

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.

GUÍA EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL CAMBIO DE ENTROPÍA EN LA TRANSICIÓN DE FASE A PRESIÓN CONSTANTE, DE SÓLIDO A LÍQUIDO, DEL AGUA

➤ OBJETIVO GENERAL

Determinar experimentalmente el cambio de entropía (ΔS) del agua sólida en la transición de fase a presión constante de sólido a líquido.

➤ 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 el cambio de entropía de una masa de agua sólida, dentro de un calorímetro, a presión constante, en la transición de fase de sólido a líquido.

➤ PROBLEMA

Manteniendo constantes la temperatura ambiente y la presión atmosférica, obtener experimentalmente el cambio de entropía (ΔS) de la transición de fase de sólido a líquido, de una masa de agua, al interior de un calorímetro.

➤ 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].

La entropía al ser una propiedad extensiva, implica que depende de la cantidad de sustancia y del volumen. Asimismo, como esta propiedad depende del número de microestados, estos dependen también de la temperatura y de la presión, es decir:

$$S = S(n, V, T, P).$$

Ahora, si $dS = \frac{\delta Q}{T}$, el proceso es reversible.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1)$$

Al integrar la ecuación 1, a temperatura constante, para cambios finitos en un proceso reversible:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (2)$$

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

Además, si $P = \text{cte.}$, entonces:

$$(\delta Q_{rev})_p = dH \quad (3)$$

Así que, podemos sustituir la ecuación 3 en la 1:

$$dS_{transición} = \frac{dH_{transición}}{T} \quad (4)$$

Integramos:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS_{transición} = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH_{transición}}{T} \quad (5)$$

Durante la transición de fase: $T = \text{cte.}$, así que:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS_{transición} = \frac{1}{T} \int_{H_1}^{H_2} dH_{transición} \quad (6)$$

Por lo tanto, obtenemos la ecuación:

$$\Delta S_{transición} = \frac{\Delta H_{transición}}{T} \quad (7)$$

➤ REACTIVOS

Agua del grifo.
Cubos pequeños de agua sólida.

➤ 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 80 °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 del cambio de entropía en la transición de fase.

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. Colocar en el calorímetro 165 mL de agua del grifo. De ser necesario, verificar que su temperatura sea aproximadamente 6 °C superior a la temperatura ambiente.

- Tapar e iniciar el registro de temperatura cada 30 segundos durante 5 minutos (hasta alcanzar el equilibrio térmico).
3. Medir la temperatura de fusión del agua sólida.
 4. Tarar en la balanza un vidrio de reloj. Pesar aproximadamente 25 g de hielo que ha sido secado previamente con una servilleta de papel y colocarlo rápidamente dentro del calorímetro al minuto 5.
 5. Agitar constantemente y registrar la temperatura cada 15 segundos hasta llegar a una temperatura mínima. Proseguir con las lecturas cada 30 segundos durante 3 minutos más.
 6. Anotar los datos experimentales correspondientes en la siguiente tabla:

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

Propiedad:	Valor:
Masa del agua dentro del calorímetro (m_{agua}) (g)	
Masa del agua sólida agregada (m_{hielo}) (g)	
Temperatura de fusión del agua ($T_{\text{fusión}}$) (°C)	
Temperatura de equilibrio (T_{eq}) (°C)	
Capacidad térmica específica del agua ($c_{\text{H}_2\text{O}}$) ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$)	

7. Calcular el ΔH del cambio de fase.
8. Calcular el ΔS del cambio de fase.

➤ 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:

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

$$Q_K + Q_{\text{H}_2\text{O, fría}} = -Q_{\text{H}_2\text{O, caliente}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O, fría}} c_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O, fría}}) + K (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O, fría}}) = -m_{\text{H}_2\text{O, caliente}} c_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O, caliente}})$$

$$K = \frac{-m_{\text{H}_2\text{O, caliente}} c_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O, caliente}}) - m_{\text{H}_2\text{O, fría}} c_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O, fría}})}{(T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O, fría}})}$$

Segunda Parte: determinación del cambio de entalpía en el proceso de cambio de fase.

Con los datos recopilados en la tabla 3, calcular el ΔH del cambio de fase.

