

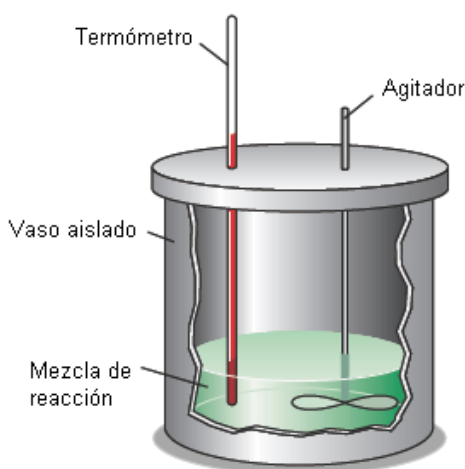
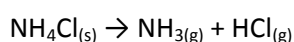
PRÁCTICA-1

TERMOQUÍMICA

FUNDAMENTO DE LA PRÁCTICA

En esta experiencia vamos a medir la cantidad de calor que se absorbe o se desprende en reacciones que tienen lugar en disolución acuosa. Para ello vamos a utilizar un **calorímetro** que es un vaso aislado térmicamente provisto de una tapadera a través de la cual se inserta un termómetro. La tapadera no cierra herméticamente a fin de que el contenido del vaso esté a presión constante (véase la figura). La cantidad de calor asociada a las reacciones químicas y a los cambios físicos se establece **midiendo los cambios de temperatura** de la disolución. Realizaremos los siguientes ensayos:

- 1.- Determinación experimental de la capacidad calorífica (o equivalente calorífico en agua) del calorímetro.
- 2.- Determinación experimental de la cantidad de calor desprendido en reacciones de neutralización:
 - Neutralización de una disolución acuosa de ácido clorhídrico con otra de hidróxido de sodio.
 - Neutralización de una disolución acuosa de ácido acético con otra de hidróxido de sodio.
 - Neutralización de una disolución acuosa de ácido clorhídrico con otra de amoníaco.
- 3.- Determinación de la cantidad de calor absorbido al disolver cloruro de amonio sólido en agua.
- 4.- Finalmente utilizaremos algunos de los datos experimentales obtenidos para calcular, aplicando la ley de Hess, la cantidad de calor absorbida o desprendida en la reacción de descomposición del cloruro de amonio:



Calorímetro para medir el flujo de calor a presión constante

MATERIAL Y REACTIVOS

| Material | Reactivos |
|-------------------------|---|
| Calorímetro | Hidróxido de sodio (NaOH) _{ac} , 3 M |
| Termómetro | Ácido clorhídrico (HCl) _{ac} , 3 M |
| Placa calefactora | Ácido acético (CH ₃ COOH) _{ac} , 3 M. |
| Probeta | Amoníaco (NH ₃) _{ac} , 3 M |
| 2 vasos de precipitados | Cloruro de amonio (NH ₄ Cl) _s |

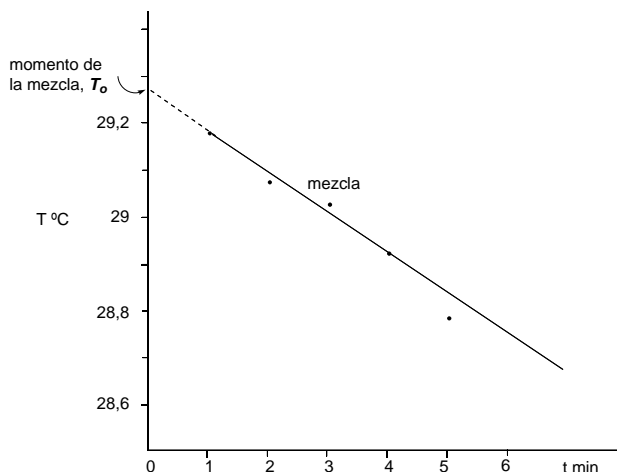
MÉTODO EXPERIMENTAL

Cuando se lleva a cabo una reacción exotérmica en un calorímetro el calor liberado en la reacción es absorbido parte por el agua (elevándose su temperatura) y parte por las paredes del calorímetro. La cantidad de calor que absorbe el calorímetro se expresa como su **capacidad calorífica** o **equivalente de agua, eq.** Esto se refiere a la cantidad de agua que absorbería la misma cantidad de calor que el calorímetro por el cambio en un grado de temperatura. El equivalente de agua de un calorímetro se determina experimentalmente y su valor es una constante para todos los experimentos efectuados en el calorímetro.

