

Trabajo práctico N°5: Termodinámica y Termoquímica

Alumnos: Christopher Mendoza, Leandro Carreira

Turno de Laboratorio: L8

Comisión: 174

Objetivos:

- Estudiar los procesos físicos y químicos en los cuales se producen cambios térmicos
- Determinar la constante de un calorímetro
- Determinar el calor de reacción de un proceso y utilizar la ley de Hess

Introducción:

La calorimetría, una técnica experimental fundamental en la termodinámica y termoquímica, se utiliza para medir los cambios de energía interna y entalpía relacionados tanto con procesos físicos como reacciones químicas. Este enfoque se basa en un ciclo termodinámico de tres ramas, donde dos de ellas representan el proceso en estudio, una isotérmica y la otra adiabática, mientras que la tercera rama aborda el calor absorbido o liberado durante el proceso mediante la (Ecuación 1)

$$Q = n \cdot \bar{C} \cdot \Delta T \quad (\text{Ecuación 1})$$

La práctica de la calorimetría a presión constante permite determinar las entalpías de procesos isotérmicos y la capacidad calorífica de una sustancia. El uso de un calorímetro en el laboratorio es esencial, aunque se reconoce que, a pesar de la aislación térmica, existen pérdidas y una capacidad calorífica que afectan los resultados. El método experimental aplicado brinda la posibilidad de cuantificar estos efectos, contribuyendo al estudio preciso de la termodinámica y termoquímica.

Procedimiento experimental:

Materiales

- Termómetro de 0-250 °C de graduación en 2 °C
- Termómetro de 0-50 °C de graduación en 0,1 °C
- Vaso de precipitados
- Calorímetro
- Mechero
- Tela magnética
- Trípode metálico

Antes de usar el calorímetro, necesitamos determinar su constante (C_k), que representa la cantidad de calor absorbida o liberada cuando sus partes internas (paredes, termómetro, tapa) experimentan un cambio de temperatura de 1°C mediante el uso de la (Ecuación 2). El C_k calculado también incluirá cualquier pérdida de calor del calorímetro hacia el ambiente. El proceso de medición implica colocar un volumen de 100 ml de agua en el calorímetro y medir su temperatura inicial (T_1). Luego, se agregan otros 100ml de agua a una temperatura también conocida (T_2), que en este caso usaremos la temperatura ambiente 25 °C. La temperatura final del sistema (T_f) se registra, y la constante del calorímetro se calcula mediante una relación

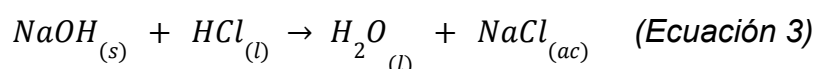
que considera el calor específico del agua ($C_{p_{H_2O}} = 4,184 \text{ J/g}\cdot\text{K}$). Es importante mantener constante el volumen de líquido en el calorímetro en las siguientes mediciones para garantizar que la constante del calorímetro no cambie.

$$C_k = \frac{-m_1 \cdot C_{p_{H_2O}} (T_f - T_1) - m_2 \cdot C_{p_{H_2O}} (T_f - T_2)}{(T_f - T_1)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Para determinar la constante del calorímetro, vertemos 100 mL de agua en un vaso de precipitados y calentamos suavemente hasta que la temperatura alcanzara aproximadamente 52-53 °C, controlando con el termómetro adecuado. A continuación, volcamos el agua en el calorímetro, tapamos y comenzamos a agitar manualmente el termo a una velocidad baja. Luego, pesamos nuevamente el vaso de precipitados (mojado) y obtuvimos la masa de agua agregada (ver Tabla 1), por diferencia. Controlamos la temperatura con el termómetro de 0-250 °C y, cuando alcanzó los 47°C, cambiamos al termómetro de 0-50 °C. Manteniendo el calorímetro tapado, registramos la temperatura cada 30 segundos y la representamos gráficamente en función del tiempo, como se observa en la Figura 1.

Aproximadamente a los 4 minutos y medio de la experimentación, procedimos a agregar alrededor de 100 mL de agua a temperatura ambiente al calorímetro. La masa de agua agregada se determinó como antes, mediante la diferencia de peso entre el vaso con agua y el vaso vacío (mojado) después de realizar el agregado. Para llevar a cabo esta adición de agua, vertemos el líquido lo más rápido posible. Una vez completado el agregado, cerramos la tapa para reducir las pérdidas de calor, e introducimos el termómetro de 0-50 °C por el agujero del mismo. Durante esta etapa, observamos variaciones de temperatura como se observa en la parte derecha de la Figura 1.

