

## PRÁCTICA 5. CALORIMETRÍA

### INTRODUCCIÓN

Al mezclar dos cantidades de líquidos a distinta temperatura se genera una transferencia de energía en forma de calor desde el más caliente al más frío. Dicho tránsito de energía se mantiene hasta que se igualan las temperaturas, cuando se dice que ha alcanzado el equilibrio térmico.

La cantidad de calor  $Q$  que se transfiere desde el líquido caliente, o la que absorbe el frío, responde a la expresión

$$Q = mC_e \Delta T$$

donde  $m$  es la masa del líquido,  $C_e$  su calor específico y  $\Delta T$  la variación de temperatura que experimentan.

### 1. MEDIDA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA DE UN CALORÍMETRO

Las transferencias de calor se miden en un calorímetro a través de variaciones de temperatura. Previo a toda experiencia es necesario *calibrarlo*, esto es, determinar su capacidad calorífica.

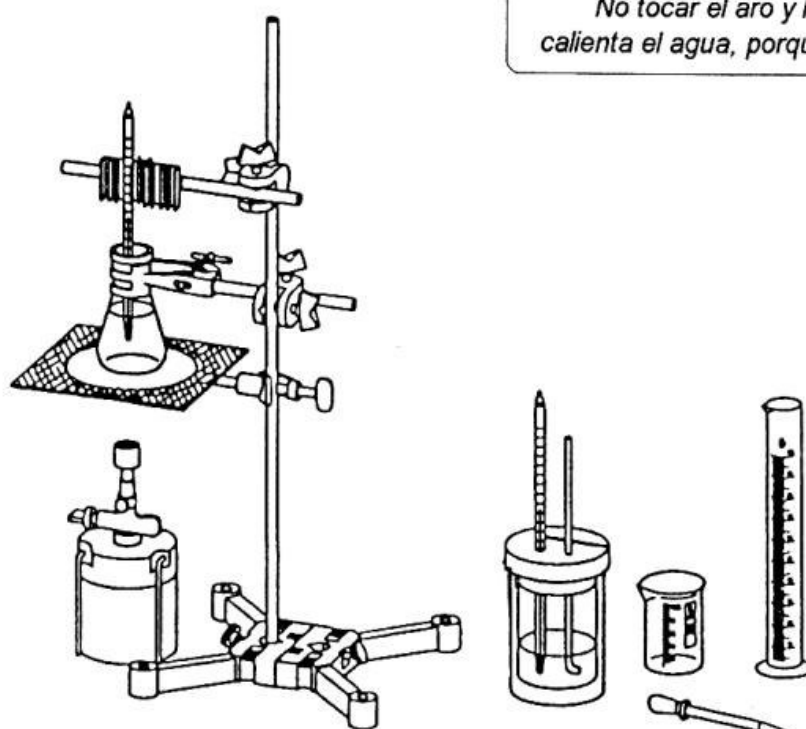
Para realizar el calibrado, se mezclan cierta cantidad de agua fría con agua caliente y se mide la temperatura de equilibrio. Durante este proceso una parte de la energía cedida por el agua caliente es absorbida por el vaso Dewar del calorímetro que eleva su temperatura desde  $T_2$  a  $T_e$ . En consecuencia, como en el calorímetro no se producen pérdidas de energía hacia el exterior, la variación del conjunto formado por el calorímetro y las cantidades de agua será nula, por lo que se puede escribir

$$m_1(T_e - T_1) + C_K(T_e - T_2) + m_2(T_e - T_2) = 0 \quad (1)$$

donde  $C_K$  es la capacidad calorífica del calorímetro, esto es, cuánto calor absorbe por grado de aumento en la temperatura. Además se ha tomado el calor específico del agua como  $1 \text{ cal.g}^{-1}\text{K}^{-1}$

La influencia del calorímetro también se acostumbra a identificar como equivalente en agua ( $K$ ), que se define como la cantidad de agua cuya capacidad calorífica es  $C_K$ . Por ser el calor específico del agua  $1 \text{ cal.g}^{-1}\text{K}^{-1}$ , el equivalente en agua es la capacidad calorífica del calorímetro pero expresada en gramos.

### ***Diseño experimental y recogida de datos***



La figura ilustra el montaje que debe disponerse para realizar esta práctica. Echense 200ml de agua del grifo, medidos cuidadosamente con la probeta en el calorímetro y tápese colocando el termómetro y el agitador. Al cabo de cierto tiempo anótese su temperatura ( $T_2$ ).

