

CALORIMETRÍA: DETERMINACIÓN DE ENTALPÍA DE REACCIÓN Y DE ENTALPÍA DE SOLUCIÓN

1. Objetivos

- Ilustrar los conceptos de entalpía y capacidad calorífica.
- Determinar la cantidad de energía liberada o absorbida en una reacción química y en un proceso de disolución.
- Capacitar al estudiante en la comprensión de los fenómenos de interconversión de energía.

2. Marco teórico

Este experimento parte del hecho de que si transferimos la misma cantidad de energía en forma de calor a diferentes materiales de la misma masa, el cambio de temperatura es diferente en cada material, es decir los cambios observados en cada material dependen de su capacidad calorífica. Si tomamos el agua como sustancia de referencia ($4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$), podremos saber el calor específico de otro material, al colocarlos en contacto térmico. Calor específico es la cantidad de calor, en Joules o Calorías requeridos para elevar la temperatura 1.0°C a 1.0 g de material, es decir,

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

donde Q es la energía en forma de calor transferida, m es la masa del material y T es el cambio de temperatura.

En calorimetría se utiliza el calorímetro para aislar los materiales que serán puestos en contacto térmico y al medir masas y cambios de temperatura se puede determinar el calor específico de un material. Partiendo de un análisis de las transferencias de energía en forma de calor que se presentan dentro del calorímetro, podremos determinar el calor específico. Por ejemplo si en este proceso están involucrados tres materiales a , b y c , y si la energía en forma de calor que transfiere a es completamente absorbida por b y c entonces:

Energía cedida por a = Energía absorbida por b + Energía absorbida por c

Relación que podemos expresar como:

$$-Q_a = Q_b + Q_c$$

o haciendo uso de la primera ecuación, podemos escribir:

$$-m_a c_a \Delta T_a = m_b c_b \Delta T_b + m_c c_c \Delta T_c$$

De esta expresión podemos, midiendo las masas y los cambios en temperaturas, alguno de los calores específicos cuando conocemos los dos restantes.

Calorímetro

El calorímetro es un instrumento científico que sirve para medir la cantidad de energía liberada o absorbida durante un proceso natural como reacciones químicas, el cambio de la temperatura de un sistema, la emisión de energía en forma de calor de una resistencia eléctrica por la cual pasa una corriente eléctrica, etc.

Hay muchos tipos de calorímetros (como isotérmicos, adiabáticos, etc) pero el tipo de calorímetro más común consiste en un envase cerrado de paredes adiabáticas (no permiten el flujo de energía a través de ellas) lleno con agua, un dispositivo para agitar y un termómetro. Si hay cambios de temperatura al interior del calorímetro estos serán ocasionados por el proceso que se pretende estudiar. Por ejemplo si hay una reacción de combustión en un compartimiento cerrado de paredes rígidas y diatérmicas al interior del calorímetro la energía liberada será absorbida por el agua circundante y por los materiales que componen el calorímetro. De este modo se producirá un aumento de la temperatura. Si se conoce la temperatura de equilibrio inicial y la final de todo el sistema (calorímetro más sistema de estudio) se puede calcular la energía liberada por la reacción de combustión.

Cuando la fuente de energía es un objeto caliente de temperatura conocida, se puede determinar el calor específico del objeto. También se pueden determinar los cambios de energía interna o de entalpía durante los procesos de transición de fase. El calor latente es aquella forma de energía que se transfiere en forma de calor al sistema pero que no ocasiona cambio de la temperatura sino transiciones de estado, como en de líquido a sólido o líquido a gas. Cuando la fuente de energía es una reacción química, como sucede al quemar un combustible, las sustancias reactivas se colocan en un envase metálico previamente pesado llamado bomba. Esta bomba se introduce en el calorímetro y la reacción se provoca por ignición con ayuda de una chispa eléctrica.

