

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA

MANUAL DE PRÁCTICAS DE
LABORATORIO DE TERMODINÁMICA
CLAVE: 1212

**Elaborado y revisado por profesores del
Departamento de Físicoquímica.**

Elaborado por: Dr. Gerardo Omar Hernández Segura M. en D. Ricardo Manuel Antonio Estrada Ramírez
Revisado por: Dra. Aline Villarreal Medina
Agradecemos a la DGAPA por los recursos otorgados mediante el proyecto PAPIME PE 102122 para el desarrollo de este protocolo.

PRÁCTICA: DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS CAMBIOS DE ENTROPÍA EN UN PROCESO FÍSICO

➤ OBJETIVO GENERAL

Determinar experimentalmente el cambio de entropía del universo termodinámico (ΔS_{univ}) de un proceso físico mediante la interacción térmica entre un metal y agua, para mostrar la espontaneidad del proceso.

➤ OBJETIVOS PARTICULARES

Calcular la constante del calorímetro empleado en el proceso físico mediante el método de las mezclas para cuantificar la aportación energética del calorímetro. Determinar experimentalmente los cambios de entropía de una interacción térmica entre una masa de cobre y una masa de agua, dentro de un calorímetro, a presión constante, para cuantificar la espontaneidad del proceso.

➤ PROBLEMA

Manteniendo constantes la temperatura ambiente y la presión atmosférica, obtener experimentalmente el cambio de entropía (ΔS) del universo termodinámico, a partir de una interacción térmica entre una masa de cobre y una masa de agua, al interior de un calorímetro, para cuantificar la espontaneidad del proceso.

➤ REACTIVOS

Cuatro cilindros metálicos (cobre) con orificio.
Agua del grifo.

➤ EQUIPO

1 balanza digital (± 0.01 g).
1 termómetro digital (± 0.1 °C).
1 termómetro de columna de Hg (± 1 °C).
1 calorímetro de 200 mL con tapa, con vaso interno de aluminio.
1 parrilla de agitación magnética con barra magnética de $\frac{1}{2}$ in.

➤ MATERIAL

2 vasos de precipitados de 600 mL.
1 probeta de 100 mL (± 1 mL).
1 resistencia eléctrica de tallo corto.
1 carrete de hilo cáñamo.
1 rollo de servitoalla.
1 par de guantes de algodón con puntos de neopreno.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Primera Parte: determinación de la constante del calorímetro.

1. Introducir la barra magnética de $\frac{1}{2}$ in al interior del vaso de aluminio.
2. Medir 90 mL de agua del grifo a temperatura ambiente con la probeta de 100 mL y verterlo al interior del vaso de aluminio del calorímetro.
3. Colocar la tapa de plástico del calorímetro sobre este, e insertar el termómetro digital ya encendido previamente a través del orificio de la tapa.
4. Colocar el calorímetro sobre la parrilla magnética. Encender esta con agitación moderada.
5. Registrar la temperatura del agua cada 30 segundos durante 5 minutos para que alcance el equilibrio térmico con el calorímetro.
6. En un vaso de precipitados de 600 mL, agregar suficiente agua del grifo para que cubra la resistencia eléctrica.
[Precaución: no conectar la resistencia eléctrica hasta que esta se encuentre completamente sumergida en el agua líquida].
7. Conectar al tomacorriente la resistencia eléctrica y permitir que el agua llegue al punto de ebullición.
8. Una vez que el agua haya ebullicido, desconectar la resistencia eléctrica del tomacorriente y retirar esta del agua.
9. Medir 90 mL de agua caliente con ayuda de la probeta de 100 mL e inmediatamente medir la temperatura de esta con el termómetro de columna de Hg, la cual deberá ser mayor o igual a 78°C.
[Recomendación: tratar de que la temperatura sea justo de 80 °C antes del siguiente paso].
10. Posteriormente, retirar el tapón de plástico de la tapa del calorímetro, verter el agua caliente al interior del vaso de aluminio del calorímetro, colocando de nuevo el tapón de plástico en la tapa del calorímetro.
11. Permitir la homogenización del agua y registrar la temperatura cada 10 segundos durante 8 minutos.
12. Llenar la siguiente tabla con los datos experimentales.

Tabla 1. Datos experimentales de temperatura vs tiempo.

Tiempo (s)	Temperatura (°C)
30	
60	
90	
:	
:	
300 (tiempo de mezclado)	
310	
320	
:	
:	
600	

13. Construir la gráfica de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) vs tiempo (s) y ubicar la temperatura máxima del conjunto de datos, la cual corresponde con la temperatura de equilibrio (T_{eq}).
14. Anotar los datos experimentales correspondientes en la siguiente tabla:

Tabla 2. Datos experimentales para la determinación de la constante del calorímetro.

