

**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.**

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

# GUÍA EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS CAMBIOS DE ENTROPÍA EN UN PROCESO FÍSICO

## ➤ OBJETIVO GENERAL

Determinar experimentalmente el cambio de entropía del universo termodinámico ( $\Delta S_{univ}$ ) 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.

## ➤ RESUMEN

Los procesos experimentales tienen una dirección hacia el cambio espontáneo. La entropía, es la función de estado termodinámica que predice los cambios espontáneos durante un proceso. Mediante la interacción térmica entre un metal y agua líquida al interior de un calorímetro, se determinaron experimentalmente los cambios de entropía individuales de cada uno de estos sistemas ( $\Delta S_{agua}$ ,  $\Delta S_{metal}$ ), además de la del interior del calorímetro que funciona a presión atmosférica constante ( $\Delta S_{calorímetro}$ ), cuya suma es igual al cambio total de entropía en el sistema ( $\Delta S_{sis}$ ). Esto a su vez, permitió calcular el cambio de entropía del universo termodinámico de este proceso físico como ( $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr}$ ), para mostrar cuantitativamente la espontaneidad del mismo.

## ➤ PROBLEMA

Manteniendo constantes la temperatura ambiente y la presión atmosférica, obtener experimentalmente el cambio de entropía del universo termodinámico ( $\Delta S_{univ}$ ) de una interacción térmica entre una masa de cobre y una masa de agua, dentro de un calorímetro, para cuantificar la espontaneidad del proceso.

## ➤ DESARROLLO TEÓRICO

La entropía se analiza en la mayoría de los cursos de los primeros semestres de educación universitaria, particularmente en el área de la química, como una posible explicación de la espontaneidad de los procesos físicos y químicos. La Segunda Ley de la Termodinámica intenta identificar qué tipos de procesos pueden ser espontáneos. La versión atribuida a Rudolph Clausius afirma que: “la entropía del universo tiende hacia un valor máximo” [1]. Los textos de introducción a la química definen a la entropía usando términos como “desorden” [2, 4–8], “aleatoriedad” [2, 4, 6, 9], “dispersión” [10], “almacenamiento de energía” [11] o el “número de microestados” [12]. Unas veces se enfatiza la disposición aleatoria de las partículas, otras el movimiento aleatorio de ellas, pero la entropía claramente abarca ambos [13, 14].

En el siguiente texto, se muestran los resultados experimentales obtenidos en una propuesta para abordar el tema de los cambios de entropía en un proceso físico.

Con el uso de la Primera Ley de la Termodinámica para considerar el principio de conservación de la energía, y la Segunda Ley para ayudar a decidir qué procesos pueden ocurrir de manera espontánea en el universo termodinámico, se puede esperar razonablemente que se cuente con suficientes elementos de análisis para abordar y explicar cualquier proceso. Con las ecuaciones que resultan a partir de la Segunda Ley de la Termodinámica, se deben calcular los cambios de entropía tanto para el sistema como para los alrededores, y en forma diferencial, se obtiene:

$$dS_{univ} = dS_{sis} + dS_{alr} \quad (1)$$

De acuerdo con el postulado de la Segunda Ley de la Termodinámica por Clausius: "Todo proceso espontáneo, contribuye al aumento de entropía del universo termodinámico en esa dirección", a lo que se le denomina como "principio de máxima entropía", es decir:  $dS_{univ} > 0$ . Así que, en acuerdo al postulado, para cambios finitos:

$$\Delta S_{univ} > 0 \quad (2)$$

Todo proceso termodinámico tiene un estado inicial y un estado final, en el cual, cuando este termina, el sistema y los alrededores dejan de intercambiar materia y/o energía a través de la pared, y en consecuencia, se alcanzará la condición de equilibrio termodinámico, en donde la magnitud de las propiedades que describen tanto al sistema, como en los alrededores no cambian con respecto al tiempo. En consecuencia:

$$\Delta S_{univ} = 0 \quad (3)$$

A la ecuación (3), se le denomina como "criterio de equilibrio termodinámico en el universo".

