

# TERMOCHIMIA- DETERMINAREA EFECTULUI TERMIC CE ÎNSOȚESTE REACȚIILE CHIMICE

**Căldura de reacție** este efectul termic ce însoțește o reacție chimică și reprezintă cantitatea de căldură absorbită sau degajată în timpul unei reacții chimice. Ea depinde numai de starea inițială și starea finală a sistemului chimic, nu și de drumul parcurs de sistem în timpul evoluției sale.

Căldura de reacție se determina în majoritatea cazurilor în condiții de presiune constantă,  $Q_p$  și mai rar în condiții de volum constant,  $Q_v$ , la o anumită temperatură.

Căldurile de reacție la presiune constantă  $Q_p = \Delta H$  sunt chiar entalpiile de reacție. Procesele chimice în care sistemul reactant cedează căldura mediului exterior se numesc reacții exoterme  $\Delta H < 0$ , iar cel în care sistemul absoarbe căldură din mediul exterior  $\Delta H > 0$  se numesc reacții endoterme.

## 1. Determinarea entalpiei de neutralizare

### Principiul lucrării:

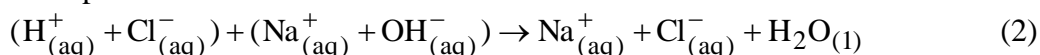
Căldura de neutralizare a unui acid cu o bază reprezintă cantitatea de căldură degajată la formarea unui mol de apă ( $H_2O$ ) dintr-un ion gram de protoni hidratați  $H_3O^+$  și un ion gram de grupe hidroxil  $HO^-$ . Pentru reacțiile dintre acizii și bazele tari, în soluții apoase diluate, entalpia de neutralizare are aceeași valoare, egală cu  $-13,7$  kcal/mol, sau  $-57,3$  kJ/mol la  $18^\circ C$  ( $291$  K) și  $1$  atm, indiferent de natura acidului și a bazei.

Așadar, la neutralizarea acizilor tari cu baze tari în soluție apoasă se produce practic reacția de formare a unui mol de apă:



aceasta deoarece acizii și bazele tari, fiind electroliți tari, sunt total disociați și prin urmare reacția de neutralizare se poate scrie ca o reacție ionică.

Exemplu:



în care, reducând termenii asemenea rezultă ecuația (1).

Când acidul, baza sau ambele sunt electroliți slabi, deci sunt parțial disociați în soluție, entalpia de neutralizare este mai mică, datorită energiei consumate pentru disocierea lor.

**Scopul lucrării:** este de a determina entalpia de neutralizare pentru următoarele reacții:



### Aparatură și substanțe:

**Aparatură:** calorimetru, cilindri gradați, termometru

**Substanțe:** soluții de  $HCl$   $1N$ ,  $H_2SO_4$   $1N$ ,  $NaOH$   $0,5N$  și  $NH_4OH$   $0,5N$

Aparatul cu ajutorul căruia se măsoară efectele termice ale proceselor chimice și fizice în condiții adiabatice, se numește calorimetru. În laboratoarele de chimie generală se va folosi drept sistem adiabat un pahar Berzelius aflat într-un vas cilindric de protecție din polistiren, care asigură izolarea termică. În paharul de sticlă se introduc soluțiile și termometrul, iar agitarea mecanică se realizează mișcând cu grijă sistemul pentru uniformizarea temperaturii.

### Modul de lucru:

- se introduc în paharul de sticlă al sistemului calorimetric  $25$  mL soluție de  $HCl$   $1N$  și se citește, după aproximativ  $3$  minute, temperatura acestei soluții ( $t_i$ ) cu ajutorul unui termometru;
- se adaugă  $50$  mL  $NaOH$   $0,5 N$ , la aceeași temperatură, peste soluția aflată în calorimetru;

- din momentul amestecării se urmărește variația temperaturii până când ea devine constantă și se notează valoarea ei ( $t_f$ ).

Se procedează similar și pentru celelalte reacții de neutralizare indicate mai sus, folosind următoarele volume de soluții:

- 25 mL soluție  $H_2SO_4$  1N și 50 mL soluție NaOH 0,5 N;
- 25 mL soluție HCl 1N și 50 mL soluție  $NH_4OH$  0,5 N.