Propiedad:	Valor:
Masa de agua fría ($m_{H_2O,fría}$) (g)	
Temperatura del agua fría ($T_{H_2O,fría}$) ($^{\circ}\text{C}$)	
Masa de agua caliente ($m_{H_2O,caliente}$) (g)	
Temperatura del agua caliente ($T_{H_2O,caliente}$) ($^{\circ}\text{C}$)	
Temperatura de equilibrio (T_{eq}) ($^{\circ}\text{C}$)	
Capacidad térmica específica del agua (c_{H_2O}) ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$)	

Segunda Parte: Determinación de los cambios de entropía en el proceso físico.

1. Si la segunda parte se hace inmediatamente después de la determinación de la constante del calorímetro se debe “refrescar” el vaso interno del calorímetro y la probeta graduada (o en su caso, usar otra probeta a temperatura ambiente). El vaso interno del calorímetro se puede refrescar sumergiéndolo en agua a temperatura ambiente.
2. Agregar la suficiente cantidad de agua en la hielera de unicel de 3 L para que el termostato recirculador digital sumergible trabaje adecuadamente. Programarlo para que mantenga la temperatura a 60°C .
3. Pesarse los cuatro cilindros metálicos juntos en la balanza digital y anotar su masa total (m_{metal}).
4. Amarrar los cuatro cilindros juntos con un trozo de aproximadamente 20 cm de hilo cáñamo y sumergirlos en el baño a 60°C durante 3 minutos, anotando dicha temperatura (T_{metal}).
5. Introducir la barra magnética dentro del vaso interno del calorímetro y depositar 90 mL de agua a temperatura ambiente.
6. Colocar el vaso interno del calorímetro y situar este sobre la parrilla de agitación magnética. Encender el termómetro digital y colocarlo en la tapa del calorímetro. Encender la agitación y esperar 2 minutos para que se alcance el equilibrio térmico. Medir dicha temperatura, (T_{H_2O}).
7. Transferir los cilindros de metal, lo más rápido posible, del baño a 60°C al calorímetro. Esperar al menos 2 minutos, anotando la temperatura máxima, la cual corresponde con la temperatura de equilibrio (T_{eq}).
8. Anotar los datos experimentales correspondientes en la siguiente tabla:

Tabla 3. Datos experimentales para la determinación de los cambios de entropía.

Propiedad:	Valor:
Constante del calorímetro (K) ($J \cdot ^\circ C^{-1}$)	
Constante del calorímetro (K) ($J \cdot K^{-1}$)	
Masa del metal (m_{metal}) (g)	
Temperatura del metal (T_{metal}) ($^\circ C$)	
Temperatura del metal (T_{metal}) (K)	
Masa de agua (m_{agua}) (g)	
Temperatura del agua (T_{agua}) ($^\circ C$)	
Temperatura del agua (T_{agua}) (K)	
Temperatura de equilibrio (T_{eq}) ($^\circ C$)	
Temperatura de equilibrio (T_{eq}) (K)	
Capacidad térmica específica del agua (c_{H_2O}) ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	
Capacidad térmica específica del agua (c_{H_2O}) ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)	

9. Calcular el ΔS del metal, el ΔS del agua y el ΔS del calorímetro.
10. Calcular el ΔS del universo termodinámico.

➤ TRATAMIENTO DE DATOS

Primera Parte: determinación de la constante del calorímetro.

Con los datos recopilados en la Tabla 2, calcular la constante del calorímetro, a través de la aplicación de la ecuación general para el intercambio de calor entre dos o más sistemas, es decir:

$$Q_{ganado} = -Q_{cedido}$$

$$Q_K + Q_{H_2O, fría} = -Q_{H_2O, caliente}$$

$$m_{H_2O, fría} c_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O, fría}) + K(T_{eq} - T_{H_2O, fría}) = -m_{H_2O, caliente} c_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O, caliente})$$

$$K = \frac{-m_{H_2O, caliente} c_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O, caliente}) - m_{H_2O, fría} c_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O, fría})}{(T_{eq} - T_{H_2O, fría})}$$

Segunda Parte: determinación de los cambios de entropía en el proceso físico.

Con los datos recopilados en la Tabla 3, calcular el ΔS del metal, el ΔS del agua y el ΔS del calorímetro y el ΔS del universo termodinámico.

