

Post Laboratorio. Ley de Hess. Química

Primera parte

Cálculo de calor de reacción: Calorimetría

- Unidad 1: Termodinámica química

El estudio de la **Calorimetría**, comprende la **medición de los cambios de calor**, producido en los procesos físicos y químicos. El equipo que se emplea en un laboratorio para realizar estas mediciones se llama **calorímetro**. Recuerden que una manera de medir el calor es la temperatura.

Para comprender como se puede medir la cantidad de calor analizaremos dos situaciones:

El calor de una reacción se mide en un calorímetro, recipiente adiabático en donde se determina el calor absorbido o desprendido durante la reacción. Hay dos clases de calorímetros, cada uno de ellos emplea un proceso diferente y han sido diseñados para situaciones diferentes también.

- Calorímetro a presión constante: mide el calor a presión constante, por lo tanto **determina directamente la variación de la Entalpía:**

$$q_p = \Delta H$$

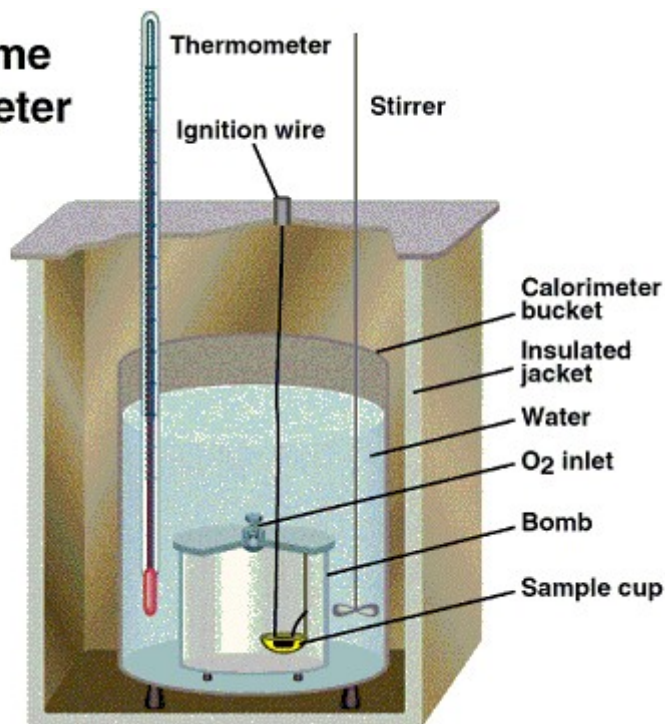
- Calorímetro a volumen constante, llamado también bomba calorimétrica: mide el calor a volumen constante, por lo tanto **determina directamente la variación de la energía interna:**

$$\Delta E = q_v$$

Calorimetría a Volumen Constante

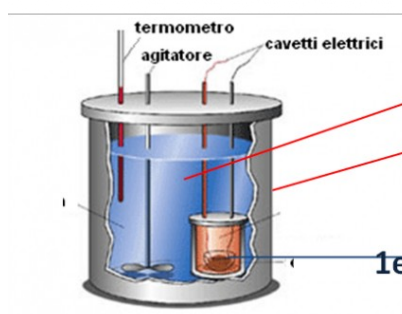
En la figura que se da a continuación se muestra el esquema de una bomba calorimétrica (calorímetro a volumen constante)

Constant-Volume Bomb Calorimeter



Si queremos determinar el calor de reacción de la combustión de una muestra, colocamos la muestra en una bomba calorimétrica. Debemos conocer:

- el peso de la muestra analizada, recordemos que el calor es una propiedad extensiva.
- el volumen de agua que se colocará en el interior de la bomba calorimétrica.
- la temperatura del agua antes de iniciar la reacción de combustión.
- la bomba debe cerrarse, recuerden que es un sistema adiabático.
- luego de ello, haciendo uso de unos dispositivos eléctricos se genera la chispa que provocará la combustión de la muestra.
- Lo que ocurrirá en el interior de la bomba, lo podemos ver en el esquema siguiente:



El calor liberado por la muestra al quemarse **es absorbido por el calorímetro y por el agua**

$$q_{\text{absorbido}} = q_{\text{bomba}} + q_{\text{agua}}$$

La muestra, se quema en el interior de la bomba, **libera calor**. Por lo tanto tendrá signo negativo.

