

Determinazione di un' entalpia di reazione con metodo calorimetrico

November 5, 2018

1 Sommario

Scopo dell' esperimento è la determinazione dell' entalpia molare della reazione di riduzione di MnO_4^- con Fe^{2+} in ambiente acido.

2 Parte sperimentale

L'esperienza consiste di due misurazioni separate: la prima volta a determinare la capacità termica del calorimetro e la seconda a misurare la variazione di entalpia associata alla reazione in esame.

2.1 Determinazione della capacità termica del calorimetro

- a) Prelevare direttamente nel Dewar 100 mL di HCl 0.1 N (usare una buretta).
- b) Nel fondo della campana, pesare accuratamente circa 0.5g di TRIS, $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$. Chiudere la campana ed avvitarla al supporto.
- c) Assemblare il sistema ed avviare l'agitazione.
- d) Calibrare il registratore come descritto nella sezione 2.3.
- e) Far partire lo scorrimento della carta. Attendere che la temperatura si stabilizzi (sia costante o vari linearmente nel tempo); a questo punto, senza interrompere l'agitazione, premere la bacchetta di vetro inserita nella campana per mescolare i reattivi.
- f) Attendere che la temperatura si stabilizzi nuovamente.
- g) Fermare lo scorrimento della carta e alzare il pennino.
- h) Fermare l'agitazione.
- i) Smontare il sistema e lavarlo con acqua e acetone. Asciugarlo con aria compressa o con il phon freddo.

2.2 Determinazione dell' entalpia associata alla reazione di riduzione di MnO_4^- con Fe^{2+} in ambiente acido.

- a) In un becher da 250 mL pesare accuratamente 1.5 g di FeSO_4 e portarli in soluzione con 150 mL di H_2SO_4 1N.
- b) Prelevare 100 mL di questa soluzione e metterli nel Dewar.
- c) Pesare accuratamente nel fondo della campana 0.1 g di KMnO_4 , chiudere la campana e dal foro superiore pipettare 10 mL di H_2SO_4 1N.
- d) Agitare ripetutamente affinché il sale si sciolga.
- e) Assemblare il sistema e procedere come nella misurazione precedente.

2.3 Calibrazione del registratore

- a) Scegliere sul registratore un fondo scala di 1 V (per il calorimetro Parr 1451 $1\text{V} = 10^\circ\text{C}$).
- b) Con il selettore sulla posizione ZERO spostare la penna sullo zero della carta mediante il potenziometro corrispondente del calorimetro o con il potenziometro di zero del registratore.
- c) Spostare il selettore sulla posizione NULL e controllare che la penna rimanga sullo zero della carta. Se ciò non avviene riportarla in posizione con il potenziometro corrispondente. Questo corrisponde a porre eguale a zero il segnale in uscita a 20°C .
- d) Spostare il selettore sulla posizione CAL e con il potenziometro corrispondente portare la penna a fondo scala. L' intervallo sulla carta corrisponde ora a 10°C .
- e) Spostare il selettore sulla posizione READ e leggere la temperatura sulla carta.
- f) Per una lettura più accurata della temperatura usare un metodo di zero: riportare a zero la penna usando il pannello di controllo della temperatura dello strumento. Ogni scatto del selettore corrisponde a 1°C ; per intervalli inferiori al grado usare il potenziometro sottostante. La temperatura viene così letta direttamente sul pannello di controllo. Se, come nel caso in esame, la variazione di temperatura provocata dalla reazione è inferiore al grado si può a questo punto aumentare la sensibilità dell' strumento scegliendo sul registratore un fondo scala di 0.1 V. Se è il caso, riportare la penna a zero usando il potenziometro di controllo della temperatura. **Non usare a questo scopo nè il potenziometro di zero del registratore nè quello di ZERO o di NULL del calorimetro.**
- g) Leggere ed annotare la temperatura.

2.4 Calcolo della capacità termica del calorimetro

Il calore prodotto dalla reazione del TRIS con HCl 0.1N viene calcolato tramite l'espressione:

$$\Delta H = m \times [58.738 + 0.3433(25 - T_{0.63})]. \quad (1)$$

Nell' Eq. (1) le quantità hanno il seguente significato:

- m : peso in grammi di TRIS
- 58.738 cal: calore sviluppato per reazione di un grammo di TRIS a 25 °C
- $T_{0.63} = T_i + 0.63(T_f - T_i)$
- Il termine $0.3433(25 - T_{0.63})$ tiene conto del fatto che la reazione avviene ad una temperatura diversa da 25 °C.

La capacità termica del calorimetro vuoto viene calcolata dalla relazione:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (2)$$

sottraendo a C_p la capacità termica di HCl e trascurando la capacità termica del TRIS dal momento che quantità di TRIS usata è piccola:

$$C'_p = C_p - 100.00 \times 0.9989 \quad (3)$$

dove nell' Eq. (3), 0.9989 cal/g °C è il calore specifico dell' acido cloridrico 0.1N a 25 °C (si consideri pari a 1.00g/cm³ la densità di HCl 0.1N)

2.5 Calcolo dell' entalpia molare di reazione

La capacità termica del sistema viene considerata eguale alla somma della capacità termica del sistema e di quella dell' acido solforico, trascurando la capacità termica di KMnO₄ e FeSO₄, in accordo all' equazione (4):

$$C''_p = C'_p + 110(0.9560) \quad (4)$$

dove 0.9560 cal/mL °C è il calore specifico dell' acido solforico 1N a 25 °C. I valori delle entalpie di formazione riportati in letteratura a 25°C sono riportati in Tabella 1

Table 1: Entalpie di formazione a 25°C di reagenti e prodotti della reazione di riduzione di MnO₄⁻ con Fe²⁺ in ambiente acido.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJmol ⁻¹)
Fe ³⁺	-48.5
H ₂ O	-285.8
Mn ²⁺	-218.8
MnO ₄ ⁻	-541.4
Fe ²⁺	-89.1