$ .

##### 4. Mărimi experimentale :

Pentru fiecare temperatură considerată se determină presiunea caracteristică numită tensiune de disociere.

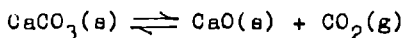
##### 5. Mărimi calculate

Se calculează căldura reacției de descompunere termică a carbonatului de calciu  $\Delta^{\text{r}}H$ .

6. Sistemul studiat :  $\text{CaCO}_3$ .

##### B.1. Prezentare generală.

Pentru reacția de descompunere termică a carbonatului de calciu



efectul termic  $\Delta^{\text{r}}H$  asociat se scrie în corelație directă cu constanta de echilibru prin intermediul izobarei van't Hoff

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta^{\text{r}}H}{RT^2} \quad (4.1)$$

Pentru echilibrul considerat, expresia constantei de echilibru este :

$$K_{a,r} = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot f_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} \quad (4.2)$$

în care :  $a$  este activitatea termodinamică

$f$  - fugacitatea

Cum convențional activitățile termodinamice ale solidelor sunt egale cu unitatea, iar fugacitatea bioxidului de carbon se aproximează cu presiunea de descompunere a  $\text{CO}_2$  ( $f_{\text{CO}_2} = \gamma_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}$ ,  $\gamma_{\text{CO}_2} = 1$  la presiuni joase), relația (4.2.) devine :

$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad (4.3)$$

Din relațiile (4.1) și (4.3) rezultă :

$$\frac{\partial \ln P_{\text{CO}_2}}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta^{\circ}H}{RT} \quad (4.4)$$

Integrarea ecuației (4.4) între două temperaturi de descompunere  $T_1$  și  $T_2$  cărora le corespund presiunile de descompunere  $P_1$  și  $P_2$  conduce la expresia :

$$\Delta^{\circ}H = 2,303 R \frac{\log(P_{\text{CO}_2})_2 - \log(P_{\text{CO}_2})_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (4.5)$$

Valoarea medie a căldurii de reacție pe intervalul de temperatură experimental se stabilește grădnic din panta dreptei reprezentată în coordonate  $\log P = f(1/T)$ .

$$\Delta^{\circ}H = -2,303 \text{ tg } \alpha \times R \quad (4.6)$$

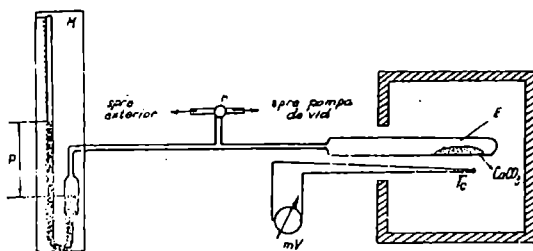
## 2. Partea experimentală

2.1. Metoda : se determină presiunea de descompunere termică a  $\text{CaCO}_3$  (s) ; la o serie de temperaturi. Echilibrul studiat este monovariant (la modificarea arbitrară a temperaturii, presiunea de disociere se modifică pentru menținerea echilibrului ;  $F = C - P + 2 = (3 - 1) - 3 + 2 = 1$ ).

## 2.2. Dispozitivul experimental

Dispozitivul utilizat este prezentat în figura 4.1.

Dispozitivul este compus dintr-un tub din material greu fuzibil (porțelan, inox, cuarț) legat prin intermediul unui



**Figura 4.1.** Dispozitiv pentru studiul descompunerii termice a  $\text{CaCO}_3$ .

robizat cu trei căi (r) cu un manometru cu mercur și cu o pompă de vid. Acest tub în care se găsește naosla cu  $\text{CaCO}_3$  se introduce într-un cuptor electric (c). În interiorul cuptorului (în centru) se află un termocuplu Pt-Pt-Rh a cărui sudură caldă preia  $t^\circ$  tubului cu probă, iar conductorii săi sunt legați la un milivoltmetru gradat în  $^\circ\text{C}$ .

2.3. Mărimi experimentale : Se determină tensiunea de descompunere (presiunea) pentru fiecare temperatură.

#### 2.4. Modul de lucru

Pentru efectuarea determinărilor, în instalație se face vid (cele două coloane de mercur ale manometrului să fie la același nivel). Se încălzește cuptorul cu o viteză de încălzire constantă și se citește corect diferența de presiune la manometru ( $h_2 - h_1$ ) pe intervalul de temperatură  $800-1000^\circ\text{C}$  la intervale egale de  $20^\circ\text{C}$ .

#### 2.5. Factorii care influențează precizia rezultatelor :

- puritatea  $\text{CaCO}_3$
- etanșeitățile instalației
- corectitudinea citirilor

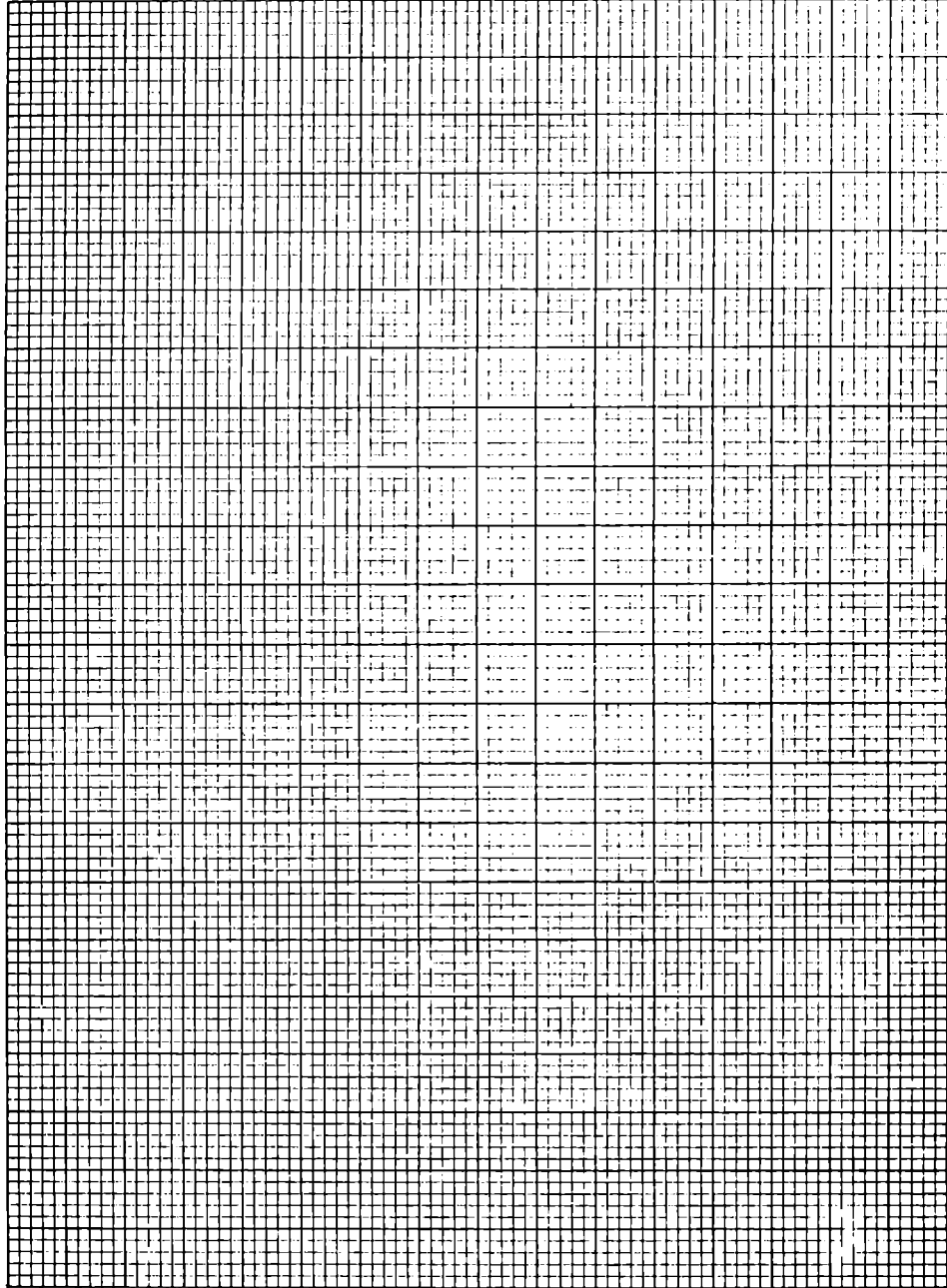
### 3. Prelucrarea datelor.

Pe baza datelor obținute se reprezintă grafic  $\log P = f(1/T)$ , obținându-se o dreaptă din a cărei pantă se determină efectul termic asociat procesului cu relația 4.6.

### 4. Tabel de date

T (°C)	T (K)	$10^4/T$ (K <sup>-1</sup> )	$h_1$ (mm Hg)	$h_2$ (mm Hg)	$p=h_1-h_2$ (mm Hg)	log P	tg α (K)	$\Delta^T H$ kcal/mó
800								
820								
840								
860								
880								
900								
920								
940								
960								
980								
1000								

### 5. Interpretări și discuții.



## 5. CALDURI SPECIFICE SI CAPACITATI CALORICE MOLARE PARTIALE

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul lucrării : termochimie, mărimi molare parțiale
2. Fenomene implicate : transfer termic
3. Dispozitiv experimental : calorimetru adiabatic
4. Mărimi experimentale : variații de temperatură, intensitatea și tensiunea c.e.l. de alimentare, timpul de trecere al acestuia printr-o rezistență din interiorul calorimetrului, concentrația soluțiilor.
5. Mărimi de calcul : călduri specifice și capacități calorice molare parțiale
6. Sistemul studiat : soluții de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  de diverse concentrații

### B. PREZENTAREA GENERALA

Căldura specifică,  $c_p$  a unei soluții reprezintă raportul dintre capacitatea calorică totală a soluției C și cantitatea de soluție,  $m = V \cdot \rho$ .

$$c_p = C/m = C/V \cdot \rho \quad (5.1)$$

Capacitatea calorică molară parțială  $\bar{c}_1$  a unui component al soluției este definită în funcție de capacitatea C a sol. și de cantitatea de substanță  $n_1$  a componentului considerat :

$$\bar{c}_1 = \left( \partial C / \partial n_1 \right)_{T, P, n_j \neq n_1} \quad (5.2)$$

În conformitate cu legea lui Gibbs, capacitatea calorică totală a unei soluții binare se poate exprima în funcție de capacitățile molare parțiale prin :

$$C = n_1 \bar{c}_1 + n_2 \bar{c}_2 \quad (5.3)$$

$c_1$  se pot determina ca tangente la curbele ce exprimă dependența  $C(n_1)$  dar, se preferă găsirea unei funcții analitice  $C(n_2)$  din datele experimentale și obținerea  $C_1$  prin derivare, ec. (5.2).

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA.

### 2.1. Metoda experimentală.

Căldurile specifice se determină experimental cu ajutorul unui calorimetru adiabatic (vas Dewar).

### 2.2. Descrierea calorimetrului.

Vasul Dewar 1 este așezat într-o manta de protecție 2, sprijinit pe suportul izolator termic 3. Capacul 4 acoperă vasul

calorimetric fiind străbătut de orificii prin care pătrund în interior termometrul Beckman 5 gradat la sutime de grad, agitatorul 6 și rezistența electrică de încălzire 7. Aceasta este alimentată cu curent electric de max. 0,5 A sub o tensiune din domeniul 1-10 V. Prin cel de-al 4-lea orificiu se introduc soluțiile de studiat care se evacuează prin sifonare.

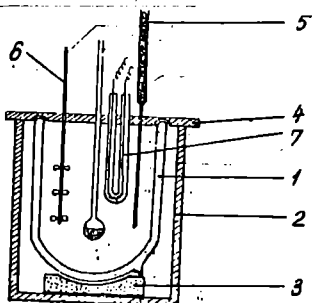


Fig. 5.1.

### 2.3. Mărimi experimentale.

- Se măsoară variațiile de temperatură care însoțesc transferul unei energii termice unor soluții de diverse concentrații.
- Se citește la ampermetru, voltmetru și cronometru valorile intensității curentului electric, tensiunii acestuia și timpului de trecere prin rezistența electrică.

## 2.4. Modul de lucru

1. In orice lucrare de calorimetrie, în primul rând se determină capacitatea calorică  $A$  a calorimetrului, formată din capacitatea calorică a vasului Dewar, agitatorului, termometrului și rezistenței de încălzire. In acest scop :
  - se introduce în vasul calorimetric un volum de apă distilată care să acopere complet rezistența de încălzire;
  - se pune în funcțiune agitatorul ;
  - se aduce nivelul Hg pe scala termometrului la partea inferioară a acesteia, avându-se în vedere creșterea temperaturii prin încălzire ;
  - se urmăresc și se notează în tabelul 5.1. valorile de temperatură coa 5 min. Dacă ultimele valori nu diferă cu mai mult de 0,01 grade/min, se notează ultima valoare. Dacă diferența este mare, se procedează la corecția variației de temperatură (rel. (3) /pg 3 ;
  - se trece într-un timp cronometrat (200-300 s) curent electric de intensitate max. 0,5 A prin rezistența de încălzire, citindu-se valorile intensității și tensiunii la aparatul de măsură corespunzător.
  - Se notează valorile de temperatură din minut în minut până când acestea nu diferă cu mai mult de 0,01 grade/min (ultima valoare = valoarea finală) sau se apelează la relația de corecție a variației de temperatură în caz contrar.
  
2. Se scoate prin sifonare apa din calorimetru și se înlocuiește succesiv cu volume egale din soluții de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  de concentrații diferite : 1,3,5,10 (molal), la fiecare soluție procedându-se la încălzire prin rezistența electrică la aceiași parametri ca la 1).

## 2.5. Factorii care influențează precizia rezultatelor :

- schimbul de căldură cu exteriorul (calorimetru neadiabatic)
- fluctuația parametrilor (I,U)curentul electric în timpul încălzirii
- erori în determinarea  $\Delta T$  (citire, corecții)
- erori în măsurarea volumului soluțiilor
- erori de concentrație, posibile prin nesifonări complete.



