

Termodinámica

Agustín Binora

agusbinora@yahoo.com.ar

Introducción

El objetivo de este trabajo es aplicar los conocimientos teóricos sobre termodinámica a un experimento real, más precisamente determinaremos la entalpía de neutralización (ΔH) cuando reaccionan diferentes ácidos (fuertes y débiles) con una base.

El experimento consistirá en hacer las reacciones antes mencionadas y medir la variación de temperatura, para ello utilizaremos un calorímetro adiabático (no intercambia calor con el medio) para asegurarnos que el calor no se transfiera a través de las paredes del recipiente y se disipe disminuyendo considerablemente la precisión de la medición, la temperatura la mediremos con un termómetro de mercurio convencional.

La expresión para ΔH en un sistema a presión constante es:

$$\Delta H = m C_p \Delta T$$

Donde:

ΔH es la variación de entalpía

m es la masa del sistema homogéneo

C_p es la capacidad calorífica específica a presión constante

ΔT es la variación de temperatura

En cuanto a las unidades

La masa puede expresarse en gramos

C_p en calorías /gramos. C° , en joules /gramos. C° o en Kilocalorías/gramos. C°

ΔT en grados Celsius (C°)

Dependiendo de en qué unidades estén expresadas estas magnitudes: ΔH quedará en joules, en kilocalorías o en calorías.

En el caso de la reacción de neutralización que ocurrirá en el calorímetro durante nuestra experiencia, $Q = n \cdot \Delta H$ (donde n es el número de moles)

Mientras que la expresión general es $Q = m C_p \Delta T$

Y $m = v \cdot \rho$ donde v es el volumen de solución y ρ es la densidad de la misma (similar a la del agua)

Con estas expresiones llegamos a:

$$n \cdot \Delta H = v \cdot \rho \cdot C_p \Delta T$$

donde:

n es el número de moles

ΔH la entalpía de neutralización (cal/mol)

V es volumen (ml)

ρ la densidad de la solución (g/ml)

C_p la capacidad calorífica específica (cal/g C°)

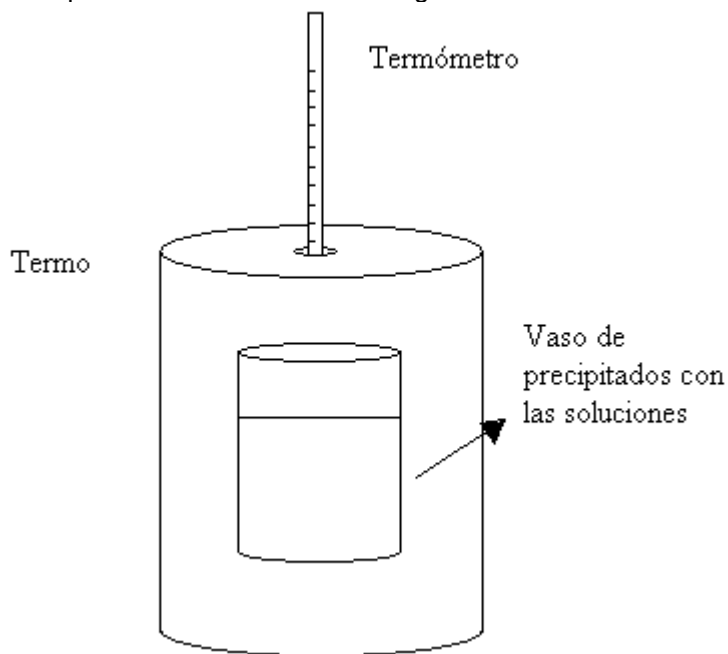
ΔT el aumento de temperatura luego de la neutralización (C°)

Parte Experimental

La parte experimental de este trabajo consiste en determinar la entalpía de neutralización de tres reacciones distintas entre ácidos y bases. Los ácidos que utilizamos son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido acético, y la única base utilizada fue hidróxido de sodio. Cada uno de estos compuestos se encuentran en solución acuosa, poco concentradas, y de normalidad conocida.

La reacción se llevará a cabo en un vaso de precipitados, ubicado dentro de un termo que sirve como calorímetro, y que, por ende, constituye un sistema adiabático, en el cual no se intercambiará materia ni energía con el medio ambiente. La tapa del mismo tiene un orificio por el cual se introduce un termómetro.

