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 Fisicoquímica.

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 LA ENTALPÍA DE DISOLUCIÓN PARA SALES INORGÁNICAS EN MEDIO ACUOSO

OBJETIVO GENERAL

Determinar la entalpía de disolución de sales inorgánicas en medio acuoso a partir de datos medidos experimentalmente con un calorímetro a presión constante.

> OBJETIVOS PARTICULARES

Obtener experimentalmente el valor de la constante del calorímetro a presión constante.

Determinar experimentalmente la entalpía de disolución de sales inorgánicas en medio acuoso a presión constante.

Comparar el valor experimental de la entalpía de disolución con el valor informado en la literatura, a través del % error.

> PROBLEMA

Manteniendo constantes la temperatura ambiente y la presión atmosférica, obtener la entalpía de disolución de diferentes sales inorgánicas en medio acuoso.

> REACTIVOS

KNO₃ (R.A. Meyer, > 99%). KI (R.A. Meyer, > 99%). CaCl₂ (R.A. Meyer, > 99%). Agua del grifo. *Véase el Apéndice II

MATERIAL Y EQUIPO

- 1 balanza digital (± 0.01 g).
- 1 termómetro digital (± 0.1 °C).
- 1 termómetro de columna de Hg (±1 °C).
- 1 probeta de 100 mL (± 1 mL).

> MATERIAL

- 1 vaso de precipitados de 600 mL.
- 1 barra magnética de ½ in.
- 1 parrilla magnética.
- 1 calorímetro de 200 mL con tapa, con vaso de aluminio.
- 1 espátula.
- 1 resistencia eléctrica de tallo corto.
- 1 charola de plástico para pesar la sal.
- 1 cronómetro.
- 1 rollo de servitoalla.
- 1 par de guantes de algodón

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Primera Parte: determinación de la constante del calorímetro.

- 1. Introducir la barra magnética de ½ 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. Con ayuda del cronómetro, medir la temperatura como función del tiempo cada 30 s, durante 5 min, con la finalidad de que el agua a temperatura ambiente y el calorímetro se equilibren térmicamente.
- 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 ebullido, desconectar la resistencia eléctrica del tomacorriente y retirar esta del agua.
- 9. En el minuto 4.5, 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 en el minuto 5, colocando de nuevo el tapón de plástico en la tapa del calorímetro.
- 11. Continuar con el registro de la temperatura como función del tiempo pero ahora en intervalos de 10 s, durante 5 min más.
- 12. Llenar la siguiente tabla con los datos experimentales de temperatura contra tiempo.

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 (°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 ($m_{H_2O,fria}$) (g)	
Temperatura del agua fría $(T_{H_2O,fria})$ (°C)	
Masa de agua caliente ($m_{H_2O,caliente}$) (g)	
Temperatura del agua caliente ($T_{H_2O,caliente}$) (°C)	
Temperatura de equilibrio (T_{eq}) (°C)	
Capacidad térmica específica del agua (c_{H_2O}) (J·g ⁻¹ °C ⁻¹)	

Segunda Parte: determinación de las entalpías de disolución.

- 1. Introducir la barra magnética de ½ in al interior del vaso de aluminio del calorímetro y posteriormente, colocar dicho vaso en la camisa de unicel del calorímetro.
- 2. En la balanza digital colocar la charola de plástico y presionar el botón para tarar ("Tare"). Posteriormente, pesar la cantidad de sal correspondiente, de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 3. Masa de sal empleada de acuerdo con su propia naturaleza.

Sustancia:	m _{sal} (g)
KNO ₃	2.40
KI	1.60
CaCl ₂	2.00

- 3. Verter la masa de sal al interior del vaso de aluminio del calorímetro y en seguida, 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. Colocar la probeta vacía de 100 mL sobre la balanza digital y cuando la lectura sea estable, presionar el botón para tarar ("Tare").

6. Añadir el volumen de agua del grifo al interior de la probeta de 100 mL, de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 4. Volumen de agua empleado para cada sal.