### 3. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE.

1. Determinarea capacității calorice a sistemului calorimetric  
Capacitatea calorică a sistemului calorimetric se determină  
cu ajutorul relației :

$$C = \frac{Q}{T} = \frac{UI t}{T} \left[ \frac{J}{K} \right] ; C = \frac{0,239 UI t}{T} \left[ \frac{cal}{K} \right] \quad (5.4)$$

și reprezintă capacitatea vasului calorimetric cu accesorii  
și a apei introduse. Cum aceasta are căldura specifică egală  
cu aproximativ 1 cal/g.grad, rezultă o contribuție numerică,  
la valoarea capacității sistemului calorimetric egală cu  
volumul apei introduse ( $C_{apă} = m \cdot c_s = V \rho c_s$ ,  $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$ )  
Capacitatea calorică a vasului calorimetric și accesoriiilor  
este :

$$A = C - C_{apă} = C - (V \rho c_s)_{apă} \quad (5.5)$$

2. Determinarea căldurii specifice la soluții :

Se determină capacitatea calorică totală a fiecărui volum  
de soluție introdus în calorimetru :

$$C_m = C_t - A = \left( \frac{UI t}{\Delta T} \right)_m - A \quad (5.6)$$

Căldura specifică a fiecărei soluții de cono. m, este :

$$(c_s)_m = C_m / (V \rho)_{sol} \quad (5.7)$$

3. Determinarea capacităților calorice molare, parțiale :

- Se obține o funcție adecvată pentru capacitățile calorice  
ale soluțiilor în dependență de concentrația m :

$$C_m = a + bm + cm^2 \quad (5.8)$$

- Se obțin valori pentru  $\bar{c}_2$ , la diverse concentrații prin

$$\bar{c}_2 = \left( \partial C_m / \partial m \right)_{T,P,n_1} \quad (5.9)$$

- Se obțin valori pentru  $\bar{\sigma}_1$  la aceleași concentrații prin :

$$\bar{\sigma}_1 = \frac{C_m - m\bar{\sigma}_2}{n_1} = \frac{C_m - m\bar{\sigma}_2}{55,51} \quad (5.9)$$

#### 4. TABELE DE DATE

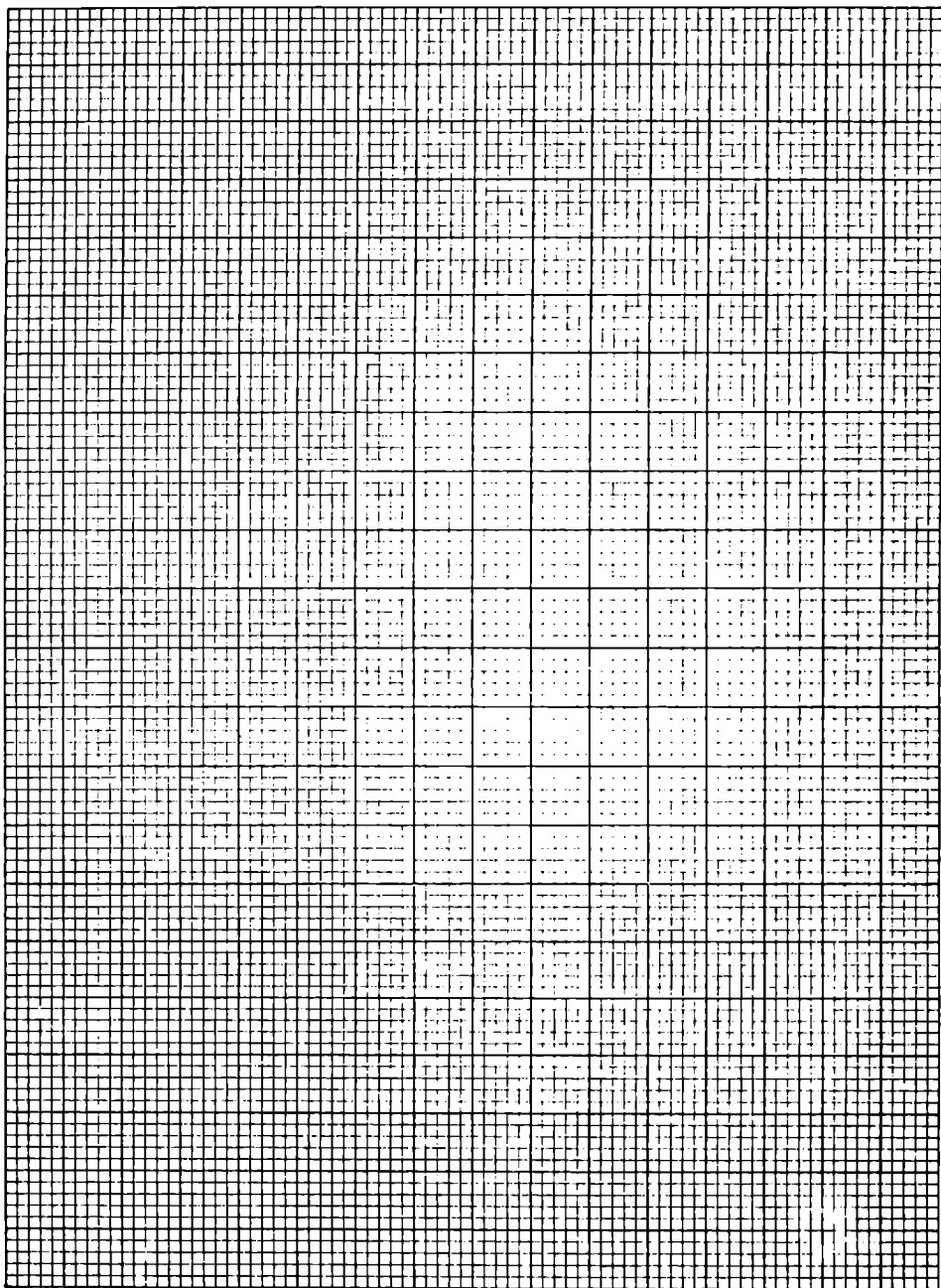
Tabelul 5.1.

m	reper timp (min)	$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_{in}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_{pr}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_{fin}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	0					
	1					
	2					
	3					
	•					
	•					
	15					

Tabelul 5.2.

m	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	I (A)	U (V)	$C_{tot}$ (J/K)	$C_m$ (J/K)	$\rho_s$ (J/kg.K)	$\bar{\sigma}_1$ (J/mol.K)	$\bar{\sigma}_2$ (mol/K)
0	1,000								
1	1,025								
3	1,075								
5	1,125								
10	1,250								

#### 5. Concluzii si interpretări:



## 6. DETERMINAREA PUTERII CALORICE A SUBSTANTELOR COMBUSTIBILE PRIN CALORIMETRIE IN BOMBA DE COMBUSTIE

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul : calorimetrie, termochimie
2. Fenomene : - reacția de ardere (combustie)  
- transfer termic
3. Dispozitive : calorimetru cvasiadiabatic, bomba de combustie, termometru Beckmann, sursă de curent electric, butelie cu oxigen comprimat, balanță analitică, presă de pastilat.
4. Mărimi experimentale : temperatura ; masa substanței combustibile, presiunea  $O_2$  în bomba de combustie.
5. Mărimi de calcul : - capacitatea calorică a sistemului  
- puterea calorică a substanței combustibile.

### B. 1. PREZENTARE GENERALĂ

Unor substanțe organice li se determină puterea calorică atât ca scop în sine cât și pentru determinarea din acestea a căldurii de formare.

Substanțele de studiat sunt arse în oxigen sub presiune, într-o incintă cu volum constant, rezistentă la presiune, numită bombă de combustie. Aceasta este confecționată de obicei din oțel inox, permițând transferul căldurii de combustie prin pereți în mediul calorimetric unde se măsoară variația de temperatură corespunzătoare procesului de combustie.

Din datele calorimetrice obținute sau din căldurile de formare calculate, se pot trage concluzii referitoare la structura

substanțelor studiate (tipuri de legături chimice, izomerie, etc.)

Puterea calorică a unei substanțe,  $q$ , se exprimă prin :

$$q = Q/m$$

reprezentând căldura degajată prin combustia (arderea) totală a unității de masă a substanței.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA

### 2.1. Metoda.

Obținerea puterii calorice se bazează pe metoda arderii substanței în bomba de combustie.

### 2.2. Descrierea instalației experimentale

Instalația experimentală (fig. 2.1) se compune din bomba de combustie BC introdusă în calorimetrul C, agitatorul AEM și termometrul Beckmann TB. Pentru declanșarea arderii, bomba calorimetrică este prevăzută cu 2 electrozi aflați în legătură cu o sursă de curent SC prevăzută cu un ampermetru A, sursă care furnizează în circuitul închis curent electric la o intensitate la care firul rezistiv dintre electrozi se arde.

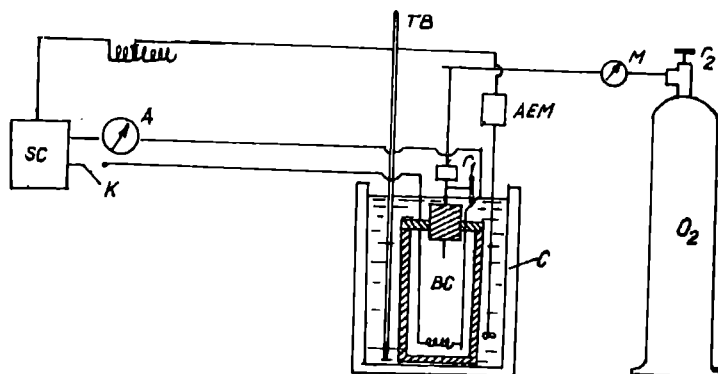


Fig. 6.1. Instalație experimentală pentru combustie

Bomba de combustie este o incintă de formă cilindrică din oțel inoxidabil, prevăzută cu un capac (cu închidere etanșă) prin care trec 2 conductori electrici pentru declanșarea arderii și o conductă metalică de alimentare cu oxigen prin intermediul robinetului  $r_1$ .

2.3. Mărimi experimentale : variații de temperatură și masa probelor.

2.4. Modul de lucru

Lucrarea are 2 părți distincte. În prima parte se determină capacitatea calorică a sistemului calorimetric compus din bomba de combustie, agitator și termometru introduse într-un calorimetru cvasiadiabatic. Determinarea capacității calorice se bazează în acest caz tot pe căldura degajată prin combustia unei substanțe etalon ( $q_{ac.benzoic} = 6319 \text{ cal/g}$ ).

În acest scop :

- Se confecționează cu ajutorul unei prese o pastilă de ac.benzoic cu masa  $0,3 < m < 0,5 \text{ g}$  care se cântărește la balanța analitic.
- Se leagă pastila între electrozii bombei cu un fir metalic ușor fuzibil.
- Se închide comba prin înfiletarea capaoului și se racordează la sursa de oxigen alimentându-se cu gaz până la presiunea de 7 bar după care se închide robinetul  $r_1$ .
- Se deconectează conducta de alimentare cu gaz și se introduce bomba de combustie în calorimetru avându-se grijă să nu se atingă termometrul și agitatorul.
- Se pune în funcțiune agitatorul AEM și se observă valorile de temperatură pe termomet. ul Beckmann TB.
- Atunci când diferențele dintre 2 valori succesive ale temperaturii nu depășesc  $0,01 \text{ grade/min}$ , se notează această valoare se închide circuitul electric ce include și electrozii bombei.

După un timp scurt în care se observă o deviere a acului ampermetrului, acesta revine la zero, indiciu că firul fuzibil a ars intrerupând circuitul electric. După câteva secunde se observă creșterea temperaturii. Se citește și se reține valoarea finală care nu diferă de precedentă cu mai mult de 0,01 grade/min.

- Se <sup>de</sup>conectează bomba de combustie de la sursa de alimentare cu curent electric și se scoate din calorimetru evacuându-se gazele de ardere prin deschiderea robinetului  $r_1$ .

În partea a 2-a a lucrării, pentru a determina puterile calorice ale diverselor substanțe, se repetă operațiile precedente cu substanța de studiat.

### 2.5. Factorii care influențează precizia rezultatelor.

- etanșarea bombei de combustie astfel încât să nu fie scăpări de gaze pe la filetul capacului sau robinetului.
- Alimentarea bombei de combustie cu  $O_2$  de puritate cât mai mare la presiunea prescrisă pentru a se realiza arderea completă a substanței de studiat.
- Rezistența firului fuzibil trebuie să fie mică pentru a se arde practic instantaneu și a nu se degaja căldură prin efectul Joule la trecerea curentului electric prin acesta, iar căldura degajată prin arderea acestuia să fie neglijabilă. Pentru determinări foarte precise, se recomandă realizarea unei combustii numai cu firul metalic (probă oarbă).
- Diferența de temperatură dintre interiorul calorimetrului și laborator să fie practic neglijabilă pentru a nu se realiza transfer termic datorită acestui gradient.

### 3. Prelucrarea datelor

Prin cântărirea substanței etalon a cărei masă este  $m_e$  și măsurarea diferenței de temperatură aferentă procesului de combustie,  $\Delta T_c = T_2 - T_1$ , se determină capacitatea calorică

a sistemului :

$$C = \frac{m_e \cdot q_e}{\Delta T_e}$$

unde  $q_e$  este puterea calorică a substanței etalon.

Cunoscându-se capacitatea calorică (determinată anterior), masa substanței de studiat , prin cântărire la balanța analitică și variația de temperatură aferentă combustiei, se obține puterea calorică a diverselor substanțe de interes practic sau teoretic.

$$q = \frac{C \cdot \Delta T}{m}$$

4. Datele obținute se trec în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1.

Substanța	m(g)	T(K)	C(cal/K)	q(cal/g)
Acid benzoic				
S <sub>1</sub>				
S <sub>2</sub>				

5. Interpretări, discuții.



## 7. STUDIUL ECHILIBRULUI CHIMIC ÎN SOLUȚIE PRIN METODA CONDUCTOMETRICA (LEGEA LUI OSTWALD).

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul : Mărimi termodinamice din măsurători electrochimice  
Echilibrul chimic în soluție.
2. Fenomene implicate : echilibrul de disociere, în prima treaptă  
a acidului succinic la diluții suficient  
de mari pentru a putea considera comporta-  
rea sistemului ideală.
3. Dispozitive experimentale : termostat  
celulă conductometrică  
conductometru sau punte Kohlrausch  
pipete  
cilindru gradat  
termometru
4. Mărimi experimentale : rezistența electrică a soluțiilor de  
acid succinic la diferite concentrații.
5. Mărimi de calcul : constanta celulei conductometrice  
Conductibilitatea și conductibilitatea mola-  
ră a soluțiilor  
Gradul de disociere  
Constanta de echilibru  
 $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  și  $\Delta G^{\circ}$
6. Sistemul studiat : soluții de acid succinic.

