



Universidad  
de Oviedo

EXPERIMENTACIÓN

EN QUÍMICA



EUITIG

INGENIERO TÉCNICO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRÁCTICA Nº 7

Apellidos y Nombre:

Grupo: \_\_\_\_\_.

Apellidos y Nombre:

Pareja: \_\_\_\_\_.

## Calorimetría

**OBJETIVOS:** Familiarizarse con los fundamentos de la **calorimetría** mediante una **determinación cuantitativa** de la variación de entalpía de una reacción redox. Adquisición de experiencia en la interpretación y manejo de las tablas termodinámicas que son muy útiles en la práctica.

### MATERIAL

1 vaso Dewar (calorímetro)  
1 bureta  
1 probeta  
2 vasos de precipitados de 50 mL  
1 vaso de precipitados de 250 mL  
1 vidrio de reloj  
Cuentagotas, varilla y frasco lavador.

### REACTIVOS

**HCl**<sub>(aq)</sub> 2M  
**NaOH**<sub>(aq)</sub> 2M  
Fenolftaleína  
**CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O**(s)  
**Cinc** en polvo

### Los Conceptos: Calorimetría y Calor Específico

La medida del **flujo de calor**  $q$  que acompaña a todo cambio químico es posible experimentalmente mediante la medición de variaciones de temperatura  $\Delta T$ . Por supuesto, tales mediciones de  $\Delta T$  han de realizarse de **modo controlado**. Esto se consigue sólo si la reacción transcurre en condiciones de **presión y/o volumen constante** en un recipiente **adiabático** que idealmente no permita el flujo de calor a los alrededores. Los procedimientos experimentales que permiten determinar un flujo de calor constituyen la **Calorimetría**, denominándose **calorímetro** a cualquier aparato que mida  $q$ .

Se distinguen dos tipos principales de calorímetros: aquellos que funcionan a presión constante (por ejemplo, en condiciones de *atmósfera abierta*) y aquellos que funcionan en condiciones de volumen constante (**bombas calorimétricas**). Los dos tipos de calorímetros son muy importantes en Termodinámica ya que, como sabrás, los flujos de calor en condiciones de presión o volumen constante equivalen a variaciones de funciones de estado:

$$\Delta H = q_p \quad (\text{variaciones de entalpía})$$

$$\Delta A = q_v \quad (\text{variaciones de la función de Helmholtz})$$

En este experimento trabajarás en condiciones de atmósfera abierta por lo que debes expresar tus mediciones calorimétricas como **entalpías de reacción**.

Para poder comprender y diseñar cualquier experimento calorimétrico, es necesario conocer bien el significado de **capacidad calorífica** de una sustancia. Una aproximación termodinámica rigurosa nos dice que la capacidad **calorífica a presión constante**  $C_p$  relaciona los cambios de entalpía y temperatura:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Por otro lado, una aproximación empírica nos define  $C_p$  como el flujo de calor  $q$  necesario para elevar la temperatura *de un objeto o de una sustancia pura* un 1 K (o 1 °C).

- Según esta definición, ¿cuáles son las dimensiones y unidades de  $C_p$ ?

Para **substancias puras**, es mucho más práctico expresar su capacidad calorífica *por mol*, o bien por *unidad de masa*. En particular, la capacidad calorífica por gramo de sustancia se denomina **calor específico**  $C_e$  que es la forma más habitual de expresar capacidad calorífica. Fíjate en la siguiente Tabla de calores específicos a 25 °C:

$C_e$ J/g-K		$C_e$ J/g-K	
$N_{2(g)}$	1.04	$H_2O_{(l)}$	4.18
$Al_{(s)}$	0.90	$CH_{4(g)}$	2.20
$Fe_{(s)}$	0.45	$CO_{2(g)}$	0.84
$Hg_{(l)}$	0.14	$CaCO_{3(s)}$	0.82

- A la vista de esta Tabla, ¿qué sustancia escogerías colocarías en un *intercambiador de calor*?

