

Fisicoquímica

Trabajo Práctico 1

Calor de descomposición del agua oxigenada



Termodinámica

- Estudia el calor, el trabajo, la energía y los cambios que estos provocan en los estados de los sistemas.
- La termodinámica de equilibrio se enfoca en las propiedades macroscópicas de un sistema que se encuentra en equilibrio.
- Existen varios tipos de Equilibrio: mecánico, material, y térmico.
- Algunas propiedades como el volumen, la temperatura, la energía interna y la entalpía son funciones de estado.

Objetivo del trabajo práctico

Determinar la entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada.

¿Que es la entalpía?

$$H = U + PV$$

Si $P = \text{cte}$, entonces $\Delta H = Q_P$

Equilibrio Térmico

Cuando interaccionan dos sistemas con temperaturas diferentes el equilibrio térmico se alcanza a la temperatura final T_f cumpliendo con la siguiente ecuación:

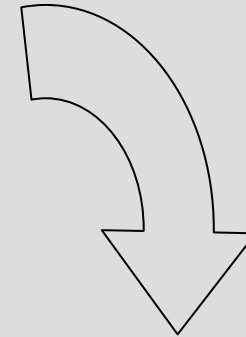
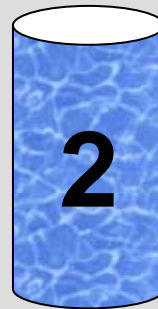
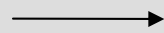
$$q = m_1 C_1 (T_f - T_1) = - [m_2 C_2 (T_f - T_2)]$$



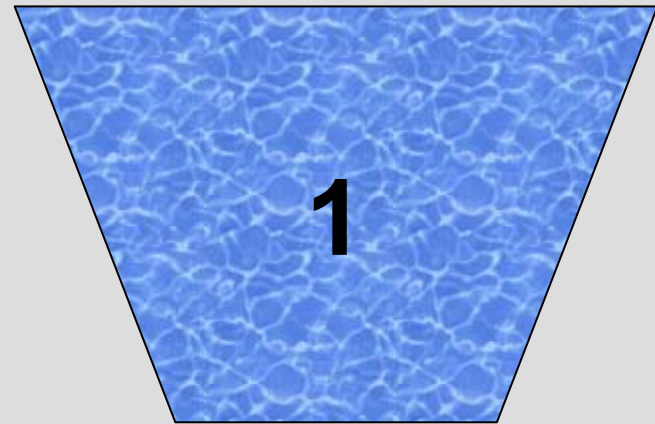
$$T_2 > T_1$$

Equilibrio Térmico

100 ml H₂O T_{2i} = 50°C



200 ml H₂O T_{1i} = 20°C



¿T_f?

Equilibrio Térmico

$$q = m_1 C_1 (T_f - T_1) = - [m_2 C_2 (T_f - T_2)]$$

$$T_f = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}$$

$$T_f = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

Equilibrio Térmico

El calor (q) se puede calcular midiendo de forma experimental la T_f que alcanza el sistema.

Medición de Temperatura:

- Termómetro de Hg: cambio de V del mercurio.
- Termistor: cambio en una resistencia eléctrica.
- Termocupla: cambio de potencial entre 2 metales.
- Pirómetro óptico: cambio en la emisión de luz.

Entalpía de reacción

La entalpía de una reacción puede calcularse a partir de los valores de entalpía de formación de reactivos y productos. LEY DE HESS



$$\Delta H_r = (c \Delta H_{fC} + d \Delta H_{fD}) - (a \Delta H_{fA} + b \Delta H_{fB})$$

$$\Delta H_r = \sum v_i \Delta H_{fi}$$

Entalpía de reacción



$$\Delta H_f^{\text{H}_2\text{O}(l)} = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\text{H}_2\text{O}_2(l)} = -187.78 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\text{O}_2(g)} = 0$$

$$\Delta H_r^{\text{H}_2\text{O}_2} = (-285.83) - (-187.78) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r = -98.05 \text{ kJ/mol}$$