### B.1. PREZENTAREA GENERALĂ

Conductorii de ordinul 2 (electrolizi, conductori ionici) transportă curentul electric prin intermediul ionilor. În majoritatea cazurilor la conductibilitate participă ambii ioni (conductibilitate bipolară). Conductorii electrolitici verifică în general legea lui Ohm. Rezistența acestora este dată de relația :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (7.1)$$

unde  $\rho$  este rezistivitatea soluției (rezistența specifică)  $L/s$  semnifică distanța dintre cei doi electrozi raportată la suprafața lor efectivă, electrozi cu care se măsoară rezistența soluției.

Inversul rezistivității soluției se numește conductivitate (conductibilitate)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{SR} = KG \quad (7.2)$$

unde  $K = 1/S$  reprezintă constanta celulei conductometrice ( $\text{cm}^{-1}$ )

$G =$  conductanța soluției ( $\Omega^{-1} =$  Siemens, S)

Conductivitatea molară a unei soluții se poate defini prin relația :

$$\mu = \sigma V_m = \frac{1000 \sigma}{\rho} \quad (7.3)$$

unde :  $V_m$  este volumul de soluție care conține 1 mol de electrolit  
 $\rho$  molaritatea soluției (numărul de moli de electrolit conținuți într-un litru de soluție)

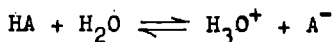
Conductibilitatea molară a soluției crește cu diluția tinzând către o valoare constantă la diluție infinită  $\mu_{\infty}$  (pentru acidul succinic)

$$\mu_{\infty} = 384 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}, \text{ la } 25^{\circ}\text{C}.$$

La o temperatură  $t$ , această valoare se modifică potrivit relației:

$$(\mu_{\infty})_t = (\mu_{\infty})_{25} [1 + 0,0017(t-25)] \quad (7.4)$$

Pentru un proces de disociere de forma



constantă de echilibru se exprimă în funcție de gradul de disociere prin relația cunoscută :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (7.5)$$

Gradul de disociere  $\alpha$  în cazul unui acid slab HA (acidul acetic, succinic) se exprimă prin

$$\alpha = \mu / \mu_{\infty} \quad (7.6)$$

În acest mod constanta de echilibru devine :

$$K = \frac{\mu^2 c}{\mu_{\infty} (\mu_{\infty} - \mu)} \quad (7.7)$$

și reprezintă o formulare a legii lui Ostwald.

Pe baza legăturii dintre constanta de echilibru și mărimile termodinamice se pot calcula :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K \quad (7.8)$$

$$\Delta H^{\circ} = R \ln \frac{K_2}{K_1} / \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7.3)$$

$$\Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / T \quad (7.10)$$

unde  $K_1$  și  $K_2$  reprezintă valorile constantelor de echilibru la două temperaturi diferite cu cel puțin 10 grade.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA

### 2.1. Metoda

Se utilizează metoda conductometrică.

### 2.2. Descrierea dispozitivului experimental

Măsurătorile conductometrice se efectuează cu puntea Kohlrausch (se măsoară rezistența electrică a soluției) sau cu ajutorul unui conductometru (se măsoară conductanța G).

Schema punții Kohlrausch este prezentată în figura (7.1) Realizarea echilibrului electric al punții se pune în evidență cu ajutorul punții telefonice. Conductibilitatea soluției se măsoară prin intermediul celulei de conductibilitate alcătuită din electrozi de platină cu suprafața mărită prin electrodepunere de metal fin divizat (fig. 7.2).

### 2.3. MĂRIMI EXPERIMENTALE.

Se măsoară rezistența electrică a soluțiilor de acid succinic m/32 ; m/64 ; m/128 ; m/256 și m/512.

### 2.4. Modul de lucru

Constanta celulei se determină prin măsurarea conductibilității

unor soluții de KCl de diferite concentrații cu relația :

$$K = \frac{\rho}{S} = \frac{\rho}{G} = \rho R_x \quad (7.11)$$

Conductibilitățile soluțiilor de KCl sunt prezentate în tabelul 7.1.

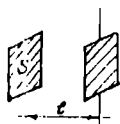
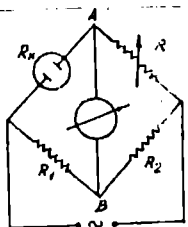


Fig. 7.1.

Fig. 7.2.

Tabelul 7.1.

KCl	0,1 N	0,01 N	0,02 N
$\rho'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	0,012890	0,001412	0,002760

Se va face media valorilor obținute pentru cele trei soluții.

- Se introduce în celula de conductibilitate soluția de acid succinic, precis măsurată (să acopere electrozii) și se măsoară rezistența  $R_x$  pentru care se anulează sunetul în casca telefonică.
- Se scoate jumătate din volumul de soluție și se înlocuiește cu un volum egal de apă distilată măsurându-se din nou  $R_x$ .

- Se fac în acest mod cinci diluții.
- Se fac determinări similare la o altă temperatură  $T_2 = T_1 + 10 \text{ K}$ , determinările făcându-se cu celula în termostat.

### 2.5. Factorii care influențează precizia rezultatelor.

- corectitudinea efectuării diluțiilor
- menținerea constantă a temperaturii
- sesizarea corectă a anulării sunetului în casca telefonică

### 3. Prelucrarea datelor experimentale

Datele experimentale se prelucreză cu ajutorul relațiilor (7.2-7.11).

4- Datele obținute se trec în tabelul 7.2.

C (mol/l)	$T_1$					$T_2$				
	$R_x$ ( $\Omega$ )	$\gamma$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2$ )	$\alpha$	K (mol/l)	$R_x$ ( $\Omega$ )	$\gamma$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\mu$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2$ )	$\alpha$	K (mol/l)

Cu valorile medii  $\bar{K}_{T_1}$  și  $\bar{K}_{T_2}$  se calculează  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  și  $\Delta S^\circ$ .

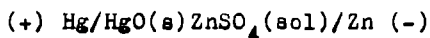
### 5- Interpretări și discuții.

8. COEFICIENTUL TERMIC AL TENSIUNII ELECTROMOTOARE  
CALCULUL MARIMILOR TERMODINAMICE.

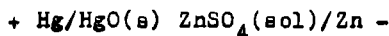
A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul. Mărimi termodinamice din măsurători electrochimice.

2. Fenomene implicate : tensiunea electromotoare a pilei



3. Dispozitive experimentale : pila electrică



compensator

termostat

element Wheatstone

4. Mărimi experimentale : tensiunea electromotoare

5. Mărimi de calcul : variațiile stoichiometrice de energie

liberă Gibbs  $\Delta G$ , entropie  $\Delta S$  și entalpie  $\Delta H$

- coeficientul termic al tensiunii electromotoare  $(\partial E / \partial T)_p$ .

6. Sistemul studiat : - pila electrică  $(+)\text{Hg/HgO(s)ZnSO}_4(\text{sol})/\text{Zn}(-)$

B. 1. PREZENTAREA GENERALĂ.

Intr-o pilă reversibilă, energia chimică a reacției chimice generatoare de curent este convertită integral în lucru electric ceea ce înseamnă că traviul electric maxim efectuat de reacția din pilă prin trecerea a  $nF$  coulombi sub căderea de potențial maximă  $E$ , valorează  $nFE$  și este egal cu variația entalpiei libere cu semn schimbat

$$-\Delta G = nFE \quad \text{J/Eg} \quad (8.1)$$

unde :  $n$  - numărul de electroni implicați  
 $\mathcal{F}$  - numărul lui Faraday, 96500 C/Eg  
 $\mathcal{E}$  - tensiunea electromotoare, V.

Stiind că :

$$- \Delta S = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (8.2)$$

se poate determina variația stoechiometrică a entropiei

$$\Delta S = n \mathcal{F} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P \quad (8.3)$$

Aplicând relația Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T \left( - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (8.4)$$

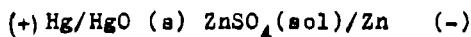
sau 
$$-n \mathcal{F} \mathcal{E} = \Delta H - T \cdot n \mathcal{F} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P \quad (8.5)$$

și deci 
$$\Delta H = -n \mathcal{F} \left[ \mathcal{E} - T \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_P \right] \quad (8.6)$$

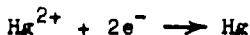
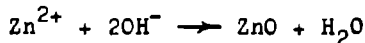
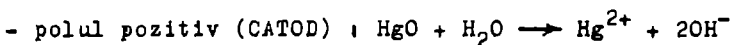
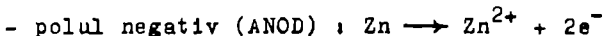
## 2. PARTEA EXPERIMENTALA

### 2.1. Metoda

Se determină la mai multe temperaturi prin metoda compensației tensiunea electromotoare a pilei



Reacțiile chimice care au loc sunt :



Reacția globală este deci :



Deoarece tensiunea electromotoare se determină la temperatură constantă, prin metoda compensației, pila funcționează izoterm și ireversibil în momentul măsurătorii și formulele prezentate au valabilitate și permit calculul mărimilor termodinamice :

$\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ .

## 2.2. Deacrierea dispozitivului.

Pila electrică folosită este prezentată în fig. 8.1.

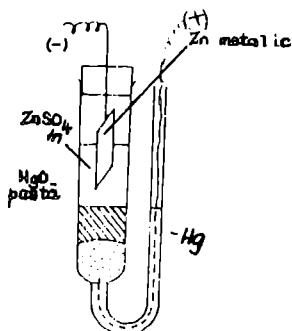


Fig. 8.1. Pila (+) Hg/HgO ZnSO<sub>4</sub>(sol)/Zn(-)

În această lucrare se mai folosesc :

- compensator
- baterie de acumulatori
- termostat
- element normal Wheatstone
- galvanometru cu spot luminos

## 2.3. Mărimi experimentale

Se măsoară tensiunea electromotoare a pilei cu compensatorul la temperaturile 20, 30, 40 și 50°C.

## 2.4. Modul de lucru

La bornele adecvate ale compensatorului se leagă păstrându-se polaritatea :

- galvanometru cu spot luminos
- elementul normal Wheatstone
- elementul de studiat

Celula se introduce în baia termostatului și se determină tensiunea electromotoare la temperaturile indicate.



## 2.5. Factori care influențează precizia rezultatelor experimentale.

- corectitudinea realizării pilei
- termostatarea corectă
- sensibilitatea galvanometrului

### 3. Prelucrarea datelor experimentale.

Se trasează graficul  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T)$ , a cărui pantă este tocmai coeficientul termic ( $\partial \mathcal{E} / \partial T$ ), care se poate calcula și direct și ajutorul formulei aproximative

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p \approx \frac{\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1}{T_2 - T_1} \quad (8.7)$$

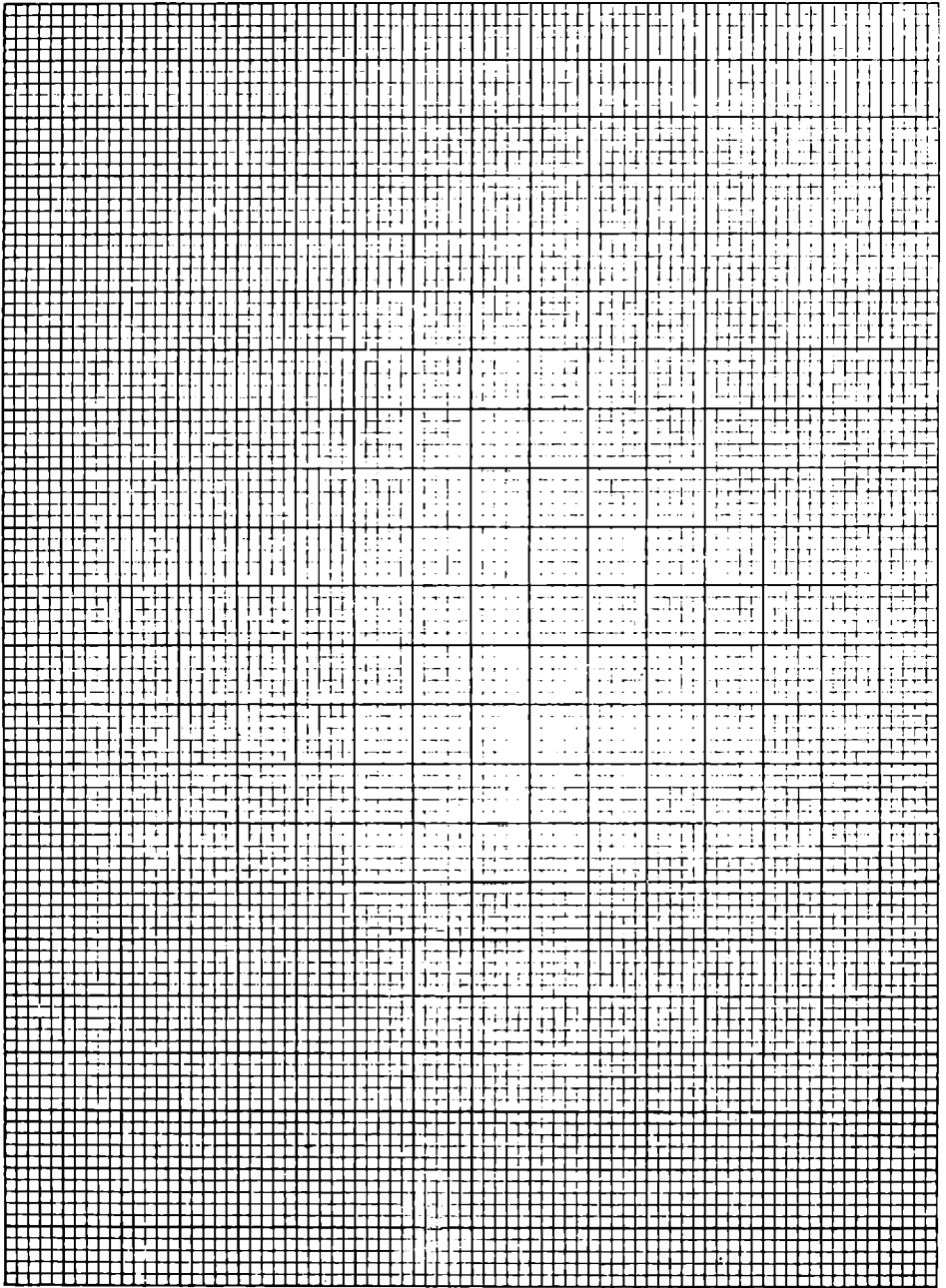
În intervalul de temperatură în care se fac măsurătorile ( $\partial \mathcal{E} / \partial T$ ) are o valoare constantă.