Así, el cambio de entropía del universo termodinámico sirve como criterio de espontaneidad y equilibrio, y esto se logra combinando las ecuaciones (2) y (3) en una sola expresión, es decir:

$$\Delta S_{univ} \geq 0 \quad (4)$$

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

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} \quad (5)$$

$$\text{Como: } \Delta S_{univ} \geq 0$$

$$\text{Así que: } \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} \geq 0 \quad (6)$$

La entropía del universo termodinámico tiende a maximizarse en la dirección en la que ocurre un proceso espontáneo. A partir de la desigualdad de Clausius:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (7)$$

Si  $dS > \frac{\delta Q}{T}$  (8), el proceso es no reversible (o irreversible).

Si  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  (9), el proceso es reversible.

Al integrar la ecuación (9) a temperatura constante, para cambios finitos en un proceso reversible:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (10)$$

Donde  $T$  es la temperatura en una escala termométrica absoluta, tal que  $T > 0$ .

Para un proceso adiabático reversible:  $\delta Q_{rev} = 0$ . Así que:  $dS = 0$ .

Para un cambio finito en el proceso adiabático reversible, se tiene que:

$$\Delta S = 0 \quad (11)$$

Nuevamente, de la ecuación (9):  $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$  (12)

A presión constante:

$$(\delta Q_{rev})_p = dH \quad (13)$$

Al sustituir la ecuación (13) en la (12), se obtiene:

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (14)$$

Por otra parte, la expresión de la entalpía de una fase condensada en forma diferencial es:

$$dH = VdP + nC_{p,m}dT \quad (15)$$

Recordando que la presión es constante, entonces, la ecuación (15) se simplifica a:

$$dH = nC_{p,m}dT$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (14) se tiene que:

$$dS = \frac{nC_{p,m}dT}{T} \quad (16)$$

Integrando la ecuación (16), se obtiene:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

y considerando que  $n$  y  $C_{p,m}$  son constantes, entonces:

$$\Delta S = nC_{p,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

O bien:  $\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$  (17)

Al multiplicar y dividir la ecuación anterior por la masa molar ( $M$ ), se puede construir una nueva ecuación en términos de la masa ( $m$ ) y la capacidad térmica específica ( $c_p$ ), la cual resulta de utilidad para el desarrollo experimental:

$$\Delta S = mc_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (18)$$

La ecuación (18) se puede utilizar para calcular cambios de entropía de fases condensadas (metal y agua líquida), y se puede adecuar, para calcular el cambio de entropía del interior del calorímetro, como se verá más adelante (revisar las ecuaciones (27) y (28)).

La medición y cuantificación del calor intercambiado entre los sistemas en estudio, se realiza empleando un calorímetro, el cual es un dispositivo experimental que consta básicamente de un recipiente con tapa, de paredes adiabáticas y un termómetro que mide el cambio de temperatura en su interior. Como la pared interna del calorímetro, así como el termómetro interactúan con los sistemas en estudio en su interior, se debe cuantificar cuánto calor absorbe o cede el mismo, y para ello, se debe determinar experimentalmente la capacidad térmica del calorímetro (o constante de calorímetro  $K$ ), cuya expresión es [1]:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} \quad (19) \quad \text{o bien:} \quad Q = K\Delta T \quad (20)$$

➤ **REACTIVOS**

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

➤ **EQUIPO**

1 balanza digital ( $\pm 0.01$  g).  
1 termómetro digital ( $\pm 0.1$  °C).  
1 termómetro de columna de Hg ( $\pm 1$  °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 ( $\pm 1$  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.



**Figura 1.** Fotografía que muestra el material y equipo empleados en esta práctica.

## ➤ **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 (°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 ( $T_{H_2O,fría}$ ) (°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 ( $c_{H_2O}$ ) ( $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ )	

### **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 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. Pesar los cuatro cilindros metálicos juntos en la balanza digital y anotar su masa total ( $m_{metal}$ ).