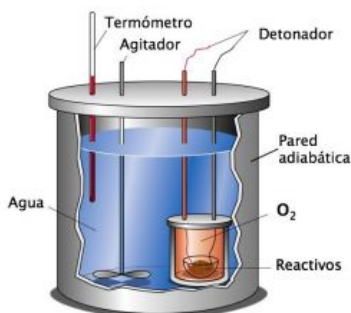


Figura 1. Esquema básico de un calorímetro adiabático

En un experimento típico, la temperatura dentro del calorímetro se controla durante un período de cinco minutos. Luego se inicia la reacción, causando un aumento de temperatura. La temperatura en el interior del calorímetro se controla durante otros cinco minutos.

A continuación se muestra un gráfico esquemático de temperatura frente al tiempo. Las lecturas se dividen en dos períodos: pre-reacción y post-reacción. Idealmente, durante los períodos de pre-reacción y post-reacción, la temperatura debe permanecer constante, pero en la práctica a menudo hay una ligera desviación debido al calor generado por la agitación y el

equilibrio de temperatura entre el calorímetro y su contenido.

Las lecturas de los períodos de pre y post reacción deberían extrapolarse linealmente a cinco minutos y medio. La diferencia $T_f - T_i$ da entonces el aumento de temperatura correcto.

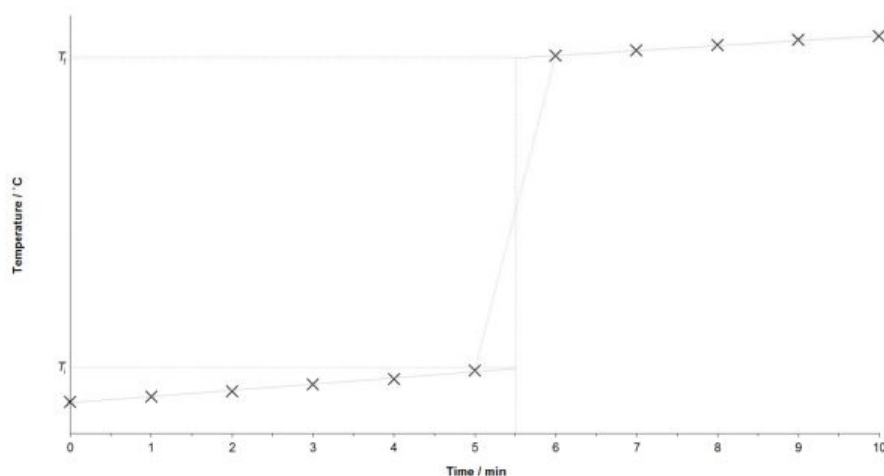


Figura 2. gráfico esquemático de temperatura vs tiempo.

En este experimento, una reacción de cambio de entalpía molar conocida se lleva a cabo dentro del calorímetro. La medición del aumento de temperatura permite determinar la capacidad calorífica del calorímetro. Luego, se lleva a cabo una reacción de cambio de entalpía molar desconocida dentro del calorímetro. A partir del aumento de temperatura medido y la capacidad de calor conocida del calorímetro, se puede calcular la entalpía molar desconocida.

3. Materiales y reactivos

- Vaso de precipitado de 100 mL (2)
- Vidrio de reloj (1)
- Probeta de 25 o 50 mL
- Plancha de calentamiento con agitación (1)
- Embudo (1)
- Termómetro digital (1)
- Espátula (1)

- NaOH 1 M
- HCl 1 M
- Urea



4. Parte experimental

4.1. Determinación de la capacidad calorífica del calorímetro

- 4.1.1. Tome un calorímetro limpio y seco. Añada 20 mL de agua a temperatura ambiente, tápalo y empiece a registrar la temperatura con un sensor cada 15 segundos manteniendo siempre la agitación. Simultáneamente caliente 20 mL de agua hasta una temperatura entre 40 y 70 °C.
- 4.1.2. Pasados 5 minutos, con la ayuda de un embudo, agregue rápidamente los 20 mL de agua caliente (anotando su temperatura al momento de la adición) al calorímetro. Asegúrese de estar registrando la temperatura del agua en el interior del calorímetro. Continúe con el registro y la agitación por otros 5 minutos.
- 4.1.3. Realice un duplicado.