Se calculează  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  și  $\Delta S$  cu ajutorul relațiilor (8.1-8.6)

### 4. Tabel de date.

T(°C)	E(V)	$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p$ (V/grad)	$\Delta G(\text{koal}/E_g)$	$\Delta S(\text{cal}/\text{grad } E_g)$	$\Delta H$ (kcal/ $E_g$ )
20					
30					
40					
50					

### 5. Interpretări și discuții.



## 9. DETERMINAREA FACTORULUI DE COMPRESIBILITATE AL CO<sub>2</sub> PRIN METODA BURNETT.

### A. LUCRAREA PE SCURT

1. Domeniul : Termodinamica gazului real
2. Fenomene : Serie de destinderi izoterme ale unui gaz  
Efectul Joule-Thomson
3. Dispozitive experimentale : Celula de compresibilitate Burnett
  - Butelie cu gaz lichefiat
  - Pompă de vacuum, manometru
4. Mărimi experimentale : - presiunea
5. Mărimi de calcul : factorul de compresibilitate  $z$ .
6. Sistemul studiat : CO<sub>2</sub>

### B. 1. PREZENTAREA GENERALA.

Factorul de compresibilitate,  $z$  este o mărime adimensională care arată abaterea comportării termodinamice a unui gaz comparativ cu modelul "gazului ideal" ( $z_{id} \neq 1$ ) :

$$z = PV/nRT = PV_{\mu} / RT \neq 1 \quad (9.1)$$

$z$  se poate determina teoretic prin intermediul ecuațiilor de stare sau din diagrame generalizate ca funcție de parametrii reduși  $[z_r = f(P_r, T_r)]$ . În această lucrare, se utilizează ambele modalități de calcul, rezultatele obținute fiind comparate cu valorile pentru  $z$  obținute experimental prin metoda Burnett : la ecuația de stare este folosită ecuația virială în forma :

$$z = 1 + B(T)/V_{\mu} \quad (9.2)$$

unde  $B(T)$  reprezintă al 2-lea coeficient virial dependent de temperatură  $[B_{CO_2}(20^{\circ}C) = -125,7 \text{ cm}^3/\text{mol}]$ . Valorile necesare pentru volumul molar al CO<sub>2</sub> se obțin din dependența  $V_{\mu}$  de presiune

la 20°C

$$V_{\mu} = 22400/P \quad (9.3)$$

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA

### 2.1. Metoda

Determinarea factorului de compresibilitate prin metoda Burnett constă în măsurarea presiunilor unor stări ale CO<sub>2</sub> obținute printr-o serie de destinderi izoterme în cursul fiecărei destinderi, păstrându-se constantă cantitatea de CO<sub>2</sub> (număr de moli).

### 2.2. DESCRIEREA DISPOZITIVULUI EXPERIMENTAL.

Dispozitivul experimental (fig. 9.1) se compune din celula de compresibilitate Burnett, din butelia cu gaz lichefiat, generatoare de gaz sub presiune ( $P_{CO_2}/20^\circ C \approx 56$  barr), din pompa de vacuum din momentul M și din 3 robinete speciale. Celula Burnett este formată din 2 incinte I<sub>1</sub> și I<sub>2</sub> (I<sub>1</sub> ≈ 3I<sub>2</sub>).

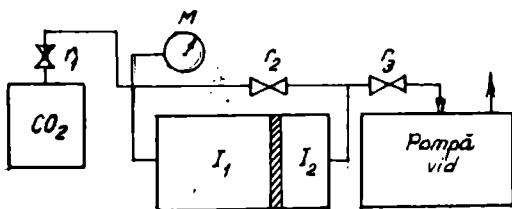


Fig. 9.1.

### 2.3. MARIMI EXPERIMENTALE : PRESIUNI.

### 2.4. MODUL DE LUCRU

a) O serie de determinări experimentale începe cu alimentarea incintei I<sub>1</sub> cu gaz la presiunea CO<sub>2</sub> din butelia. In acest scop se închide robinetul r<sub>2</sub> și se deschide robinetul r<sub>1</sub>. După alimentarea cu gaz, se închide r<sub>1</sub> păstrându-se închis pe durata unui set de determinări.

Se citește valoarea P<sub>0</sub> la manometru după stabilizarea sa.

b) se deschide robinetul r<sub>3</sub> și se racordează incinta I<sub>2</sub> la pompa de vacuum. Vacuumul în I<sub>2</sub> se face de fiecare dată timp de 1 min.

- c) se închide robinetul  $r_3$ , se oprește funcționarea pompei și se desface racordul dintre acesta și  $I_2$  (numai în această ordine).
- d) Se citește valoarea presiunii stabilizate la manometrul și se deschide  $r_2$  pentru destinderea  $\text{CO}_2$ .
- e) Se închide  $r_2$  și se deschide  $r_3$  pentru evacuarea gazului din  $I_2$
- f) Se reiau operațiunile b-e până la ultima destindere,  $P_n \gg 1$  bar.

### 2.5. Factori care influențează precizia rezultatelor.

- menținerea constantă a temperaturii care tinde să scadă prin efectul de răcire Joule-Thomson la destinderea  $\text{CO}_2$ .
- valoarea constantă a presiunii în incinta  $I_2$  după vidare și înaintea destinderilor
  - precizia manometrului
  - etanșeitaea instalației
  - puritatea  $\text{CO}_2$

### 3. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE.

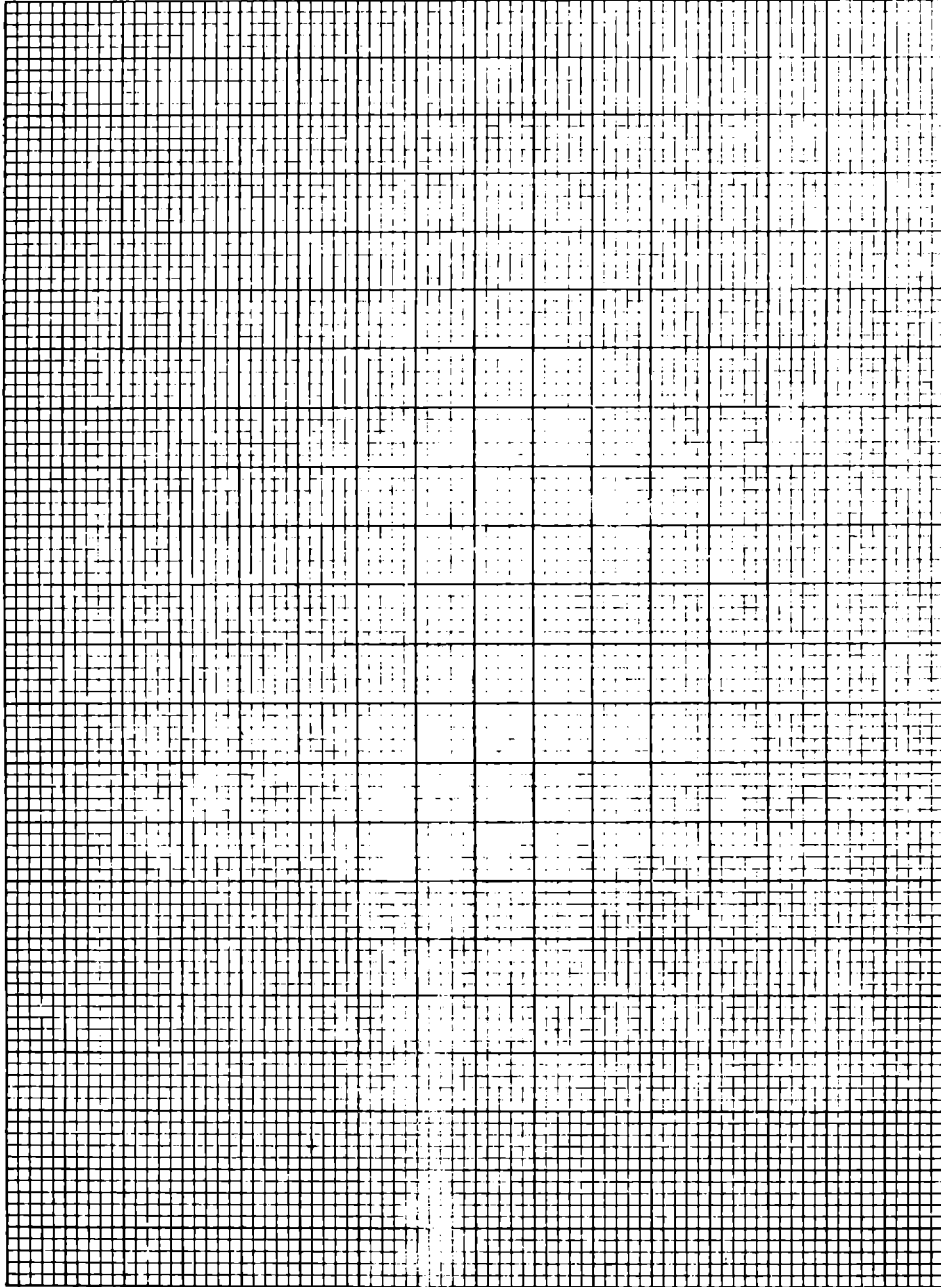
Din ecuația (9.1), numărul de moli de gaz înainte și după destinderea "i" este :

$$n = P_{i-1} V_1 / Z_{i-1} RT = P_i (V_1 + V_2) / Z_i RT \quad (9.4)$$

Din această ultimă ecuație rezultă :

$$Z_{i-1} = Z_i P_{i-1} V_1 / P_i (V_1 + V_2) \quad (9.5)$$

În acest mod se pot calcula valorile pentru  $Z$  dacă se cunoaște valoarea acestuia la ultima presiune citită. Dar cum ultima valoare a lui  $Z$  nu se poate obține experimental prin acest procedeu se înlocuiește cu valoarea calculată prin ecuația virială de stare. Valorile obținute prin calcul din ecuația cu coeficienți viriali și din diagrame generalizate, se compară cu cele experimentale. Valorile pentru volumele celor 2 incinte sunt :  $V_1 = 293 \text{ cm}^3$  și  $V_2 = 100 \text{ cm}^3$ .



Observație : La valorile de presiune citite la manometru, se adaugă presiunea atmosferică (0,1 MPa)

4. Datele obținute se trec în tabelul 9.1.

$P_1$ (MPa)	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$Z_B$	$Z_{DG}$	$Z_{exp}$
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				
7.				
8.				
9.				
10.				

5. Interpretări și discuții.





## 10. VARIATIA SOLUBILITATII SU TEMPERATURA.

### A. Lucrarea pe scurt.

1. Domeniul : tranziție de fază
2. Fenomene implicate : dizolvare și recristalizare
3. Dispozitive experimentale : Fiole prevăzute cu tub interior pentru a introduce termometre ; baie electrică de încălzire, cronometru.

4. Mărimi experimentale : se determină la răcire temperatura la intervale egale de timp (30 secunde) până la apariția primelor cristale.

#### 5. Mărimi calculate :

Se calculează entalpiile de dizolvare pentru soluțiile saturate luate în studiu ;  $\Delta H_{diz}^{sat}$

#### 6. Sistemul studiat : soluții de diferite concentrații :

I.  $KNO_3$  - în apă

II. naftalină în toluen

### B.1. Prezentare generală.

Fenomenul de dizolvare este însoțit în general de un efect termic . La  $p = \text{ot}$  aceste efecte se numesc entalpii (călduri) de dizolvare care sunt funcții de concentrația soluției, atingând valoarea maximă la saturație (  $\Delta H_{diz}^{sat}$  ).

Din studiul echilibrului de fază izobar între două componente miscibile în soluție și componenta dizolvată 2,



reiese relația între fracția molară a solidului și temperatura

$$\frac{d \ln x_2^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{diz}^{sat}}{RT^2} \quad (10.1)$$

care prin integrare conduce la :

$$\ln x_2^{\text{sat}}(T) = - \frac{\Delta H_{\text{diz}}^{\text{sat}}}{RT} + \text{const} \quad (10.2)$$

sau

$$\log x_2^{\text{sat}}(T) = - \frac{\Delta H_{\text{diz}}^{\text{sat}}}{2,303 RT} + \text{const} \quad (10.2')$$

în care  $x_2^{\text{sat}}$  este solubilitatea exprimată în fracția molară de saturație a componentului dizolvat, iar T temperatura la care se separă solidul.

Din reprezentarea grafică  $\log x_2^{\text{sol}} = f(T)$  rezultă :

$$\Delta H_{\text{diz}}^{\text{sat}} = -2,303 \text{ tg } \alpha \cdot R \quad (10.3)$$

În relațiile rezultate se consideră un coeficient de activitate unitar.

## 2. Partea experimentală.

2.1. Metoda : răcirea soluției cu separarea dizolvatului solid, deci stabilirea echilibrului între dizolvat și soluția lichidă saturată.

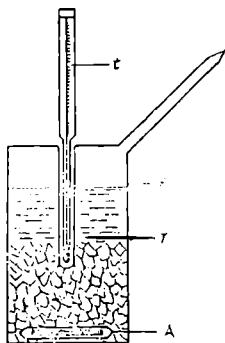


Fig.10.1. Fiolă pentru experiment.

## 2.2. Dispozitivul experimental.

Soluțiile cu fracții molare cunoscute sunt introduse în fiole (fig. 10.1) prevăzute cu un tub interior (T) pentru termometru (t).