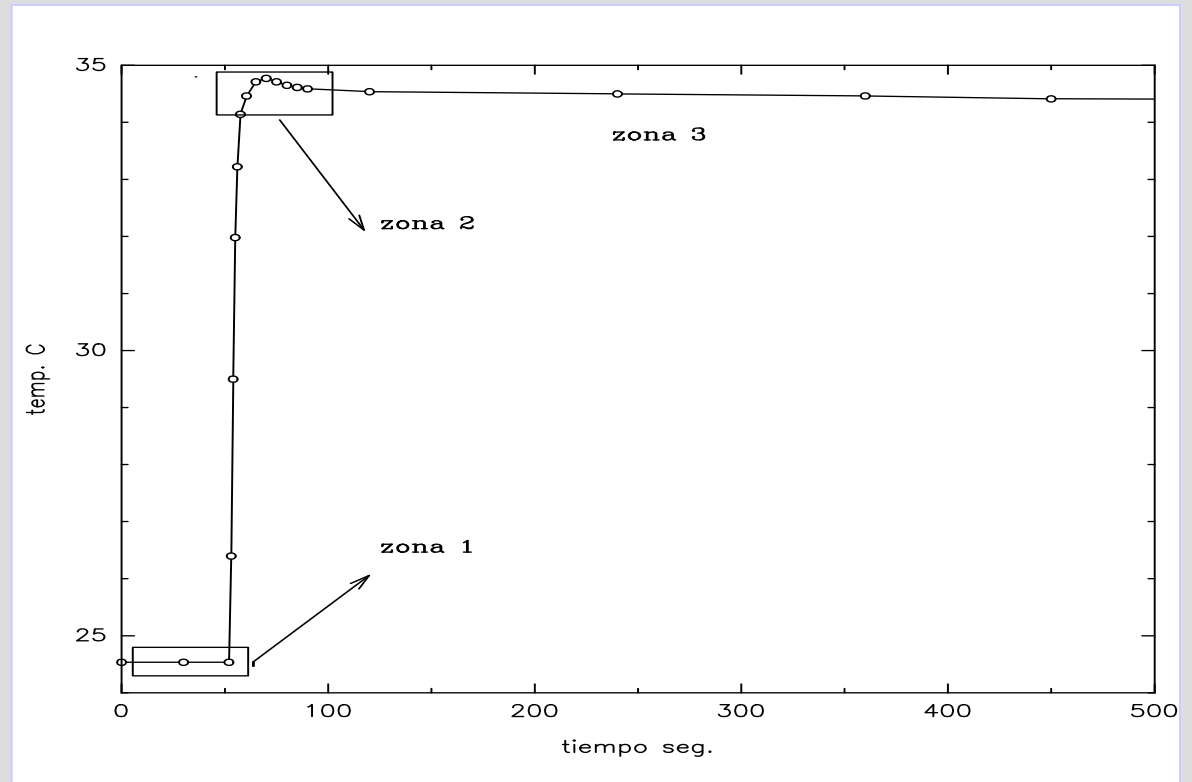
$$\Delta H_r = -23.45 \text{ cal/mol}$$

Es una
reacción
exotérmica

Calorímetros

Tipos de calorímetros

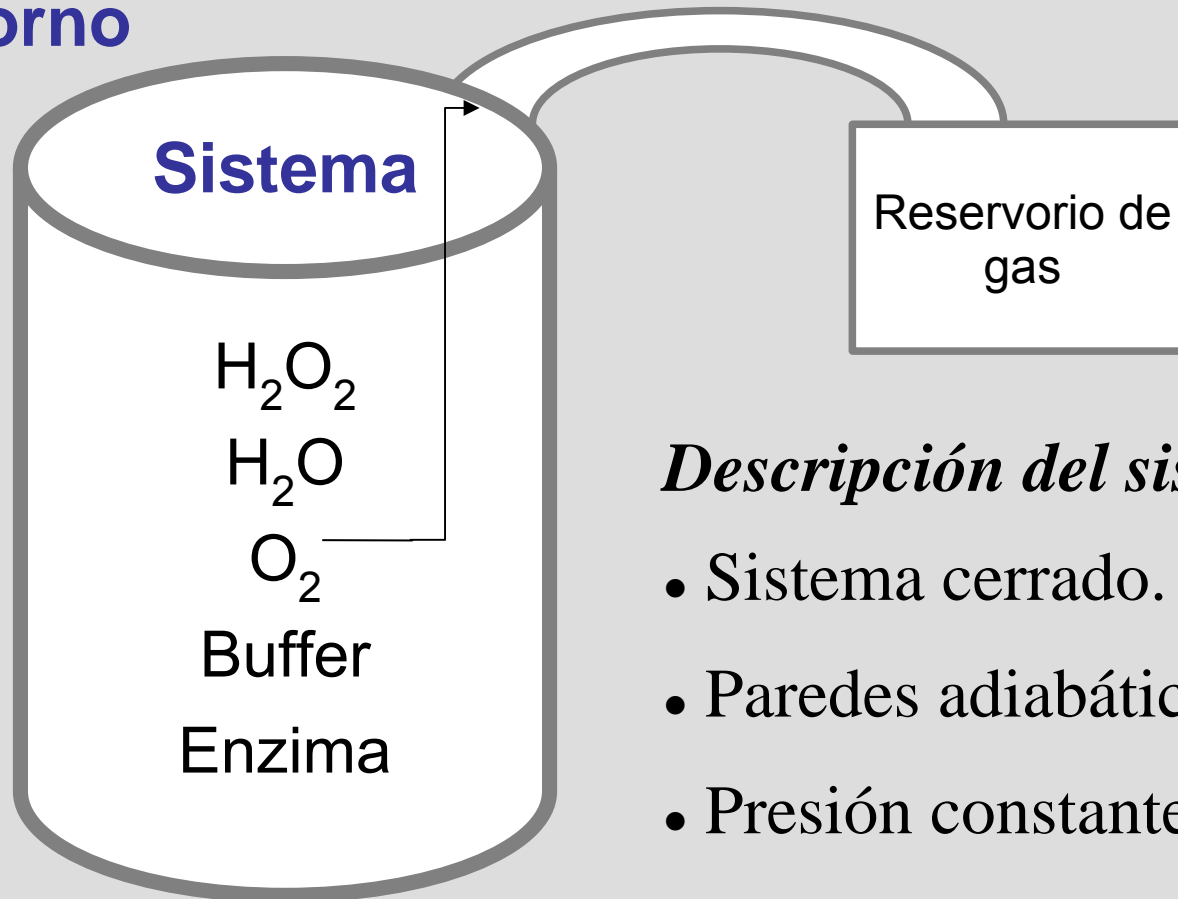
- Volumen constante ($\Delta U = q_V$).
- Presión constante ($\Delta H = q_P$).
