

## ENTALPIA UNEI REACȚII DE NEUTRALIZARE

### 1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea entalpiei de reacție la neutralizarea unor acizi.

### 2. NOȚIUNI TEORETICE

Lucrarea își propune determinarea căldurii de neutralizare în trei cazuri distincte:

a) acid tare + bază tare; b) acid (bază) slab(ă) + bază (acid) tare; c) acid dibazic tare + bază tare.

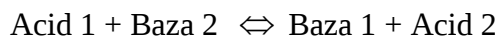
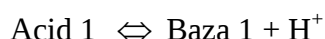
**Acid:** substanța care pierde un proton, transformându-se în baza sa conjugată.

**Bază:** substanța care are tendința de a accepta un proton transformându-se în acidul conjugat.

Schematic, echilibrul acid-bază este redat de ecuația:



Ecuația (1) reprezintă un proces care nu poate avea loc în realitate. Combinând două ecuații de tip (1) se obține o ecuație valabilă pentru orice reacții ale acizilor și bazelor:



În funcție de tăria lor, acizii și respectiv bazele, se pot împărți în:

- acizi tari: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>.

- acizi slabi: HNO<sub>2</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH.

- baze tari: NaOH, KOH.

- baze slabe: NH<sub>3</sub>, amine.

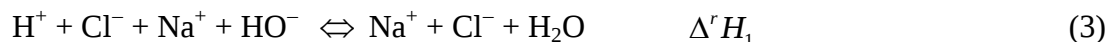
Reacția dintre un acid și o bază se numește reacție de neutralizare.

**Experimental** se vor studia următoarele cazuri:

a) acid monobazic tare + bază tare (HCl + NaOH)

Întrucât acizii și bazele tari, precum și sarea rezultată sunt complet disociați în ioni, reacția

de neutralizare se poate scrie:



unde  $\Delta^r H_1$  este entalpia de reacție (căldura de neutralizare)

Prin reducerea termenilor asemenea rezultă:



Rezultă că efectul termic al reacției de neutralizare corespunde entalpiei de formare a unui mol de apă din ionii săi.

b) acid dibazic tare + bază tare ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ )

Reacția de neutralizare poate fi scrisă sub forma:



unde  $\Delta^r H_2$  este entalpia de reacție (căldura de neutralizare)



Se poate observa că, în acest caz, căldura de neutralizare este dată de căldura de formare a doi moli de apă, astfel ca:  $\Delta^r H_2 = 2 \Delta^r H_1$ .

c) acid slab + bază tare ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ )

Acizi slabi, ca și bazele slabe, există în soluție numai parțial disociați. Valoarea căldurii de neutralizare, notată cu  $\Delta^r H_3$ , va depinde de constanta de disociere (notatie  $k_d$ ) a acidului sau a bazei slabe.

Schema echilibrului de disociere al unui acid slab poate fi scrisă sub forma:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c \quad (6)$$

unde:

$$\alpha = \text{grad de disociere, definit conform relației: } \alpha = \frac{\text{nr. molecule disociate}}{\text{nr. initial de molecule}}$$

c = concentrația soluției

În acest caz este de așteptat obținerea unei călduri de neutralizare  $\Delta^r H_3 < \Delta^r H_1$ .

### 3. PARTE EXPERIMENTALĂ

#### 3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- vas Dewar, agitator electric, termometru, sursă de curent continuu digitală cu afișare de tensiune și curent, cilindru de 500 mL, pahar Berzelius de 1000 mL, 2 pipete de 25 mL, pâlnie.

#### 3.2. MOD DE LUCRU

Determinările experimentale cuprind două părți distincte:

- a) determinarea constantei calorimetrului;
- b) determinarea căldurii (entalpiei) de neutralizare pentru fiecare dintre cele 3 cazuri de mai sus.

##### 1) *Determinarea constantei calorimetrului*

Constanta calorimetrului este dată de capacitatea calorică totală a calorimetrului și a accesoriilor acestuia. Această constantă se poate determina fie prin efectuarea unui proces chimic al cărui efect termic este cunoscut, fie prin trecerea prin calorimetru a unei cantități de energie electrică cunoscute și observarea variației de temperatură.