1.- DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA DEL CALORÍMETRO.

Medir con una probeta 100 mL de agua a temperatura ambiente y verterlos en un vaso de precipitados. Anotar dicha temperatura, T_f , y añadir el agua al calorímetro. Calentar en un vaso de precipitados otros 100 mL de agua hasta una temperatura T_c , aproximadamente treinta grados por encima de la anterior, apuntar la temperatura y añadirlos al calorímetro. Anotar el tiempo y agitar suavemente el calorímetro con movimientos circulares. Apuntar los valores de temperatura a intervalos de un minuto durante cinco minutos.

Representar gráficamente las temperaturas obtenidas frente al tiempo, ajustando los puntos obtenidos a una línea recta. Para determinar la temperatura de la disolución T_0 en el instante de la mezcla ($t = 0$), hay que extrapolar a tiempo cero.



El calor ganado por las paredes del calorímetro viene dado por:

$$q_{\text{ganado por el calorímetro}} = q_{\text{cedido por el agua caliente}} - q_{\text{ganado por el agua fría}}$$

La **cantidad de calor transferida** se expresa en función de la cantidad de agua, m , el cambio de temperatura, ΔT y el calor específico del agua, c . El calor específico de una sustancia se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de dicha sustancia en 1K (o en 1°C). Se expresa en J/K·g o en cal/K·g. Para el agua, $c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g}\cdot\text{K} = 4,184 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Por tanto,

$$q_{\text{cedido agua caliente}} = m_{\text{agua caliente}} c_{\text{agua}} (T_{\text{agua caliente}} - T_o)$$

$$q_{\text{ganado agua fría}} = m_{\text{agua fría}} c_{\text{agua}} (T_o - T_{\text{agua fría}})$$

De donde la **capacidad calorífica del calorímetro**, o equivalente calorífico en agua del calorímetro viene dado por:

$$eq_c = \frac{q_{\text{ganado por el calorímetro}}}{T_o - T_{\text{agua fría}}}$$

donde T_o se ha determinado gráficamente.

2.- DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE CALORES DE NEUTRALIZACIÓN. REACCIONES A PRESIÓN CONSTANTE.

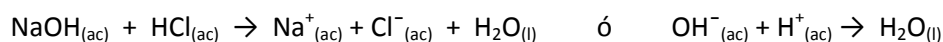
Cuando se lleva a cabo una reacción de neutralización en un calorímetro mezclando una disolución de un ácido con otra de una base, el calor liberado en la reacción de neutralización es absorbido por el agua (que aumenta su temperatura) y por las paredes del calorímetro.

$$q_r = \Delta H = (\text{cantidad de calor que gana el calorímetro}) + (\text{cantidad de calor que gana el agua})$$

$$q_r = \Delta H = eq_c \Delta T + mc \Delta T$$

2.1.- Reacción de neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte

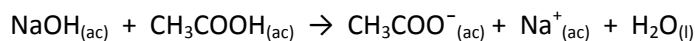
- Medir 50 mL de una disolución de hidróxido de sodio 3M y anotar su temperatura.
- Medir 50 mL de una disolución de ácido clorhídrico 3M y anotar su temperatura.
- Añadir, simultáneamente, ambas disoluciones al calorímetro.
- Cerrar el calorímetro, agitar suavemente y anotar la temperatura a intervalos de 1 minuto, durante cinco minutos, manteniendo la agitación todo el tiempo.
- Realizar la gráfica T/t y extrapolar, el tramo recto, a tiempo cero para determinar T_o .
- Suponiendo que la densidad de la mezcla de reacción es aproximadamente 1 g/cm^3 y que su calor específico se aproxima a $1 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$, calcular el calor de neutralización (en KJ/mol) para la reacción de neutralización efectuada:



2.2.- Reacción de neutralización de un ácido débil por una base fuerte.

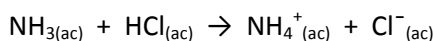
Repetir el proceso del apartado anterior empleando 50 mL de una disolución de hidróxido de sodio 3M y 50 mL de una disolución de ácido acético 3M.

Realizar la gráfica T/t y extrapolar, el tramo recto, a tiempo cero para determinar T_o . Calcular la entalpía de neutralización en KJ/mol para la reacción efectuada.

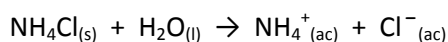
**2.3.- Reacción de neutralización de un ácido fuerte por una base débil.**

Repetir el proceso del apartado anterior empleando 50 mL de una disolución de ácido clorhídrico 3M y 50 mL de una disolución de amoníaco 3M.