4.2. Determinación del calor de reacción.

- 4.2.1. Tomando como base el paso 4.1.1, tome en lugar de agua 20 mL de NaOH 1 M registre la temperatura cada 15 segundos y luego de 5 minutos agregue 20 mL de HCl 1 M. Siga el mismo procedimiento de la determinación de la capacidad calorífica del calorímetro.
- 4.2.2. Realice un duplicado.

4.3. Determinación del calor de solución.

- 4.3.1. Al calorímetro seco añada 40 mL de agua a temperatura ambiente, registre la temperatura cada 15 segundos por 5 minutos y añada con la ayuda del embudo 1 g de urea (previamente macerada) cuidando de seguir registrando la temperatura por otros 5 minutos. Mantenga siempre el sistema en agitación. Realice un duplicado.

5. Cálculos

5.1. Determinación de la capacidad calorífica del calorímetro

- Construya una gráfica de temperatura en función del tiempo, termograma, y a partir de ella determine el cambio de temperatura, ΔT , ocurrido durante el proceso.
- Realice el balance de energía para el proceso.
- Calcule la capacidad calorífica del calorímetro sabiendo que el calor específico del agua es $4.18 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$

5.2. Determinación del calor de reacción.

- Construya el termograma y determine el cambio de temperatura ocurrido durante el proceso.
- Determine la entalpía de reacción del proceso.

- Determine la entalpía de reacción por mol de HCl

5.3. Determinación del calor de solución.

- Construya el termograma y determine el cambio de temperatura ocurrido durante el proceso.
- Determine la entalpía de reacción del proceso.
- Determine la entalpía de reacción por mol de urea.

6. Discusión

- 6.1. Establezca y analice las posibles fuentes de error que contribuyen a la incertidumbre en la determinación de la capacidad calorífica del calorímetro.
- 6.2. Indique si la reacción de neutralización entre el NaOH y HCl es exotérmica o endotérmica según los valores obtenidos y si coinciden con lo reportado para esta reacción en la literatura.
- 6.3. Establezca y analice las posibles fuentes de error que contribuyen a la incertidumbre en la determinación del calor de reacción.
- 6.4. Indique si la reacción de disolución de la urea es exotérmica o endotérmica según los valores obtenidos y si coinciden con lo reportado para esta reacción en la literatura.
- 6.5. Establezca y analice las posibles fuentes de error que contribuyen a la incertidumbre en la determinación del calor de solución.

7. Cuestionario adicional

- 7.1. Indique la diferencia entre una reacción exotérmica y una reacción endotérmica a través de dos ejemplos de cada una, donde muestre las ecuaciones de reacción y valores de entalpía.
- 7.2. Al añadir 1.5g de CaCl_2 a un calorímetro (de presión constante) con 10 mL de agua la temperatura de esta aumentó de 20°C a 21.2°C . ¿El proceso de solución del CaCl_2 es endotérmico o exotérmico?

8. Ecuaciones de trabajo y gráfica de termograma

- 8.1. Determinación de la capacidad calorífica del calorímetro.

Balance de energía

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{absorbido}} + q_{\text{liberado}} \quad \text{Sistema adiabático } q_{\text{sistema}} = 0J$$

$$-q_{\text{liberado}} = q_{\text{absorbido}}$$

$$-q_{\text{agua caliente}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{agua fría}}$$

$$q_{\text{calorímetro}} = -q_{\text{agua caliente}} - q_{\text{agua fría}}$$

$$q = mc\Delta T$$

donde:

m: corresponde a la masa de la sustancia

c: calor específico del agua en este caso $4.18 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$

