



Determinació de variacions d'entalpies estàndard de reacció

Lluís Nadal i Balandras

(Centre de Documentació i Experimentació de Ciències. Actualment a l'IB Lluís de Requesens de Molins de Rei)

Objectiu.

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



figura 1 (dibuix: Francesc X. Congost)

Introducció.

En les 4 pràctiques que es descriuen a continuació, s'utilitza com a calorímetre un matràs Erlenmeyer de 250 ml, sense cap mena d'aïllant (figura 1) (el vidre és un mal conductor de la calor) tapat amb un tap de dos forats (o un tap que no ajusti bé): un pel termòmetre i un altre per a permetre la lliure expansió o contracció de l'aire del matràs. El termòmetre convé que pugui apreciar dècimes de grau (al final a l'apèndix, es dona l'esquema d'un senzill termòmetre electrònic el qual, com tots els termòmetres, no reacciona instantàniament als canvis de temperatura: per una variació d'uns 10°C tarda uns 30s en establitzar-se i donar la temperatura correcta). Com que el matràs no està aïllat, la



temperatura no s'estabilitzarà mai, per tant, en general si la temperatura en el procés **augmenta**, s'haurà de determinar la **temperatura màxima** assolida i si **minva**, la **mínima**.

Normalment els errors que s'obtenen en les determinacions dels increments de les entalpies són de l'ordre del 5%, comparant-los amb els que es poden calcular amb les dades de la bibliografia.

Totes les dades de ΔH°_f s'han agafat de "Química Física; Barrow; ed. Reverté"; excepte $\Delta H^\circ_f(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$ que s'ha tret del "Handbook of Chemistry and Physics".

En general a pressió constant $\Delta H = Q_p$. $\Delta H < 0$ si el sistema dóna calor a l'exterior (reacció exotèrmica) i $\Delta H > 0$ si la rep (reacció endotèrmica).

Una reacció exotèrmica, realitzada en un calorímetre, no pot transferir calor a l'exterior de manera que aquesta calor produirà un augment de temperatura del calorímetre i de tot el que hi hagi a dins (en una reacció endotèrmica hi haurà una disminució de temperatura).

La calor transferida es calcula de la manera habitual:

$$Q = c_e m (t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}})$$

Si ($Q > 0$) es tracta de calor que ha estat absorbida, si ($Q < 0$) serà calor cedida. Es poden utilitzar unitats del SI però és més senzill utilitzar calories i passar-les a joules al final. Així Q és la calor transferida en calories, c_e la calor específica (per aigua o dissolucions diluïdes val $c_e = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$), m la massa en grams i t la temperatura en $^\circ\text{C}$ o en K. Aquesta calor Q és cedida per la reacció de manera que $\Delta H = -Q/n$, on n és el nombre de mols d'un dels reactius o productes.

Treballant a temperatures pròximes a 25°C , 1 atm de pressió i estats estàndard (sòlid més estable, concentració 1M, dilució infinita), s'obtingran les variacions d'entalpia estàndard ΔH° .

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

Procediment:

Per tal de tenir en compte la calor absorbida pel calorímetre, es fiquen 50 cm^3 (50 g) d'aigua a l'Erlenmeyer i s'hi posa el termòmetre (suposem que marqui una temperatura t_1).

S'escalfen 50 cm^3 d'aigua als voltants de 40°C , es mesura la temperatura amb el mateix termòmetre (suposem que sigui t_2), es torna a posar el termòmetre en el matràs, després s'hi afegeix l'aigua calenta, s'agita fort i es determina la **màxima** temperatura (t_3). Part de la calor cedida per l'aigua calenta s'utilitza en escalfar l'aigua freda del matràs i la resta en escalfar el matràs.



La calor transferida al matràs serà igual a:

$$Q_{\text{matràs}} = -1,50 \cdot (t_3 - t_1) - 1,50 (t_3 - t_2)$$

un cop calculat $Q_{\text{matràs}}$, es calcula quina quantitat d'aigua hauria absorbit la mateixa quantitat de calor que el matràs, tenint en compte que aquest ha canviat de temperatura des de t_1 a t_3 :

$$m_e = \frac{Q_{\text{matràs}}}{1 \cdot (t_3 - t_1)}$$

Exemple de càlcul: la temperatura dels 50 g d'aigua del matràs és $26,0^\circ\text{C}$, la dels 50 g d'aigua calenta $40,0^\circ\text{C}$ i la temperatura després de feta la barreja $32,0^\circ\text{C}$

$$Q_{\text{matràs}} = -1,50 (32,0 - 26,0) - 1,50 (32,0 - 40,0) \quad Q_{\text{matràs}} = 100 \text{ cal}$$

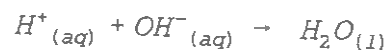
$$m_e = \frac{100}{1 \cdot (32,0 - 26,0)} = 17 \text{ g}$$

mentre s'utilitzi el mateix matràs o un d'igual, se sumaran aquests grams (l'equivalent en aigua) als grams de dissolució continguts inicialment en el matràs (i no caldrà tornar-lo a determinar).