Realizar la gráfica T/t y extrapolar, el tramo recto, a tiempo cero para determinar T_o . Calcular la entalpía de neutralización en KJ/mol para la reacción efectuada.

**3.- DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL CALOR DE DISOLUCIÓN DEL CLORURO DE AMONIO.**

- En una balanza de precisión pesar entre 10 y 11 gramos de NH_4Cl sólido, y anotar la masa de la muestra.
- Medir 50 mL de agua destilada, anotar su temperatura y añadirlos al calorímetro.
- Añadir el NH_4Cl sólido al calorímetro. Agitar vigorosamente y anotar la temperatura a intervalos de 1 minuto. Comprobar que todo el sólido se ha disuelto antes de realizar la primera medida de temperatura.
- Realizar la gráfica T/t y extrapolar, el tramo recto, a tiempo cero para determinar T_o .
- Calcular el calor de disolución en KJ/mol,

**4.- APLICACIÓN DE LA LEY DE HESS PARA CALCULAR ΔH PARA LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DEL CLORURO DE AMONIO**

Datos necesarios:

A₁: Valor experimental de ΔH determinado para: $\text{NH}_{3(ac)} + \text{HCl}_{(ac)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$ (apartado 2.3)

A₂: Valor experimental de ΔH determinado para: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$ (apartado 3)

A₃: $\Delta H_3 = -34.640 \text{ J/mol}$, para: $\text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{NH}_{3(ac)}$

A₄: $\Delta H_4 = -75.140 \text{ J/mol}$, para: $\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{HCl}_{(ac)}$

Número de mesa:

APELLIDOS: _____

NOMBRE: _____

Cálculos y gráficas de la práctica de Termoquímica

1.- DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA DEL CALORÍMETRO

| | | | |
|--|-------------------------------------|-----------------------------------|---|
| $V_{\text{(agua fría)}} =$ mL | $T_{\text{(agua fría)}} = T_f =$ °C | $V_{\text{(agua caliente)}} =$ mL | $T_{\text{(agua caliente)}} = T_c =$ °C |
| $T_{\text{(1 minuto)}} =$ | | $T_{\text{(2 minuto)}} =$ | |
| $T_{\text{(3 minuto)}} =$ | | $T_{\text{(4 minuto)}} =$ | |
| $T_{\text{(5 minuto)}} =$ | | $T_o^* =$ | |
| $q_{\text{cedido}} = (m_{\text{caliente}})(c_e)(T_c - T_o)^* =$ | | | |
| $q_{\text{ganado}} = (m_{\text{frío}})(c_e)(T_o - T_f) =$ | | | |
| $q_{\text{calorímetro}} = q_{\text{cedido (agua)}} - q_{\text{ganado (agua)}} =$ | | | |
| $e_{q_c} = q_{\text{calorímetro}} / (T_o - T_f)^* =$ | | | |

* T_o : Temperatura determinada gráficamente. Calor específico del agua: $c_e = 1 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$

2.- DETERMINACIÓN DE ENTALPÍAS DE NEUTRALIZACIÓN**2.1.- Reacción de neutralización de NaOH_(ac) con HCl_(ac)**

| | | | |
|--|----|---------------------------|----------------------------------|
| Escriba la reacción de neutralización: | | | |
| V _{NaOH} = | mL | T _{NaOH} = | °C |
| V _{HCl} = | mL | T _{HCl} = | °C |
| T _(1 minuto) = | | T _(2 minuto) = | |
| T _(3 minuto) = | | T _(4 minuto) = | |
| T _(5 minuto) = | | T _o = | (T _i) [*] = |
| q _{abs.mezcla} = m c _e (T _o - T _i) = | | | |
| q _{abs.calorímetro} = eq _c (T _o - T _i) = | | | |
| ΔH _{neutralización} = - (q _{abs.mezcla} + q _{abs.calorímetro}) = | | | |
| Moles de NaCl formados = | | | |
| ΔH _{neutralización} (en KJ/mol) = | | | |

$$^*T_i = (T_{NaOH} + T_{HCl})/2; \quad c_e \approx c_{agua} \approx 4,18 \text{ J/g} \cdot K$$