ΔT : se determina por medio del termograma

$$C_p = \frac{-m_{\text{agua caliente}} c \Delta T_{\text{agua caliente}} - m_{\text{agua fría}} c \Delta T_{\text{fría}}}{\Delta T_{\text{fría}}}$$

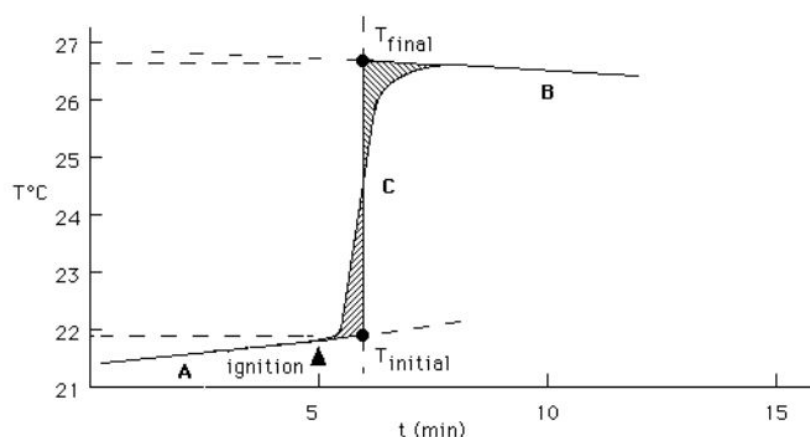


Figura 3. Termograma-métodos de áreas iguales

Las líneas de temperatura-tiempo (**A,B**) se extrapolan a un punto en el tiempo común. Se selecciona una línea vertical que hará que las dos áreas sombreadas en el gráfico sean aproximadamente iguales. El cambio de temperatura para el experimento ($\Delta T_{\text{frío}}$) se calcula a partir de las temperaturas finales e iniciales en esta línea. Se considera que el proceso tiene lugar instantáneamente a lo largo de la línea vertical. Las áreas sombreadas (una positiva, una negativa) se consideran proporcionales a la fuga de calor. Se supone que hacer que estas áreas sean iguales anula la pérdida de calor, lo que hace que la temperatura observada cambie de la misma manera que se observaría en un proceso adiabático. La temperatura promedio de la medición se toma como la temperatura en el punto de cruce (**C**) entre estas áreas.

$\Delta T_{\text{caliente}}$ = temperatura final leída del termograma - temperatura inicial del agua caliente. Este delta arroja un valor negativo.

8.2. Determinación del calor de reacción.

Balance de energía

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{absorbido}} + q_{\text{rxn}}$$

$$0 = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{NaOH}} + q_{\text{rxn}}$$

Teniendo en cuenta que a presión constante $q_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{rxn}}$, donde ΔH corresponde a entalpía de reacción.

$$\Delta H_{\text{rxn}} = -(q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{NaOH}})$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = -(C_p \text{ calorímetro } \Delta T_{\text{termograma}} + m_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} \Delta T_{\text{termograma}})$$

donde:

ΔT : se determina igual que en la figura 3.

m : se determina con la concentración y con el volumen de NaOH utilizado.

c_{NaOH} : como la disolución utilizada tienen una concentración baja se considera que el calor específico de la mezcla es el del agua $4.18 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Entalpía de reacción molar

$$\Delta H_{\text{rxn molar}} = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{\text{moles HCl}}$$