#### Calcule și rezultate:

Conform ecuației calorimetrice:

$$Q = (m_{\text{calorimetru}} c_{\text{calorimetru}} + m_{\text{sol acidă}} c_{\text{acid}} + m_{\text{sol bază}} c_{\text{bază}}) (t_f - t_i) \quad (6)$$

în care se cunosc:

$m_{\text{calorimetru}} c_{\text{calorimetru}} = 20 \text{ cal/grad}$  și reprezintă capacitatea calorică a calorimetrului ( $C_{\text{vas}}$ );

$$\rho_{\text{acid}} = \rho_{\text{bază}} = 1,06 \text{ g/cm}^3$$

$$c_{\text{acid}} = c_{\text{bază}} = 0,931 \text{ cal/g.grad}$$

$$m_{\text{sol.acid}} = V_{\text{sol.acid}} \times \rho_{\text{sol.acid}} \text{ (grame)} \quad (7)$$

$$m_{\text{sol.bază}} = V_{\text{sol. bază}} \times \rho_{\text{sol. bază}} \text{ (grame)} \quad (8)$$

$$\Delta H_{\text{neutralizare}} = -Q/n \quad (9)$$

unde:

n - numărul de echivalenți din volumul de 25 mL, respectiv 50 de mL, de acid sau bază folosiți și se calculează astfel:

25 mL sol.HCl 1N.....n echivalenți HCl

1000 mL sol.HCl 1N.....1  $E_g HCl \Rightarrow n = 0,025$  echivalenți HCl

sau

50 mL sol.NaOH 0,5N.....n echivalenți NaOH

1000 mL .....0,5  $E_g NaOH \Rightarrow n = 0,025$  echivalenți NaOH

Se completează tabelul următor:

Reacția studiată	$t_i$ (°C)	$t_f$ (°C)	$\Delta t$ (°C)	Q (cal)	$\frac{\Delta H_{\text{cal}}}{\text{echiv}}$
$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$					
$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$					
$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$					

**Interpretarea rezultatelor:** Se stabilește natura endotermă sau exotermă a procesului studiat. Se verifică dacă entalpiile reacțiilor (3) și (4) satisfac condiția (1). Se compară efectele termice ale reacțiilor (3) și (4) cu cel al reacției (5).

#### Probleme:

1. Să se scrie ionic reacția de neutralizare  $KOH + HNO_3$  și  $LiOH + H_2SO_4$ .
2. La neutralizarea a 30 cm<sup>3</sup> HCl 1N cu 60 cm<sup>3</sup> NaOH 0,5 N s-a observat o diferență de temperatură de aproximativ 2,2°C. Să se calculeze entalpia de reacție dacă  $C_{\text{vas}} = 100 \text{ cal/grad}$  și să se precizeze ce tip de efect termic este.
3. Ce volum de HCl 0,5 N trebuie introdus în vasul calorimetric, știind că la neutralizare au fost folosiți 60 mL NaOH 1 N,  $C_{\text{vas}} = 100 \text{ cal/grad}$ ,  $\Delta t = 3^\circ C$ , iar  $\Delta H = -13,5 \text{ Kcal/mol}$ .
4. Să se calculeze volumul de soluție acidă necesar neutralizării unui volum de 40 mL NaOH 1N știind că entalpia de reacție este egală cu  $-11000 \text{ cal/mol}$ ,  $\Delta t = 2^\circ C$ , iar  $C_{\text{vas}} = 100 \text{ cal/grad}$ .
5. Să se determine capacitatea calorică a calorimetrului ( $C_{\text{vas}}$ ) exprimată în KJ/grd, știind că la neutralizarea unui volum de 100 mL de NaOH 1 N cu 50 mL  $H_2SO_4$  1 N, s-a înregistrat o variație a temperaturii de 5 °C. Entalpia de reacție este de  $-18,5 \text{ Kcal/mol}$ .
6. Să se determine variația de temperatură care are loc la neutralizarea unui volum de 50 mL  $NH_4OH$  0,5 N cu 25 mL  $H_2SO_4$  1 N știind că  $C_{\text{vas}} = 100 \text{ cal/grad}$ , iar entalpia de neutralizare este  $-9,5 \text{ Kcal/mol}$ .

## 2. Determinarea entalpiei de dizolvare

### Principiul lucrării:

Procesul de dizolvare a substanțelor este însoțit de un efect termic, denumit **căldură de dizolvare**, care depinde de interacțiunile moleculelor sau ionilor substanței (ex. NaCl), care se dizolvă cu moleculele dizolventului (H<sub>2</sub>O). De exemplu, în cazul cristalelor Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ionice în apă, căldura de dizolvare la presiune constantă, ΔH<sub>diz</sub> poate fi explicată în felul următor: într-o primă etapă, sub acțiunea apei, ionii imobili de Na<sup>+</sup> și Cl<sup>-</sup> care ocupă nodurile rețelei cristaline sunt îndepărtați unii de alții până la distanțe atât de mari, încât forța coulombiană de interacțiune dintre ei devine nulă; ionii devin independenți și mobili în apă. Acest proces absoarbe energie din exterior, astfel că dizolvarea sărurilor ionice are loc cu scădere de temperatură.

