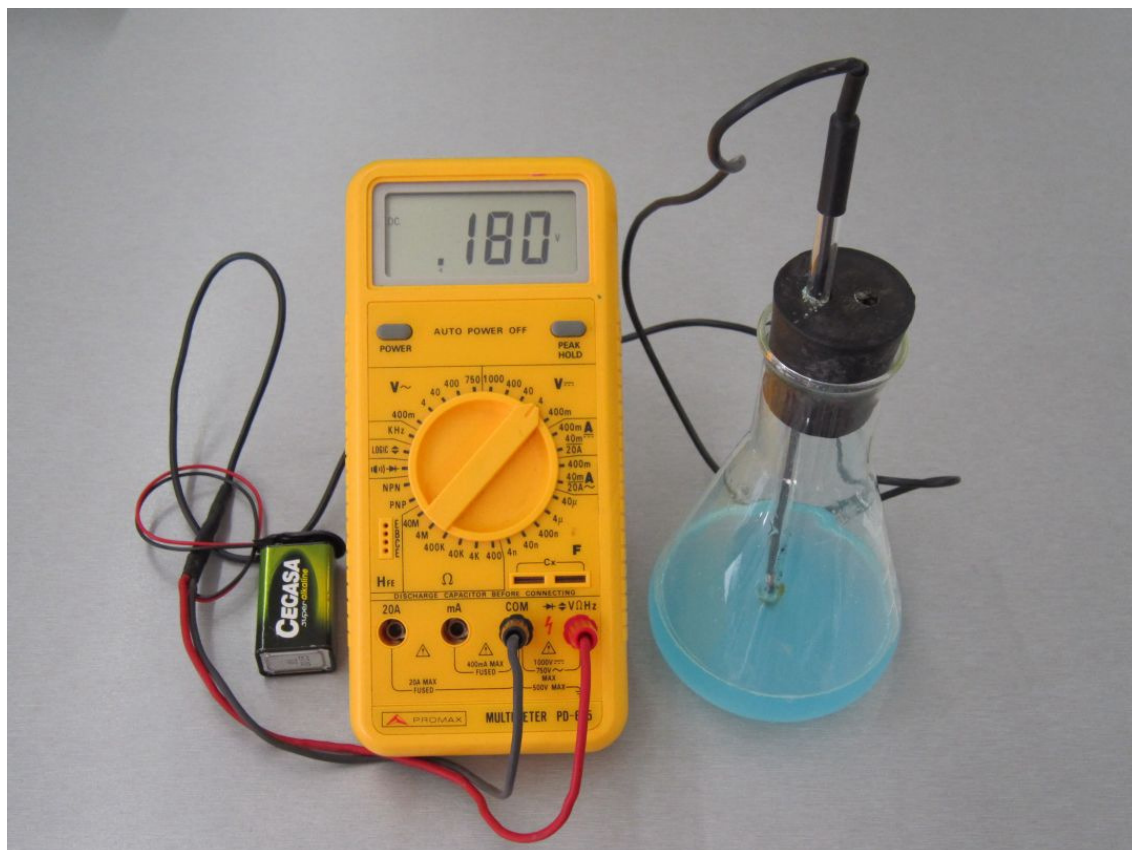


Determinació d'entalpies estàndard de reacció

Lluís Nadal Balandras. lnadal@xtec.cat

Objectiu.

Veure com es poden determinar variacions d'entalpia de reaccions, comprovar la llei de Hess i utilitzar-la per a determinar variacions d'entalpia que no es poden mesurar directament.



Introducció.

A les pràctiques que es descriuen a continuació, s'utilitza un matròs Erlenmeyer de 250 mL sense cap mena d'aïllant com a calorímetre (el vidre és un mal conductor de la calor) i un termòmetre digital casolà que aprecia dècimes de grau. També es pot emprar un termòmetre comercial.

Com que el matròs no està aïllat, no s'ha d'esperar a que la temperatura s'estabilitzi si no que si la reacció és exotèrmica, s'ha de determinar la màxima temperatura i si és endotèrmica, la mínima.

La calor transferida a pressió constant es calcula amb la fórmula:

$$Q = c m (t_{final} - t_{inicial})$$

on **c** és la capacitat calorífica específica, **m** la massa i **t** la temperatura.