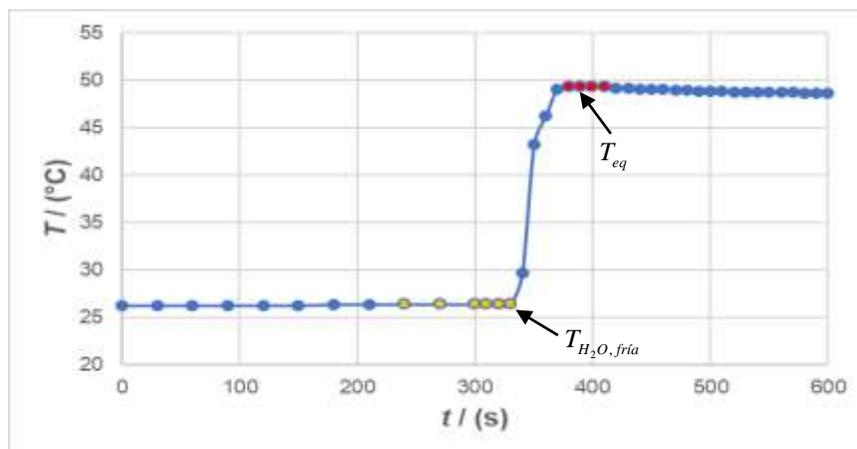
4. Amarrar los cuatro cilindros juntos con un trozo de aproximadamente 20 cm de hilo cáñamo y sumergirlos en el baño a 60°C durante 3 minutos, anotando dicha temperatura ( $T_{metal}$ ).
5. Introducir la barra magnética dentro del vaso interno del calorímetro y depositar 90 mL de agua a temperatura ambiente.
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, ( $T_{H2O}$ ).
7. Transferir los cilindros de metal, lo más rápido posible, del baño a 60°C al calorímetro. Esperar al menos 2 minutos, anotando dicha temperatura de equilibrio ( $T_{eq}$ ).
8. Anotar los datos experimentales correspondientes en la siguiente tabla:
9. Calcular el  $\Delta S$  del metal, el  $\Delta S$  del agua y el  $\Delta S$  del calorímetro.
10. Calcular el  $\Delta S$  del universo termodinámico.

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

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

### ➤ TRATAMIENTO DE DATOS

A continuación, se muestra a manera de ejemplo la gráfica y tabla del conjunto de datos experimentales de temperatura (°C) como función del tiempo (s), los cuales son los siguientes:



**Figura 2.** Gráfica que muestra a manera de ejemplo el conjunto de datos de temperatura (°C) vs tiempo (s) para la determinación de las temperaturas inicial y de equilibrio

**Tabla 4.** Datos experimentales de temperatura vs tiempo.

tiempo (s)	Temperatura (°C)
0	26.3
30	26.3
60	26.3
90	26.3
120	26.3
150	26.3
180	26.4
210	26.4
240	26.4
370	26.4
300 (tiempo de mezclado)	26.4
310	26.4
320	26.4
330	26.4
340	29.7
350	43.2
360	46.2
370	49.1
380	49.3
390	49.3
400	49.3
410	49.3
420	49.2
430	49.2
440	49.1
450	49.1
460	49.1
470	49.0
480	49.0
490	48.9
500	48.9
510	48.9
520	48.8
530	48.8
540	48.8
550	48.7
560	48.7
570	48.7
580	48.6
590	48.6
600	48.6

Como se puede observar en la Tabla 4, así como en la gráfica de temperatura vs tiempo correspondiente a la Figura 2, la temperatura del agua fría a los 300 segundos es de 26.4°C, así como la temperatura de equilibrio (temperatura máxima) es de 49.3°C. La temperatura del agua caliente en la probeta fue de 78°C. Esta información se muestra a continuación en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Datos experimentales para la determinación de la constante del calorímetro.