Pentru o preluare cât mai bună a căldurii în tubul interior se pune ulei de parafină. Fiolele sunt prevăzute cu agitator magnetic (A) care are rolul de a

uniformiza temperatura în întreaga masă a soluției.

2.3. Mărimi experimentale : temperatura

2.4. Modul de lucru.

Se încălzesc pe rând fiolele cu probele de analizat în baie de apă până la dizolvarea completă a solidului.

Se răcesc soluțiile pe rând sub continuă agitare, urmărindu-se temperatura la intervale egale de timp (30 sec) observându-se punctul de schimbare a pantei curbei  $T = f(\text{timp})$ , punct care coincide cu depunerea primelor cristale. Aceasta este temperatura la care concentrația soluției a devenit concentrația de saturare (solubilitatea solidului la temperatura dată).

2.5. Factori care influențează precizia rezultatelor.

- evitarea recristalizării pe brațul lateral al fiolei
- precizia cu care se citește temperatura
- agitație continuă
- dizolvarea completă a probelor.

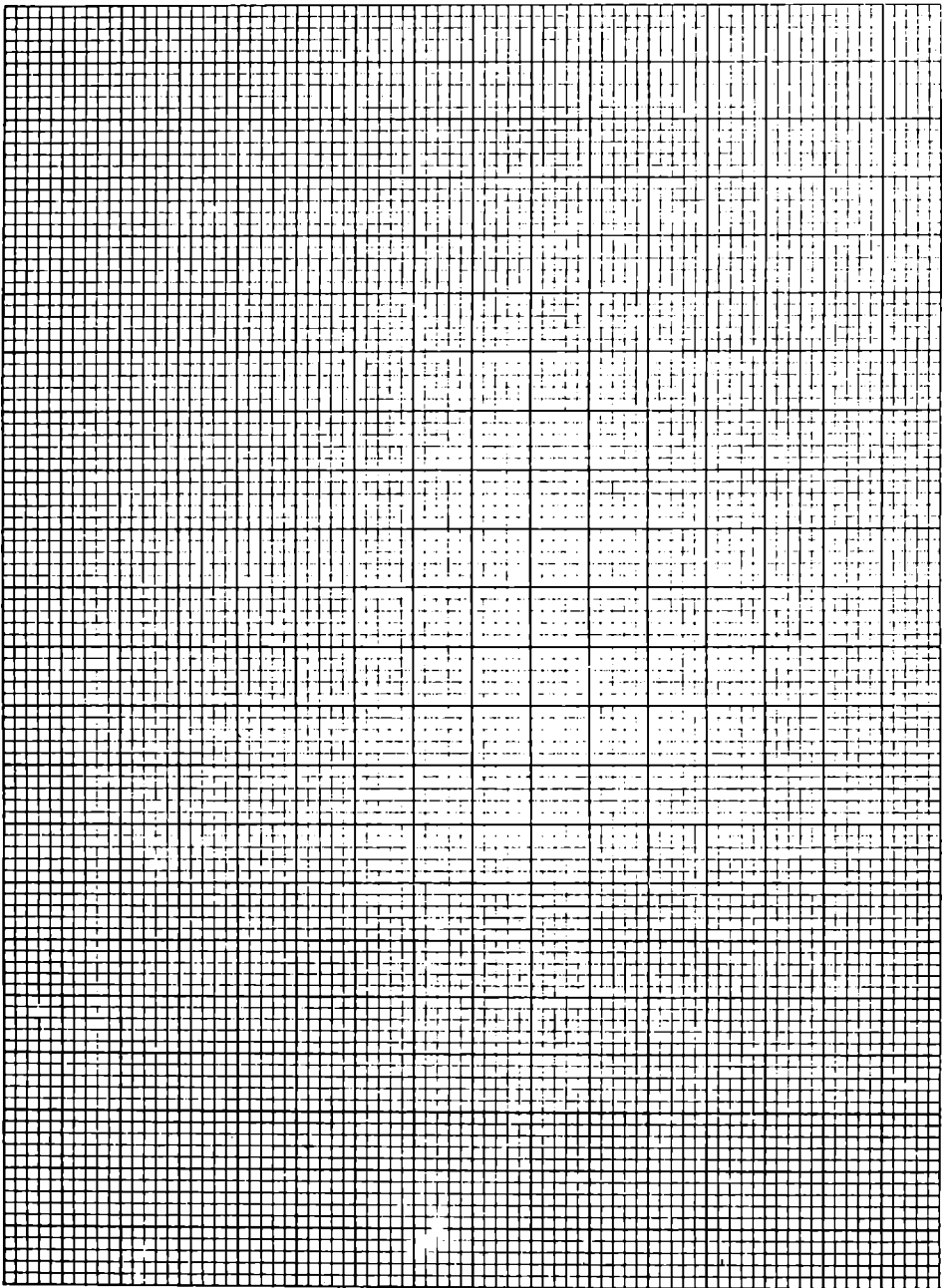
3. Prelucrarea datelor.

Prin prelucrarea matematică a funcției ( $\log x_2^{\text{sat}} = f(1/T)$ ) se determină pantele  $\text{tg } \alpha = \Delta \log x_2^{\text{sat}} / \Delta (1/T)$  și se calculează entalpiile de dizolvare pentru soluțiile saturate cu relația 10.3. utilizând valoarea medie pentru  $\text{tg } \alpha$ .

4. Datele obținute se trec în tabelul 10.1.

Nr. fiolei	Sistemul	Compoziția	$\log x_2$	t(°C)	T(K)	$\frac{1}{T}$ (K <sup>-1</sup> )	tg α (K)	$\Delta H_{\text{diz}}^{\text{sat}}$ Cal/mol
1	KNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	0,1003	-0,9986					
2		0,1758	-0,7549					
3		0,2339	-0,6309					
I	Nafta- lină + toluen	0,4901	-0,3097					
II		0,6006	-0,2214					
III		1	0	80,2				

5. Interpretări și concluzii.



## 11. CURBA DE SOLUBILITATE ÎN SISTEM TERNAR DE LICHIDE.

### A. Lucrarea pe scurt.

1. DOMENIUL : echilibre de fază în sisteme tricomponente.
2. Fenomene implicate : realizarea unui sistem ternar de lichide din care două să fie parțial miscibile.
3. Dispozitive utilizate : biurete, pahare Erlenmayer
4. Mărimi experimentale : volumele de alcool metilic adăugate amestecului apă-benzen (toluen) pentru a le face complet miscibile.
5. Mărimi calculate : se calculează pentru fiecare punct compoziția volumetrică a celor trei componente și se figurează diagrama triunghiulară.
6. Sistem studiat : apă-benzen (toluen) - alcool metilic.

### B. Prezentarea generală

Conform legii fazelor un sistem ternar de lichide poate fi cel mult tetravariant ( $F = C - P + 2$  și deci  $C = 3 \Rightarrow F = 3 - 1 + 2 = 4$ ). Pentru sistemele ternare de lichide restricțiile cele mai convenabile sunt : temperatură și presiune constante și deci legea fazelor devine  $F = C - P$  și deci sistemul poate fi cel mult bivariant și poate fi reprezentat printr-o diagramă plană.

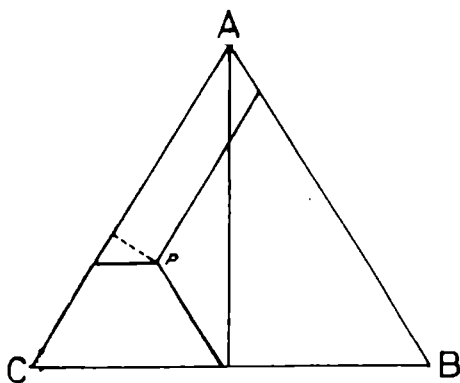
Sistemul ternar bivalent este omogen, deci monofazic ( $P=1$ ).

Se numește curbă de solubilitate în sistem ternar, curba continuă care dă ansamblul concentrațiilor la care sistemul bivariant (monofazic omogen) trece într-un sistem cu varianță mai mică. Deoarece experimental este mai ușor să se sesizeze momentul omogenizării pentru obținerea curbei de solubilitate se va realiza un amestec cu  $F < 2$  (cel puțin bifazic) și prin adaosul controlat

al unui component se va depista exact compoziția în momentul omogenizării.

Fazele în echilibru se numesc soluții conjugate iar dreapta care unește soluțiile conjugate se numește conodă, astfel că curba de solubilitate se poate defini și ca ansamblul soluțiilor conjugate. Punctul în care două soluții conjugate devin identice (conoda se reduce la un punct) se numește punct critic și în general nu coincide cu punctul extrem al curbei.

Un sistem ternar de componente A,B,C se reprezintă într-o diagramă triunghiulară (Fig. 11.1). Prin vârfurile triunghiului



echilateral ABC se reprezintă componentii puri. Un punct oarecare de pe una din laturi indică prezența în amestec a celor doi componente adiacenți și lipsa celui de-al treilea. Astfel punctul de pe latura BC indică lipsa substanței A și dă compoziția amestecului în B și C.

Un sistem ternar este reprezentat printr-un punct P în

Fig. 11.1. Diagramă ternară

interiorul triunghiului. Se folosesc proprietățile triunghiului echilateral :

a) suma segmentelor paralele la laturi, duse din P este constantă și egală cu latura triunghiului echilateral. Deci luând latura ca unitate, punctul P redă sistemul ternar prin fracțiunile de component. Deplasând punctul în câmpul diagramei se observă că :

- vârfurile triunghiului redau componentii puri

- laturile reprezintă binarele componentelor înscrise la extremele sale.
- b) dreapta paralelă cu una din laturi, reprezintă totalitatea amestecurilor de concentrație constantă de component din vârful opus laturii respective.
- c) dreapta dusă dintr-un vârf reprezintă totalitatea amestecurilor cu raport egal între concentrațiile componentelor de pe latura opusă.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA.

2.1. Metodă : omogenizare (lichide total miscibile) prin adăugare de metanol din biuretă.

2.2. Dispozitiv. Amestecul se realizează într-un pahar Erlemayer iar volumele substanțelor se măsoară cu biureta.

2.3. Mărimi experimentale : volume.

2.4. Modul de lucru.

Se lucrează cu amestecurile recomandate în tabelul de date (11.1).

Se realizează un amestec cunoscut de A și B în care predomină A și se adaugă C până la omogenizare (se obține punctul a pe curba de solubilitate).

Se adaugă soluției precedente cantitatea de B indicată în tabel, se adaugă din nou C până la omogenizare și se obține punctul b, ș.a.m.d.(fig. 11.2)

În timpul adăugării componentului C se agită continuu.

Se reiau determinările pentru un amestec A,B cu conținut predominant de B.

2.5. Factori care influențează rezultatele.

- vasele trebuie să fie curate și uscate
- măsurarea volumelor
- agitarea continuă la adăugarea componentului C

- marcarea corectă a momentului omogenizării
- calitatea substanțelor (puritate).

### 3. PRELUCRAREA DATELOR OBTINUTE.

Se calculează fracțiile de volum pentru fiecare component considerându-se că volumele sunt aditive și se reprezintă curba de solubilitate ( $\% X_1 = V_{x_i} / \sum_{i=1}^3 V_{x_i}$ )

### 4. TABEL DE DATE EXPERIMENTALE (11.1)

A (H <sub>2</sub> O) ml	10	10	10	10	10	10	10	10	0,5	1	2	3	4	6	8	10
B(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) ml	0,5	1	2	3	4	6	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10
C(CH <sub>3</sub> OH) ml																
% H <sub>2</sub> O																
% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>																
% CH <sub>3</sub> OH																

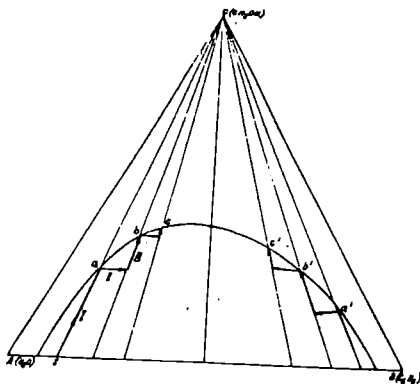
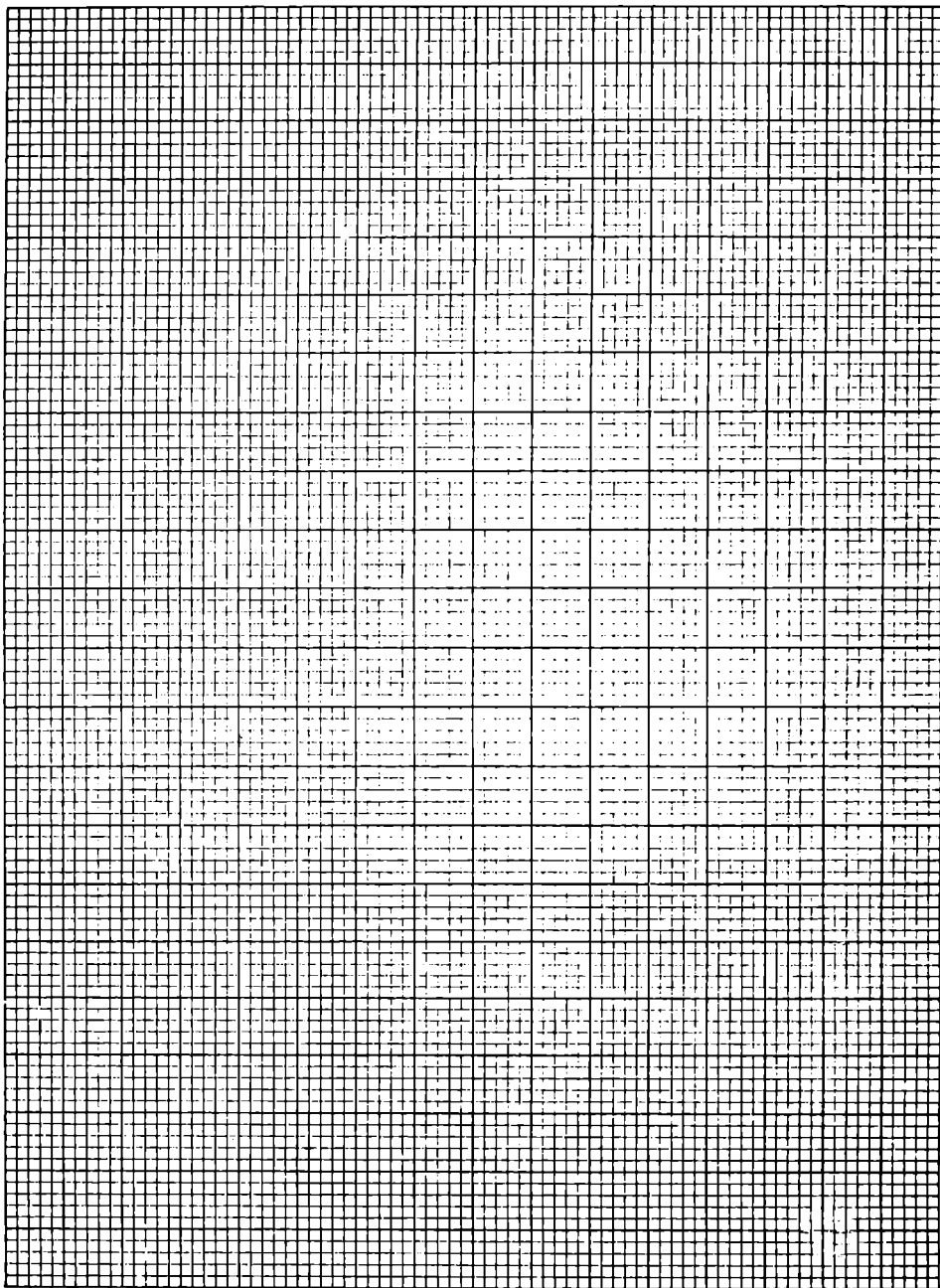


Figura 11.2.