Com que es transfereix calor d'unes substàncies a unes altres, la suma de tot el calor transferit ha de ser zero:

$$\Sigma Q_i = 0$$

Com que normalment les dissolucions són diluïdes, **c** és pot agafar igual a la de l'aigua: 4180 J/kg·K.

Com que les condicions de treball són pròximes a les estàndard (25 °C, 1 atm, concentracions 1 M... es pot considerar que les variacions d'entalpia obtingudes seran les estàndard.

Determinació de l'equivalent en aigua del matràs (m_e).

Per tal de tenir en compte la calor absorbida pel matràs, se li afegeixen 50 mL d'aigua (50 g), es fica el termòmetre i es determina la temperatura (t_1). S'escalfen 50 mL d'aigua a uns 40 °C, es determina la temperatura (t_2), s'afegeix al matràs, es fica el termòmetre i es torna a determinar la temperatura (t_3).

$$Q_{matràs} + c m_1 (t_3 - t_1) + c m_2 (t_3 - t_2) = 0$$

Exemple de càlcul: $m_1 = m_2 = 50$ g, temperatura inicial de l'aigua del matràs 26,0 °C, temperatura de l'aigua calenta 40,0 °C. Temperatura final de la barreja: 32,5 °C.

$$Q_{matràs} + 4180 \cdot 50 \cdot 10^{-3} (32,5 - 26,0) + 4180 \cdot 50 \cdot 10^{-3} (32,5 - 40,0) = 0$$

$$Q_{matràs} = 209 \text{ J}$$

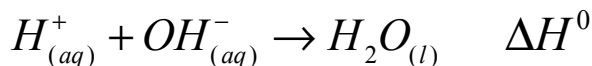
La quantitat d'aigua equivalent serà:

$$209 = 4180 \cdot m_e (32,5 - 26,0) \quad m_e = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \approx 8 \text{ g}$$

Aquesta massa equivalent s'ha de sumar a la massa de dissolució continguda inicialment al matràs.

Pràctica1: determinació de la variació d'entalpia estàndard de neutralització d'un àcid i una base forts.

Quan reaccionen un àcid i una base forts i diluïts, la variació d'entalpia és deguda només a la reacció entre les cations hidrogen i els anions hidròxid:



$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f^0(H_{(aq)}^+) - \Delta H_f^0(OH_{(aq)}^-)$$

$$\Delta H^0 = -285,93 - 0 - (-229,95) = -55,97 \text{ kJ}$$

Si la reacció s'escriu amb els cations hidroni ($H_3O^+_{(aq)}$), la seva entalpia de formació no es nul·la i val $-285,93 \text{ kJ/mol}$ (la de l'aigua líquida). La variació d'entalpia de formació de l'aigua que forma els ions (aq), ja s'ha tingut en compte en la variació d'entalpia dels ions aquosos. La variació d'entalpia de formació de l'aigua líquida només s'ha de comptabilitzar quan aquesta apareix explícitament a la reacció.

Procediment:

Es fiquen 100 mL (107 g de dissolució, la densitat és $1,07 \text{ g/cm}^3$) de dissolució 2 M d'hidròxid de sodi (0,2 mol d'ions OH^-) al matràs i es mesura la temperatura (t_1). Es mesuren amb proveta 100 mL (103 g de dissolució, la densitat és $1,03 \text{ g/cm}^3$) de dissolució 2 M (0,2 mols d'ions H^+) d'àcid clorhídric. Es mesura la temperatura amb el mateix termòmetre (t_2), s'afegeix l'àcid al matràs, el termòmetre, s'agita i es determina la màxima temperatura (t_3). (Tant l'àcid com la base s'utilitzen 2 M per a que després de la barreja la concentració sigui 1 M).