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

Como la bomba calorimétrica es un sistema adiabático el $q=0$
 Por lo tanto:

$$q_{\text{liberado}} + q_{\text{absorbido}} = 0$$

Reemplazando tendremos:

$$-q_{\text{liberado}} + (q_{\text{bomba}} + q_{\text{agua}}) = 0$$

Ahora debemos calcular la cantidad de calor absorbido por el agua y por la bomba calorimétrica, con estos dos datos podemos calcular el calor de la reacción de combustión.

Teniendo en cuenta la cantidad de agua que contiene el calorímetro, por lo general esta cantidad es constante para cada equipo.

Cálculo de la cantidad de calor absorbido por el agua:

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T$$

$m_{\text{H}_2\text{O}}$: masa del agua que rodea la bomba.

$c_{\text{H}_2\text{O}}$: calor específico del agua.

ΔT : variación de la temperatura por efecto de la liberación de calor.

Para poder calcular el **calor absorbido por la bomba calorimétrica**, necesitamos conocer:

- la masa de la bomba, y
- el calor específico del material con el que está fabrica. En muchos casos como el masa de la bomba es constante el fabricante proporciona la capacidad calorífica

Cálculo de la cantidad de calor absorbido por la bomba calorimétrica :

$$q_{\text{Bomba}} = m_{\text{Bomba}} c_{\text{Bomba}} \Delta T$$

m_{Bomba} : masa de la bomba.

c_{Bomba} : calor específico del material de la bomba calorimétrica.

ΔT : variación de la temperatura.

Si se conoce, la capacidad calorífica del material de la bomba (la masa de la bomba y el calor específico del material del que está hecha, permanecen constantes), podemos decir:

$$C_{\text{Bomba}} = m_{\text{Bomba}} c_{\text{Bomba}} = \left(g \times \frac{J}{g \text{ } ^\circ C} \right) = \frac{J}{^\circ C}$$

$$q_{\text{Bomba}} = C_{\text{Bomba}} \Delta T$$

Conociendo el calor absorbido por el agua y por la bomba, podemos determinar el calor liberado por la reacción, que en el ejemplo es de combustión. Tengan en cuenta que el calor determinado es respecto a la muestra que se ha

quemado. Porejemplo, si colocamos 1,5 g de una sustancia y determinamos el calor de combustión, **este será el calor liberado por 1,5 g de la sustancia en cuestión.**

Cuando se trabaja siempre con la misma bomba calorimétrica:

- la masa de agua y de la bomba son constantes.
- el calor específico del agua y del material también son constantes.
-

Recuerden que en una **bomba calorimétrica se mide el calor a volumen constante**. Por lo tanto:

$$\Delta E = q_v$$

La variación del calor de reacción medido a volumen constante, nos proporciona el valor de la variación de energía interna.

En un proceso isóbarico la variación de la energía interna se expresa:

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

Si el sistema lo forman gases ideales,

$$PV = nRT$$

Lo que nos lleva a:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

Problema

En una bomba calorimétrica a volumen constante se quema 1,435 g de naftaleno ($C_{10}H_8$), un sólido de olor penetrante, repelente de las polillas, conocido por nosotros como naftalina.

Como consecuencia de la combustión del naftaleno, la temperatura en el interior de la bomba calorimétrica, se eleva de 20,17°C hasta 25,84°C.

Nos informan que la masa de agua que rodea la bomba es de 2000 g y la capacidad calorífica de la bomba es de 1,80 kJ/°C. Calcula:

- Calor liberado en la reacción.

- Calor liberado por mol de naftaleno.

Entalpía de la reacción, en kJ/mol.

Pasos a seguir:

Realiza un diagrama de la bomba calorimétrica, este paso te permite visualizar el problema.