Sustancia:	V _{H2O} (mL)
KNO₃	40
KI	50
CaCl ₂	40

- 7. Registrar la masa de agua colocada al interior de la probeta.
- 8. Colocar el termómetro digital previamente encendido dentro del agua al interior de la probeta.
- 9. Esperar dos minutos y registrar la temperatura del agua al interior de la probeta, la cual corresponderá con la temperatura ambiente.
- 10. Retirar el termómetro digital y con ayuda de una hoja de servitoalla, secar el vástago de este, asegurándose de que no quede ningún vestigio de agua.
- 11. Introducir el termómetro digital previamente encendido a través del orificio de la tapa de plástico del calorímetro, asegurándose de que el vástago del termómetro no obstruya ni se golpee este con la barra magnética al girar para la agitación.
- 12. Abrir el tapón de plástico de la tapa del calorímetro y añadir el volumen de agua correspondiente.
- 13. Permitir la homogenización, así como la disolución de la sal, registrando la temperatura mínima para el caso de la disolución de las sales KI y KNO₃, o bien, la temperatura máxima para el caso del CaCl₂.

> TRATAMIENTO DE DATOS

Primera Parte: determinación de la constante del calorímetro.

Con los datos recopilados en la Tabla 1, 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:

$$\begin{split} Q_{ganado} &= -Q_{cedido} \\ Q_{K} + Q_{H_{2}O,fria} &= -Q_{H_{2}O,caliente} \\ m_{H_{2}O,fria}c_{H_{2}O}(T_{eq} - T_{H_{2}O,fria}) + K(T_{eq} - T_{H_{2}O,fria}) &= -m_{H_{2}O,caliente}c_{H_{2}O}(T_{eq} - T_{H_{2}O,caliente}) \\ K &= \frac{-m_{H_{2}O,caliente}c_{H_{2}O}(T_{eq} - T_{H_{2}O,caliente}) - m_{H_{2}O,fria}c_{H_{2}O}(T_{eq} - T_{H_{2}O,fria})}{(T_{eq} - T_{H_{2}O,fria})} \end{split}$$

Segunda Parte: determinación de la entalpía de disolución.

Con los datos recopilados en las Tablas 2 y 3, calcular la entalpía de disolución, a través de la aplicación de la ecuación general para el intercambio de calor entre dos o más sistemas, es decir:

$$Q_{canado} = -Q_{cedido}$$

Para proceso endotérmico (KNO₃ y KI): $(Q_{reacc})_p = -(Q_K + Q_{H_2O})$ o bien:

$$m_{sal}\Delta H_{dis}^{0} = -(Q_K + Q_{H_2O})$$

Para proceso exotérmico (CaCl₂):

$$Q_K + Q_{H_2O} = -(Q_{reacc})_p$$
 o bien:

 $Q_K + Q_{H_2O} = -m_{sal}\Delta H_{dis}^0$ y como $Q_K = K\Delta T$ por lo tanto:

$$\Delta H_{dis}^{0} = \frac{-K\Delta T - m_{H_{2}O} c_{H_{2}O} \Delta T}{m_{sal}}$$

El valor de ΔH^0_{dis} calculado con la ecuación anterior, es una entalpía específica, la cual se expresa en (J·g⁻¹). Para expresar dicha magnitud como una entalpía molar de reacción ΔH^0_r en (kJ·mol⁻¹), esta se determina como:

$$\Delta H_r^0 = M_{sal} \Delta H_{dis}^0 \left(\frac{1 \,\mathrm{kJ}}{1000 \,\mathrm{J}} \right)$$

Donde M_{sal} es la masa molar de la sal correspondiente en (g·mol⁻¹).

El valor de ΔH^0_r en (kJ·mol⁻¹), teórico se determina a partir de las entalpías de formación estándar como:

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i} v_i \Delta H_{f,productos}^0 - \sum_{i} v_i \Delta H_{f,reactivos}^0$$

Para evaluar la exactitud se determina el % error, comparando el valor teórico junto con el valor experimental obtenido con la ecuación (20), de la siguiente forma:

$$\% error = \left| \frac{\Delta H_{r,teo}^{0} - \Delta H_{r,exp}^{0}}{\Delta H_{r,teo}^{0}} \right| \cdot 100$$