Se realiza un balance energético:

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

Gana energía transferida en forma de calor el agua sólida, el hielo. Y cede energía transferida en forma de calor el agua líquida, dentro del calorímetro y las paredes internas del mismo:

$$Q_{\text{hielo}} = -(Q_{\text{H}_2\text{O}(l)} + Q_K)$$

La aportación energética en la parte del agua sólida tiene dos contribuciones. En el calor cedido se consideran los datos del agua dentro del calorímetro y la contribución energética del calorímetro:

$$m_{\text{hielo}} \Delta H_{\text{fusión}} + m_{\text{hielo}} c_{\text{agua}} (t_{\text{eq}} - t_{\text{fusión}}) = -m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} (t_{\text{eq}} - t_1) - K (t_{\text{eq}} - t_1)$$

Así, podemos calcular, con datos experimentales, el cambio de entalpía en el proceso de cambio de fase:

$$\Delta H_{\text{fusión}} = \frac{-m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} (t_{\text{eq}} - t_1) - K (t_{\text{eq}} - t_1) - m_{\text{hielo}} c_{\text{agua}} (t_{\text{eq}} - t_{\text{fusión}})}{m_{\text{hielo}}}$$

El valor del calor latente de fusión del agua reportado en la literatura es de 80 cal/g. Calcular el % de error del valor obtenido experimentalmente con respecto al valor teórico.

Ahora, podemos calcular, con el valor obtenido del cambio de entalpía en el proceso de cambio de fase, el cambio de entropía correspondiente:

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}}$$

➤ 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. Los siguientes datos experimentales se obtuvieron para determinar el cambio de entalpía de fusión del agua, empleando un calorímetro a presión constante:

$$m_{\text{agua}} = 170 \text{ g} \quad c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$$

$$m_{\text{hielo}} = 30 \text{ g} \quad K = 50 \text{ cal/}^{\circ}\text{C}$$

Temperatura inicial del agua al interior del calorímetro = 25°C

Temperatura de equilibrio (temperatura final de la mezcla agua, hielo y calorímetro) = 12°C

Temperatura de fusión del agua = 0°C

Con estos datos, calcula el valor experimental del $\Delta H_{\text{fusión}}$ del agua sólida.

➤ 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.

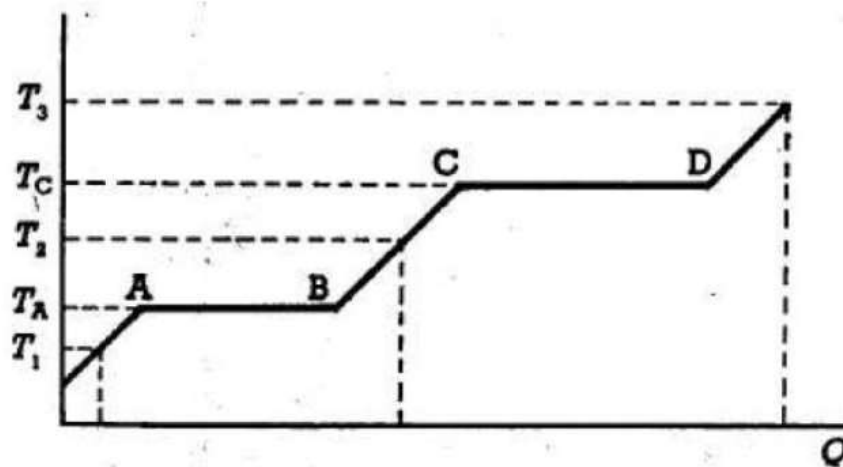
[4] Ebbing, D. D. *General Chemistry*, 5th Ed.; Houghton Mifflin: Boston, 1996; p. 752.

[5] Masterton, W. L.; Hurley, C. N. *Chemistry: Principles and Reactions*, 3rd 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*, 2nd 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*, 2nd Ed.; Saunders: Philadelphia, 1998; p. 272.
- [11] Atkins, P.; Jones, L. *Chemistry: Molecules, Matter, and Change*, 3rd Ed.; Freeman: New York, 1997; p. 596.
- [12] Oxtoby, D. W.; Freeman, W. A.; Block, T. F. *Chemistry: Science of Change*, 3rd 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] Carlton K "Teaching about heat and temperature" *Physics Education* 35, 101-105 (2000).
- [16] Güemez J., Fiolhais C. y Fiolhais M. (2002) Revisiting Black's experiments on the latent heat of water. *The Physics Teacher*.

Apéndice I: Conocimientos previos

1. ¿En qué condiciones de presión y temperatura ocurre una transición de fase?
2. ¿Por qué la energía térmica en un cambio de fase se expresa mediante ΔH ?
3. ¿Qué es la constante de un calorímetro? ¿Para qué se debe determinar experimentalmente?
4. ¿Cómo se calcula el cambio de entropía para un cambio de fase a presión constante? ¿Qué propiedades experimentales deben medirse para hacer este cálculo?
5. La siguiente gráfica representa el calor suministrado a un mol de una sustancia en función de la temperatura. A la temperatura T_1 , la sustancia está en estado sólido; a T_2 , en estado líquido, y a T_3 en estado vapor:



¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas?

- a) AB es el calor latente de fusión.
- b) T_c es el punto de ebullición.
- c) De la pendiente de la recta BC se determina la capacidad calorífica del líquido.

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 interno 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.