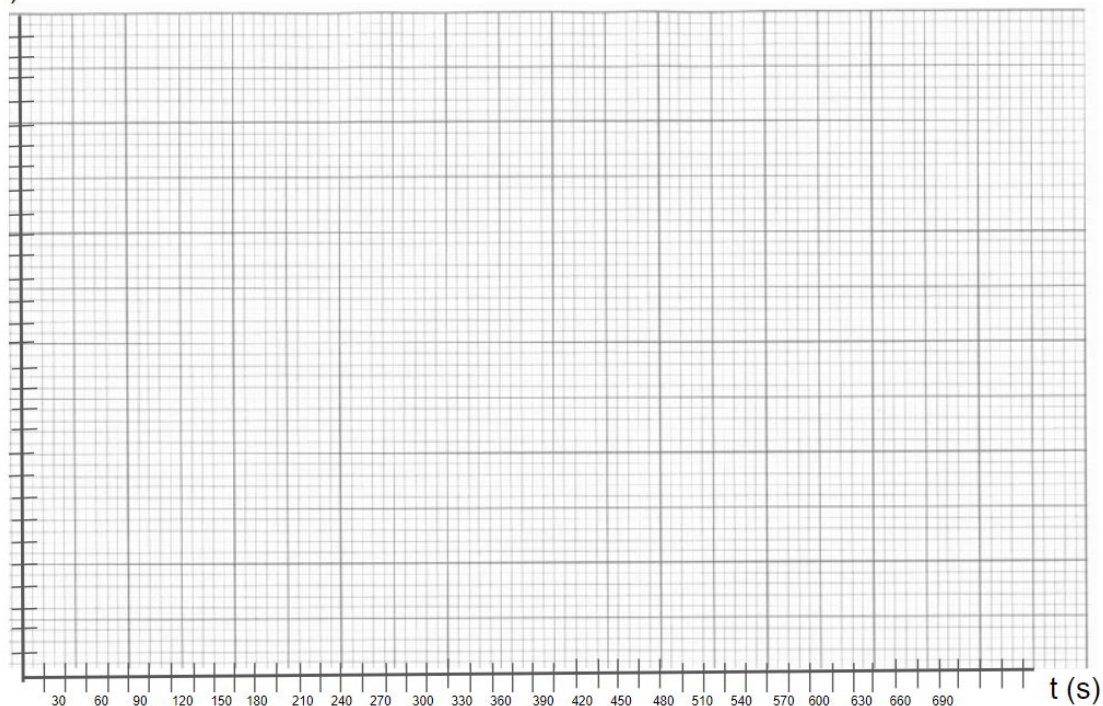
8.3. Entalpía de solución

$$\Delta H_{\text{sln}} = -(q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{agua}})$$

$$\Delta H_{\text{sln}} = -(C_p \text{ calorímetro } \Delta T + (m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} \Delta T))$$