REFLEXIONAR Y RESPONDER

- 1. Se colocaron 90 mL de agua fría al interior del calorímetro, alcanzando una temperatura de 26.4°C. Enseguida, se añadieron 90 mL de agua caliente, a una temperatura de 78°C y posteriormente se determinó experimentalmente que la temperatura de equilibrio fue de 49.3°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. Para la determinación de la entalpía de disolución del carbonato de sodio (Na₂CO₃), se colocó una masa de 1.90 g al interior del calorímetro, cuya constante fue determinada previamente y posteriormente se añadieron 45 mL de agua a una temperatura ambiente de 25.9°C. Después de asegurarse que la sal se disolvió por completo, se midió experimentalmente la temperatura de equilibrio, la cual fue de 27.5°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.
- A) Determinar el valor experimental de la entalpía de disolución de esta sal (en kJ·mol-1).
- B) Obtener valor teórico de la entalpía de disolución de esta sal (en kJ·mol⁻¹), planteando su reacción de disolución balanceada y empleando los siguientes datos termodinámicos de las entalpías de formación estándar.

Sustancia:	Valor:
Na ₂ CO ₃ (s)	-1130.90
Na⁺ (<i>ac</i>)	-240.12
CO ₃ ²⁻ (ac)	-677.14

C) Comparar los valores teórico y experimental de la entalpía de disolución del Na₂CO₃, calculando el % error correspondiente.

> REFERENCIAS

Hernández Segura G. O., Estrada Ramírez R. M. A., González Rivera A. S., Pérez Sereno D. Y. y Rangel Tenorio R. D. "Determinación de las entalpías de disolución para sales inorgánicas en medio acuoso" *Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México. 4° Congreso Internacional de Educación Química-Modalidad híbrida, octubre 2023.*

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

Atkins, P., De Paula, J. (2012). Chimie (pp. 559-697). De Boeck.

Laidler, K. J., 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.

Vanatta, M. W., Richards-Babb, M. and Sweeney, R. J. (2010). Thermochemistry to the Rescue: A Novel Calorimetry Experiment for General Chemistry. *J. Chem. Educ.*, 87 (11), 1222-1224.

Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N. E., Irrgeher, J., Loss, R. D., Walczyk, T and Prohaska, T. (2016). Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 1–27.

Petrucci R. H., Herring, F. G. Madura, J. D. y Bissonnette, C. (2011). *Química General.* (pp. 84–93). Pearson.

Cohen R. E., Holmström B., Mills I., Cvitaš T., Frey J. G. Kuchitsu K., Marquardt R., Pavese F., Quack, M., Stohner J., Strauss H. L., Takami, M., Thor A. J., Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 3rd Ed. International Union of Pure and Applied Chemistry, p.p. 6, 47, 56-58.

Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2015, Sistema armonizado para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo.

Apéndice I: Conocimientos previos

Lista de conceptos que permita al estudiante entender la práctica a realizar y la resolución del problema planteado.

- 1.- ¿Qué es el calor y cuáles son sus unidades?
- 2.- ¿Cuál es la convención de signos para el calor?
- 3.- Desde el punto de vista termodinámico ¿de qué factores depende la transferencia de calor?

- 4.- ¿Cuál es la ecuación para calcular el calor?
- 5.- ¿Cuál es la ecuación general para el intercambio de calor entre dos o más sistemas?
- 6.- ¿Qué es la capacidad térmica específica y su ecuación?
- 7.- ¿Qué es la capacidad térmica y su ecuación?
- 8.- ¿Qué es la constante del calorímetro y cuál es su significado físico?
- 9.- ¿Cuál es la finalidad de determinar la constante del calorímetro?
- 10.- ¿Qué es la termoquímica?
- 11.- ¿Qué es una ecuación termoquímica y qué información proporciona?
- 12.- ¿Qué es la entalpía de formación?
- 13.- ¿Qué es la entalpía de reacción estándar y cómo se determina a partir de las entalpías de formación?
- 14.- Investigar las reacciones de disolución de las sales KNO₃, KI y CaCl₂.
- 15.- Investigar los pictogramas del Sistema Globalmente Armonizado de KNO₃, KI y CaCl₂.

Apéndice II: Preparación de reactivos

No hay preparación de reactivos en esta práctica

Apéndice III: Disposición de residuos

Las disoluciones acuosas de KNO₃, KI y CaCl₂ se colocan en recipientes debidamente etiquetados para su posterior disposición.

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.