Experimental, pentru determinarea constantei calorimetrului, se procedează astfel:

Se umple calorimetrul cu 1000 mL de apă și se așează capacul calorimetrului prin care trec agitatorul și capetele rezistenței de încălzire a calorimetrului. Se așează termometrul prin capac astfel încât să măsoare temperatura din calorimetru. Se pornește agitatorul astfel încât viteza de rotație a acestuia să fie moderată (dacă este prea mică, nu va agita suficient de bine amestecul; dacă este foarte mare, poate încălzi apa din calorimetru). Viteza de agitare va fi menținută constantă pe tot timpul determinărilor. Se citește temperatura timp de 5 minute din minut în minut. Se notează temperatura constantă cu  $\theta_i$  (temperatura inițială).

Exact la minutul 5 se citește temperatura și în același moment se pornesc sursa de curent continuu și cronometrul. În timpul încălzirii se citește din minut în minut temperatura, intensitatea curentului și tensiunea la borne. Se întrerupe încălzirea exact la minutul 10 prin închiderea sursei de curent. Se continuă observarea temperaturii încă 5 minute după întreruperea încălzirii. Se notează temperatura finală constantă cu  $\theta_f$ .

Valorile obținute pentru diferența de temperatură  $\Delta\theta = \theta_f - \theta_i$  în intervalul de timp  $t$ , media valorilor citite pentru intensitatea  $I$  și tensiunea  $U$  se introduc în relația (8) și se calculează constanta calorimetrului notată cu  $W$ .

Potrivit legii lui Joule, cantitatea de căldură necesară încălzirii calorimetrului este:

$$Q = W \cdot \Delta\theta = U \cdot I \cdot t \quad (7)$$

$$W = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta\theta}, \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1} \quad (8)$$

unde:

- $W$  - **constanta calorimetrului**: cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii acestuia cu un grad
- $U$  - media valorilor pentru tensiune, V
- $I$  – media valorilor pentru intensitate, A
- $t$  – timpul, s
- $\Delta\theta = \theta_f - \theta_i$

## 2) *Determinarea căldurii de neutralizare*

a) Se folosesc următorii reactivi: NaOH 1N și HCl 1N.

**ATENȚIE: Pentru reacțiile de neutralizare se folosește același volum de soluție (apă + acid + bază) ca și volumul de apă folosit la determinarea constantei calorimetrului!**

Pentru determinarea experimentală se parcurg următoarele etape de lucru:

- se golește **COMPLET** calorimetrul;
- se introduc în calorimetru 800 mL apă și 100 mL soluție HCl 1N;
- se introduce și se pornește termometrul, se pornește agitarea și se înregistrează temperatura din minut în minut, timp de 10 minute; valoarea constantă a temperaturii este  $\theta_i'$ ;
- între timp se pregătesc 100 mL soluție de NaOH 1N într-un cilindru; exact la minutul 10 se introduc în calorimetru cei 100 mL soluție NaOH 1N și se înregistrează temperatura din 15 în 15 secunde, timp de 90 de secunde, apoi din 30 în 30 de secunde până la minutul 15; valoarea constantă a temperaturii este  $\theta_f'$ ;
- se calculează căldura de neutralizare conform relației:

$$Q_{HCl} = W \frac{M_{HCl}}{m_{HCl}} \left( \theta_f' - \theta_i' \right), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (9)$$

Astfel, rezultă valoarea entalpiei de neutralizare pentru acidul clorhidric ( $\Delta^r H_{HCl}^0$ ):

$$\Delta^r H_{HCl}^0 = -Q_{HCl} \quad (10)$$

Se calculează eroarea experimentală cu relația:

$$\varepsilon = \frac{v_{\text{exp}} - v_{\text{lit}}}{v_{\text{lit}}} \cdot 100, \% \quad (11)$$

unde:

- $v_{\text{exp}}$  = valoarea experimentală a mărimii măsurate;
- $v_{\text{lit}}$  = valoarea raportată în literatură a mărimii măsurate;

b) Se folosesc următorii reactivi: NaOH 1N și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N.

Determinarea experimentală presupune parcurgerea aceluiași etape ca la determinarea de la punctul a), cu mențiunea că se folosesc 800 mL de apă, 100 mL soluție H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N și 100 mL soluție NaOH 1N.