Pràctica 1:

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, només cal tenir en compte la reacció entre els ions hidrogen i els ions hidròxid:



$$\Delta H^0 = \Delta H^0_f(H_2O_{(l)}) - \Delta H^0_f(H^+_{(aq)}) - \Delta H^0_f(OH^-_{(aq)})$$

$$\Delta H^0 = -285,92 - 0 - (-229,95) = -55,97 \text{ kJ/mol}$$



(si la reacció s'escriu amb els ions hidroni ($H_3O^+_{(aq)}$), la seva entalpia de formació no és nul·la i val $\Delta H^0_f = -285,85 \text{ kJ/mol}$). L'increment d'entalpia de formació de l'aigua que forma els ions (aq), ja s'ha tingut en compte en l'increment d'entalpia de formació dels ions aquosos, de manera que l'increment d'entalpia de formació de l'aigua líquida només s'ha de comptabilitzar quan aquesta apareix explícitament en la reacció.

Procediment:

Es fiquen 100 cm^3 (107 g de dissolució, la densitat és $1,07 \text{ g/cm}^3$) de dissolució $2M$ d'hidròxid de sodi ($0,2 \text{ mol}$ d'ions OH^-) en el matràs i es mesura la temperatura. Suposem que sigui t_1 . Es mesura la temperatura (t_2), amb el mateix termòmetre, de 100 cm^3 (103 g , la densitat és $1,03 \text{ g/cm}^3$) de dissolució $2M$ ($0,2 \text{ mol}$ d'ions H^+) d'àcid clorhídric. Es fica l'àcid en el matràs, el termòmetre, s'agita i es mesura la màxima temperatura (t_3), (després de la barreja tots els ions estan en concentració $1M$). Sumant l'equivalent en aigua del matràs als grams d'hidròxid de sodi, tindrem:

$$Q = 1 \cdot (17 + 107) (t_3 - t_1) + 1 \cdot 103 (t_3 - t_2) \quad \Delta H^0 = -\frac{Q}{n}$$

Exemple: $t_1 = 25,7^\circ\text{C}$, $t_2 = 25,0^\circ\text{C}$, $t_3 = 37,7^\circ\text{C}$

$$Q = 1 \cdot (17 + 107) (37,7 - 25,7) + 1 \cdot 103 (37,7 - 25,0) = 2796 \text{ cal}$$

$$2796 \text{ cal} \cdot \frac{4,185 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 11701 \text{ J} = 11,70 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0 = \frac{-11,70 \text{ kJ}}{0,2 \text{ mol}} = -58,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

comparat amb el valor de la bibliografia, l'error relatiu seria del 5%.

Es pot repetir el mateix procediment utilitzant hidròxid de potassi $2M$ i àcid nítric $2M$ per a comprovar que s'obté un valor semblant de variació d'entalpia.



Pràctica 2:

Determinació de l'increment d'entalpia 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:



$$\Delta H^0_1 = \Delta H^0_f(\text{NaCl}_{(aq)}) + \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(aq)}) - \Delta H^0_f(\text{HCl}_{(aq)}) - \Delta H^0_f(\text{NaOH}_{(aq)})$$

$$\Delta H^0_1 = -407,1 - 285,92 - (-167,44) - (-469,6) = -55,98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

com es pot veure aquesta reacció és equivalent a la de la pràctica 1.



$$\Delta H^0_2 = \Delta H^0_f(\text{NaOH}_{(aq)}) - \Delta H^0_f(\text{NaOH}_{(s)})$$

$$\Delta H^0_2 = -469,6 - (-426,73) = -42,87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

per a poder comparar amb la reacció anterior, caldrà agafar una quantitat de NaOH i d'aigua, de tal manera que un cop feta la dissolució, la concentració de cada ió sigui 1M.



$$\Delta H^0_3 = \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta H^0_f(\text{NaCl}_{(aq)}) - \Delta H^0_f(\text{HCl}_{(aq)}) - \Delta H^0_f(\text{NaOH}_{(s)})$$

$$\Delta H^0_3 = -285,92 - 407,1 - (-167,44) - (-426,73) = -98,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

igualment per a poder comparar amb les reaccions anteriors, caldrà que al final les concentracions de cada ió siguin 1M.

