

# Oppgave 6

## Kalorimetri

Navn og dato: Marcus Lexander 11/10/17

Labgruppe og plassnr.: 17 Onsdag

### Sammendrag

Entalpiendringer i forskjellige reaksjoner er blitt undersøkt ved hjelp av isoporbeger-kalorimeter. Smeltepunktet for is i en saltløsning er blitt målt til ca.  $-19^{\circ}\text{C}$  og oppløsningen av svovelsyre ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) og ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) er vist at er henholdsvis eksoterm og endoterm. Den spesifikke entalpiendringen til nøytraliseringen av saltsyre ( $\text{HCl}$ ) mot natriumhydroksid ( $\text{NaOH}$ ) er blitt beregnet til å være  $49,2 \text{ kJ/mol}$ , 12% avvik fra litteraturverdi.

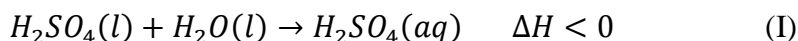
### 1 Teori

I nesten alle kjemiske reaksjoner er det forbundet en endring i energi. Kjemiske bindinger brytes og dannes, og stoffer undergår fysikalske endringer som faseoverganger oppløsning og blanding av væsker. Entalpien i et system er dens evne til å utgjøre varme og arbeid på omgivelsene og gitt et konstant trykk vil endring i entalpi være den varmen som enten blir tatt opp eller blir gitt av systemet (Hess' lov).

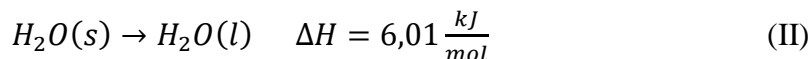
$$\Delta H = \Sigma H_{slutt} - \Sigma H_{start} = q_P \quad (1-1)$$

Hvis endringen i entalpi ( $\Delta H$ ) er positiv indikerer det at systemet har tatt opp varme og prosessen kalles da en endoterm prosess. Hvis endringen er negativ avgis det varme og prosessen er eksoterm (1).

Blanding av konsentrert svovelsyre og vann er en eksoterm prosess.



Smelting av is til vann er en endoterm prosess.



Saltvann fryser ved lavere temperatur enn rent vann som fryser ved  $0^{\circ}\text{C}$  ved 1 atm. Frysepunktet går ned med økende konsentrasjon av salt i vannet. Den isen som fryses ut er nesten ren. Hvis en blanding av vann og is i likevekt ( $0^{\circ}\text{C}$ ) blir tilsatt salt tvinges smeltepunktet ned og likevekten (II) forskyves mot høyre (Det smeltes is). Siden dette er en endoterm reaksjon vil varme bli tatt opp av reaksjonen og blandingen blir kaldere til den når en ny likevekt eller all isen er smeltet. En slik blanding kalles en kuldeblanding (1).

Mengden varme som utvikles eller absorberes kan måles med et kalorimeter (beholder med neglisjerbart varmetap) med kjent varmekapasitet. Varmen ( $q_p$ ) blir da produktet av endring i temperatur ( $\Delta T$ ) og varmekapasiteten ( $C_p$ ) av kalorimeteret med innhold (1).

$$q_p = C_p \cdot \Delta T \quad (1-2)$$

## 2 Eksperimentelt

### 2.1 Kuldeblending

75-80 g is ble veid opp i et 250 mL begerglass. Ca. 25 g salt ( $NaCl$ ) ble veid opp i et 200 mL begerglass. Saltet ble raskt helt over isen under kontinuerlig røring. Temperatur ble notert hvert 20. sekund i fem minutter med analogt termometer.

### 2.2 Kvalitative målinger av endoterme og eksoterme reaksjoner

Det ble tilsatt 50 mL springvann i et kalorimeter. Ca. 1 mL konsentrert svovelsyre ble raskt tilsatt og lokk med termometer ble satt på. Løsningen ble blandet og temperaturendring notert. Kalorimeteret ble så vasket og forsøket ble gjentatt med tilsats av 2-3 g  $NH_4NO_3$  i stedet for svovelsyre.