Exemple de càlcul: $t_1 = 25,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_3 = 37,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Sumant els 8 g de l'equivalent en aigua del matràs:

$$107 \text{ g} + 8 \text{ g} = 115 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

$$Q = 4180 \cdot 115 \cdot 10^{-3} (37,7 - 25,7) + 4180 \cdot 103 \cdot 10^{-3} (37,7 - 25,0) = 11236 \text{ J}$$

$$\Delta H^0 = \frac{-11236 \text{ J}}{0,2 \text{ mol}} = -56,18 \text{ kJ/mol} . \quad \text{Comparat amb el valor de la}$$

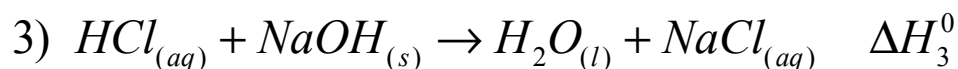
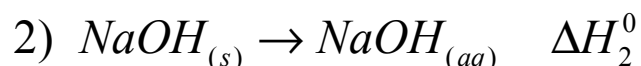
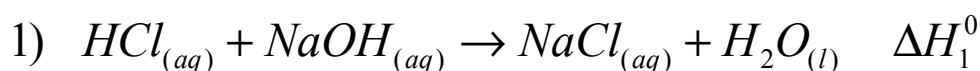
bibliografia representa un error relatiu del 0,4%.

Es pot repetir el procediment amb hidròxid de potassi 2 M i àcid nítric 2 M. Es comprovarà que s'obté un valor semblant.

Pràctica2: determinació de la variació d'entalpia estàndard de neutralització d'un àcid i una base forts i comprovació de la llei de Hess.

Es tracta de determinar les variacions d'entalpia de les reaccions següents i comprovar que

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$$



La variació d'entalpia de la primera reacció és la mateixa que la de la pràctica 1 on s'han afegit els ions espectadors:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_f^0(\text{NaCl}_{(aq)}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(aq)}) - \Delta H_f^0(\text{HCl}_{(aq)}) - \Delta H_f^0(\text{NaOH}_{(aq)})$$

$$\Delta H_1^0 = -407,1 - 285,92 - (-167,44) - (-469,6) = -55,98 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_f^0(\text{NaOH}_{(aq)}) - \Delta H_f^0(\text{NaOH}_{(s)})$$

$$\Delta H_2^0 = -469,6 - (-426,73) = -42,87 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta H_f^0(\text{NaCl}_{(aq)}) - \Delta H_f^0(\text{HCl}_{(aq)}) - \Delta H_f^0(\text{NaOH}_{(s)})$$

$$\Delta H_3^0 = -285,92 - 407,1 - (-167,44) - (-426,73) = -98,85 \text{ kJ}$$

Procediment:

El procediment i els càlculs per la primera reacció són els de la pràctica 1.

Per a la reacció 2, es fiquen 100 mL d'aigua al matràs i es mesura la temperatura (t_1). Es pesen ràpidament 4,12 g d'hidròxid de sodi del 97% (0,1 mol, per a que la concentració sigui 1 M com a la pràctica 1). S'introdueixen al matràs, s'agita fort i es determina la màxima temperatura (t_2). Als càlculs, se sumen els grams d'aigua, d'hidròxid de sodi i l'equivalent en aigua del matràs.

Exemple: $t_1 = 21,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 29,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$100\text{g} + 4,12\text{g} + 8\text{g} = 112,12 \cdot 10^{-3}\text{kg}$$

$$Q = 4180 \cdot 112,12 \cdot 10^{-3} (29,9 - 21,6) = 3890\text{ J}$$

$$\Delta H_2^0 = \frac{-3890\text{ J}}{0,1\text{ mol}} = -38,90\text{ kJ / mol}, \quad \text{amb un error del 9\%}.$$

Per a la reacció 3, s'introdueixen 50 mL d'àcid clorhídric 2 M i 50 mL d'aigua (per a que la concentració sigui 1 M) al matràs, es mesura la temperatura (t_1). Es pesen ràpidament 4,12 g d'hidròxid de sodi del 97% (0,1 mol), s'introdueixen al matràs, s'agita fort i es determina la màxima temperatura (t_2).

Exemple: $t_1 = 21,6\text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 41,7\text{ }^\circ\text{C}$.

$$Q = 4180 \cdot 112,12 \cdot 10^{-3} (41,7 - 21,6) = 9420\text{ J}$$

$$\Delta H_3^0 = \frac{-9420\text{ J}}{0,1\text{ mol}} = -94,20\text{ kJ / mol}, \quad \text{un error del 5\%}$$