Propiedad:	Valor:
Masa de agua fría ( $m_{H_2O,fría}$ ) (g)	90
Temperatura del agua fría ( $T_{H_2O,fría}$ ) (°C)	26.4
Masa de agua caliente ( $m_{H_2O,caliente}$ ) (g)	90
Temperatura del agua caliente ( $T_{H_2O,caliente}$ ) (°C)	78
Temperatura de equilibrio ( $T_{eq}$ ) (°C)	49.3
Capacidad térmica específica del agua ( $c_{H_2O}$ ) ( $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ )	4.184

Para calcular la constante del calorímetro  $K$  (en  $cal \cdot ^\circ C^{-1}$ ), considerando que la capacidad térmica específica del agua es de  $1 \text{ cal} \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ , se emplea un balance de energía (Primera Ley de la termodinámica), obteniéndose la siguiente ecuación [1]:

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

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

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

$$K = \frac{-m_{H_2O,caliente} c_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O,caliente}) - m_{H_2O,fría} c_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O,fría})}{(T_{eq} - T_{H_2O,fría})} \quad (21)$$

Posteriormente, se determina la constante del calorímetro  $K$  (en  $J \cdot K^{-1}$ ), mediante el uso del siguiente factor de conversión:  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$  y considerando que:  $\Delta T(^{\circ}C)/100 = \Delta T(K)/100$ .

Al sustituir los datos de la Tabla 6 en la ecuación anterior, se obtiene:

$$K = \frac{-(90 \text{ g})(4.184 \text{ J} \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})(49.3^{\circ}C - 78^{\circ}C) - (90 \text{ g})(4.184 \text{ J} \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})(49.3^{\circ}C - 26.4^{\circ}C)}{(49.3^{\circ}C - 26.4^{\circ}C)}$$

$$K = 95.4 \text{ J} \cdot ^\circ C^{-1}$$

La constante de calorímetro calculada es de  $95.4 \text{ J} \cdot ^\circ C^{-1}$ .

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

Para calcular el  $\Delta S$  del metal, el  $\Delta S$  del agua, el  $\Delta S$  del calorímetro y el  $\Delta S$  del universo termodinámico, se utilizan las siguientes ecuaciones:

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

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} \quad (22)$$

Como:  $\Delta S_{univ} > 0$  para un proceso espontáneo, entonces:  $\Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} > 0$ . La pared del calorímetro es adiabática, así que  $\delta Q_{rev} = 0$ , por lo tanto:  $\Delta S_{alr} = 0$ . Por lo tanto:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} \quad (23)$$

Pero: 
$$\Delta S_{sis} = \Delta S_{metal} + \Delta S_{agua} + \Delta S_{calorímetro} \quad (24)$$

Para el metal: 
$$\Delta S_{metal} = m_{metal} c_{p,metal} \ln \left( \frac{T_{eq}}{T_{metal}} \right) \quad (25)$$

Para el agua:

$$\Delta S_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} c_{p,\text{agua}} \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_{\text{agua}}}\right) \quad (26)$$

Para el calorímetro:

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

$$K = mc_p \quad (27)$$

Por lo tanto:

$$\Delta S_{\text{calorímetro}} = K \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_{\text{agua}}}\right) \quad (28)$$

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, la cual se representa como  $T_{\text{agua}}$ .

Con los datos recopilados en la Tabla 3, calcular el  $\Delta S$  del metal, el  $\Delta S$  del agua y el  $\Delta S$  del calorímetro y el  $\Delta S$  del universo termodinámico.

## ➤ RESULTADOS

En la Tabla 6, se muestran los datos y procesamiento de los resultados experimentales para la determinación de las entropías del metal, agua, calorímetro, así como del universo termodinámico.

**Tabla 6.** Datos y procesamiento de resultados experimentales para la determinación de las entropías del metal, agua, calorímetro y del universo termodinámico.