Establece que si se quema la muestra, está produciendo calor, luego el q liberado, es el calor que se genera al quemarse 1,435 g de $C_{10}H_8$

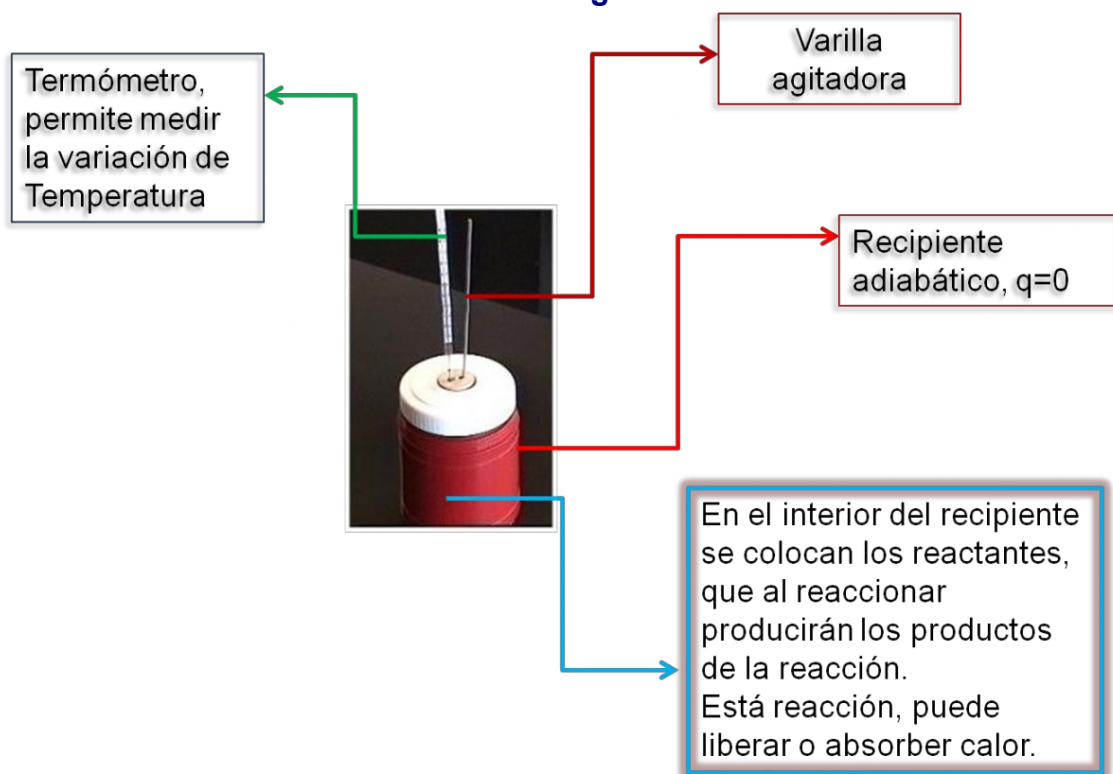
El calor liberado por la combustión de naftaleno, lo absorbe el agua de la bomba y el material de la misma, luego q absorbido, será la sumatoria del calor que absorbe los 2 000 g de H_2O y la bomba.

Por último recuerda que la bomba calorimétrica es un sistema adiabático, $q = 0$

Calorimetría a Presión Constante

Los calorímetros a presión constante son dispositivos mucho más sencillos que las bombas calorimétricas. De manera muy sencilla un calorímetro a presión constante se puede construir con dos vasos descartables, o con un termo, como lo muestra la diagrama siguiente. Lo importante es que el dispositivo empleado sea adiabático.

Se utiliza para medir el calor de reacción cuando los reactantes y productos no se encuentran en estado gaseoso.