- Volumen y Presión constante ($\Delta U = 0$).



Pérdida de calor: conducción, convección y/o radiación.

Sistema de estudio

Entorno



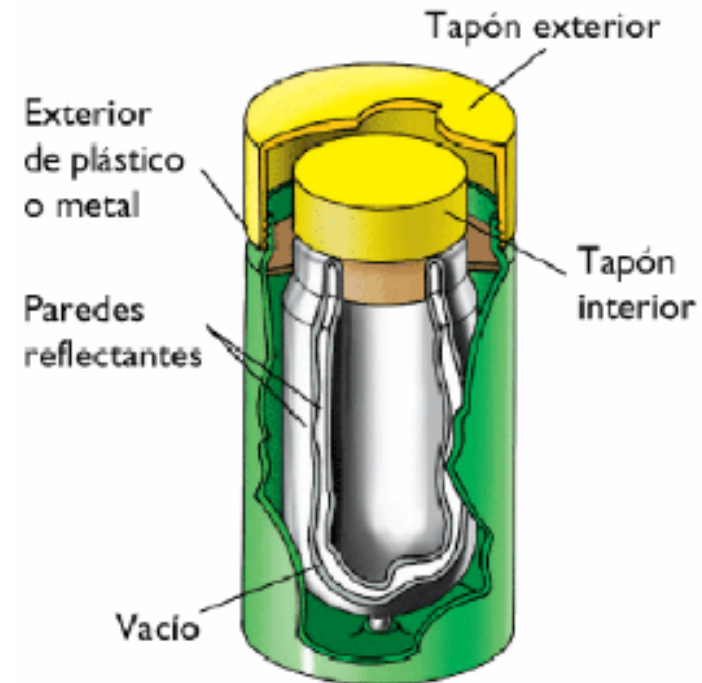
Descripción del sistema:

- Sistema cerrado.
- Paredes adiabáticas.
- Presión constante.