Procediment:

La reacció 1 es fa tal com s'ha descrit a la pràctica 1 i els càlculs són els mateixos.

Per a la **reacció 2**, es fiquen 100 cm³ d'aigua destil·lada al matràs, es mesura la temperatura (t_i), es pesen ràpidament 4,12 g d'hidròxid de sodi del 97% (0,1 mol, així la



concentració final de cada ió serà 1M com a la pràctica 1), s'introdueixen al matràs, s'agita fort i es determina la màxima temperatura (t_2). En els càlculs, els grams de NaOH s'afegeixen als de dissolució així com els de l'equivalent en aigua.

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

$$Q = 1 \cdot (4,12 + 17 + 100) (29,9 - 21,4) = 1030 \text{ cal}$$

$$1030 \text{ cal} \cdot \frac{4,185 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 4311 \text{ J} = 4,311 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_2 = \frac{-4,311 \text{ kJ}}{0,1 \text{ mol}} = -43,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

l'error relatiu seria del 0,6%.

Per a la reacció 3, s'introdueixen 50 cm³ d'àcid clorhídric 2M i 50 cm³ d'aigua en el matràs (així les concentracions finals de cada ió seran 1M), es mesura la temperatura (t_1). Es pesen ràpidament 4,12 g de NaOH del 975 (0,1 mol) s'introdueixen al matràs, s'agita fort i es determina la màxima temperatura (t_2).

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

$$Q = 1 \cdot (100 + 4,12 + 17) (41,7 - 21,6) = 2435 \text{ cal}$$

$$2435 \text{ cal} \cdot \frac{4,185 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 10190 \text{ J} = 10,190 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_3 = \frac{-10,190 \text{ kJ}}{0,1 \text{ mol}} = -101,90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

l'error relatiu seria del 3%.

Es pot comprovar que es compleix la llei de Hess:

$$\Delta H^0_3 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2$$

$$\Delta H^0_3 = -58,5 - 42,87 = -101,37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

aquest valor és molt pròxim al valor determinat directament.



Pràctica 3:

Determinació de la variació d'entalpia d'hidratació del carbonat de sodi, mitjançant la llei de Hess.

L'increment d'entalpia d'aquesta reacció no es pot determinar per mesura directa però és fàcil de fer-ho aplicant la llei de Hess. Segons les dades de la bibliografia tindrem:



$$\Delta H^0_1 = \Delta H^0_f(\text{Na}_2\text{CO}_3(aq)) - \Delta H^0_f(\text{Na}_2\text{CO}_3(s))$$

$$\Delta H^0_1 = -1155,7 - (-1131,21) = -24,59 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H^0_2 = \Delta H^0_f(\text{Na}_2\text{CO}_3(aq)) + 10\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta H^0_f(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s))$$

$$\Delta H^0_2 = -1155,7 + 10(-285,92) - (-4082,89) = 67,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H^0_3 = \Delta H^0_f(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s)) - \Delta H^0_f(\text{Na}_2\text{CO}_3(s)) - 10\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}(l))$$

$$\Delta H^0_3 = -4082,89 - (-1131,21) - 10(-285,92) = -92,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Els increments d'entalpies de les dues primeres reaccions, es poden determinar directament, la de la tercera no, però es fàcil de veure que $\Delta H^0_3 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_2$.

Els carbonats convé que siguin de "marca", especialment el carbonat de sodi hidratat. Els productes de qualitat tècnica no sempre contenen l'aigua d'hidratació "normal". Abans de pesar-los s'han de polvoritzar ben fins en un morter, per tal de que es dissolguin ràpidament.

Procediment.

Per a la reacció 1, es fiquen 100 cm³ (100 g) en el matràs i es mesura la temperatura (t_i). Es pesen 5 g (0,047 mol) de carbonat de sodi anhidre, s'introdueixen al matràs, s'agita



fort i es determina la **màxima** temperatura (t_2).

Exemple de càlcul: $t_1 = 21,4^\circ\text{C}$, $t_2 = 23,7^\circ\text{C}$. Els 5 g de carbonat se sumen als d'aigua:

$$Q = 1(100 + 5 + 17)(23,7 - 21,4) = 280,6 \text{ cal}$$

$$280,6 \text{ cal} \cdot \frac{4,185 \text{ cal}}{1 \text{ cal}} = 1174 \text{ J} = 1,174 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_1 = \frac{-1,174 \text{ kJ}}{0,047 \text{ mol}} = -24,98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

que seria un error relatiu del 2%.