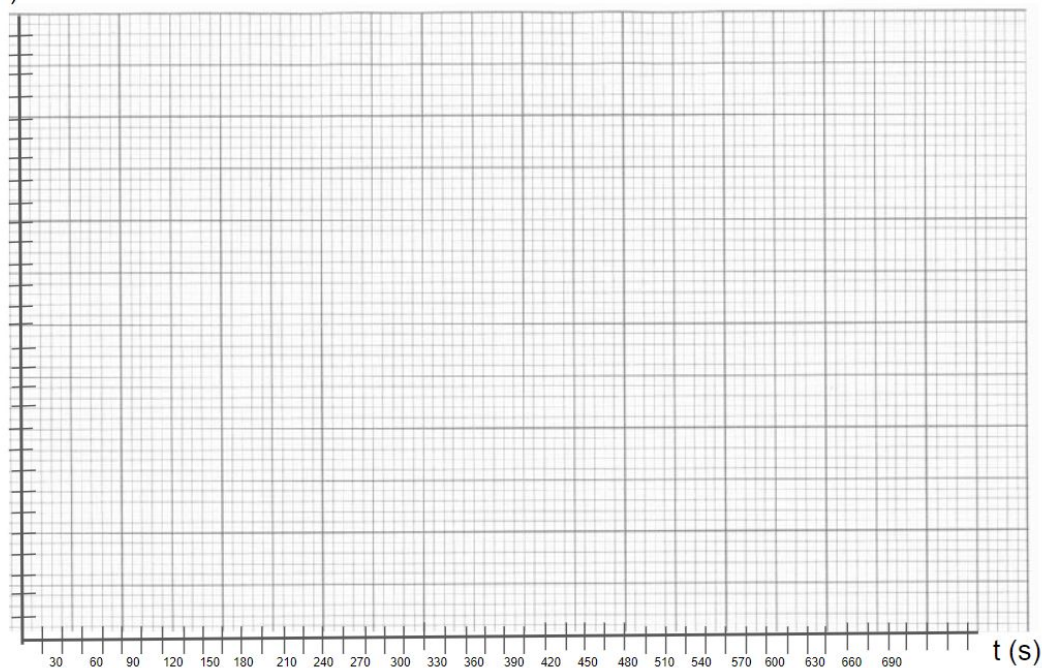
Entalpía de solución molar

$$\Delta H_{\text{sln molar}} = \frac{\Delta H_{\text{sln}}}{\text{moles de urea}}$$

Práctica: Calorimetría: determinación entalpías de reacción y entalpías de solución**Fecha:****Sección:****Vbo profesor****Vbo profesor****Integrantes:****Nombre****Código****Nombre****Código****Resultados****Termogramas:****T (°C)****Termograma 1.** Determinación de la capacidad calorífica del calorímetro ensayo 1.

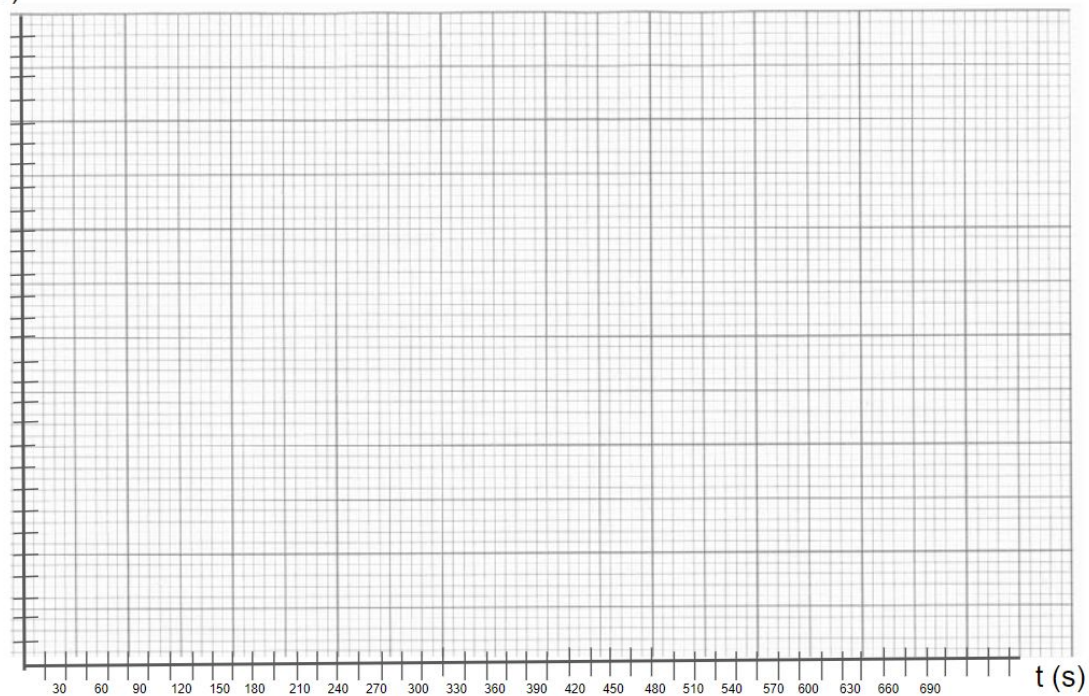


T (°C)



Termograma 2. Determinación de la capacidad calorífica del calorímetro ensayo 2.