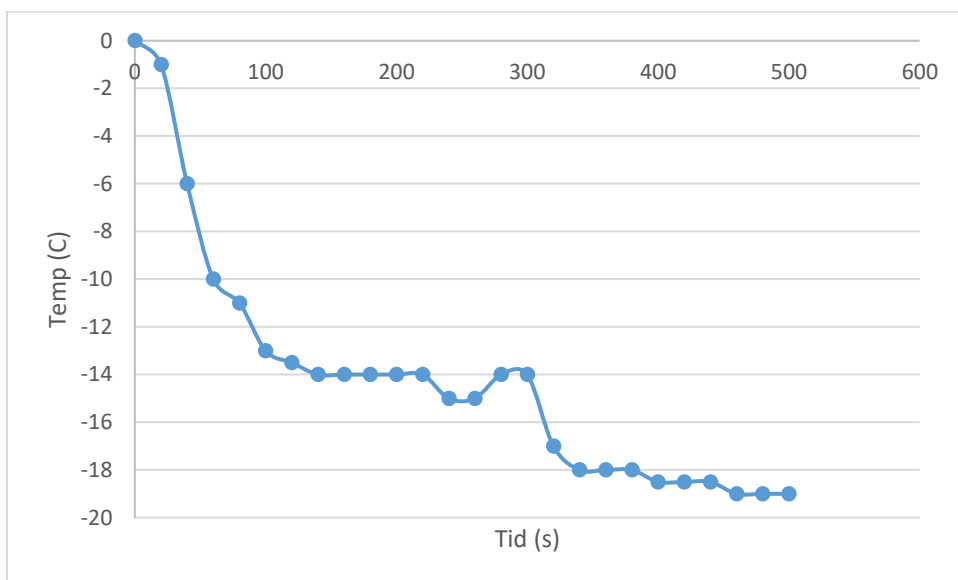
### 2.3 Nøytralisasjonsentalpi for $HCl(aq)$ og $NaOH(aq)$

50 mL temperert 1M  $HCl$  ble tilsatt et temperert kalorimeter. Temperaturen ble notert hvert 30. sekund til den er stabil innen en halv grad. 50 mL temperert 1 M  $NaOH$  ble raskt tilsatt. Løsningen ble blandet og temperatur notert hvert 30. sekund til de siste 6 avlesningene viser en jevn synkning i temperatur.

## 3 Resultater

### 3.1 Kuldeblanding

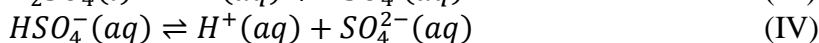
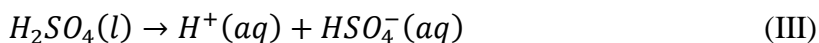
Reaksjonen som skjer her er som beskrevet i teorien. Reaksjonen (II) er en endoterm reaskjon og gjør derfor temperaturen lavere. Temperaturen begynner på 0 grader som er likevektspunktet mellom is og rent vann og synker til -19 grader som blir er det nye likevektspunktet for den saltløsningen vi nå har. Oppløsningen av NaCl vil ha en entalpiendring tilknyttet, men dette vil være neglisjerbart siden likevekten mellom is og vann vil fort forskyves slik at temperaturen ligger på smeltepunktet til isen.



**Figur 3.1:** Temperatur i is/salt blanding grafet som en funksjon av tid. Temperaturen begynner på 0°C (smeltepunktet for rent vann) og synker til -19°C (smeltepunktet for saltløsningen)

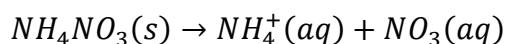
### 3.2 Kvalitative målinger av endoterme og eksoterme reaksjoner

Ved fortykning av svovelsyre dissosieres syren fullstendig i første protolyse og delvis i andre protolyse:



Andre protolysen vil være så svak at den er neglisjerbar. Temperaturen ble målt til 23 grader før og 26,5 grader etter tilsats av svovelsyre så denne reaksjonen (III) er definitivt eksoterm.

Ved oppløsning av ammoniumnitrat skjer bare en enkel dissosiasjon. Ammoniumsalter og nitratsalter er nesten alltid veldig lettløslig og saltet vil derfor løses godt opp.