Para incrementos de temperatura moderados  $\Delta T \sim 10-100$  K, la capacidad calorífica o calor específico son aproximadamente constantes con  $T$ . En estas condiciones, podemos emplear la familiar expresión que relaciona flujo de calor  $q$ , el calor específico  $C_e$  de un sistema de masa  $m$ , y el cambio de  $T$ , con la variación de entalpía que  $\Delta H$  sufre el sistema

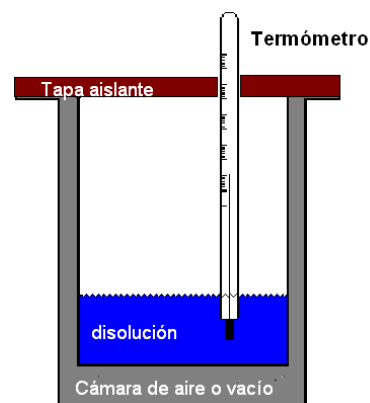
$$\Delta H = q_p = m C_e \Delta T$$

- Esta es la **relación clave en Calorimetría** para relacionar  $\Delta H$  y  $\Delta T$ , ¿está de acuerdo con el convenio de signos termodinámico?

## El Calorímetro

En esencia, un calorímetro es un reactor o vaso bien aislado. *Idealmente*, un calorímetro es un sistema adiabático que impediría el intercambio de energía con el exterior, ya sea por **flujo de calor**, ya sea por emisión de **radiación electromagnética**.

Un calorímetro sencillo para medir calores de reacción en disolución y en condiciones de presión constante consiste de un vaso con doble revestimiento y cámara de aire cerrado con una tapa de material aislante tal como corcho, poliestireno, etc. El revestimiento interno del calorímetro suele ser de material reluciente (una fina película metálica). La tapa está perforada para introducir un termómetro (o un dispositivo de agitación), el cuál debe estar en contacto con la disolución pero sin tocar las paredes del calorímetro.



calorímetro simple

- ¿Por qué los calorímetros tienen un revestimiento interno reluciente?

Nuestro calorímetro está en condiciones de *atmósfera abierta* ya que cualquier gas a presión atmosférica se considera a efectos prácticos como un buen aislante térmico. Para comprobarlo, podemos comparar la capacidad calorífica de 1 mL de agua líquida con la de un 1 mL de  $\text{N}_{2(g)}$  a 25 °C. Aplicando la ecuación de estado del gas ideal tenemos que:

$$C_e(1 \text{ mL } \text{N}_{2(g)}) = \left( \frac{10^{-3} \text{ L} \cdot 1.0 \text{ atm}}{0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K}} \right) \cdot \frac{28.02 \text{ g } \text{N}_2 \cdot 1.04 \text{ J}}{1 \text{ mol } \text{N}_2 \cdot \text{K g } \text{N}_2} = 1.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{K mL } \text{N}_2}$$

Por otro lado, suponiendo que el  $\text{H}_2\text{O}$  tiene una densidad de 1.0 g/mL

$$C_e(1 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}_{(l)}) \approx 4.18 \cdot \text{J} / \text{K mL}$$

lo que supone una **diferencia de tres órdenes de magnitud entre la capacidad calorífica por unidad de volumen entre el agua líquida y el nitrógeno gas**.

Supón ahora que en la disolución *dentro del* calorímetro tiene lugar una reacción química tal como una neutralización ácido-base. Esta es una reacción exotérmica y desprende energía en forma de calor. Por ser el calorímetro un sistema adiabático, el calor de reacción *no puede escapar* hacia los alrededores y se transforma en un aumento de la temperatura en el interior del calorímetro, es decir, tanto la disolución como el calorímetro en sí mismo absorben el calor de reacción. Esto mismo lo expresamos con fórmulas como sigue:

$$-\Delta H_{\text{reacción}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{disolución}} = C_{\text{calorímetro}} \cdot \Delta T + m_{\text{dlón}} \cdot C_{\text{dlón}} \cdot \Delta T \quad [1]$$

- Analiza esta ecuación. ¿Por qué escribimos ahora un signo menos delante de  $\Delta H_{\text{reacción}}$ ?