$$\Delta H = Q_P = 0$$

Sistema de estudio

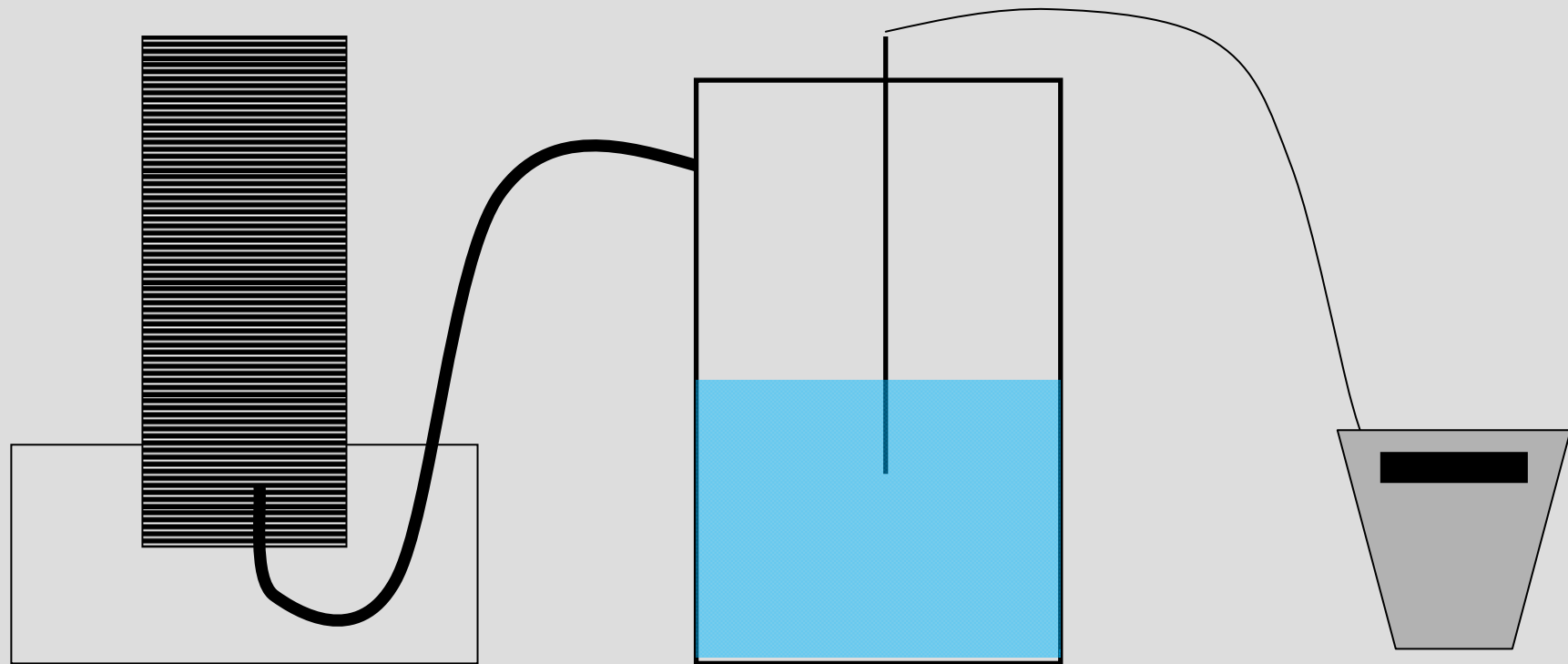
Esquema del equipo de medición: recipiente adiabático.



Pérdida de calor por conducción

Sistema de estudio

Esquema del equipo de medición: temperatura y volumen de gas desprendido.