Per a la **reacció 2**, es fiquen 100 cm³ d'aigua en el matràs, es mesura la temperatura (t_1), s'hi introdueixen 13,5 g (0,047 mol) de carbonat de sodi decahidrat, s'agita fort i es determina la **mínima** temperatura (t_2) (la reacció és endotèrmica).

Exemple: $t_1 = 21,1^\circ\text{C}$, $t_2 = 15,7^\circ\text{C}$ (la reacció és endotèrmica):

$$Q = 1(100 + 13,5 + 17) = -704,7 \text{ cal}$$

$$-704,7 \text{ cal} \cdot \frac{4,185 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = -2949 \text{ J} = -2,949 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_2 = \frac{-(-2,949 \text{ kJ})}{0,047 \text{ mol}} = 62,74 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

l'error seria del 8%.

La variació d'entalpia de la **reacció 3** es calcularia de la manera següent:

$$\Delta H^0_3 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_2 = -24,98 - 62,74 = -87,72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

amb un error relatiu del 5%.



Pràctica 4:

Determinació de l'increment d'entalpia de la reacció entre el zinc i una dissolució de sulfat de coure(II).

Aquesta és una reacció d'oxidació reducció.



$$\Delta H^0 = \Delta H^0_f(\text{Cu}_{(s)}) + \Delta H^0_f(\text{Zn}^{2+}_{(aq)}) - \Delta H^0_f(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) - \Delta H^0_f(\text{Zn}_{(s)})$$

$$\Delta H^0 = 0 - 152,42 - 64,39 - 0 = -216,81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Degut a que tant el zinc com el coure que es formarà, tenen una calor específica molt petita no s'inclourà la seva massa en els càlculs. El zinc en pols forma grumolls amb la dissolució de sulfat de coure, per aquest motiu i per assegurar que la reacció sigui total i ràpida es s'utilitzarà el doble de la quantitat teòrica de zinc.

Procediment:

Es dissolen 12,48 g (0,05 mol) de sulfat de coure en 100 cm³ d'aigua (o bé s'agafen 100 cm³ de dissolució de sulfat de coure(II) 0,5M de densitat 1,10 g/cm³), s'introdueixen al matràs, es mesura la temperatura (t₁) i s'introdueixen uns 6 g de zinc en pols (el doble de la quantitat estequiomètrica), s'agita molt fort i es determina la temperatura màxima (t₂).

Exemple de càlcul: t₁ = 22,3 °C , t₂ = 41,6 °C

$$Q = 1(112,48 + 17)(41,6 - 22,3) = 2499 \text{ cal}$$

$$2499 \text{ cal} \cdot \frac{4,185 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 10458 \text{ J} = 10,458 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0 = \frac{-10,458 \text{ kJ}}{0,05 \text{ mol}} = -209,16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

l'error relatiu seria del 4%.

Seguretat i residus.

Pel que fa a la seguretat, cal evitar esquitxos de les dissolucions d'àcid clorhídric i d'hidròxid de sodi a la vista (no hi ha massa perill per que són diluïdes). Totes les dissolucions es poden llançar a la pica excepte la que conté el sulfat de zinc i el coure, a aquesta se li afegeix carbonat de sodi, es filtra i el residu sòlid es llença al recipient corresponent per a residus sòlids.



Qüestions.

- 1) Es té un carbonat de sodi, però no se sap si és anhidre o hidratat, com es podria saber ràpidament utilitzant un termòmetre?
- 2) Es necessita el valor de $\Delta H_f^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{aq})})$, però les taules de que es disposa no el donen. En canvi sí que hi ha: $\Delta H_f^\circ(\text{Li}^+_{(\text{aq})}) = -278,44 \text{ kJ/mol}$ i $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = -676,26 \text{ kJ/mol}$. Com es pot calcular la variació d'entalpia que es necessita?

Bibliografia.

- Barrow, Gordon M. Química Física. Reverté. 1975.
Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 1977-1978.

Resposta a les qüestions.

- 1) Es dissol una mica de carbonat en aigua mesurant la temperatura amb el termòmetre: si puja és carbonat anhidre i si baixa és hidratat.
- 2) $\text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} = 2\text{Li}^+_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$, per tant
 $\Delta H_f^\circ(\text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}) = 2\Delta H_f^\circ(\text{Li}^+_{(\text{aq})}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 2(-278,44) + (-676,26) = -1233,14 \text{ kJ/mol}$.