Cu datele experimentale obținute se calculează  $\Delta^r H_{H_2SO_4}$  și eroarea  $\epsilon$ .

c) Se folosesc următorii reactivi: NaOH 1N și NH<sub>4</sub>Cl 1N.

Determinarea experimentală presupune parcurgerea aceluiași etape ca la determinarea de la punctul a), cu mențiunea că se folosesc 800 mL de apă, 100 mL soluție NH<sub>4</sub>Cl 1N și 100 mL soluție NaOH 1N.

Cu datele experimentale obținute se calculează  $\Delta^r H_{NH_4Cl}^0$  și eroarea  $\epsilon$ .

#### 4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Datele se trec în tabele de forma:

##### I. Determinarea constantei calorimetrului:

| $\tau$ , min | t, °C | U, V | I, A |
|--------------|-------|------|------|
| 0            |       |      |      |
| 1            |       |      |      |
| 2            |       |      |      |
| 3            |       |      |      |
| 4            |       |      |      |
| 5            |       |      |      |
| 6            |       |      |      |
| 7            |       |      |      |
| 8            |       |      |      |
| 9            |       |      |      |
| 10           |       |      |      |
| 11           |       |      |      |
| 12           |       |      |      |
| 13           |       |      |      |
| 14           |       |      |      |
| 15           |       |      |      |

## II. Determinarea efectului termic al reacției de neutralizare:

| HCl 1N       |       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N |       | NH <sub>4</sub> Cl 1N |       |
|--------------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------|-------|
| $\tau$ , min | t, °C | $\tau$ , min                      | t, °C | $\tau$ , min          | t, °C |
| 0            |       | 0                                 |       | 0                     |       |
| 1            |       | 1                                 |       | 1                     |       |
| 2            |       | 2                                 |       | 2                     |       |
| 3            |       | 3                                 |       | 3                     |       |
| 4            |       | 4                                 |       | 4                     |       |
| 5            |       | 5                                 |       | 5                     |       |
| 6            |       | 6                                 |       | 6                     |       |
| 7            |       | 7                                 |       | 7                     |       |
| 8            |       | 8                                 |       | 8                     |       |
| 9            |       | 9                                 |       | 9                     |       |
| 10           |       | 10                                |       | 10                    |       |
| 10'15"       |       | 10'15"                            |       | 10'15"                |       |
| 10'30"       |       | 10'30"                            |       | 10'30"                |       |
| 10'45"       |       | 10'45"                            |       | 10'45"                |       |
| 11           |       | 11                                |       | 11                    |       |
| 11'15"       |       | 11'15"                            |       | 11'15"                |       |
| 11'30"       |       | 11'30"                            |       | 11'30"                |       |
| 12           |       | 12                                |       | 12                    |       |
| 12.5         |       | 12.5                              |       | 12.5                  |       |
| 13           |       | 13                                |       | 13                    |       |
| 13.5         |       | 13.5                              |       | 13.5                  |       |
| 14           |       | 14                                |       | 14                    |       |
| 14.5         |       | 14.5                              |       | 14.5                  |       |
| 15           |       | 15                                |       | 15                    |       |

4.2. Se calculează constanta calorimetrului conform ec. (8).

4.3. Se calculează căldura de neutralizare, respectiv entalpia de neutralizare, pentru fiecare caz în parte, utilizând ecuațiile (9) și (10).

4.4. Pe baza comparării rezultatelor determinate se vor trage concluziile de rigoare.

### Date din literatură

$$M_{H_2O} = 18,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad \rho_{H_2O} = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$M_{HCl} = 36,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta^r H_{HCl} = 57,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{H_2SO_4} = 98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta^r H_{H_2SO_4} = 114,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{NH_4Cl} = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta^r H_{NH_4Cl} = 16,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 5. ÎNTREBĂRI

5.1. Se poate considera reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de Ca (sau hidroxidul de Mg) similară cu cazul b)? Dar în cazul reacției dintre acidul clorhidric și hidroxidul de Al?

5.2. Rămâne valabilă comparația între entalpiile de neutralizare:  $\Delta^r H_3 < \Delta^r H_1$  - punctul c) din referat - în cazul reacției dintre un acid tare și o bază slabă? Exemplificați în cazul: HCl (acid tare) și  $\text{NH}_4\text{OH}$  (bază slabă).