Usando este procedimiento se puede determinar el valor de una función termodinámica asociada a una reacción química a partir de datos conocidos de la misma función para otras reacciones químicas. Se comparará el valor obtenido del calor desarrollado durante el experimento con la cantidad esperada teóricamente utilizando la ley de Hess con datos tabulados de la siguiente neutralización (*Ecuación 3*).



Tomamos 200 cm³ de HCl 0,25 M, lo introducimos en el calorímetro y lo agitamos suavemente para luego tomar la temperatura cada 30 segundos durante cinco minutos hasta obtener valores constantes. Luego, vertemos 2 g NaOH sólido con rapidez en el calorímetro y agitamos para ayudar a la disolución del NaOH hasta que se haya disuelto completamente. Medimos la temperatura cada 30 segundos durante cinco minutos hasta llegar a un valor constante.

Resultados y Discusión:

Para obtener los valores de temperatura inicial y final se realizó un ajuste lineal sobre las mediciones antes y después de agregar el agua a temperatura ambiente, para luego calcular la intersección con el tiempo de mezcla t_{mezcla} en los 270 segundos, como se indica en el Apéndice. Después de calibrar los termómetros, registrar las masas y las temperaturas para utilizarlas en

la (Ecuación 2). El cálculo se encuentra en el Apéndice. El dato obtenido para la constante del calorímetro se encuentra indicado en la *Tabla 1*.

$T_{\text{inicial}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$m_1 \text{ H}_2\text{O (g)}$	$m_2 \text{ H}_2\text{O (g)}$	$C_k \text{ (J/K)}$
48.63 ± 0.05	37.69 ± 0.05	96.18 ± 0.1	100.32 ± 0.1	44.47

Tabla 1: Valores obtenidos experimentalmente.

Obteniendo el C_k , podemos utilizar la ley de Hess para plantear el siguiente ciclo termodinámico (Ecuación 4):

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{disol. NaOH}} + \Delta H_{\text{neut. NaOH}}$$

Ecuación 4: Ciclo termodinámico

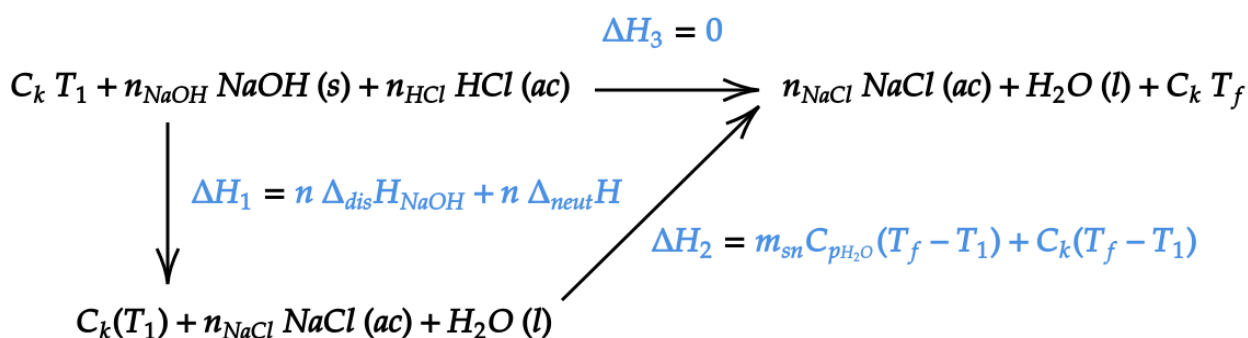


Figura 1: Ciclo termodinámico para la disolución del $\text{NaOH}_{(s)}$ en $\text{HCl}_{(l)}$

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

$$n \Delta_{\text{dis}}H_{\text{NaOH}} + n \Delta_{\text{neut}}H + m_{\text{sn}} C_{p\text{H}_2\text{O}}(T_f - T_1) + C_k(T_f - T_1) = 0$$

$$n (\Delta_{\text{dis}}H_{\text{NaOH}} + \Delta_{\text{neut}}H) = -m_{\text{sn}} C_{p\text{H}_2\text{O}}(T_f - T_1) - C_k(T_f - T_1)$$

$$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{NaOH}} + \Delta_{\text{neut}}H = \frac{-m_{\text{sn}} C_{p\text{H}_2\text{O}}(T_f - T_1) - C_k(T_f - T_1)}{n}$$