Exp.	$m_{\text{metal}}$ (g)	$T_{\text{metal}}$ (°C)	$T_{\text{metal}}$ (K)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (g)	$T_{\text{agua}}$ (°C)	$T_{\text{agua}}$ (K)	$T_{\text{eq}}$ (°C)	$T_{\text{eq}}$ (K)	$\Delta S_{\text{metal}}$ (J/K)	$\Delta S_{\text{agua}}$ (J/K)	$\Delta S_{\text{calorímetro}}$ (J/K)	$\Delta S_{\text{univ}}$ (J/K)
1	57.01	60	333.15	90	22.3	295.45	24.4	297.55	-2.45	2.67	0.66	0.88
2	57.01	60	333.15	90	22.1	295.25	24.1	297.25	-2.47	2.54	0.63	0.70
3	57.01	60	333.15	90	22.4	295.55	24.5	297.65	-2.44	2.67	0.66	0.89
4	57.01	60	333.15	90	22.2	295.35	24.3	297.45	-2.46	2.67	0.66	0.88
5	57.01	60	333.15	90	22.1	295.25	24.1	297.25	-2.47	2.54	0.63	0.70
6	57.01	60	333.15	90	22.0	295.15	24.1	297.25	-2.47	2.67	0.66	0.86
7	57.01	60	333.15	90	22.1	295.25	24.1	297.25	-2.47	2.54	0.63	0.70
8	57.01	60	333.15	90	22.4	295.55	24.6	297.75	-2.43	2.79	0.70	1.05
9	57.01	60	333.15	90	22.3	295.45	24.2	297.35	-2.46	2.41	0.60	0.55
10	57.01	60	333.15	90	22.2	295.35	24.2	297.35	-2.46	2.54	0.63	0.71

## ➤ DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se observa que los valores de  $\Delta S_{\text{metal}}$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ), siempre son negativos, lo cual coincide con el hecho experimental de encontrarse a una temperatura mayor que el agua dentro del calorímetro. En la interacción térmica, el metal disipa energía y la transfiere en forma de calor hacia la masa de agua dentro del calorímetro y la pared interna del mismo. Esto

quiere decir que el metal al disminuir su temperatura, disminuye su número de microestados.

En el caso de los valores del  $\Delta S_{\text{agua}}$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ), siempre son positivos. Como se puede observar en la Tabla 1, los valores de la temperatura inicial de agua y del calorímetro en previo equilibrio térmico ( $T_{\text{agua}}$ ), siempre son menores que la temperatura inicial de los cuatro cilindros metálicos ( $T_{\text{metal}}$ ). Así, en la interacción térmica, el agua dentro del calorímetro, y la pared interna de este, absorben la energía transferida en forma de calor, que los cilindros de metal disipan. Esto quiere decir que el agua al aumentar su temperatura, aumentan también su número de microestados.

En el caso de los valores del  $\Delta S_{\text{calorímetro}}$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ), siempre son positivos. Esto significa que el calorímetro es un dispositivo experimental que consta básicamente de un recipiente con tapa, de paredes adiabáticas y un termómetro que mide el cambio de temperatura en su interior. En todas las determinaciones, se utilizó un calorímetro con pared interna de aluminio. Dicha pared interna del calorímetro, así como el vástago del termómetro digital, interactúan térmicamente con los cilindros metálicos y el agua en su interior. La capacidad térmica del calorímetro (o constante de calorímetro  $K$ ) calculada, fue de  $95.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Se considera que la temperatura inicial del calorímetro es la misma que la temperatura inicial del agua en su interior ( $T_{\text{H}_2\text{O, fría}}$ ), dado que se permite que ambos alcancen la condición de equilibrio térmico. Así, en la interacción térmica, la pared interna del calorímetro junto con la masa de agua en su interior, absorben la energía transferida en forma de calor que el metal disipa, puesto que  $T_{\text{metal}} > T_{\text{agua}}$ .

En todas las determinaciones los valores del  $\Delta S_{\text{univ}}$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ), siempre son positivos, lo cual es una evidencia cuantitativa de que hay una transferencia espontánea de energía en forma de calor, de la masa metálica (los cilindros de cobre), a una temperatura mayor, hacia la masa de agua líquida y la pared interna del calorímetro, a una temperatura menor que el metal.