Échense por otra parte 200 ml de agua, también medidos con la probeta, en el erlenmeyer que se sujetará al soporte mediante la pinza y la varilla. En él se introduce un termómetro suspendido de la placa soporte sin que llegue a tocar el fondo del vaso.

## FUNDAMENTOS DE QUÍMICA-PRÁCTICA 5

Se calienta este agua hasta alcanzar unos  $40^{\circ}\text{C}$ , y a continuación se vierte en el calorímetro, procurando anotar su temperatura ( $T_1$ ) justo antes de introducirse en el mismo. Una vez ambas porciones de agua se encuentran en el calorímetro, se agita ligeramente y se lee la temperatura de equilibrio  $T_e$  al cabo de un minuto (o el tiempo requerido para que la lectura del termómetro se mantenga estable). En la medida de lo posible *inténtese apreciar hasta la mitad de grado en la lectura de las temperaturas.*

Se propone realizar dos experiencias semejantes utilizando en cada una de ellas diferentes cantidades de agua caliente y fría.

1. Masa de agua fría =  $m_2 = 200$  g + masa de agua caliente =  $m_a = 200$  g
2. Masa de agua fría =  $m_2 = 150$  g + masa de agua caliente =  $m_a = 150$  g

Los datos de ambas experiencias se trasladan a la tabla siguiente:

Temperaturas en $^{\circ}\text{C}$	$T_1$	$T_2$	$T_e$
Caso 1			
Caso 2			

## Resultados y conclusiones

1. Efectuando los cálculos que se derivan de la expresión (1), se determina el valor de la capacidad calorífica  $C_K$ . La capacidad calorífica del calorímetro se asigna al valor medio de los dos valores encontrados. Expresar los resultados en calorías y en unidades del Sistema Internacional, sabiendo que  $1\text{cal} = 4,185$  J.

## 2. MEDIDA DEL CALOR LATENTE DE FUSIÓN DEL HIELO

El calor latente de fusión  $\Delta H_F$  se define como la cantidad de calor por unidad de masa necesaria para fundir un sólido que coexiste con el líquido a la temperatura de fusión. Por lo tanto, la energía total en forma de calor  $Q_F$  necesaria para fundir una masa  $M$  de hielo se encuentra en agua a la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  vendrá dada por:

$$Q_F = \Delta H_F \cdot M$$

El valor experimental aceptado para el calor latente de fusión del hielo es  $\Delta H_F = 80$  cal/g =  $3.34 \cdot 10^5$  J/kg.

Al realizar la medida experimental de  $\Delta H_F$  debemos asegurarnos de que el hielo se encuentre precisamente a  $0^{\circ}\text{C}$ , por lo que si el hielo se saca de un congelador se deberá dejarlo alcanzar la coexistencia con el agua.

### ***Procedimiento experimental***

Se calientan en un matraz unos 200 ml de agua hasta unos 30°C, que controlaremos con un termómetro. De esta agua templada se toman exactamente  $V_1=150\text{ml}$  medidos en una probeta enrasando con un cuentagotas. Esta cantidad de agua  $M_1=150\text{g}$  se decantan en el calorímetro, midiéndose al cabo de unos minutos la temperatura de equilibrio  $T_1$  de agua y calorímetro.

Por otra parte se toma una cantidad de hielo picado o, en su defecto, varios cubitos de hielo que se trocean envolviéndolos con un paño y golpeándolos contra el suelo, procurando que esté lo más seco posible antes de echarlo en el calorímetro. La masa de hielo  $M_2$  se medirá posteriormente una vez fundido a partir del incremento del volumen total del agua en el calorímetro. Seguidamente se agita el calorímetro y al cabo de unos minutos se anota la temperatura  $T_E$  del equilibrio, que deberá ser necesariamente superior a 0°C; de lo contrario se deberá repetir la experiencia con menor cantidad de hielo. Es conveniente aproximar las medidas de las temperaturas hasta medio grado, aunque, en rigor la escala sólo permita lecturas de unidades de grado.

### ***Recogida de datos***

El volumen de agua procedente del hielo fundido  $V_2$  se obtiene midiendo el volumen total de agua en el calorímetro  $V_A$  h, de manera que  $V_2 = V_A - V_1$ . La masa  $M_2$  de hielo vendrá entonces dada por  $m_2 = V_2 \cdot \rho$ , tomando  $\rho = 1.0 \text{ g/ml}$ , para la densidad del agua a temperatura ambiente.