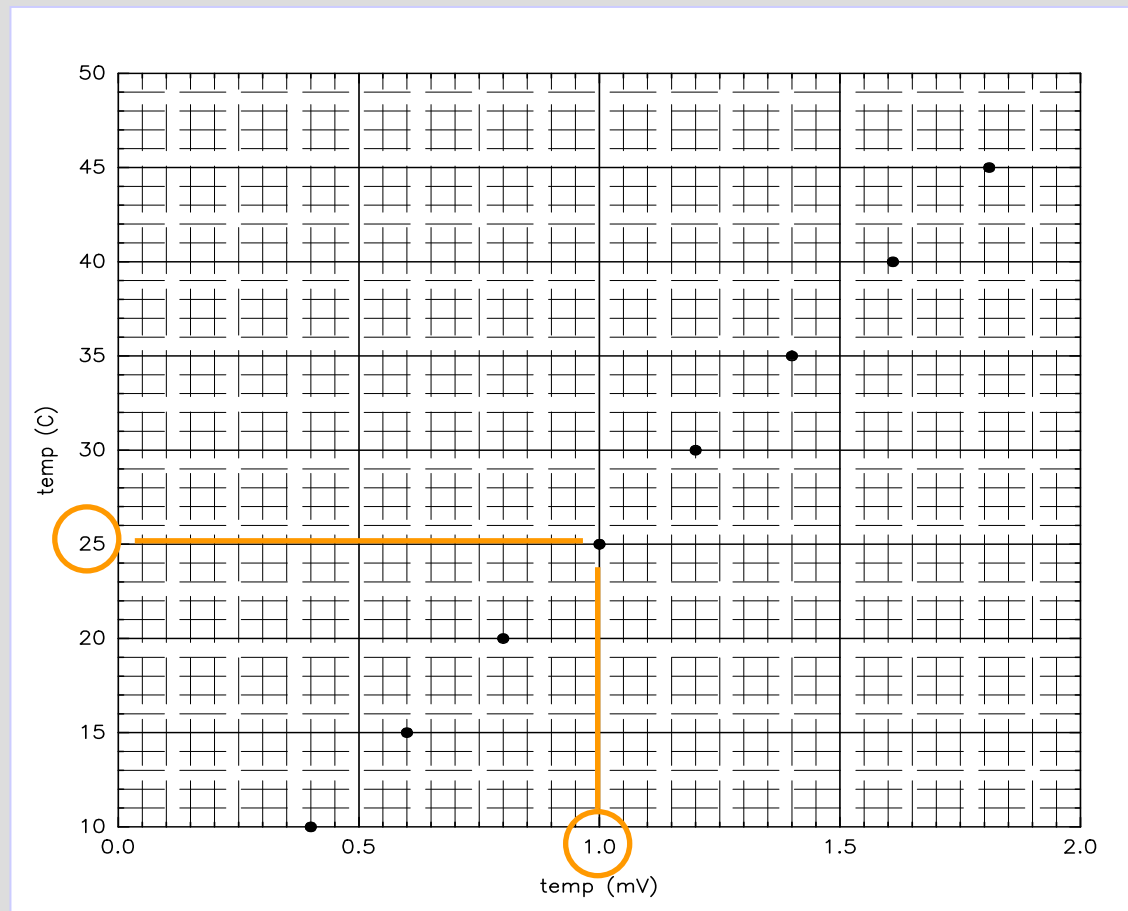


Probeta invertida

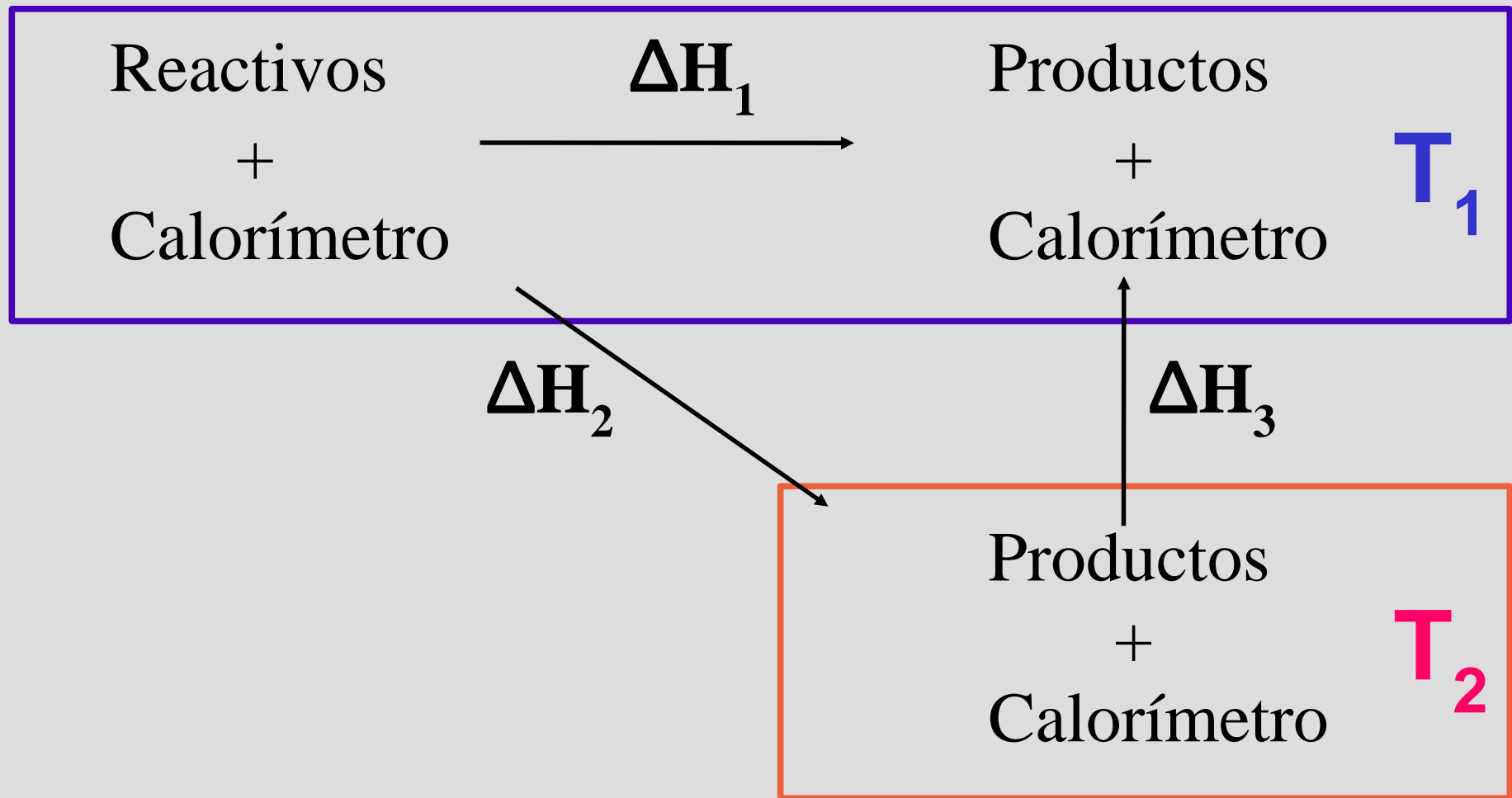
Calorímetro