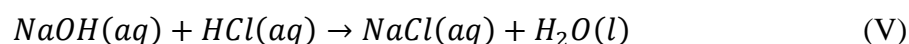
Ammonium ionet vil som hydrogensulfationet virke som en svak syre, men i enda lavere grad så dette er også neglisjerbart (i orden  $10^{-5}$  mol/L). Temperaturen ble målt til 20,5 grader før og 17,5 grader etter oppløsningen av saltet så reaksjonen er en endoterm prosess.

**Tabell 3.1:** Start- og sluttemperatur for reaksjonene med hhv. svovelsyre ( $H_2SO_4$ ) og ammoniumnitrat ( $NH_4NO_3$ ) samt om reaksjonene er endoterm/eksoterm.

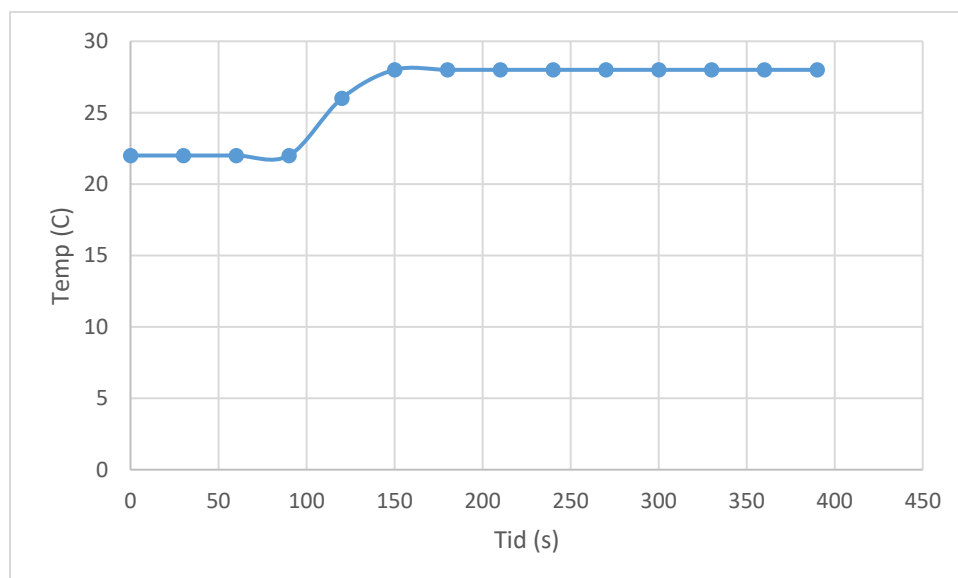
| Reaksjon                 | Start temperatur (°C) | Slutt temperatur (°C) | Endoterm/eksoterm |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| Fortynning av $H_2SO_4$  | 23                    | 26,5                  | Eksoterm          |
| Oppløsning av $NH_4NO_3$ | 20,5                  | 17,5                  | Endoterm          |

### 3.3 Nøytralisasjonsentalpi for HCl (aq) og NaOH (aq)

Temperaturforskjellen i kalorimeteret ble målt til 6 grader (28 - 22). Varmekapasiteten til løsningen ble det brukt en oppgitt verdi på  $4,02 \frac{J}{K \cdot g}$  (1) og isoporkoppens varmekapasitet ble sett bort fra. For tettheten til løsningen ble det også brukt en oppgitt verdi på 1,02 g/mL (1). Den spesifikke entalpiendringen i nøytraliseringsreaksjonen



ble så beregnet til -49,2 kJ/mol (Bergning i vedlegg 1). Dette er ca. 12% avvik fra literaturverdi på -56 kJ/mol (2). (Beregning av entalpiendring ut fra literaturverdier i SI (2) ligger ved i vedlegg 1)



**Figur 3.2:** Temperatur i NaCl løsning grafet som funksjon av tid. Temperaturen starter på romtemperatur (22°C), stiger raskt ved tilsats av NaOH og stabiliserer seg på 28°C som gir en  $\Delta T = 6^\circ C$

## 4 Diskusjon

Vi ser på grafen i figur 3.1 for temperaturen i kuldeblandingen at temperaturen på et tidspunkt gikk litt opp. Dette skyldes mest sannsynlig at termometeret enten ikke var i god nok kontakt med saltløsningen i kalorimeteret eller at det ble holdt for godt på termometeret slik at varme fra hendene varmet opp termometeret. Målingen av temperatur i oppløsning av henholdsvis svovelsyre og ammoniumnitrat er rent kvalitative målinger og alt vi så etter var om temperaturen gikk opp eller ned. Det er lite som kan gå veldig gale her og med så store utslag som ble funnet vil sansyneligheten for at dette skyldes noe annet enn reaksjonen være svært lav.