Apèndix: construcció d'un termòmetre digital

Aquest termòmetre (figura 1) consta d'un sensor LM35 (o un LM335), una resistència de 2,2 k Ω , uns 60 cm de cable coaxial (dos conductors i malla), un clip per a pila de 9 V i un polímetre digital. Hi ha varies versions del LM35, la més corrent el LM35DZ, es pot utilitzar de 0 °C a 100 °C, està calibrat de fàbrica de manera que dona 10 mV per cada °C (per exemple una lectura de 247,8 mV correspon a 24,78 °C) i es pot alimentar de 4 V a 20 V (per exemple una pila de 9 V).

Amb ell es poden apreciar (segons l'escala del polímetre) centèsimes de grau centígrad encara que en les pràctiques anteriors és més recomanable apreciar dècimes (les centèsimes no s'estabilitzen degut a que llavors és sensible a la radiació infraroja i a l'autoescalfament). En el marge de 0 °C a 100 °C la sortida pot donar un error d'1 °C (o sigui que si la temperatura és 23 °C pot marcar 22 °C o 24 °C) això no té cap importància en calorimetries on només es mesuren diferències de temperatura si totes les mesures es fan amb el mateix termòmetre. Si es necessita el valor real es pot comparar la temperatura amb un termòmetre de precisió i sumar-li o restar-li sempre la mateixa quantitat. En general convé utilitzar el **mateix polímetre i la mateixa escala**, en tota una sèrie de mesures, doncs els polímetres econòmics no sempre estan ben calibrats.



Construcció:

La resistència de $2,2\text{ k}\Omega$ (figura 2) se solda al sensor, es passa el cable coaxial per un tub de vidre (d'uns 20-25 cm de llargada), se solda la malla al terminal M, el blanc a la resistència i el roig al terminal +. S'encola el sensor a l'extrem del tub amb una mica d'"Araldit", s'encola l'extrem del cable, es connecta el clip per a la pila (figura 1) (el roig al roig i el negre a la malla) i es deixa un tros de cable blanc pelat i malla on s'hi connectaran les pinces del polímetre (el roig al blanc i el negre a la malla).

El sensor LM335 (figura 3) es pot utilitzar de -40°C a 100°C , treballa amb una intensitat compresa entre $400\text{ }\mu\text{A}$ i 5 mA (per exemple es pot posar una resistència en sèrie de $3,3\text{ k}\Omega$ si s'alimenta amb una pila de 9 V), dóna una sortida en kelvin (10 mV per k) i es pot calibrar fàcilment si s'afegeix una resistència d'ajust de $10\text{ k}\Omega$ (darrer esquema de la figura 3).

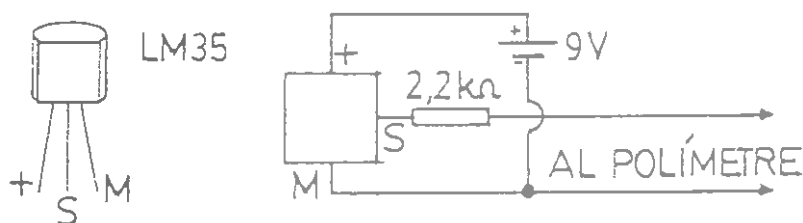


figura 2

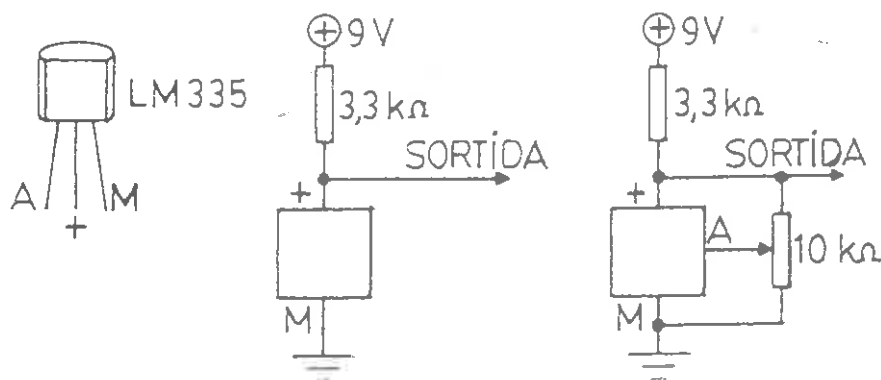


figura 3