Construir una tabla con los valores todos los datos experimentales: volumen, masa y temperatura iniciales del agua templada ( $V_1$ ,  $m_1$ ,  $T_1$ ) y del hielo fundido ( $V_2$ ,  $m_2$ ,  $T_2=0^\circ\text{C}$ ), y temperatura de equilibrio  $T_E$ .

### ***Cálculos***

El cálculo de  $\Delta H_F = Q_F / m_2$  se lleva a cabo utilizando la expresión calorimétrica:

$$m_1 \cdot C_e \cdot (T_E - T_1) + C_K \cdot (T_E - T_1) + Q_F + m_2 \cdot C_e \cdot (T_E - T_2) = 0 \quad (2)$$

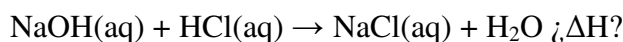
siendo  $C_e = 1.0 \text{ cal/(g } ^\circ\text{C)}$  y  $C_K$  la capacidad calorífica del calorímetro, obtenida en la primera parte de la práctica.

Expresar el valor obtenido para  $\Delta H_F$  en unidades del Sistema Internacional. Comparar dicho valor con el valor experimental aceptado para el calor de fusión del hielo dado más arriba. Repasa el procedimiento experimental que has seguido y discute cuáles son en tu opinión las mayores fuentes de incertidumbre al realizar las medidas.

Calcular también la entropía de fusión del hielo. Expresar el resultado en unidades del Sistema Internacional.

### **3. MEDIDA APROXIMADA DE LA ENTALPÍA DE UNA REACCIÓN DE NEUTRALIZACIÓN ACIDO-BASE**

En esta parte de la práctica se va a proceder a la medida de la entalpía de la siguiente reacción de neutralización de una disolución acuosa de HCl con otra disolución de NaOH. Es decir, obtendremos la entalpía de la siguiente reacción



#### ***Procedimiento experimental***

Preparar 200 ml de una disolución aproximadamente 1M de HCl a partir de HCl concentrado. Utilizar la probeta para enrasar y efectuar la preparación en la campana de gases. La disolución ha de prepararse con agua destilada.

Una vez disponibles los 200 ml de ácido, éstos se han de verter en el calorímetro, que deberá estar limpio y seco. Debido a que el ácido ataca las paredes del calorímetro es recomendable reemplazar el recipiente interior por un vaso de precipitados de 400 ml. Tapar el calorímetro, agitar y tomar la temperatura del mismo una vez se haya alcanzado el equilibrio.

Mientras se estabiliza la disolución de ácido se procede a preparar 200 ml de una disolución de NaOH aproximadamente 1M. Pesar la cantidad necesaria utilizando el vaso de 100 ml en la balanza de precisión. Añadir agua destilada en el vaso y enrasar finalmente en la probeta.

Tomar la temperatura de disolución de base asegurándose que ésta se ha equilibrado. La disolución de NaOH es fuertemente exotérmica y además hay que asegurarse que está bien mezclada.

Una vez se conocen con precisión las temperaturas de la disolución de ácido (en el calorímetro) y de la disolución de base, se procede a añadir ésta en el calorímetro. Mezclar bien y esperar a que se alcance el equilibrio. Una vez llegados a este punto, anotar la temperatura de la mezcla.

#### ***Cálculos***

1. En primer lugar, y antes de realizar ningún cálculo, determinar, a partir del valor de temperatura final observado, si la reacción es endotérmica o exotérmica.
2. Escribe la expresión calorimétrica que habría que aplicar en este caso para obtener la entalpía de la reacción a partir de los datos tomados de temperatura.
3. Obtener a partir de ella el valor del calor desprendido en la reacción
4. Teniendo en cuenta los moles (aproximados) que han reaccionado, calcular la entalpía de neutralización *por mol*, tanto en calorías como en unidades del Sistema Internacional.

**Notas**

- Para una medida más precisa de la entalpía de neutralización es necesario conocer con precisión las concentraciones de ácido y de base. Ello requiere realizar una valoración con disolución normalizada.
- La utilización de un recipiente distinto al original en la medida del calor de neutralización requeriría repetir la medida de la capacidad calorífica del calorímetro. Si tienes tiempo, repite esta medida utilizando el vaso de precipitados como recipiente interior del calorímetro.