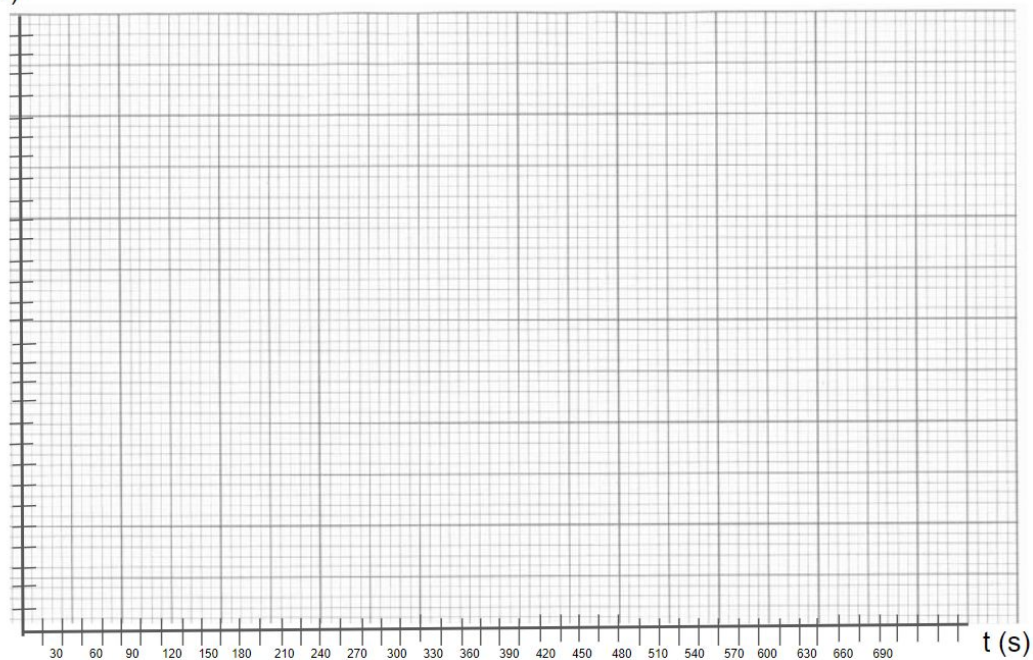
T (°C)



Termograma 3. Determinación del calor de reacción ensayo 1.

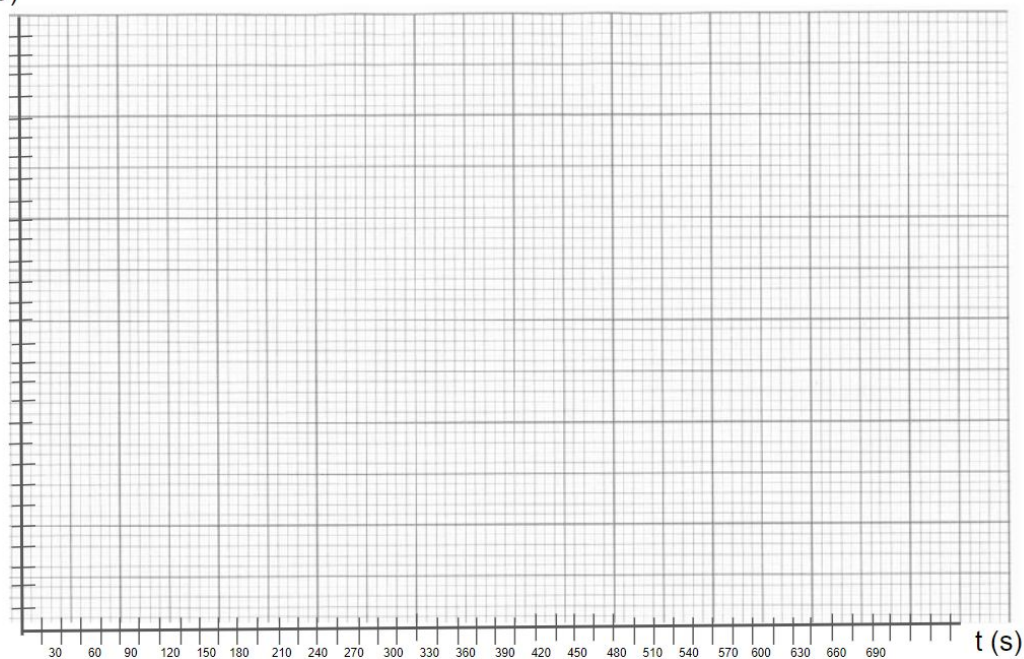


T (°C)



Termograma 4. Determinación del calor de reacción ensayo 2.