**Scopul lucrării** este determinarea entalpiei de dizolvare pentru trei săruri, de exemplu: NH<sub>4</sub>Cl, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Aparatură și substanțe:

*Aparatură:* calorimetru, cilindru gradat de 100 cm<sup>3</sup>, termometru

*Substanțe:* săruri NH<sub>4</sub>Cl, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Modul de lucru:

Căldura de dizolvare se determină cu ajutorul unui sistem adiabat.

- se introduc în paharul Berzelius fixat în cilindrul de polistiren expandat 100 cm<sup>3</sup> de apă distilată, măsurată cu un cilindru gradat și se urmărește stabilizarea temperaturii la termometru; se notează această valoare t<sub>i</sub>;
- se cântăresc la balanța tehnică, 1 g dintr-o sare de mai sus și se introduce în apa sistemului calorimetric. Se observă variația de temperatură în timpul procesului de dizolvare. Când toată sarea s-a dizolvat, temperatura rămâne constantă se notează ca temperatura finală t<sub>f</sub>.

**Calcule și rezultate:** Entalpia de dizolvare, ca și cea de neutralizare, se calculează după relația:

$$\Delta H = -\frac{Q}{n} \text{ (cal / mol)} \quad (1)$$

în care:

Q - cantitatea de căldură din calorimetru (cal);

n - numărul de moli de substanță dizolvată (mol);

$$Q = C \cdot \Delta t \text{ – sau} \quad (2)$$

$$Q = (C_{\text{vas}} + C_{\text{soluție}}) \cdot \Delta t$$

în cazul de față C<sub>vas</sub>=20 cal/grad, iar C<sub>soluție</sub>=100 cal/grad

$$\text{Deci } Q = (20 + 100)\Delta t = 120 \Delta t \quad (3)$$

Numărul de moli, n, de substanță dizolvată se calculează raportând masa de substanță la masa ei moleculară, M.

Introducând Q și n în relația (1) se obține entalpia de dizolvare ΔH.

Se alcătuiește tabelul:

Sarea	m (g)	M (g/mol)	n (mol)	t <sub>i</sub> (°C)	t <sub>f</sub> (°C)	Δt (°C)	Q (cal)	ΔH (cal/mol)
NH <sub>4</sub> Cl								
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
NaCl								
CaCl <sub>2</sub>								

**Interpretarea rezultatelor:** În funcție de semnul convențional al lui ΔH se apreciază natura endotermă sau exotermă a procesului, iar în funcție de valoarea entalpiei de dizolvare se ordonează sărurile studiate în sensul creșterii ΔH.

### Probleme:

1. La dizolvarea în 30 cm<sup>3</sup> apă a 3 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se observă o diferență de temperatură de 2<sup>0</sup>C. Să se determine entalpia de dizolvare, dacă C<sub>vas</sub> = 50 cal/grad.
2. Știind că entalpia de dizolvare a Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O este 10,32 Kcal/mol să se stabilească ce diferență de temperatură se va obține la dizolvarea a 2,5 g în 30 mL apă (C<sub>vas</sub> = 50 cal/grad).
3. Marea Neagră conține 14 g/L sare, NaCl; dacă la dizolvarea NaCl într-un calorimetru se formează 200 g soluție cu aceeași concentrație ca în Marea Neagră, iar scăderea temperaturii soluției (Δt) este 0,23°C, căldura specifică a soluției fiind 4,18 J/g · grad, ρ<sub>sol</sub> = 1 g/mL, entalpia molară de dizolvare a NaCl este:  
a. 192,28 J, b. 192,28 kJ / mol, c. 4,02 kJ / mol
4. Care este entalpia de reacție atunci când se dizolvă 98 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în 36 g apă?
5. Să se determine căldura de dizolvare pentru uree (M<sub>CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></sub> = 60,05 g/mol), știind că după dizolvarea a 5 g uree în 100 g apă cu temperatura inițială de 20° C, temperatura scade la 18° C. Constanta calorimetrului utilizat este de 0,14 KJ/grad, iar căldura specifică a apei este 4,18 J/g · grad
6. La dizolvarea a 15 g KNO<sub>3</sub> în 900 g apă s-a obținut o scădere a temperaturii cu 2,5° C și un efect termic de 3,1 kJ/ mol. Să se determine constanta calorimetrului. Se cunoaște căldura specifică a apei 4,18 J/g · grad.