Den store relative feilen (12%) i den beregnede verdien av entalpiendringen i nøytraliseringsreaksjonen mellom natriumhydroksid og saltsyre skyldes nok mest sannsynlig presisjonen på termometeret og kvaliteten på kalorimeteret vi brukte (som var langt ifra perfekt). Vi målte av temperaturen til nærmeste halve grad så et sprik i en av retningene ville stått for en relativt stor endring i svaret. En halv grad er jo 8,3% avvik i seg selv så det at svaret ikke er så nøyaktig er å forvente.

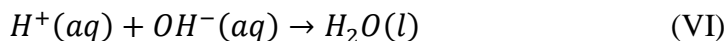
## 5 Litteraturliste

1. Hafskjold, B. og Madland, E., Laboratoriekurs i KJ1000 Generell kjemi, 4. utgave, NTNU, Trondheim, 2017.
2. Aylward, G. og Findlay, T., *SI Chemical Data*, 7<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Brisbane, **2013**.

## Vedlegg 1: Beregninger

$$\begin{aligned}m_{NaCl \text{ løsnings}} &= 100 \text{ mL} \cdot 1,02 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 102 \text{ g} \\C_p &= 4,02 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C g}} \cdot 102 \text{ g} = 410,04 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \\-\Delta H &= 410,04 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \cdot 6^{\circ}\text{C} = 2,46 \text{ kJ} \\ \Delta H_{\text{per mol syre}} &= -\frac{2,46 \text{ kJ}}{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L}} = -49,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Vi kan i reaksjonen for nøytralisering av natriumhydroksi og saltsyre se bort fra natrium og klorid ioner siden dette er henholdsvis sterk base og syre og vil være bortimot 100% dissosiert i løsning. Netto reaksjonligningen blir da:



Standard dannelsesentalprier fra disse stoffene er hentet fra SI (2).

$$\begin{aligned}\Delta H_f^{\circ}(H^+(aq)) &= 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\ \Delta H_f^{\circ}(OH^-(aq)) &= -230 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta H_f^{\circ}(H_2O(l)) &= -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta H &= -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left( -230 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = -56 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1-1)\end{aligned}$$

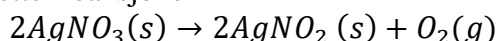
## Vedlegg 2: Svar på kontrollspørsmål

### Kontrollspørsmål

1. Hva karakteriserer henholdsvis en endoterm og en eksoterm reaksjon? Hva er fortegnet for  $\Delta H$  i de to tilfellene?

I en eksoterm reaksjon avgir reaksjonen varme til omgivelsene. Den energien kommer fra reaktantene og  $\Delta H$  være negativ. Tisvarende motsatt for endoterme reaksjoner der  $\Delta H$  vil være positiv.

3. Standard entalpiendring for dekomponering av sølvnitrat slik reaksjonen er gitt i likn. (III) er +157,34 kJ/mol, dvs. per mol  $O_2$  dannet eller pr. to mol  $AgNO_3$  dekomponert. Dekomponeringen skjer etter reaksjonen



(III)

Standard dannelsesentalpi for  $AgNO_3(s)$  er -123.02 kJ/mol dvs. pr mol  $AgNO_3$  dannet fra elementene. Beregn standard dannelsesentalpi for  $AgNO_2$ .

$\Delta H$  i en ligning er differansen til standard dannelsesentalpi til produktene og reaktantene så vi kan skrive det som følgende ligning.

$$2 \cdot x + 0 - 2 \cdot (-123.02) = 157.34$$

$$x = -88.7 \frac{kJ}{mol}$$