El universo termodinámico está conformado por el sistema y los alrededores, entonces:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr}$$

Como $\Delta S_{univ} > 0$ para un proceso espontáneo

$$\text{Así que: } \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} > 0$$

La pared del calorímetro es adiabática así que $\delta Q_{rev} = 0$, por lo tanto: $\Delta S_{alr} = 0$

Por lo tanto: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis}$

Pero:

$$\Delta S_{sis} = \Delta S_{metal} + \Delta S_{agua} + \Delta S_{calorimetro}$$

Para el metal:

$$\Delta S_{metal} = m_{metal} c_{p,metal} \ln \left(\frac{T_{eq}}{T_{metal}} \right)$$

Para el agua:

$$\Delta S_{agua} = m_{agua} c_{p,agua} \ln \left(\frac{T_{eq}}{T_{agua}} \right)$$

Para el calorímetro:

La constante del calorímetro (K), corresponde con su capacidad térmica, así que:

$$K = mc_p$$

Por lo tanto:

$$\Delta S_{calorimetro} = K \ln \left(\frac{T_{eq}}{T_{agua}} \right)$$

La temperatura inicial del vaso interior del calorímetro es igual a la temperatura inicial del agua ya que se asume que previamente ambos han alcanzado el equilibrio térmico.

➤ REFLEXIONAR Y RESPONDER

1. Se colocaron 90 mL de agua fría al interior del calorímetro, alcanzando una temperatura de 21°C. Enseguida, se añadieron 90 mL de agua caliente, a una temperatura de 80°C y posteriormente se determinó experimentalmente que la temperatura de equilibrio fue de 44°C. Asumiendo que la densidad del agua líquida es de 1 g·mL⁻¹, en tanto que su capacidad térmica específica es de 4.184 J·g⁻¹·°C⁻¹, determinar la constante del calorímetro (en J·°C⁻¹).

2. Se determinó experimentalmente el ΔS del universo termodinámico, como resultado de la interacción térmica entre una masa de cobre, la cual posee una capacidad térmica específica de 0.380 J g⁻¹K⁻¹, junto con otra de agua, cuya capacidad térmica específica es de 4.184 J·g⁻¹·K⁻¹. Se colocaron 55 g de cobre en un baño de temperatura constante a 60°C, y además, se agregaron 90 mL de agua al interior del calorímetro, cuya constante se calculó previamente en el ejercicio anterior, y se determinó que la temperatura inicial del agua fue de 24° C. Lo más rápido posible, se transfiere la masa de metal desde el baño a 60°C hacia el calorímetro lo más rápido posible, y después de 3 minutos, se registró una temperatura de equilibrio de 27°C.

Asumir que la densidad del agua líquida es de 1 g·mL⁻¹.

A) Calcular el ΔS del metal, el ΔS del agua y el ΔS del calorímetro.

B) Calcular el ΔS del universo termodinámico.

C) ¿El proceso se puede considerar como espontáneo? Indicar cuál es el criterio cuantitativo empleado para responder a esta pregunta.

➤ REFERENCIAS

Estrada Ramírez R. M. A. y Hernández Segura G. O. "Determinación experimental de los cambios de entropía en un proceso físico" *Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México. Congreso Internacional de la Sociedad Química de México. La Química de México para el Mundo, 2-6 de octubre 2023.*

Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. (pp. 81–92, 98–104). Mc Graw Hill.

Atkins, P. and De Paula, J. (2012). *Chimie* (pp. 559–697). De Boeck.

Laidler, K. J. and Meiser, J. H. (2009). *Fisicoquímica*. (pp. 45–69). Grupo Editorial Patria.

Wagner, W. and Pruß, A. (2002). The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys.Chem. Ref. Data*, 31 (2), 387–535.

Speight, J. G. (2005). *Lange's Handbook of Chemistry*. (pp. 1.237–1.272). Mc Graw Hill.

Haynes, W. M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (pp. 5-1–5-42). CRC Press.

Dittrich, W., Drosd, R., Minkin, L. and Shapovalov, A. S. (2016). The Law of Entropy Increase-A Lab Experiment. *Phys. Teach.* 54, 348–350.

Apéndice I: Conocimientos previos

1. ¿Qué es un proceso espontáneo?
2. ¿Cómo se definen los conceptos de espontaneidad y equilibrio en termodinámica?
3. ¿Qué es la constante de un calorímetro? ¿Para qué se debe determinar experimentalmente?
4. ¿Cómo se calcula el cambio de entropía para un proceso adiabático?
5. ¿Cómo se calcula el cambio de entropía para la variación de temperatura de una masa de una fase condensada? ¿Qué propiedades experimentales deben medirse para hacer este cálculo?

Apéndice II: Preparación de reactivos

No hay preparación de reactivos en esta práctica

Apéndice III: Disposición de residuos

Se recomienda recolectar en una cubeta el agua utilizada en la primera parte del desarrollo experimental, tanto la del vaso de precipitados como la del vaso de aluminio del calorímetro.

➤ **ANEXOS**

- a) Reglamento de Higiene y Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química.
- b) Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de Fisicoquímica.

➤ **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a la DGAPA por los recursos otorgados mediante el proyecto PAPIME PE 102122 “Actualización de la enseñanza experimental en Termodinámica 1212”, para el desarrollo de este protocolo.