Medición de Temperatura

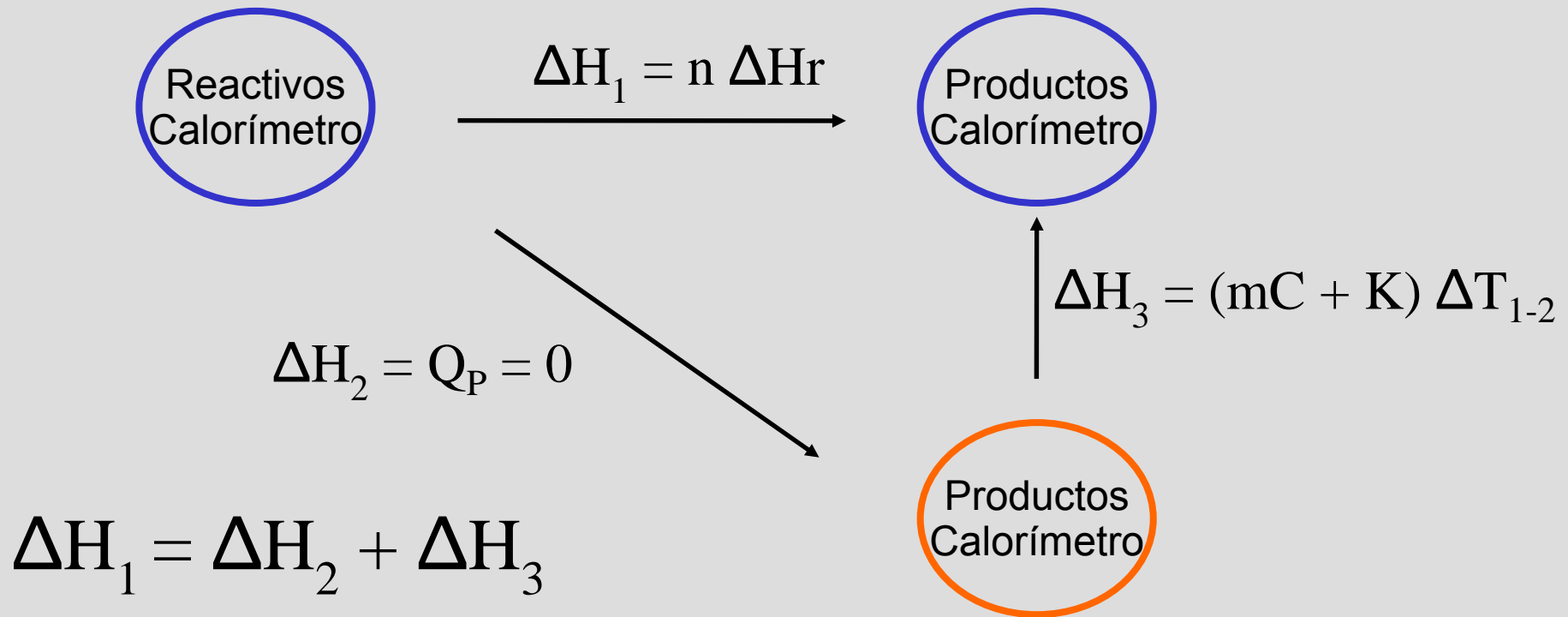
Curva de calibración para la termocupla.