Nuestro objetivo es conocer  $\Delta H_{\text{reacción}}$  midiendo  $\Delta T$  con la ayuda del termómetro. Obviamente, también necesitamos conocer la masa y capacidad calorífica de la disolución. Además, también **necesitamos conocer  $C_{\text{calorímetro}}$** , la capacidad calorífica del calorímetro también llamada **constante del calorímetro**. Mientras que  $m_{\text{dlón}}$  y  $C_{\text{dlón}}$  pueden conocerse fácilmente, la determinación de  $C_{\text{calorímetro}}$  requiere un experimento previo o **calibración del calorímetro**.

- ¿De qué factores depende  $C_{\text{calorímetro}}$ ? ¿Depende de la reacción química particular que ocurra en el calorímetro?

### Determinación de $C_{\text{calorímetro}}$

El experimento es sencillo: si llevas a cabo una reacción química en el calorímetro cuya  $\Delta H_{\text{reacción}}$  sea conocida podrás averiguar  $C_{\text{calorímetro}}$  aplicando la relación [1].

Una reacción de neutralización ácido-base es una reacción idónea para calibrar el calorímetro. Se trata de una reacción rápida que consume completamente al reactivo limitante y es fuertemente exotérmica. Por ejemplo:



- Escribe la forma iónica de la ecuación de neutralización. Si la reacción fuese entre ácido nítrico e hidróxido potásico, ¿crees que variaría  $\Delta H_{\text{neutralización}}$ ?

El procedimiento experimental consta de las siguientes etapas y pasos:

#### Preparación de las disoluciones

- 1) Extrae del frasco de  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  **2 M** aproximadamente **50 mL** en un vaso de precipitados. **Lava previamente la bureta** con una pequeña porción de  $\text{HCl}$  y evita la aparición de burbujas. **Carga la bureta** una vez aclarada con el ácido.
- 2) **Descarga exactamente 45 mL de  $\text{HCl}$  2 M** en el calorímetro, cuyo interior debe estar perfectamente limpio y seco.
- 3) Añade **2 gotas** del indicador ácido-base **fenolftaleína**. Deja pasar 2 ó 3 minutos y entonces **sumerge el termómetro** en la disolución para leer la temperatura inicial  $T$ . Anota el resultado.
- 4) En un vaso de precipitados pequeño, se echan **50 mL de  $\text{NaOH}$  2 M medidos con la probeta**. Toma la temperatura de la disolución de  $\text{NaOH}$ . Ten la precaución de limpiar y secar previamente el termómetro.
- 5) Después de la lectura de las temperaturas iniciales, ajusta bien el termómetro en la tapa del calorímetro para que el bulbo del termómetro esté sumergido en la disolución.

#### LAVA BIEN LA PROBETA USANDO JABÓN Y ESCOBILLA

- ¿Qué temperatura inicial  $T_i$  tienen los reactivos? (Ha de ser la misma con una precisión de  $\pm 0.1$  °C).

**Reacción de Neutralización y Toma de Temperaturas frente al Tiempo.**

Esta parte del experimento requiere trabajar en equipo: Un compañero-a se encargará de leer el cronómetro mientras el otro agita suavemente el calorímetro y lee la Temperatura en intervalos de un minuto. Se trata de determinar una **curva de temperaturas** en función del tiempo que luego deberás analizar.