El esquema del calorímetro es el siguiente:



Instrumentos y materiales

Utilizamos un calorímetro que consiste en un termo con tapa, y un orificio (para el termómetro); un vaso de precipitados de 150 ml., un termómetro de mercurio y una probeta graduada de 100 ml.

Con el termómetro medimos las temperaturas de cada una de las soluciones, y la temperatura que se registra durante la reacción que se produce dentro del calorímetro. En él, cada marca representa un grado centígrado, por lo que no pudimos medir bien algunas temperaturas en que se requería mayor precisión, lo cual es una fuente de error. Con la probeta medimos los volúmenes necesarios de cada solución. Aquí también, cada marca representaba 1 ml, por lo que se nos hizo difícil medir volúmenes en que necesitábamos una décima de mililitro. Creemos que hubiese sido más conveniente utilizar pipeta, y así tener mayor precisión. Finalmente, en el vaso de precipitados es donde colocábamos las soluciones para que se produjera la reacción.

Previo a utilizar cada uno de los materiales, constatamos que estuviesen secos, ya que de lo contrario se alterarían los volúmenes requeridos y las concentraciones de las soluciones, además de influir iones propios del agua que no debían estar presentes.

Procedimiento

En primer lugar, calculamos los volúmenes de cada una de las soluciones de tal modo que las ácidas contengan 0,1 mol de H^+ y la básica, 0,1 mol de OH^- , en base a la normalidad de cada sustancia. Por ejemplo, el NaOH era 1,89 N, con lo cual:

1,89 moles de OH^- ----- 1000 ml

0,1 mol de OH^- ----- 52,9 ml.

De la misma manera con los tres ácidos, obtuvimos que los volúmenes requeridos eran de: HCl: 58,1 ml; H₂SO₄: 50 ml; CH₃COOH: 43,47 ml; NaOH: 52,9 ml.

A continuación, medimos los volúmenes con la probeta y las temperaturas de cada una con el termómetro (21° C para todas).

Pusimos el HCl en el vaso de precipitados, y este fue colocado dentro del calorímetro. Ubicamos el termómetro, a través del orificio, de modo tal que el bulbo quede en el centro del volumen que ocupe la solución final, y vertimos la solución básica en el vaso de precipitados, cerrando inmediatamente el calorímetro. Registramos la temperatura máxima que alcanzó el termómetro (como la reacción de neutralización ocurre rápidamente, esto fue realizado con rapidez). Luego, la misma fue bajando hasta quedar en equilibrio con la temperatura del interior del calorímetro, y finalmente, con el exterior). Repetimos esto para los dos ácidos restantes.

Si hiciésemos un gráfico de temperatura en función del tiempo desde el momento en que se inicia la reacción hasta 24 horas después, se observaría que, al inicio, estaría en 21° C (temperatura ambiente), luego aparecería un pico correspondiente al abrupto cambio en la temperatura producto de la reacción exotérmica, y finalmente descendería progresivamente hasta equipararse con la temperatura externa. La temperatura inicial que tomamos son los 21° C, y la final, el punto más alto del pico.

Cálculo de ΔH_N

En esta sección del informe se procede a tabular los datos surgidos de la experiencia (temperaturas medidas, volúmenes de las soluciones ácida y básica, sus respectivas concentraciones; junto con sus capacidades caloríficas específicas y densidades, supuestas iguales a las del agua) a partir de los cuales se realizó el cálculo de ΔH_N según la ecuación:

$$-n \cdot \Delta H_N = (V_{\text{ácido}} + V_{\text{base}}) \delta_{\text{sc}} C_{p_{\text{sc}}} \Delta T$$

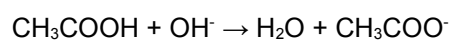
Experimento N°		1	2	3
Acido empleado	Fórmula	HCl	H2SO4	CH3COOH
	Normalidad	1,72	2	2,3
	Volumen (ml)	58,1	50	43,47
	Temperatura (°C)	21	21	21
Base empleada	Fórmula	NaOH	NaOH	NaOH
	Normalidad	1,89	1,89	1,89
	Volumen (ml)	52,9	52,9	52,9
	Temperatura (°C)	21	21	21
Sistema final	Temperatura (°C)	33	35	34
	Volumen (ml)	111	102,9	96,37
	Masa de solución (g)	111	102,9	96,37
	Cp solución (cal/g°C)	1	1	1
	N° moles H ⁺ o OH ⁻	0,1	0,1	0,1
ΔH_N (kcal / mol)		-13,32	-14,4	-12,53