Ecuación 5: Despeje de la incógnita ΔH_1

Al graficar los datos de la temperatura en la disolución de NaOH en HCl, no se utilizaron algunos datos ya que no se llevó a cabo la reacción por no agitar fuertemente, entonces se tomaron los últimos datos que fueron constantes

Temperatura (°C) vs. Tiempo (s)

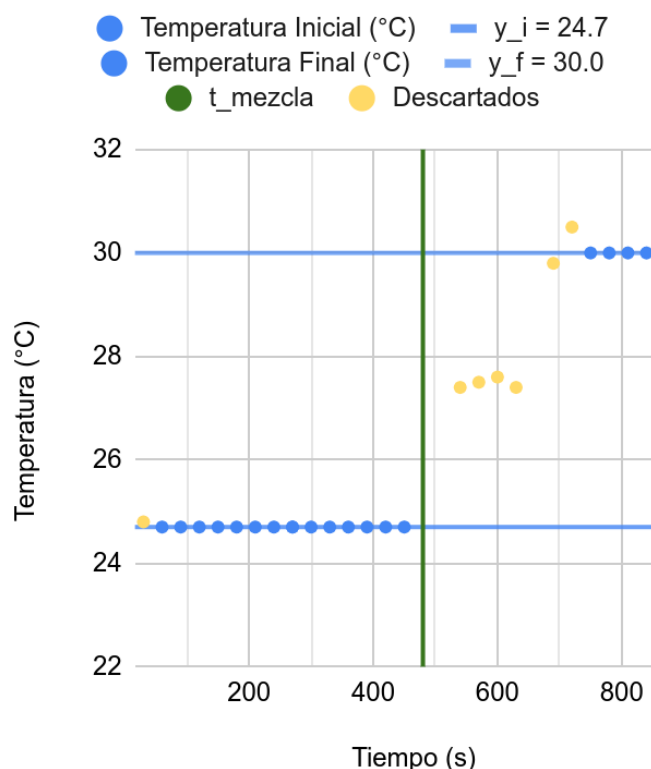


Figura 2: Mediciones de temperatura antes y después de agregar agua a temperatura ambiente.

En verde el tiempo de mezcla a 480 segundos de iniciado el experimento.

Al hacer el cálculo de despeje, se colocaron los resultados por la (Ecuación 5) detallados en el Apéndice a las temperaturas registradas y el dato experimental dado por la bibliografía que nos indica que $\Delta H_{\text{disol. NaOH}} = -44.51 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_{\text{neut. NaOH}} = -56.47 \text{ kJ/mol}$.

$T_{\text{inicial}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$m_{\text{HCl}} (\text{g})$	$m_{\text{NaOH}} (\text{g})$	$\Delta H_1 (\text{kJ/mol})$ obtenido	$\Delta H_1 (\text{kJ/mol})$ bibliografía ²
24.7 ± 0.05	30.0 ± 0.05	197.54 ± 0.1	2.0 ± 0.1	93.23	101.97

Tabla 2: Valores obtenidos experimentalmente.

Conclusiones:

Hemos logrado alcanzar los objetivos establecidos con buenos resultados a través del método experimental. El valor calculado de C_k nos indica el grado de idealidad del calorímetro, y en este caso, al no ser cero, confirma que no fue totalmente ideal. En resumen, confirmamos experimentalmente la validez de la Ley de Hess. Es importante destacar que los resultados obtenidos fueron ligeramente más bajos que los valores de referencia en la bibliografía, con una diferencia porcentual menor al 10%. Esta discrepancia se debe al valor de C_k y a posibles errores en la medición de la temperatura dentro del calorímetro, y del proceso experimental de disolución de NaOH. También es relevante mencionar que las paredes del calorímetro pueden

haber transferido una cantidad significativa de calor con el medio debido a su falta de idealidad y la duración del experimento.

Bibliografía:

1. Guía de trabajos prácticos Química Inorgánica I: Unidad 5: Termodinámica
2. <https://www.expertases.com/why-is-heat-released-in-a-neutralization-reaction/>

Apéndice:

$$1. \quad C_k = \frac{-100.32 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot K (37.53^\circ\text{C} - 48.63^\circ\text{C}) - 96.18 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot K (37.53^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})}{(37.53^\circ\text{C} - 48.63^\circ\text{C})}$$

$$C_k = \frac{-100.32 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot K (310.53 \text{ K} - 321.63 \text{ K}) - 96.18 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot K (310.53 \text{ K} - 298 \text{ K})}{(310.53 \text{ K} - 321.63 \text{ K})}$$

$$C_k = \frac{-100.32 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot K (-11.1 \text{ K}) - 96.18 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot K (12.53 \text{ K})}{(-11.1 \text{ K})}$$

$$C_k = \frac{4617.12 \text{ J} - 5110.69 \text{ J}}{(-11.1 \text{ K})}$$

$$C_k = 44.47 \text{ J/K}$$

2.