### 5. INTERPRETARI, DISCUTII.





12. LEGEA LUI NERNSTA. Lucrarea pe scurt

1. Domeniul : Echilibre de fază
2. Fenomene implicate : Distribuția diferită a unui acid carboxilic între doi solvenți nemiscibili.
3. Dispozitive experimentale : pahare Erlenmayer cu dop, pâlnii de separare, biurete, pipete.
4. Mărimi experimentale : volumul de NaOH 0,1 n cu care se titrează probele conținând acidul carboxilic.
5. Mărimi calculate : concentrația molară a soluțiilor acide,
  - gradul de asociere al acidului
  - constanta de distribuție Nernst
6. Sistemul studiat : apa-benzen (toluen) - acid acetic.

B.1. Prezentare generală.

Dačić la un sistem de două lichide nemiscibile se adaugă o a treia substanță solubilă în cele două lichide, această substanță se distribuie între cele două lichide într-o anumită proporție. Aplicând legea fazelor acestui sistem de trei componente, variația sa este :

$$F = C - P + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$$

de unde rezultă că fixând temperatura și presiunea, o singură variație determină compoziția întregului sistem. Astfel, dacă la o temperatură dată este cunoscută concentrația într-un strat, concentrația în celălalt strat trebuie să fie determinată.

Considerând  $C_A^\alpha$  și  $C_A^\beta$  concentrațiile molare la echilibru în cele două faze lichide  $\alpha$  și  $\beta$  la  $T$  și  $p = \text{ct}$  raportul

$$\frac{C_A^\alpha}{C_A^\beta} = \text{const} = K(T, P) \quad (12.1)$$

este independent de cantitatea de substanță dizolvată (aceasta se împarte între cele două straturi în raport constant).

Această expresie constituie legea de distribuție sau de repartiție a lui Nernst. Constanta K poartă numele de coeficient de distribuție sau coeficient de repartiție.

Legea de distribuție în termeni de concentrații (rel.12.1) se aplică teoretic numai soluțiilor diluate și această particularizare a legii reprezintă numai o aproximație, forma generală fiind exprimată în funcție de activitățile substanței solubile în fazele  $\alpha$  și  $\beta$ .

$$K(T,P) = \frac{a_A^\alpha}{a_A^\beta} \quad (12.2)$$

Legea de distribuție așa cum este exprimată în ecuațiile (12.1) și (12.2) este bazată pe presupunerea unei comportări ideale a soluțiilor și pe ipoteza că substanța dizolvată nu modifică miscibilitatea celor două lichide.

Substanța dizolvată poate să prezinte asocieri sau disocieri, într-unul sau ambele straturi.

Dacă substanța A dizolvată se prezintă în stratul  $\alpha$  sub formă de molecule asociate  $nA$ , iar în stratul  $\beta$  sub formă de asociate  $A_n$ , distribuția corespunzătoare echilibrului



duce la

$$\frac{(c_A^\alpha)^n}{(c_A^\beta)^m} = K'(T,P) \quad (12.3)$$

sau

$$\frac{c_a^\alpha}{(c_A^\beta)^{m/n}} = K(T,P) \quad (12.4)$$

Prin logaritmare :

$$\log C_A^{\alpha'} = \log K(T,P) + \frac{m}{n} \log C_A^\beta \quad (12.5)$$

care, luând drept coordonate  $C_A^d$  și  $C_A^b$  este ecuația unei drepte cu panta  $p = m/n$  și ordonata la origine  $\log K$ .

## 2. Partea experimentală.

### 2.1. Metoda.

Se va studia un sistem ternar alcătuit din doi solvenți nemiscibili și un acid carboxilic miscibil cu ambii solvenți.

Metoda constă în determinarea concentrației acidului în cei doi solvenți puri.

### 2.2. Dispozitiv experimental.

Pentru determinare sunt necesare 4 pahare cu dop rotat de tip Erlenmayer (100 ml), 4 pâlnii de separare, pipete de 5, 10 și 25 ml, biuretă.

### 2.3. Mărimi experimentale: concentrația molară

### 2.4. Mod de lucru.

În patru pahare se pun 25 ml apă distilată, 25 ml benzen și 1, 2, 3, 4 ml acid acetic concentrat.

Se agită foarte bine amestecurile (10-15') pentru a atinge echilibrul de fază.

Se transferă amestecurile în pâlnii de separare.

Se lasă să se separe straturile.

Se separă straturile (soluțiile conjugate).

Se determină volumele de NaOH 0,1 n n cu care se titrează probe de 1 ml strat apos + 10 ml apă distilată și 5 ml strat benzenic.

### 2.5 Factori care influențează precizia rezultatelor.

Precizia pipetărilor, timpul de agitare a soluțiilor, separarea completă a straturilor și titrarea până la punctul de echivalență, puritatea reactivilor.

### 3. Prelucrarea datelor.

Se determină concentrațiile în moli/l cu relația :

$$C_a V_a = C_b V_b \text{ unde}$$

$C_a, C_b$  concentrațiile molare ale acidului respectiv bazei.

$V_a$  = volumul stratului luat pentru titrare (1 ml respectiv 5 ml)

$V_b$  = volumul NaOH 0,1 n

- Se reprezintă grafic cele patru puncte corespunzătoare celor 4 determinări în coordonate  $\log C_a$  și  $\log C_A$ .

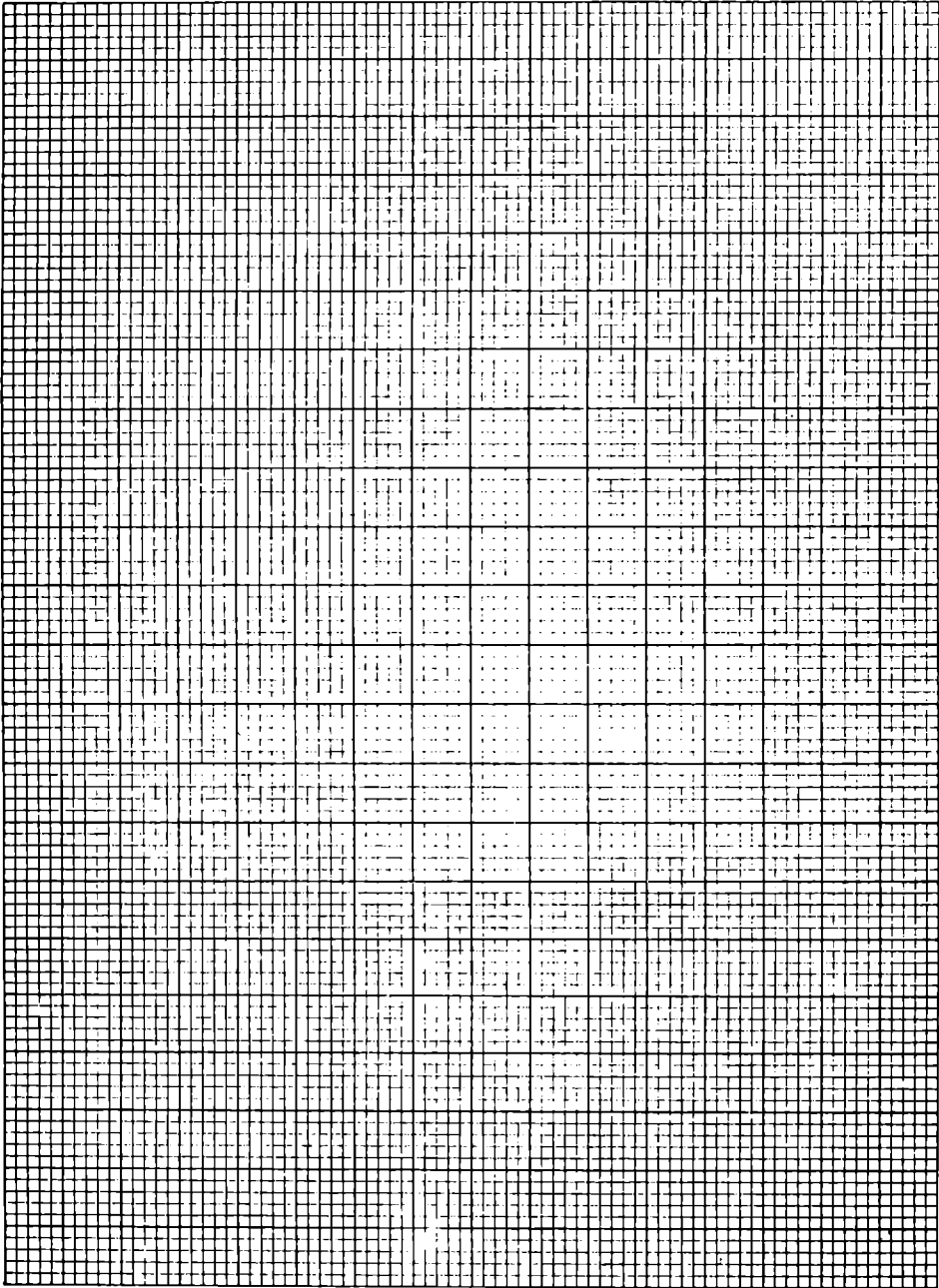
- Se determină grafic panta  $m/n$  și ordonata la origine  $\log K$ .

Se calculează  $K_{(T,P)}$  cu ajutorul relației (12.4)

### 4. Tabel de date experimentale.

Pălănia	Concentrația (mol/l)		m/n	$K_{(T,P)} = \frac{C_A^{\alpha}}{(C_A^{\beta})^{m/n}}$
	$C_A$	$C_A$		
1				
2				
3				
4				

### 5. Interpretări și concluzii.



13. DETERMINAREA CURBELOR DE FIERBERE SI DE CONDENSARE  
PENTRU UN AMESTEC DE DOUA LICHIDE PERFECT MISCIBILE

Consideram sistemul :



in care atat solventul cat si substanta dizolvata sunt volatile.

Consideram echilibrul izobar ( $p=ct$ ) si admitand ca solventul si substanta dizolvata se vaporizeaza independent, constantele de echilibru ale procesului de transfer a componentelor dintr-o faza in alta, se scriu :

$$K_1 = \frac{x_1^g}{x_1^L} = \frac{1-x_2^g}{1-x_2^L} \quad ; \quad K_2 = \frac{x_2^g}{x_2^L} \quad (1)$$

Din ecuatia :

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2)$$

rezulta prin integrare :

$$\ln \frac{x_1^g}{x_1^L} = - \frac{\Delta H_1^V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) \quad (3)$$

$$\ln \frac{x_2^g}{x_2^L} = - \frac{\Delta H_2^V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0} \right) \quad (3')$$

unde  $\Delta H_1^V$  si  $\Delta H_2^V$ , reprezinta caldurile molare de vaporizare ale componentelor 1 si respectiv 2. Notam pentru prescurtare ;

$$K_1 = \frac{x_1^g}{x_1^L} = \frac{1-x_2^g}{1-x_2^L} = e^{\lambda_1} \quad ; \quad K_2 = \frac{x_2^g}{x_2^L} = e^{-\lambda_2} \quad (4)$$

Explicitand aceste relatii in raport cu  $x_2^g$  si  $x_2^L$ , concentratiile la echilibru ale componentei 2 in faza gazoasa si respectiv lichida se obtin relatiile :

$$x_2^g = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1} \quad (5)$$

$$x_2^L = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}} \quad (5')$$

cunoscute ca relatiile lui van Laar.

Relatia (5) reprezinta ecuatia curbei de fierbere, iar (5') ecuatia curbei de condensare. Relatiile (5) si (5') se aplica de asemenea si la calcularea curbelor lichide si solide, pentru un sistem care formeaza o serie continua de cristale mixte.

Consideratiile facute sunt valabile pentru un sistem ideal. In cazul unui sistem neideal, in locul fractiilor molare se introduc activitatile.

Reprezentarea grafica a dependentei compozitiei-temperatura redade de ecuatiiile lui van Laar, conduce la diagrame de tipul celei din figura 1.