Finalmente, se puede observar en la Tabla 1 que los valores calculados para  $\Delta S_{\text{metal}}$ ,  $\Delta S_{\text{agua}}$ ,  $\Delta S_{\text{calorímetro}}$  y  $\Delta S_{\text{univ}}$  en los 10 experimentos, son repetibles.

## ➤ CONCLUSIONES

Se consideró que la pared externa del calorímetro es adiabática, por lo que:  $\Delta S_{\text{atr}} = 0$ , pero la pared interna, muestra una interacción térmica con el agua y el metal, el  $\Delta S_{\text{calorímetro}} > 0$ .

Todos los diseños experimentales son perfectibles y este no es la excepción. Se pueden mejorar algunas partes del procedimiento experimental; por ejemplo, el hilo que se usa para amarrar los cilindros metálicos y buscar una forma más eficiente para transferir los cilindros metálicos del baño de agua a  $60^\circ\text{C}$  hacia el interior del calorímetro.

En el experimento, se determinó que hay una transferencia espontánea de energía en forma de calor, de la masa metálica, a una temperatura mayor, hacia la masa de agua líquida y la pared interna del calorímetro, a una temperatura menor que el metal.

Los valores para  $\Delta S_{\text{metal}}$ ,  $\Delta S_{\text{agua}}$ ,  $\Delta S_{\text{calorímetro}}$  y  $\Delta S_{\text{univ}}$  en los 10 experimentos, muestran una buena repetibilidad.

Este tipo de experimentos, se puede favorecer el entendimiento intuitivo de la entropía, ya que la intuición es el resultado del conocimiento y la experiencia.

## ➤ 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<sup>-1</sup>, en tanto que su capacidad térmica específica es de 4.184 J·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>, determinar la constante del calorímetro (en J·°C<sup>-1</sup>).

2. Se determinó experimentalmente el  $\Delta S$  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<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, junto con otra de agua, cuya capacidad térmica específica es de 4.184 J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>.

A) Calcular el  $\Delta S$  del metal, el  $\Delta S$  del agua y el  $\Delta S$  del calorímetro.

B) Calcular el  $\Delta S$  del universo termodinámico.

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

## ➤ REFERENCIAS

- [1] Engel T., Reid, P., Hehre, W. *Química Física*. Pearson: Madrid, 2006: p. 198-200.
- [2] Zumdahl, S. S. *Chemical Principles*; Heath: Lexington, MA, 1992; p. 372.
- [3] Barón, M. *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 1001.
- [4] Ebbing, D. D. *General Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed.; Houghton Mifflin: Boston, 1996; p. 752.
- [5] Masterton, W. L.; Hurley, C. N. *Chemistry: Principles and Reactions*, 3<sup>rd</sup> Ed.; Saunders: Philadelphia, 1997; p. 471.
- [6] McMurry, J.; Fay, R. C. *Chemistry*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1995; p 668.
- [7] Silberberg, M. *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*; Mosby-Year Book: St. Louis, 1996; p. 843.
- [8] Umland, J. B.; Bellama, J. M. *General Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed.; West: Saint Paul, MN, 1996; p. 189.
- [9] Brady, J. E.; Holum, J. R. *Chemistry: The Study of Matter and Its Changes*; Wiley: New York, 1993; p. 563.
- [10] Moore, J. W.; Stanitski, C. L.; Wood, J. L.; Kotz, J. C.; Joesten, M. D. *The Chemical World: Concepts and Applications*, 2<sup>nd</sup> Ed.; Saunders: Philadelphia, 1998; p. 272.
- [11] Atkins, P.; Jones, L. *Chemistry: Molecules, Matter, and Change*, 3<sup>rd</sup> Ed.; Freeman: New York, 1997; p. 596.
- [12] Oxtoby, D. W.; Freeman, W. A.; Block, T. F. *Chemistry: Science of Change*, 3<sup>rd</sup> Ed.; Saunders: Philadelphia, 1998; p. 454.
- [13] Bickford, F. R. *J. Chem. Educ.* 1982, 59, 317.
- [14] Lowe, J. P. *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 403.
- [15] Estrada Ramírez R. M. A., 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.

### **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.