Respuestas a las preguntas del cuestionario

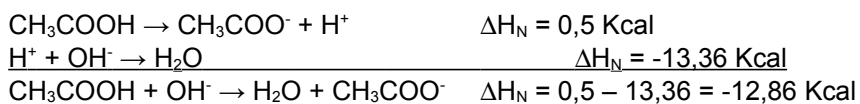
- 1) Ecuación termoquímica para neutralización de ácidos fuertes y bases fuertes:



- 2) Ecuación iónica de neutralización entre ácido acético y un hidróxido fuerte:



- 3) Usando la ley de Hess para una reacción química:



4)

- a. Si el material utilizado en el experimento está muy mojado, se produce un error porque dentro del sistema analizado hay un volumen (una masa) de agua que no se contempla dentro del cálculo de la variación de entalpía, pero que existe. Como la masa de agua en la solución es mayor que en la preparada correctamente, la masa que se calienta es mayor para un mismo calor (ya que el calor desprendido por la reacción es el mismo, si los volúmenes de los reactivos están bien medidos), luego la temperatura medida es más baja que la que se obtendría sin esa fuente de error. Como la temperatura es menor y el volumen tomado es el mismo, el ΔH_N calculado es menor.

Otro error posible debido a la humedad de los instrumentos, en particular de la probeta, tiene que ver con la medición de volúmenes. La lectura del valor en la probeta estaría incluyendo, además del volumen de la solución ácida o básica, el del agua alojada en la probeta. La consecuencia de esto es la misma que se analizará en el inciso b), ya que es equivalente a tomar un menor valor de normalidad (o a una pequeña dilución).

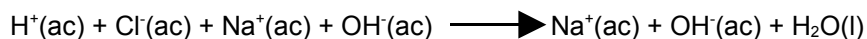
Este tipo de error no es muy significativo, ya que el volumen de la solución analizada es mucho mayor que el que pueda quedar en los instrumentos por humedad. De hecho, es comparable al error por mínima división de la probeta.

- b. El error producido por tomar un reactivo con menor normalidad que lo indicado es una considerable fuente de error. Por ejemplo, podríamos suponer que la normalidad real de la solución es un 10% inferior a aquella con la que se calculó el volumen de solución necesario, luego los moles que reaccionan son un 10% menos que los que habrían reaccionado, y el cambio en la temperatura menor en similar proporción (basándonos en el modelo lineal que utilizamos en el T. P.). Luego, el ΔH_N calculado es sensiblemente menor, y un error porcentual del 10% no es despreciable. Cabe aclarar que el valor real de normalidad, si no es conocido, puede ser aún menor, aunque lo más probable es que no difiera mucho del valor de la etiqueta. Podría hacerse una titulación previa de las soluciones para desechar alteraciones no despreciables en la normalidad.
- c. Si la normalidad de una (y sólo una de las soluciones) es mayor que lo supuesto, el resultado final de ΔH_N prácticamente no se ve afectado. ¿A qué se debe esto? Simplemente a lo siguiente: si un reactivo tiene más equivalentes que el otro, no se produce más reacción que si tuviera los mismos, ya que el otro actúa como reactivo limitante. El exceso de reactivo no afecta a la reacción ni a la variación de entalpía. Podría ser que ese exceso modificara, por ejemplo, las propiedades de la solución (densidad y C_p), pero mientras siga siendo despreciable en comparación con la masa de agua no llegará a notarse en la práctica.
- d. A diferencia del caso anterior, si ambas normalidades son mayores que lo indicado, se está en presencia de una fuente de error no despreciable. En este caso ocurre lo contrario a lo visto en el inciso b), puesto que se produce más reacción que lo calculado (en proporción con el reactivo limitante, es decir, con el que menos difiera del valor propuesto). Al producirse más reacción, la variación de entalpía es mayor, el cambio de temperatura también, y la variación de entalpía por mol se calcula erróneamente, puesto que se divide por un menor número de moles que los que reaccionaron en realidad.
- e. La lectura de temperatura con demora excesiva es otra de las fuentes de error importantes. Si bien el recipiente puede considerarse adiabático para intervalos de tiempo cortos, en realidad no es así para intervalos grandes. Luego, se produce un flujo de calor desde la solución hacia el entorno a través de las paredes del recipiente y una subsiguiente disminución de temperatura. Si la temperatura se lee luego de dejar pasar tiempo considerable se toma una temperatura menor a la que se llegó en el experimento, y esa diferencia se traslada al cálculo de ΔH_N que, como hemos visto, puede tomarse como función lineal de la temperatura.