2.2.- Reacción de neutralización de NaOH_(ac) con AcOH_(ac)

| | | | |
|--|----|---------------------------|----------------------------------|
| Escriba la reacción de neutralización: | | | |
| V _{NaOH} = | mL | T _{NaOH} = | °C |
| V _{AcOH} = | mL | T _{AcOH} = | °C |
| T _(1 minuto) = | | T _(2 minuto) = | |
| T _(3 minuto) = | | T _(4 minuto) = | |
| T _(5 minuto) = | | T _o = | (T _i) [*] = |
| q _{abs.mezcla} = m c _e (T _o - T _i) = | | | |
| q _{abs.calorímetro} = eq _c (T _o - T _i) = | | | |
| ΔH _{neutralización} = - (q _{abs.mezcla} + q _{abs.calorímetro}) = | | | |
| Moles de NaAc formados = | | | |
| ΔH _{neutralización} (en KJ/mol) = | | | |

$$^*T_i = (T_{NaOH} + T_{AcOH})/2$$

2.3.- Reacción de neutralización de HCl_(ac) con NH_{3(ac)}

| | | | |
|--|----|---------------------------|---|
| Escriba la reacción de neutralización: | | | |
| V _{NH3} = | mL | T _{NH3} = | °C |
| V _{HCl} = | mL | T _{HCl} = | °C |
| T _(1 minuto) = | | T _(2 minuto) = | |
| T _(3 minuto) = | | T _(4 minuto) = | |
| T _(5 minuto) = | | T _o = | T _i = (T _{NH3} + T _{HCl}) / 2 = |
| q _{abs.mezcla} = m C _e (T _o - T _i) = | | | |
| q _{abs.calorímetro} = eq _c (T _o - T _i) = | | | |
| ΔH _{reacción} = - (q _{abs.mezcla} + q _{abs.calorímetro}) = | | | |
| moles de NH ₄ Cl formados = | | | |
| ΔH _{reacción} (en KJ/mol) = | | | |

3.- DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE DISOLUCIÓN DEL CLORURO DE AMONIO

| | | |
|---|---|--------------------------------------|
| Escriba la reacción de disolución: | | |
| Masa _(NH4Cl) = | g | V _{agua} = |
| | | mL |
| T _(1 minuto) = | | T _{agua} = |
| | | °C |
| T _(2 minuto) = | | |
| T _(3 minuto) = | | T _(4 minuto) = |
| | | |
| T _(5 minuto) = | | T _o = |
| | | T _i = T _{agua} = |
| q _{abs.mezcla} = m _(NH4Cl + agua) C _e (T _o - T _i) = | | |
| C _e ≈ C _{agua} ≈ 4,18 J/g·K | | |
| q _{abs.calorímetro} = eq _c (T _o - T _i) = | | |
| ΔH _{disolución} = - (q _{abs.mezcla} + q _{abs.calorímetro}) = | | |
| Moles de NH ₄ Cl = | | |
| ΔH _{disolución} (en KJ/mol) = | | |

4.- APLICACIÓN DE LA LEY DE HESS PARA CALCULAR ΔH_r PARA LA REACCIÓN: NH₄Cl_(s) → NH_{3(g)} + HCl_(g)

Escriba las ecuaciones termoquímicas correspondientes y calcule, de manera razonada, el valor de ΔH_r.

| Ecuaciones termoquímicas | ΔH (KJ/mol) |
|------------------------------|-------------|
| A ₁ : | |
| A ₂ : | |
| A ₃ : | |
| A ₄ : | |
| ΔH_{reacción} | |

FUNDAMENTO TEÓRICO

Las reacciones químicas van acompañadas de cambios de energía que, generalmente, corresponden a la absorción o desprendimiento de calor. Las reacciones químicas como las de combustión en las que se produce desprendimiento de calor reciben el nombre de **exotérmicas**. Los procesos en los que el sistema absorbe calor, como la fusión del hielo, son **endotérmicos**.

La cantidad de calor absorbido o desprendido en cualquier proceso físico o químico depende de las condiciones experimentales en que se efectúe el proceso. Los dos casos más frecuentes son procesos a presión constante (reacciones en recipiente abierto, $P = 1 \text{ atm}$) o procesos a volumen constante (reacciones en recipiente cerrado herméticamente, $\Delta V = 0$).