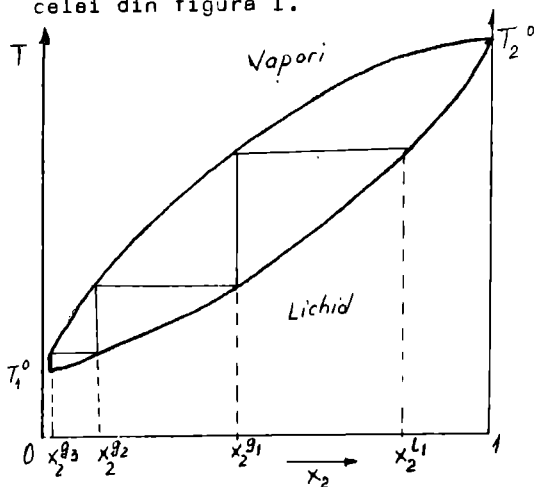


Figura 1

Intre cele doua curbe exista un domeniu de coexistenta a vaporilor si lichidului. Incalzind la fierbere amestecul de compozitie  $x_2^{l_1}$ , la temperatura  $T$ , se vor forma vapori de compozitie  $x_2^{g_1}$ , in echilibru cu lichidul de compozitie  $x_2^{l_1}$ . Condensand integral acesti vapori, se va forma un amestec lichid de aceeaasi compozitie :

$$x_2^{l_2} = x_2^{g_1} .$$

Acest amestec e mai bogat in componenta mai volatila. Incalzind din nou la fierbere, la temperatura  $T$  acest amestec lichid de compozitie ( $x_2^{l_2}$ ) se formeaza la echilibru vapori de compozitie ( $x_2^{g_2}$ ). Prin condensarea integrala a acestora se formeaza amestecul lichid de aceeaasi compozitie ( $x_2^{l_3} = x_2^{g_2}$ ) si mai bogat in componente 1, mai volatila. Repetand aceasta operatie, adica efectuand ceea ce se numeste distilare fractionata, se poate ajunge la obtinerea unei fractiuni, continand aproape numai componentul 1. Stabilirea acestor diagrame este deci de mare importanta in efectuarea operatiei de distilare fractionata.

Exista amestecuri formate din doua lichide a caror curbe de fierbere si condensare prezinta maxime sau minime. Punctele extreme reprezinta puncte comune pentru cele doua curbe, cand faza lichida si faza de vapori au o compozitie comuna, la aceeaasi temperatura. Avem de a face in acest caz cu un azeotrop. In acest punct amestecul lichid se comporta ca un corp pur distilat la o temperatura constanta ( $x_2^g = x_2^l$ ). Diagramele de faza in acest caz, au urmatorul aspect (figura 2).

In lucrarea de fata se studiaza amestecul binar acetona-cloroform, care pentru o anumita compozitie formeaza un azeotrop cu maximum.



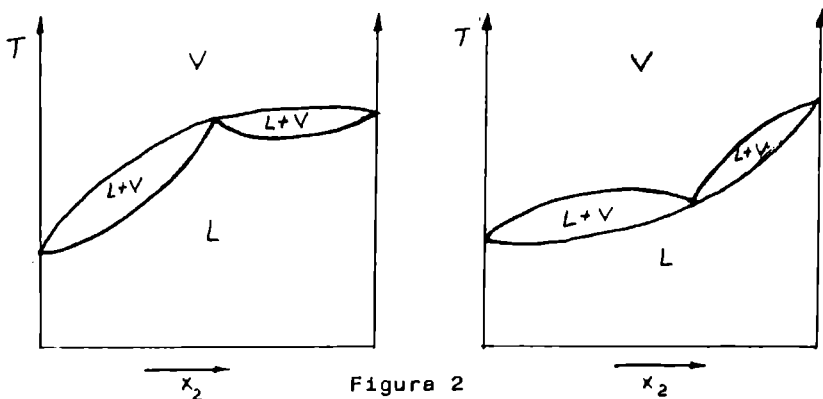


Figura 2

### MODUL DE LUCRU SI CALCULUL REZULTATELOR

Cele șase probe continand amestecuri de compozitii diferite, calculate in asa fel incat sa acopere intregul domeniu de compozitie, sunt asezate in eticle cu dop rotat.

Numarul probei este indicat pe eticla iar compozitia este indicata in tabelul I.

Tabelul I

Proba	V (cm <sup>3</sup> ) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	V (cm <sup>3</sup> ) CHCl <sub>3</sub>
1	5	45
2	20	30
3	25	25
4	30	20
5	35	15
6	42,5	7,5

Continutul fiecarei eticle se trece pe rand intr-un balon cu elif care se ataseaza la instalatia de distilare (fig.3). Sub balon se aduce baia de incalzire (cu apa sau electrica). Amestecul de lichide se aduce la fierbere si se noteaza temperatura constanta de fierbere la care coexista faza lichida (din balon) cu cea de vapori condensati in partea P a instalatiei.

Pentru a determina compozitia fazei lichide se iau cateva picaturi cu o pipeta bine uscata, din balon care se analizeaza la refractometru. La fel din faza de vapori condensati, se iau prin robinetul cu elif (F), cateva picaturi pentru analiza.

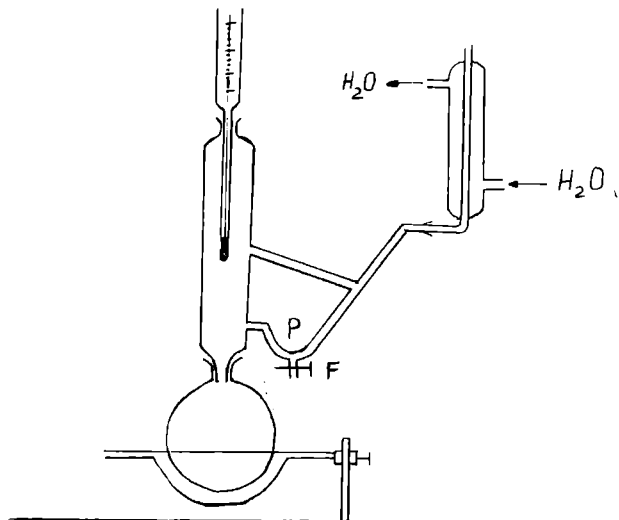


Figura 3

Cu ajutorul graficului  $x_{\text{CHCl}_3} = f$  (indice de refractie), atasat la lucrare, se determina fractia molara a cloroformului in cele doua faze. Operatia se repeta identic pentru toate cele sase eolutii.

Se trec intr-un grafic pe ordonata valorile temperaturilor de fierbere, iar pe abscisa fractiile molare ale cloroformului (componenta 2) in faza lichide si in faza de vapori. Prin unirea punctelor ce redev faza lichide se obtine curba lichidului, iar prin unirea celor ce caracterizeaza faza de vapori - curba vaporilor. Sistemul acetona-cloroform prezinta un azeotrop de maxim pentru care se determina temperatura de fierbere si compozitia.

Cunoscand punctele de fierbere ale componentelor pure : acetona p.f. =  $56,3^{\circ}\text{C}$  si cloroform p.f. =  $61,2^{\circ}\text{C}$ , se pot calcula coeficientii de activitate ( $\gamma_i^L$ ) ai componentelor respective in amestecurile studiate.

Astfel se considera o comportare ideala in faza de vapori si neideala pentru faza lichida. Relatiile (3) conduc pentru componentul 1 la :

$$\ln \frac{x_i^g}{x_i^L \gamma_i^L} = - \frac{\Delta H_i^V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{\circ}} \right) \quad (6)$$

de unde :

$$\ln \gamma_i^L = \ln \frac{x_i^g}{x_i^L} + \frac{\Delta H_i^V}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^{\circ}} \right) \quad (6')$$

Se dau pentru acetona  $\Delta H_1^V = 7058$  cal/mol (la punctul sau de fierbere), iar pentru cloroform  $\Delta H_2^V = 7080$  cal/mol (la punctul sau de fierbere). Se vor calcula si se vor reprezenta grafic coeficientii de activitate ai celor doua componente in amestecurile date.

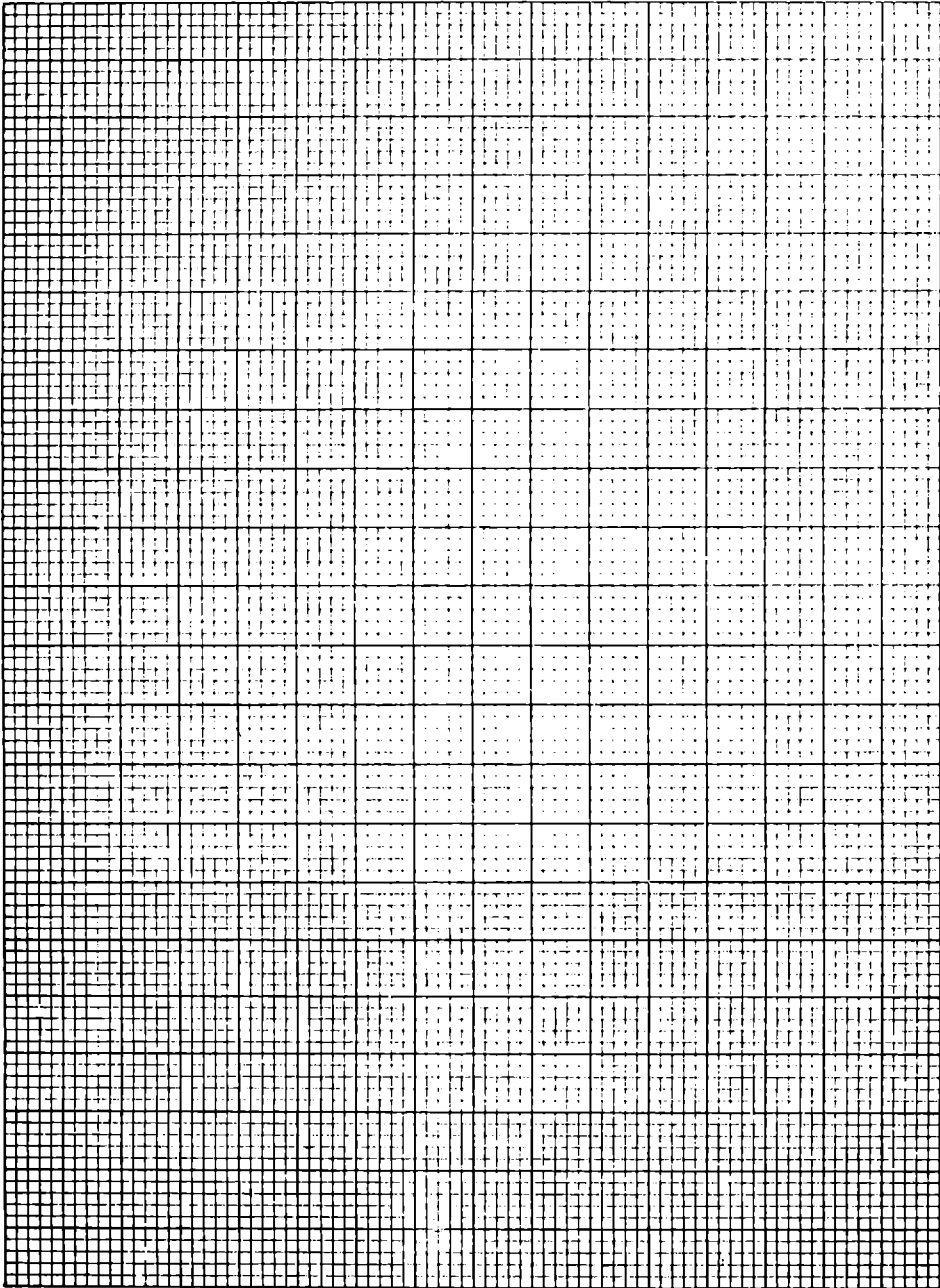
**ATENȚIE**

- După terminarea distilării baloanele se răcesc pentru a se diminua procesul de evaporare care ar avea ca efect modificarea compozițiilor amestecurilor ;
- Rezultatele experimentale se vor trece într-un tabel de forma ;

Tabelul II

Proba	Temp.de fierbere (°C)	Indici de refracție		Compoz.de echilibru	
		$n_{25}^D$		$x_1$	
		lichid	condens	lichid	condens
0	61,2° - CHCl <sub>3</sub>	1,4480			
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7	56,3° -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	1,3555			

Concluzii și interpretări:



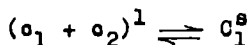
§ 14. DETERMINAREA ACTIVITĂȚII TERMODINAMICE PRIN  
METODA CRIOSCOFICA

**A. Lucrarea pe scurt**

1. Domeniul lucrării : Termodinamica echilibrelor de fază S-L
2. Fenomene implicate : solidificarea unor soluții apoase prin răcire.
3. Dispozitive experimentale : termostat-criostat
4. Mărimi experimentale : concentrația soluțiilor, temperatura de solidificare
5. Mărimi de calcul : coeficienți de activitate termodinamică în soluții de diverse concentrații.
6. Sistemul studiat : soluții apoase de NaCl de conc. : 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,8 ; 1,0 (molal)

**B. Prezentare generală**

Metoda crioscopică pentru determinarea activității termodinamice se bazează pe proprietatea soluțiilor de a congela (a se solidifica) la temperaturi mai mici decât temperatura de congelare a solvenților puri. Dacă se consideră o soluție binară conținând o substanță dizolvată nevolatilă, între soluție și solventul pur separat în faza solidă, se stabilește echilibrul :



Dacă se notează cu  $(\Delta^s H)_{T_1}$  entalpia de solidificare a solventului la temperatura de congelare a soluției și cu  $(\Delta^s H)_{T_1^0}$ , entalpia de solidificare a solventului la temperatura sa de solidificare,  $T_1^0$ , între cele două efecte termice există relația :

$$(\Delta^{\text{SH}})_{T_1} = (\Delta^{\text{SH}})_{T_1^0} - \Delta C_p \theta \quad (14.1)$$

unde :

$$\Delta C_p = C_{p_1}^s - \bar{C}_{p_1}^l \quad (14.2)$$

și

$$\theta = T_1^0 - T_1 \quad (14.3)$$

În faza solidă a echilibrului considerat există numai cristale de solvent, iar fracția molară a solventului,  $x_1^s = 1$  și coeficientul de activitate  $\gamma_1^s = 1$ , deci  $x_1^s \gamma_1^s = 1$  (sau  $a^s = 1$ ). În faza lichidă reprezentată de soluția formată din cei doi componente  $x_1^l \gamma_1^l \neq 1$  sau  $x_1^l \gamma_1^l = a_1^l$  (activitatea termodinamică a componentului 1 în faza lichidă).