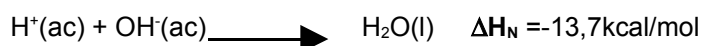
Conclusiones sobre los resultados y análisis de posibles fuentes de error.

De los valores obtenidos a partir del cálculo de ΔH_N pueden extraerse las siguientes conclusiones. En primer lugar, el signo negativo de la variación de entalpía de neutralización, teniendo en cuenta que la misma se lleva a cabo a temperatura constante, indica que se trata de reacciones exotérmicas, reacciones que liberan energía en forma de calor con una disminución de temperatura (en caso de llevarse a cabo dentro de un sistema cerrado). En realidad, las reacciones tuvieron lugar dentro de un calorímetro adiabático cuyas

paredes impiden el flujo de calor entre el sistema y medio ambiente, razón por la cual se observó un aumento de temperatura al final de la reacción sin liberación alguna de calor. En segundo lugar, el valor de ΔH_N de las primeras dos reacciones (de ácidos fuertes con base débil) es muy cercano al valor de ΔH_N de la ecuación iónica que es común a la neutralización de ácidos fuertes con hidróxidos fuertes (-13,7 kcal/mol – Química General e inorgánica, J.R. Partington, Dossat, 1950-); mientras que en la tercer neutralización (entre un ácido débil y una base fuerte) la variación de entalpía es de menor valor absoluto. Esto se explica por el hecho de que los ácidos clorhídrico y sulfúrico (fuertes) se encuentran prácticamente ionizados por completo en la solución mientras que el agua lo está sólo ligeramente ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$). Mezclando soluciones de un ácido y de una base los iones hidrógeno e hidroxilo se combinan formando agua y quedando libres los demás iones, así, para la reacción del ácido clorhídrico:



Es realmente



En la neutralización de un ácido débil, que se encuentran ionizados en forma limitada, como el acético con una base fuerte, una parte se disocia conforme avanza la reacción, lo que da lugar a una variación de entalpía.

Por otro lado, resulta importante a la hora de analizar los resultados, considerar los posibles errores cometidos durante el desarrollo de la práctica que pudieron haberse trasladado a los cálculos realizados. En principio, a los efectos de calcular la variación de entalpía de neutralización se realizaron una serie de suposiciones para facilitar los cálculos que consisten en aproximar las condiciones bajo las cuales se trabajó a modelos de mayor simpleza. Por ejemplo, se tomó como valores de la densidad y capacidad calorífica específica de las soluciones obtenidas los correspondientes al agua. Dicha aproximación se justifica por el hecho de que se trabajó con soluciones ácidas y básicas muy diluidas (de concentraciones 1,72N, 2N, 2,3N y 1,89N para el HCl, H₂SO₄, CH₃COOH y NaOH, respectivamente), razón por la cuál sus propiedades intensivas (como la densidad y el calor específico) son aproximadamente las mismas que las del agua. También se supuso que la capacidad calorífica específica de la solución no variaba respecto de la temperatura, lo cual es válido debido a que las variaciones de temperatura observadas no fueron de gran magnitud.

En cuanto al error derivado de la inexactitud del instrumental utilizado, se consideró que en las mediciones realizadas se cometió un error por exceso o por defecto correspondiente a la mínima división del instrumento. Así tomamos como error absoluto de las mediciones de volúmenes 1ml y 1°C para las mediciones de temperaturas. También es importante señalar que pueden haberse cometido errores de apreciación sobre la escala graduada del instrumental por parte de los observadores a la hora de realizar las mediciones, y que las mismas podrían haberse llevado a cabo de manera inadecuada. Un ejemplo de esto último sería haberse demorado excesivamente en registrar la variación de temperatura, ya que el calorímetro utilizado sólo puede considerarse verdaderamente adiabático en intervalos cortos de tiempo, una demora excesiva permitiría el flujo de calor hacia el medio ambiente con una consecuente disminución de la temperatura, por lo que la temperatura final registrada sería menor que la correspondiente a la reacción bajo esas condiciones. A los efectos de no incurrir en este error o reducir su injerencia en los resultados, se registró la variación de temperatura en el instante en el que tuvo lugar la reacción.