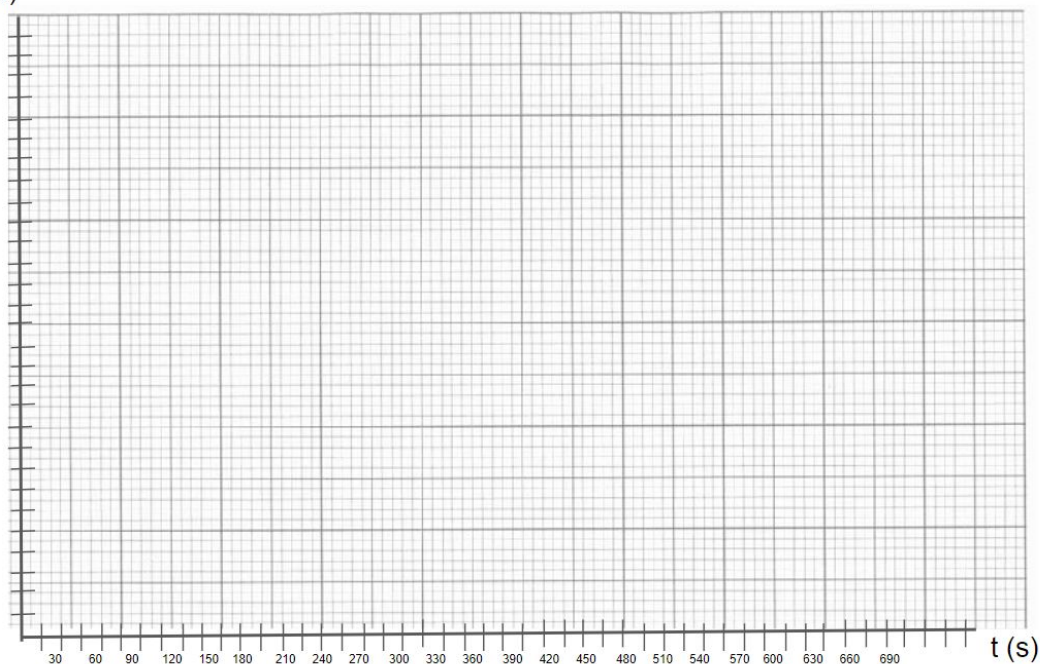
T (°C)



Termograma 5. Determinación del calor de solución ensayo 1.



T (°C)



Termograma 6. Determinación del calor de solución ensayo 2.

4.1. Determinación de la capacidad calorífica del calorímetro.

Balance de energía:

Experimento	T (agua fría) (°C)	T (agua caliente) (°C)	ΔT (°C) (termograma)	Cp Calorímetro J/°C
1				
2				
Promedio				

4.2. Determinación del calor de reacción.

Balance de energía:

Experimento	ΔT (°C) (termograma)	Entalpía de reacción (J)	Moles de HCl	Entalpía molar de reacción (J/mol HCl)
1				
2				

4.3. Determinación del calor de solución.

Balance de energía:

Experimento	ΔT (°C) (termograma)	Entalpía de disolución (J)	Moles de Urea	Entalpía molar de disolución (J/mol HCl)
1				
2				

6. Discusión

6.1. _____

6.2. _____

6.3. _____

6.4. _____

6.5. _____

7. Cuestionario adicional

7.1.

7.2.