**ASEGÚRATE DE QUE EL BULBO DEL TERMÓMETRO ESTÉ EN CONTACTO CON LA DISOLUCIÓN DENTRO DEL CALORÍMETRO.**

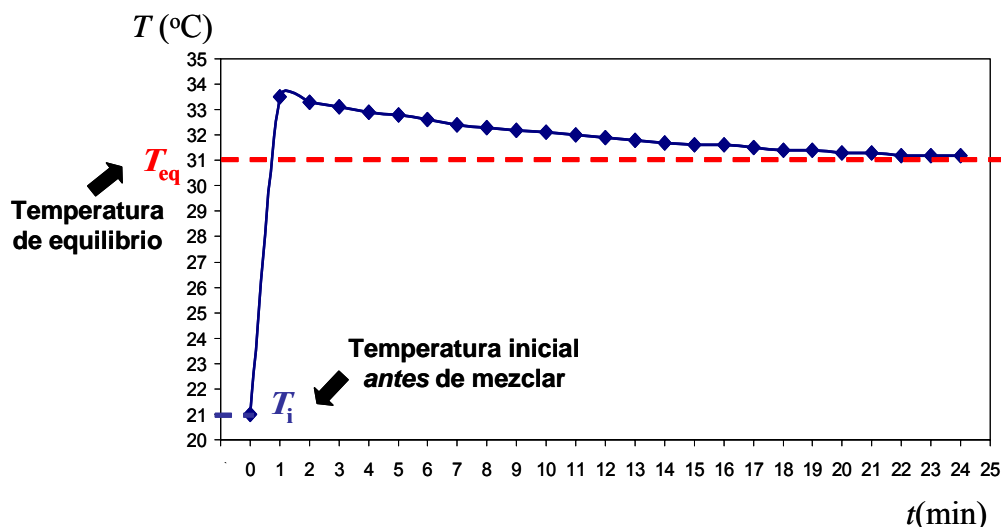
- 1) Si los reactivos están a la misma temperatura ( $\pm 1$  °C), se trasvasa la disolución de NaOH al calorímetro evitando en lo posible salpicaduras y pérdidas de reactivo. Se observa cualquier posible cambio de color y se tapa entonces rápidamente el calorímetro. **Se pone en marcha el cronómetro.**
- 2) La temperatura del termómetro se lee con precisión de 0.1 °C y se anota a intervalos de un minuto. Entre lectura y lectura (alrededor de 20 lecturas), se agita suavemente el calorímetro sin despegarlo de la meseta.

tiempo (min)	$T$ (°C)	tiempo (min)	$T$ (°C)	tiempo (min)	$T$ (°C)
1		9		17	
2		10		18	
3		11		19	
4		12		20	
5		13		21	
6		14		22	
7		15		23	
8		16		24	

- ¿Cuál es el **reactivo en exceso** en el medio de reacción? Justifica la respuesta
- La **fenolftaleína** es el más conocido de los ácidos orgánicos débiles que sufren un cambio de color como consecuencia de su equilibrio entre su forma ácida (incolora) y básica (rosa violáceo) cuya extensión está determinada por el pH del medio. Es pues un indicador visual ácido-base. Para un pH por encima de 8, la forma básica de la fenolftaleína predomina. ¿Observaste algún cambio de color al mezclar los reactivos? ¿Cómo lo interpretas?

### Determinación de la Temperatura Final

La representación gráfica de tus datos experimentales debe mostrar las siguientes tendencias:



Una vez obtenida experimentalmente la curva de temperaturas debes analizarla. La **Temperatura Inicial**  $T_i$  de los reactivos corresponde a una temperatura de equilibrio termodinámico. Necesitamos conocer la **Temperatura Final de Equilibrio**  $T_{eq}$  después de la reacción. La neutralización es prácticamente instantánea de modo que  $T$  asciende bruscamente. Para alcanzar la temperatura final  $T_{eq}$ , la disolución y el interior del calorímetro deben alcanzar un equilibrio térmico después de unos pocos minutos. Entonces, deberás observar una serie de lecturas  $T_n$  similares muy parecidas entre sí seguidas de otros datos que indican un descenso lento, pero continuado, de  $T$ . A partir de los datos intermedios debes **obtener por extrapolación gráfica un valor de  $T_{eq}$** .

- ¿Por qué crees que el calorímetro no alcanza una temperatura constante?