Constanta de distribuție a lui Nernst se poate scrie pentru componentul 1 distribuit între faza lichidă și cea solidă :

$$K = a_1^s / a_1^l = 1 / a_1^l \quad \text{sau} \quad \ln K = -\ln a_1^l \quad (14.4)$$

Variația constantei de distribuție cu temperatura este :

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = (\Delta^{\text{SH}})_{T_1} / RT_1^2 = -\left( \frac{\partial \ln a_1^l}{\partial T} \right)_p \quad (14.5)$$

Rezultă :

$$d(\ln a_1^l) = \frac{(\Delta^{\text{SH}})_{T_1^0} - (\Delta C_p)\theta}{R(T_1^0)^2(1-\theta/T_1^0)^2} d\theta \quad (dT = -d\theta) \quad (14.6)$$

Efectuând calculele rezultă :

$$\lg a_1^l = \frac{1}{2,3 R(T_1^0)^2} \left[ (\Delta^{\text{SH}})_{T_1^0} \theta + \left( \frac{(\Delta^{\text{SH}})_{T_1^0}}{T_1^0} - \frac{\Delta C_p}{2} \right) \theta^2 \right] \quad (14.7)$$

Atât  $(\Delta^{\text{SH}})_{T_1^0}$  cât și  $T_1^0$  și  $\Delta C_p$  sunt mărimi specifice solventului pur și reprezintă cantități constante pentru soluțiile apoase. Pentru evaluarea activității termodinamice a apei conținută în soluții apoase, relația 14,7 devine :

$$\lg a_1^l = -4,211 \cdot 10^{-3} \theta - 2,2 \cdot 10^{-6} \theta^2 \quad (14.8)$$

La calculul activității substanțelor dizolvate se aplică ecuația Gibbs-Duhem :

$$x_1^{\ell} d \ln a_1^{\ell} + x_2^{\ell} d \ln a_2^{\ell} = 0 \quad (14.9)$$

În cazul soluțiilor apoase,  $x_1 = 55,51/(m + 55,51)$  și  $x_2^{\ell} = m/m+55,51$  și deci

$$d \ln a_2 = \frac{55,51}{R(T_1^{\circ})^2 m} \left[ (\Delta^{\text{SH}})_{T_1^{\circ}} + \left( \frac{2 (\Delta^{\text{SH}})_{T_1^{\circ}}}{T_1^{\circ}} - \frac{\Delta C_p}{2} \right) \Theta \right] dm \quad (14.10)$$

În soluții foarte diluate,  $\Theta \rightarrow 0$  și  $a_2^{\ell} \rightarrow m$  iar ecuația (14.10) devine :

$$dm/m = \left[ 55,51/R(T_1^{\circ})^2 m \right] (\Delta^{\text{SH}})_{T_1^{\circ}} d\Theta \quad (14.11)$$

Rezultă :

$$d\Theta/dm = \left[ R(T_1^{\circ})^2/55,51 (\Delta^{\text{SH}})_{T_1^{\circ}} \right] = k_{\text{cr}} \quad (14.12)$$

$k_{\text{cr}}$  reprezintă constanta crioscopică.

Pentru un sistem ideal :

$$\Theta = k_{\text{cr}} \cdot m \quad \text{sau} \quad \Theta/k_{\text{cr}} = m \quad (14.13)$$

Dacă sistemul este neideal :

$$\Theta/k_{\text{cr}} = m(1-j) \quad (14.14)$$

unde  $j$  este factorul de abatere pentru componentul neideal al sistemului. Prin derivare se obține :

$$d\Theta/k_{\text{cr}} = dm - mdj - jdm \quad (14.15)$$

sau :

$$d\Theta/k_{\text{cr}} \cdot m = (1-j)d \ln m - dj \quad (14.16)$$

Din ecuațiile (14.10), (14.12) și (14.16) rezultă :

$$d \ln(a_2/m) = -j d \ln m - dj + \frac{55,51}{R(T_1^{\circ})^2} \left( \frac{2 (\Delta^{\text{SH}})_{T_1^{\circ}}}{T_1^{\circ}} - \Delta C_p \right) \frac{\Theta}{m} dm \quad (14.17)$$

Integrând ultima ecuație de la  $m = 0$  până la  $m$ , rezultă :

$$\ln(a_2/m) = - \int_0^m \frac{1}{m} dm - (j-j_0) + \frac{55,51}{R(T_1^0)^2} \int_0^{\theta(m)} \left( \frac{\Delta^{\text{SH}}_{T_1}}{T_1^0} - \Delta C_p \right) \frac{Q}{m} d\theta \quad (14.1)$$

Trecerea la  $\lg$  și particularizarea pentru soluții apoase conduce la :

$$\lg \mathcal{F}_2 = \lg(\mathcal{F}_2)_0 - \int_{m_0}^m j d \lg m - \frac{j-j_0}{2,3} + \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{\gamma} \int_{\theta(m_0)}^{\theta(m)} \frac{Q}{m} d\theta \quad (14.19)$$

Integralele din expresia precedentă se pot rezolva grafic. Valorile obținute pentru  $\mathcal{F}_2$  reprezintă valorile coeficienților de activitate ai substanței dizolvate la temperatura de congelare a soluției.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALA

### 2.1. Metoda

Determinarea temperaturilor de congelare ale unor soluții

apoase de NaCl se face prin citirea directă a acestora în eprubete cu pereți dubli (crioscop) pe termometrul Beckman. Eprubetele sunt introduse într-un termostat-criostat.

### 2.2. Descrierea dispozitivului experimental

Crioscopul (fig. 14.1) este compus dintr-o eprubetă B cu diametru mai mare, dintr-o eprubetă mai mică C în care sunt introduse termometrul Beckmann TB, cu agitator manual AM și soluțiile de studiat.

Temperatura în criostat trebuie să fie cu 3-5 grade mai mică decât

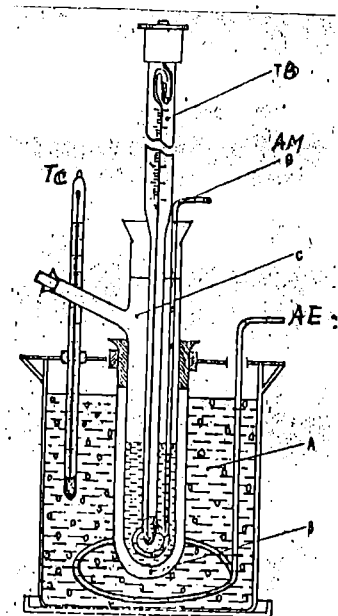


Fig. 13.1. Crioscop



temperatura de congelare a soluției introduse în crioscop, temperatură care se urmărește la termometrul de control TC.

### 2.3. Mărimi experimentale

- În această lucrare se prepară soluții apoase de NaCl de diverse concentrații molale : 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0.
- Se citește temperaturile de congelare ale solventului pur (apei) și ale soluțiilor menționate.

### 2.4. Modul de lucru

- Se reglează termometrul Beckmann astfel încât toate citirile de temperatură să se facă pe lungimea dată a scalei (fără alte reglementări ulterioare). În acest scop, la valoarea temperaturii 0°C (temperatura de congelare a apei), reperul Hg de pe scala termometrului trebuie să se situeze la partea superioară a acesteia.
- Se determină temperatura de congelare a apei. În cursul determinărilor se observă o scădere a temperaturii sub punctul de congelare (subrăcire) și apoi o creștere urmată de stabilizare la valoarea temperaturii caracteristică echilibrului de fază. După citirea primei valori, se scoate eprubeta din criostat și se încălzește la temperatura laboratorului până la topirea gheții, după care se reia determinarea, făcându-se în final media.
- Se determină similar temperaturile de solidificare ale soluțiilor preparate.

### 2.5. Factori care influențează precizia rezultatelor.

- Concentrația soluțiilor
- Determinarea temperaturilor de congelare, temperaturi ale echilibrelor de fază, nu ale fazelor subrăcite.

### 3. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE.

Din valorile temperaturilor obținute experimental se calculează activitatea solventului, coeficientul de activitate al substanței dizolvate și coeficientul osmotic  $\phi = \Theta/(k_0 m) = 1-j$

$$[k_0(\text{apm}) = 1,858 \text{ grade/mol}]$$

Coeficientul de activitate  $\gamma_2$  al substanței dizolvate se determină cu ajutorul ecuației (14.19) Integralele se rezolvă grafic. Pentru determinarea  $(\gamma_2)_0$ , limitele integralelor se consideră între 0 și  $m_0 = 0,2$ . Dificil de rezolvat este integrala în j, deoarece în integrala ultimă,  $\Theta/m$  este funcție liniară de  $\Theta$ .

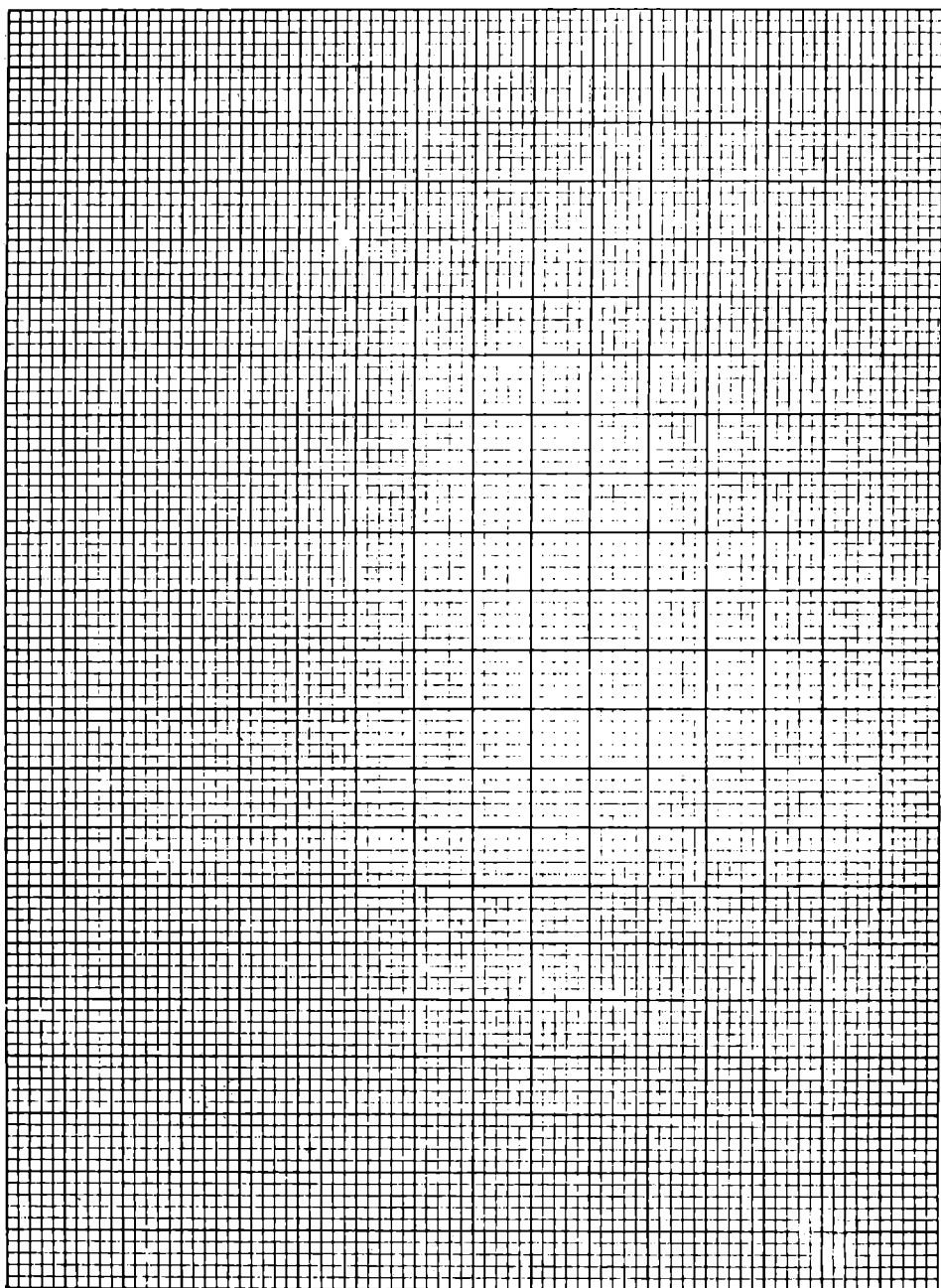
(În rezolvarea grafică, se planimetrează suprafața de sub curbe).

### 4. TABELE DE DATE

Datele obținute experimental și cele calculate cu ajutorul relațiilor prezentate, se trec într-un tabel de forma :

m	T(°C)	$\Theta$ (°C)	$\Theta/m$ ( $\frac{\text{grad}}{\text{mol}}$ )	j	j/m	$\gamma_2$	$\phi$
0							
0,2							
0,4							
0,6							
0,8							
1,0							

### 5. Interpretări. Discuții. Concluzii.

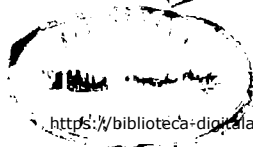


BIBLIOGRAFIE

1. Praktikumsaufgaben, Heidelberg, 1971.
2. F.Daniels, "Experimental Physical Chemistry", Mc.Graw Hill, New York, 1970 .
3. Rodica Vîlcu, "Termodinamica chimică", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1994.
4. Chemische Thermodynamik-Arbeitsbuch, Univ.Leipzig, 1978.
5. I.G.Murgulescu și R.Vîlcu "Introducere în Chimia fizică" vol.III, "Termodinamica chimică ", Ed.Academiei R.S.R., Bucureşti 1982.
6. Rodica Vîlcu, E.Tomaș, E.Lucinescu, I.Găinar, I.Ciocăzanu, Z.Cenușe, St. Perişanu, E.Sălăgean, V.Meltzer, Gh.Anițescu, "TERMODINAMICA CHIMICA ", Indrumar de lucrări practice " 1987.,Centrul de Multiplicare al Institutului Politehnic București.

VERIFICAT  
2017

VERIFICAT  
2007



---

---

**Tiparul s-a executat sub cda 483/1998 (continuare tiraj)  
la Tipografia Editurii Universității din București**

---

---





**ISBN 973 - 575 - 091 - 0**

**Lei 6100**