- $T_i = -6.38 \cdot 10^{-4} \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}} t_{mezcla} + 48.8^\circ\text{C}$
 $T_i = -6.38 \cdot 10^{-4} \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}} 270\text{s} + 48.8^\circ\text{C}$
 $T_i = 48.63^\circ\text{C}$
- $T_f = 8.57 \cdot 10^{-4} \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}} t_{mezcla} + 37.3^\circ\text{C}$
 $T_f = 8.57 \cdot 10^{-4} \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}} 270\text{s} + 37.3^\circ\text{C}$
 $T_f = 37.53^\circ\text{C}$

Temperatura (°C) vs. Tiempo (s)

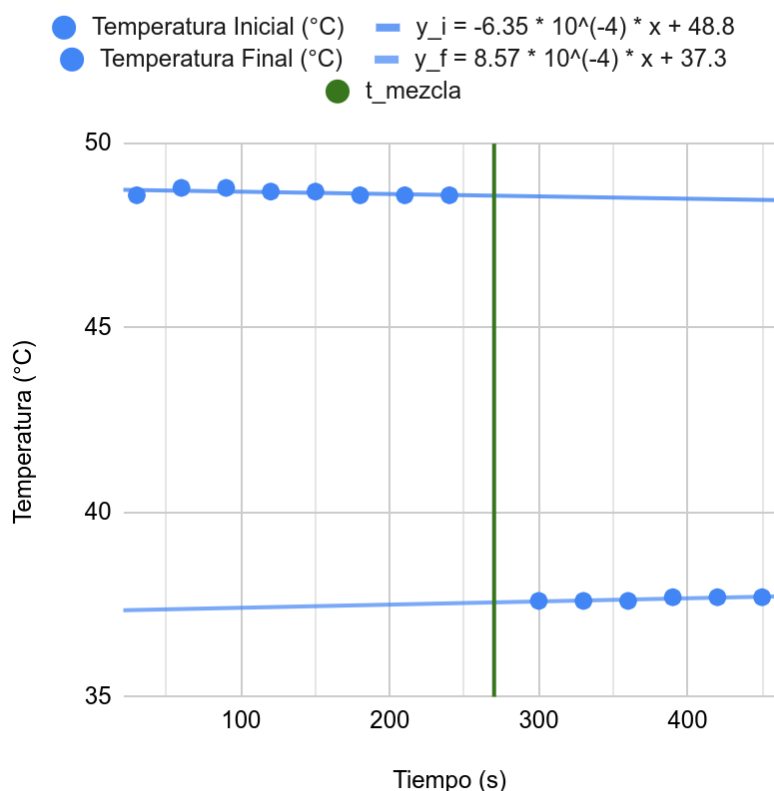


Figura 3: Mediciones de temperatura antes y después de agregar agua a temperatura ambiente.

En verde el tiempo de mezcla a 270 segundos de iniciado el experimento.

$$\begin{aligned}
 3. \quad \Delta H_{\text{disol. NaOH}} + \Delta H_{\text{neut. NaOH}} &= \frac{-199.55 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot \text{K} (303 \text{ K} - 297.7 \text{ K}) - 44.47 \text{ J/K} (303 \text{ K} - 297.7 \text{ K})}{0.05 \text{ mol}} \\
 \Delta H_{\text{disol. NaOH}} + \Delta H_{\text{neut. NaOH}} &= \frac{-199.55 \text{ g} \cdot 4,184 \text{ J/g} \cdot \text{K} (5.3 \text{ K}) - 44.47 \text{ J/K} (5.3 \text{ K})}{0.05 \text{ mol}} \\
 \Delta H_{\text{disol. NaOH}} + \Delta H_{\text{neut. NaOH}} &= \frac{-4425.95 \text{ J} - 235.69 \text{ J}}{0.05 \text{ mol}} \\
 \Delta H_{\text{disol. NaOH}} + \Delta H_{\text{neut. NaOH}} &= 93,23 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$