Estos dispositivos permiten medir el calor de reacción de una gran cantidad de reacciones, entre ellas:

- neutralizaciones ácido-base
- calor de disolución
- calor de dilución
 - Para determinar **el calor de reacción** en un calorímetro a presión constante debemos tener las siguientes consideraciones:
 - El sistema lo constituye **la reacción química**.
 - El entorno estará constituido por la solución acuosa (que contiene a los reactantes) y el calorímetro mismo.
 - **Si la reacción es exotérmica:**
 - el calor liberado por la reacción será absorbido por el entorno.
 - la temperatura final será mayor que la temperatura inicial.
 - **Si la reacción es endotérmica:**
 - el calor absorbido por la reacción, será cedido por el entorno.
 - la temperatura final será menor que la temperatura inicial

Calor de Neutralización



Una **reacción de neutralización**, es aquella que se da entre **un ácido** y **una base**, esta reacción produce **una sal y H₂O**.

El calor de neutralización se define como el calor liberado por cada mol de agua formada como producto de la reacción.

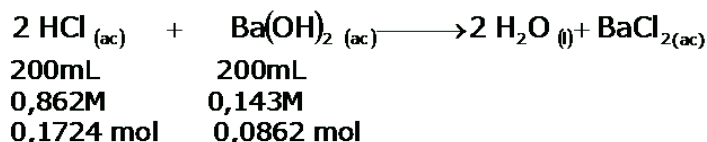
Por lo tanto será necesario que:

- *conozcamos la estequiometría de la reacción de neutralización*
- *determinemos el reactivo limitante de la reacción*
- *determinemos el número de moles de agua que se formarán en la reacción de neutralización.*
- **Ejercicio**

En un calorímetro a presión constante, se hacen reaccionar 200 mL de ácido clorhídrico, HCl de una concentración 0,862 M y 200 mL de hidróxido de bario, Ba(OH)₂ de una concentración 0,431 M. Luego de la neutralización la temperatura se elevó en 4,64°C. La capacidad calorífica del calorímetro es 453 J/°C.

Calculen:

1. calor liberado en la reacción.
 2. $\Delta H_{\text{neutralización}}$
- **Procedimiento**



Planteamos la reacción de neutralización, para averiguar el número de moles de H_2O que se producen en ella:

El reactivo limitante será el HCl , por lo tanto se producirán 0,1724 moles de agua.

Esto es importante, pues el calor de neutralización es el calor liberado por cada mol de agua producida. Luego el calor medido, será el producido por 0,1724 mol de H_2O .

Luego realizamos los cálculos correspondientes al experimento:

- la **variación de temperatura, $4,64^\circ\text{C}$** no informa que la reacción está liberando calor, por lo tanto el entorno es el que está absorbiendo éste calor.
- luego:
 - $q_{\text{neutralización}} = - q_{\text{liberado}}$
- el **entorno está constituido por:**
- la solución acuosa (200 mL del HCl y 200 mL de Ba(OH)_2). Si la densidad de cada una de las soluciones es igual a la densidad del agua, tendremos una masa de 400 g de solución.
- el calorímetro.
- luego:

$$q_{\text{absorbido}} = q_{\text{solución}} + q_{\text{calorímetro}}$$

$$q_{\text{calorímetro}} = C' \Delta T = 453 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} \times 4,64^\circ\text{C} = 2101,92 \text{ J} = 2,101 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{solución}} = m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T = 400\text{g} \times 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} \times 4,64^\circ\text{C} = 7765,5 \text{ J} = 7,77 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{absorbido}} = 2,101 \text{ kJ} + 7,77 \text{ kJ} = 9,87 \text{ kJ}$$

Como se trata de un sistema adiabático tendremos que:

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

Luego tendremos que el

$$q_{\text{liberado}} = - 9,87 \text{ kJ}$$

Recuerden que esta cantidad de calor liberado corresponde a 0,1724 moles de agua, para calcular el calor de neutralización debemos de averiguar el calor liberado por un mol de agua producido, luego:

$$\text{Calor de neutralización} = \frac{-9,87\text{kJ}}{0,1724 \text{ mol H}_2\text{O}} = -57,2 \text{ kJ/mol}$$

Lo que significa que por cada mol de agua producida en la neutralización se liberan

- 57,2 kJ/mol.