Sistema de estudio



Sistema de estudio



Entalpía de reacción molar a T_1 (ΔH_1)

Entalpía de reacción (ΔH_2)

Enfriamiento de productos y calorímetro entre $\Delta T_{1-2} = T_1 - T_2$ (ΔH_3)

Sistema de estudio

$$\Delta H_1 = n \Delta H_{r,m}$$

Entalpía de reacción molar (T_1)

$$\Delta H_2 = Q_P = 0$$

Entalpía de reacción ($\Delta T_{2-1} = T_2 - T_1$)

$$\Delta H_3 = (mC + K) \Delta T_{1-2}$$

Enfriamiento de productos y calorímetro ($\Delta T_{1-2} = T_1 - T_2$)

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$n \Delta H_{r,m} = Q_P + (mC + K) \Delta T_{1-2}$$

$$n \Delta H_{r,m} = 0 - (mC + K) \Delta T_{2-1}$$

$$\Delta H_{r,m} = \frac{- (mc + K) \Delta T_{2-1}}{n}$$

n

Sistema de estudio

- La reacción demasiado lenta para medir el calor de reacción.
- Utilizamos la enzima catalasa para acelerar la reacción.
- La catalasa funciona como catalizador a pH ~ 7 y a temperaturas menores que 60°C.

$$\Delta H_{r,m} = - \frac{(mc + K) \Delta T_{2-1}}{n}$$

$$\Delta T_{2-1} = - \frac{\Delta H_{r,m} n}{(mc + K)}$$

Sistema de estudio

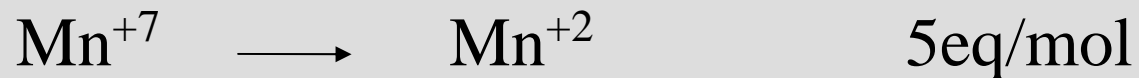
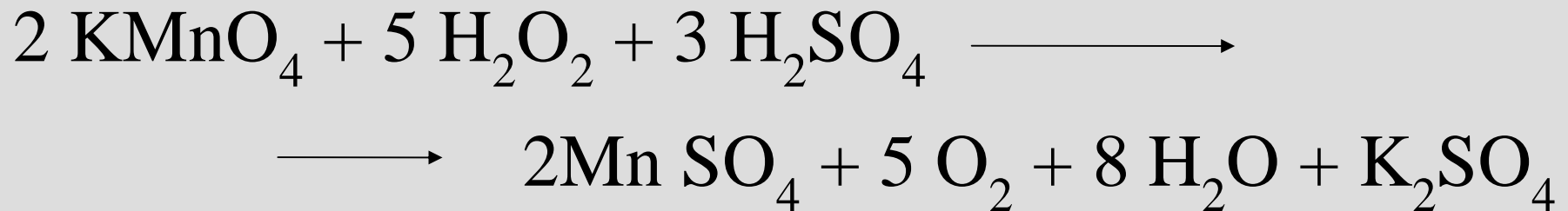
$$\Delta H_{r,m} = - \frac{(mc + K) \Delta T_{2-1}}{n}$$

Para calcular $\Delta H_{r,m}$ necesitamos determinar:

- Número de moles de H_2O_2 agregados (n).
- Constante del calorímetro (K).
- Diferencia de temperatura observada cuando ocurre la reacción (ΔT_{2-1}).

Titulación de agua oxigenada

Titular una dilución 1/100 de agua oxigenada
~100 V con permanganato de potasio 0.1N.



Titulación de agua oxigenada

- El agua oxigenada es ~100 V, 1L de solución libera ~ 100L de oxígeno.
- Si suponemos que el oxígeno se comporta idealmente en CNPT, 1 mol ocupa 22.4L.
- Sabiendo que 1 mol de H_2O_2 se descompone en $\frac{1}{2}$ mol de O_2 ...

¿Cuál es la concentración molar del agua oxigenada? ¿Y la concentración normal?