La magnitud termodinámica utilizada para expresar **el calor liberado o absorbido por una reacción química cuando el proceso se lleva a cabo a presión constante, q_p** , se denominada **entalpía, H** . Por convenio el calor absorbido por el sistema tiene valor positivo y el liberado valor negativo. Por tanto;

Para reacciones endotérmicas: $\Delta H = q_p > 0$

Para reacciones exotérmicas: $\Delta H = q_p < 0$

En el laboratorio para medir el calor absorbido o desprendido en una reacción química se utiliza un recipiente llamado **calorímetro**. Para las reacciones que tienen lugar a presión constante se usa un calorímetro formado por un vaso aislado térmicamente (vaso Dewar). Este tipo de calorímetro es útil para medir la cantidad de calor que se desprende en reacciones que tienen lugar en disolución acuosa tales como reacciones de neutralización ácido-base y calores de disolución. Midiendo los **cambios de temperatura** de la disolución se puede establecer la cantidad de calor asociado a la reacción química. Los cambios de temperatura dependen de la capacidad calorífica del calorímetro y de la capacidad calorífica del agua (o de su calor específico).

Capacidad calorífica y calor específico

Cuando se calienta una sustancia, si ésta no experimenta ningún cambio físico ni reacción química, su temperatura se eleva. El cambio de temperatura experimentado depende de la capacidad calorífica de dicha sustancia. **La capacidad calorífica de una sustancia, C , se define como la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura en 1K (o 1°C)**. Si está involucrado 1 mol de sustancia se conoce como **capacidad calorífica molar, C** , que se expresa en J/K.mol. La capacidad calorífica de 1 g de una sustancia es su capacidad calorífica específica o **calor específico, c** . Cuanto mayor es la capacidad calorífica de una sustancia, más calor se necesita para producir una elevación de temperatura dada.

Cantidad de calor transferido = (capacidad calorífica) x (cambio de temperatura)

$$q_p = C_p \Delta T = nC_m \Delta T = mc \Delta T$$

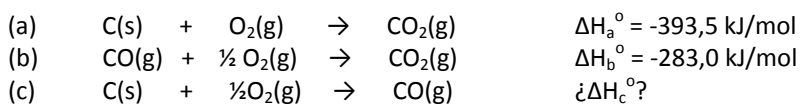
La cantidad de energía calorífica que hay que suministrar a 1g de agua para elevar su temperatura 1 K (o 1 °C) es de 4,184 J.

El calor específico es una magnitud muy importante en Termoquímica, ya que si se conoce su valor y la cantidad de sustancia se puede determinar el calor absorbido o liberado en un proceso sin más que medir el cambio de temperatura.

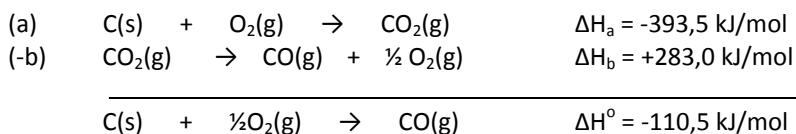
Ley de Hess

La ley de Hess establece que el cambio de entalpía (o de energía interna) para una reacción química es el mismo, tanto si la reacción se efectúa en un paso o en una serie de pasos. Esto concuerda con el hecho de que la entalpía y la energía interna son funciones de estado. Como $\Delta H = q_p$ (a $P = \text{cte.}$) y $\Delta E = q_v$ (a $V = \text{cte.}$) midiendo el calor absorbido o liberado en una reacción química se pueden determinar los valores de entalpía y de energía interna. La ley de Hess es especialmente útil para calcular cambios de entalpía para reacciones en las que resulta difícil su determinación experimental. Veamos un ejemplo:

La entalpía de combustión del carbono para dar dióxido de carbono es de $-395,5 \text{ kJ/mol}$, y la entalpía de combustión del monóxido de carbono para dar dióxido de carbono es de $-283,0 \text{ kJ/mol}$. Calcular la entalpía de combustión de carbono para dar lugar a monóxido de carbono.



Acomodamos las reacciones (a) y (b) para obtener una ecuación termoquímica igual a (c):



Como la variación de entalpía de una reacción química depende de la P , T y cantidad de materia, resulta útil especificar unas condiciones estándar de referencia. La entalpía estándar de una reacción, ΔH° , es la variación de entalpía de dicha reacción cuando todos los reactivos y productos están en su estado estándar. Una sustancia está en su estado estándar cuando se encuentra a una $P = 1 \text{ atm}$ y a una T especificada que, normalmente se escoge como $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Si se trata de sustancias en disolución se refiere a una concentración 1M . La entalpía estándar de formación de un compuesto, ΔH_f° , **es el cambio de entalpía cuando se forma 1 mol del compuesto a partir de sus elementos en su forma más estable en condiciones estándar. Por definición la ΔH_f° de la variedad más estable de un elemento en su estado estándar es cero.**

El cambio de entalpía estándar de cualquier reacción se puede calcular fácilmente a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$