### Cálculos Termoquímicos para obtener $C_{\text{calorímetro}}$

#### TEN CUIDADO CON LAS CIFRAS SIGNIFICATIVAS Y LAS UNIDADES

1. Calcula mediante factores de conversión el **calor total** que se desprendió en la neutralización de los **45 mL de HCl 2 M** sabiendo que  $\Delta H_{\text{neutralización}} = -53.7 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$ . (Los factores de conversión deben convertir los 45 mL de HCl neutralizados en kJ de calor producidos)

$$\Delta H_{\text{reacción}} =$$

2. A partir del  $\Delta T = T_{eq} - T_i$  que has observado, **calcula el calor absorbido por la disolución de NaCl** resultante. Supón *volúmenes aditivos*. La densidad y calor específico de la disolución de NaCl son:  $\rho = 1.04 \text{ g/mL}$  y  $C_{disolución} = 3.93 \text{ J / K-g}$ .

$$q_{disolución} =$$

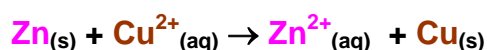
3. **Obtén la constante del calorímetro  $C_{calorímetro}$** . Recuerda que  $-\Delta H_{reacción} = q_{calorímetro} + q_{disolución}$  y que  $C_{calorímetro} = q_{calorímetro} / (T_{eq} - T_i)$

$$C_{calorímetro} =$$

4. Compara  $C_{calorímetro}$  con el que han obtenido tus compañeros.

## Reacción REDOX entre Cu y Zn

Cuando el cinc metálico se pone en contacto con una disolución de una sal de cobre (II) tiene lugar una reacción redox espontánea. El avance de la reacción puede visualizarse fácilmente ya que, por ejemplo, el **color azul de la disolución de  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  se desvanece a medida que se consumen los iones  $\text{Cu}^{2+}$** . La reacción que tiene lugar es:



- **Identifica las semirreacciones** de oxidación y reducción que componen la reacción global. Asigna etiquetas de oxidante o reductor a las especies implicadas según corresponda. ¿Cuál es el número de transferencia de electrones  $z$ ?

Una reacción redox también puede ocurrir en una **celda electroquímica** en la que los procesos de oxidación y reducción tienen lugar simultáneamente en **electrodos diferentes** (un electrodo es una interfase metal-disolución). Ambos electrodos están conectados por un conductor metálico, de modo que una reacción redox espontánea produce una corriente eléctrica mientras que si aplicamos una diferencia de potencial a la celda electroquímica se consigue que la reacción redox tenga lugar en el sentido no espontáneo. El análisis termodinámico de una celda electroquímica conduce a la siguiente expresión

$$\Delta G_{reacción} = -z F E_{celda}$$

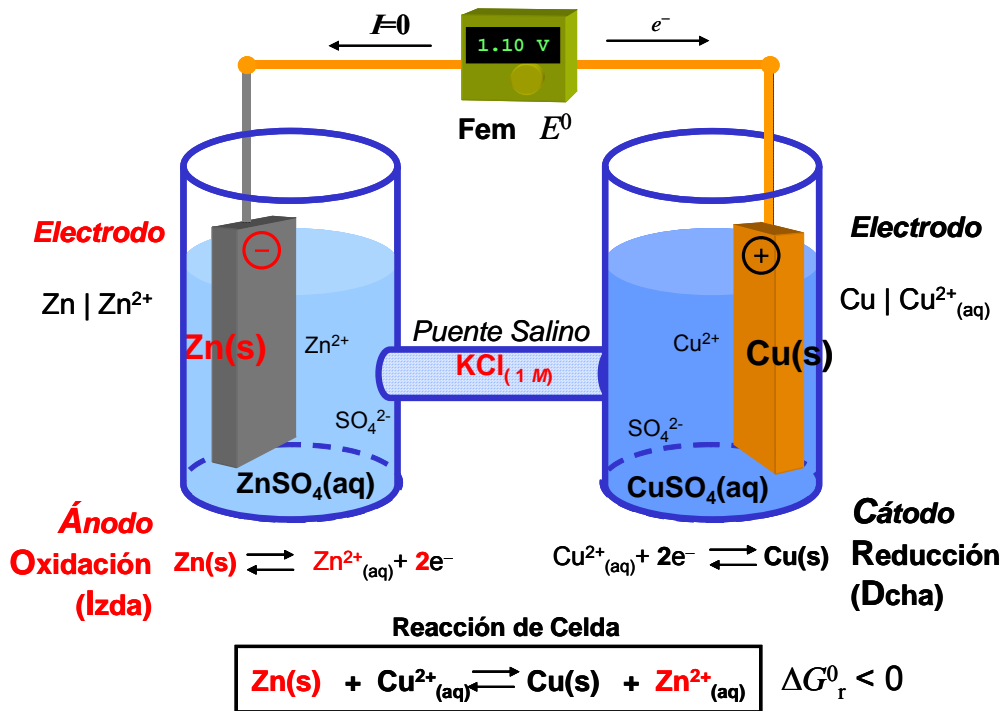
$\Delta G_{reacción}$ : variación de la función de Gibbs para la reacción de celda  
 $z$ : número de transferencia de electrones  
 $F$  constante de Faraday (carga de 1 mol de  $e^-$ )  $96485.3 \text{ C mol}^{-1}$   
 $E_{celda}$ : diferencia de potencial eléctrico de la celda