Ejemplo:	Prueba 1	Prueba 2
Masa de agua caliente (mac) g	160 g	160 g
Temperatura de agua caliente (tac) °C	60,1 °C	58,5°C
Masa del agua fría (taf) g	160 g	160 g
Temperatura del agua fría (taf) °C	33,4 °C	31,7 °C
Temperatura final del equilibrio (tfe) °C	46, 5°C	46,1 °C

Densidad del agua= 1,0 g/ml

Cc H₂O = 4,184 J/°C

Qac + Qaf + Q calorímetro = 0 (sistema aislado)

mac. Cc H₂O. tac + maf. Cc H₂O. taf + c. tac = 0

$$(mac. Cc H_2O. \quad tac + maf. Cc H_2O. \quad taf) \\ \quad \quad \quad tac$$

$$tac = - 13,6$$

Termine este ejercicio.

Energía, calor y Trabajo y la Primera Ley de la Termodinámica

- 1.1 Qué es la energía interna de un sistema?
- 1.2 Si la primera ley se escribe como $\Delta E = q + W$, explique cuando el trabajo y el calor serían positivos y cuando negativos.
- 1.3 Describa la forma (o formas) como un sistema que realice una cierta cantidad de trabajo podría permanecer con su energía interna inalterada.
- 1.4 Explique como se manifiestan el trabajo y el calor involucrados en la realización de un proceso.
- 1.5 Porqué el trabajo puede representarse como un área en un diagrama tipo Presión vs Volumen de un gas ideal?) Porqué no se puede hablar de Dq y de DW ?
- 1.6 Qué significa para usted el que un proceso sea reversible?) Qué relación debe cumplirse entre la presión de un gas y la presión externa en un proceso reversible? Explique que sucede con las propiedades de un gas cuando es sometido a un proceso reversible.
- 1.7 Calcule el trabajo que puede ser hecho por una masa de 400 g que cae desde una altura de 300 cm. Calcule además el calor que se desprendería si ésta masa cayera libremente desde esa altura.

- 1.8 ¿Cuál será el trabajo realizado al desplazar una masa de 500 g, hasta una altura de 1 Km. De su respuesta en calorías y joules.

Solución:

- 1.9 Si el calor específico de una sustancia es $C_p = 1.6 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$. ¿Cuál es la energía transferida, si se calienta una masa de 100.0 g de dicha sustancia, desde 37°C hasta 45°C ?
- 1.10 Considere un sistema que contiene un mol de un gas monoatómico retenido por un pistón. ¿Cuál es el cambio de energía interna del gas, si $q = 50.0 \text{ J}$ y $w = 100.0 \text{ J}$?
- 1.11 Si en un proceso dado, el cambio neto ó total de energía interna de un sistema es de 100.0 cal, y el mismo realizó un trabajo de $w = 100.0 \text{ cal}$, determine el calor transferido al sistema.
- 1.12 ¿Cuál será el valor de q si el cambio en energía interna de un gas ideal, durante un proceso dado fue de $\Delta E = 0.0$ y el trabajo realizado fue de 100.0 cal?
- 1.13 ¿Cuál será el trabajo realizado, al ocurrir un cambio de estado en un sistema, si $q = 0$ y $\Delta E = 545 \text{ cal/mol}$?
- 1.14 Un sistema realiza un cambio de estado en dos etapas. El calor absorbido, y el cambio en energía interna total, al final del proceso fueron de 100.0 cal y 300.0 cal respectivamente. Si el trabajo realizado en la primera de las etapas fue de 60.0 cal. Determine el trabajo realizado en la segunda etapa.

Solución:

1.15 Se tiene un sistema formado por un baño de agua, cuya masa es de 200 g, y su temperatura es de 25°C inicialmente. Este sistema esta conectado al exterior mediante una polea, la cual sostiene un cuerpo y está conectada a un agitador inmerso en el agua. Al caer el cuerpo se mueve el agitador y el agua se calienta a 40°C . Determine ΔE , q y w debido al cambio experimentado por el sistema y el medio.