Así, una medida de  $E_{\text{celda}}$  con un potenciómetro en unas condiciones de  $P$ ,  $T$  y composición dadas equivale a conocer  $\Delta G_{\text{reacción}}$ .

- En condiciones estándar (25 °C, 1 M, 1 bar, etc.) el valor de  $E_{\text{celda}}$  para la oxidación de Zn(s) por  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  es 1.10 V. **Calcula  $\Delta G_{\text{reacción}}$ .** Según el signo de  $\Delta G_{\text{reacción}}$ , ¿cuál es el sentido espontáneo de la reacción?

Aunque vas a llevar a cabo la reacción redox en el calorímetro, es interesante que compruebes cómo se monta una celda electroquímica sencilla y cómo se mide la fuerza electromotriz con la ayuda de un voltímetro digital. Para ello, los profesores realizarán una demostración práctica de la celda Daniells.

La celda o pila Daniells consta de un **ánodo de Zn** (electrodo que se oxida espontáneamente), de un **cátodo de Cu** (electrodo que se reduce) e incorpora un **punto salino** (disolución saturada de KCl) para cerrar el circuito eléctrico. Observa el siguiente esquema de la celda Daniells en **circuito abierto**:



Observa que las disoluciones de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  no están en contacto. El equilibrio es posible gracias a la conexión vía conductor eléctrico entre los metales Cu y Zn, así como el contacto iónico vía puente salino. Además las semireacciones de oxidación y reducción de una reacción de celda electroquímica corresponden a equilibrios químicos reales que tiene lugar en distintos *electrodos*.

## Determinación de $\Delta H_{\text{reacción}}$ mediante Calorimetría. Procedimiento Experimental

La celda electroquímica nos permite conocer  $\Delta G_{\text{reacción}}$ , pero, **¿cuál es el valor de  $\Delta H_{\text{reacción}}$ ?** ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica? Para responder a estas cuestiones acudimos entonces a la calorimetría a presión constante. Determinarás  $\Delta H_{\text{reacción}}$  para la oxidación de cinc por una sal de cobre (II).

Realiza atentamente las siguientes operaciones:

- 1) Prepara una **disolución de  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$** . Utiliza el vaso de precipitados limpio y seco. Pesa **5.0 g de  $\text{CuSO}_4(\text{s}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  y disuélvelos en **95 mL de agua destilada** (medidos en probeta). **Anota la pesada exacta.**
- 2) Pesa **6.5 gramos de cinc en polvo** sobre un vidrio de reloj. Trabaja con calma y precaución para evitar pérdidas de reactivo. **Anota la pesada exacta.**
  - **¿Cuántos moles de  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  tienes en tu disolución?**  
DATOS: (Pesos atómicos (g/mol) O= 15.9994; H=1.00794; Cu= 63.546; S=32.066)
  - **¿Por qué utilizas cinc finamente dividido y no una placa de cinc?**
  - **¿Cuántos moles de  $\text{Zn}(\text{s})$  tienes?** (DATO: Peso atómico del cinc 65.39 g/mol)
  - **¿Cuál es el reactivo *limitante*?** Justifica tu respuesta.
- 3) **Trasvasa la disolución de  $\text{CuSO}_4$  al calorímetro** (éste debe estar perfectamente limpio y seco). Deja pasar unos minutos y lee entonces la **temperatura inicial del sistema.**
- 4) Añade con cuidado el cinc metálico. Da algunos toques en el vidrio de reloj con la varilla para recoger el cinc adherido al vidrio. Cierra rápidamente el calorímetro. **Pon en marcha el cronómetro y agita moderadamente** el contenido del calorímetro.
- 5) La temperatura del termómetro se lee con precisión de 0.1 °C y se anota a intervalos de un minuto. Entre lectura y lectura, sigue agitando el calorímetro.

tiempo (min)	$T(^{\circ}\text{C})$	tiempo (min)	$T(^{\circ}\text{C})$	tiempo (min)	$T(^{\circ}\text{C})$
1		6		11	
2		7		12	
3		8		13	
4		9		14	
5		10		15	

**¡LAVA EL CALORIMETRO TAN PRONTO TENGAS TUS DATOS!**

- 6) Analiza los datos de  $T$  frente a tiempo. **Obtén la Temperatura Final  $T_{\text{eq}}$ .**

$$\Delta T = T_{\text{eq}} - T_i = \quad .$$

## Cálculos Termoquímicos

Después de la reacción, el calorímetro acoge un **sistema heterogéneo** que consta de dos fases: **una fase metal (mezcla de Cu y Zn) y una disolución de ZnSO<sub>4</sub>(aq)**. Este hecho hay que tenerlo en cuenta a la hora de plantear el **balance de energía**:

$$-\Delta H_{\text{reacción}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{disolución}} + q_{\text{metal}}$$

Por lo tanto, necesitas calcular cada uno de los calores absorbidos a partir del incremento de temperatura observado. Vete por partes.

- Supón que el  $C_{\text{disolución}} = 3.97 \text{ J/(K g)}$  y  $\rho_{\text{disolución}} \approx 1.0 \text{ g/mL}$ . **Calcula  $q_{\text{disolución}}$**

$$q_{\text{disolución}} =$$

- **¿Cuánto calor habrá absorbido el calorímetro?** Utiliza la constante del calorímetro que has determinado experimentalmente.

$$q_{\text{calorímetro}} =$$

- Es bien conocido (ley de Dulong-Petit) que la **capacidad calorífica molar** de los metales a temperatura ambiente es aproximadamente constante y tiene un valor de  $C_p = 3R$  siendo  $R$  la cte. de los gases (DATO:  $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Este valor es una consecuencia de la estructura cristalina de los metales y de la aplicación del principio de equipartición de la energía. Calcula ahora el calor absorbido por los moles de metal remanentes en el interior del calorímetro (**date cuenta que el número de moles de metal no se altera durante la reacción**).

$$q_{\text{metal}} =$$

- Calcula entonces el calor de reacción *por mol* de reactivo limitante. ¿Es un proceso endotérmico o exotérmico?

$$\Delta H_{\text{reacción}} =$$

## Cálculo de $\Delta H_{\text{reacción}}$ a partir de Entalpías Estándar de formación

El procedimiento experimental y el tratamiento de los datos que acabas de realizar es un buen ejemplo de cómo se construyen las numerosas tablas de datos termodinámicos. Las tablas de entalpías estándar de formación ( $\Delta H_f^0$ ) son muy útiles para calcular entalpías de reacción  $\Delta H_{\text{reacción}}^0$ , ya que por ser  $H$  función de estado, se cumple:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum_i^{\text{productos}} \nu_i \Delta H_f^0(i) - \sum_j^{\text{reactivos}} \nu_j \Delta H_f^0(j)$$

siendo  $\nu_i$  los correspondientes coeficientes estequiométricos.

- Calcula  $\Delta H_{\text{reacción}}^0$  para la oxidación de Zn por  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .  
DATOS:  $\Delta H_f^0(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}) = -153.89 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}) = 64.77 \text{ kJ/mol}$
- **Compara el valor experimental  $\Delta H_{\text{reacción}}$  y el valor teórico  $\Delta H_{\text{reacción}}^0$**  ¿Cómo se podría mejorar el acuerdo entre ambos?