Titulación de agua oxigenada

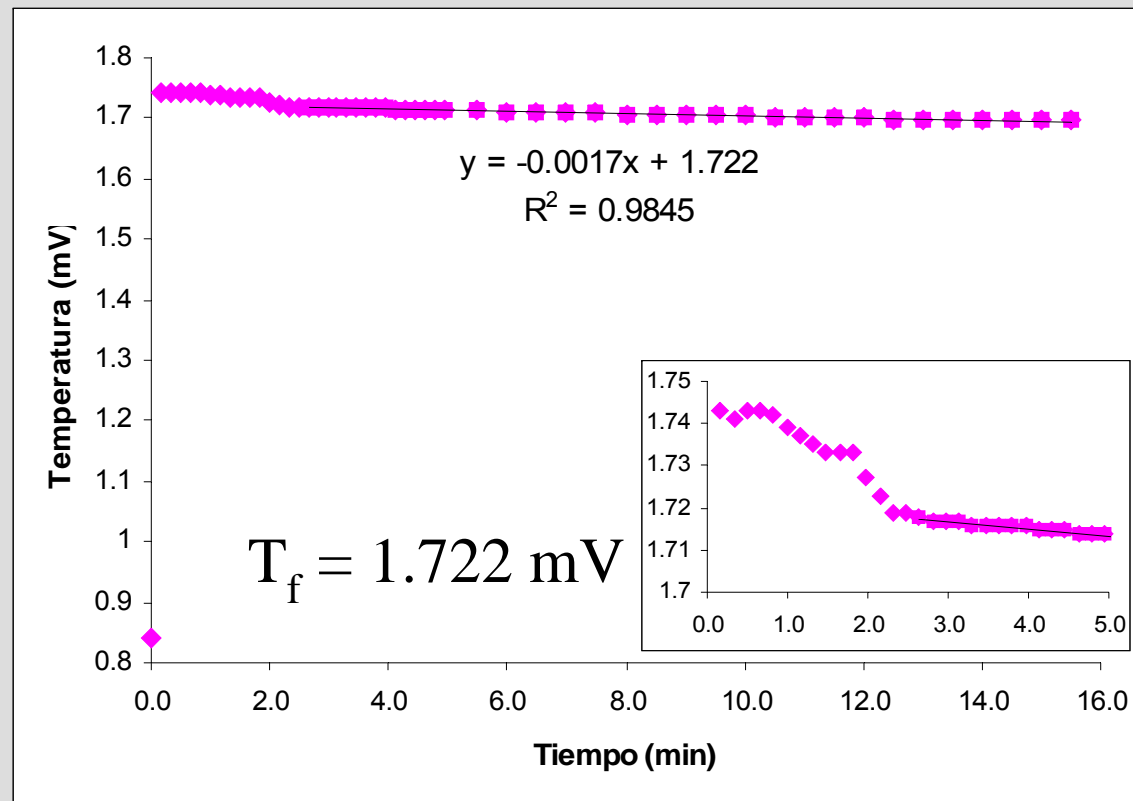
- Con el valor teórico de concentración de agua oxigenada podemos calcular el volumen de permanganato que esperamos gastar en la titulación. ¿Cuál es?
- Se deben titular (por triplicado) 10 mL de una dilución 1/100 de agua oxigenada, con el agregado de 10 mL de ácido sulfúrico. Calcular el valor promedio y su desvío estándar.

Determinación de K

- Agregar 200 mL de agua a temperatura de ambiente en el calorímetro, cerrar el sistema y dejar estabilizar la temperatura.
- Agregar 300 mL de agua caliente (medir antes la temperatura).
- Registrar el cambio de temperatura hasta que el sistema llegue al equilibrio.
- Calcular la temperatura final teórica “ideal” (si $K = 0$) y comparar con el valor experimental.

Determinación de K

¿Cómo determinamos el valor experimental de temperatura final?



Determinación de K

$$m_1 C_1 (T_f - T_1) + m_2 C_2 (T_f - T_2) + K(T_f - T_1) = 0$$

$$K = - \frac{[m_1 C_1 (T_f - T_1) + m_2 C_2 (T_f - T_2)]}{(T_f - T_1)}$$

Ejemplo: $m_1 = 200 \text{ g}$, $T_1 = 21.075 \text{ }^\circ\text{C}$

$m_2 = 300 \text{ g}$, $T_2 = 61.5 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_f = 43.05 \text{ }^\circ\text{C}$

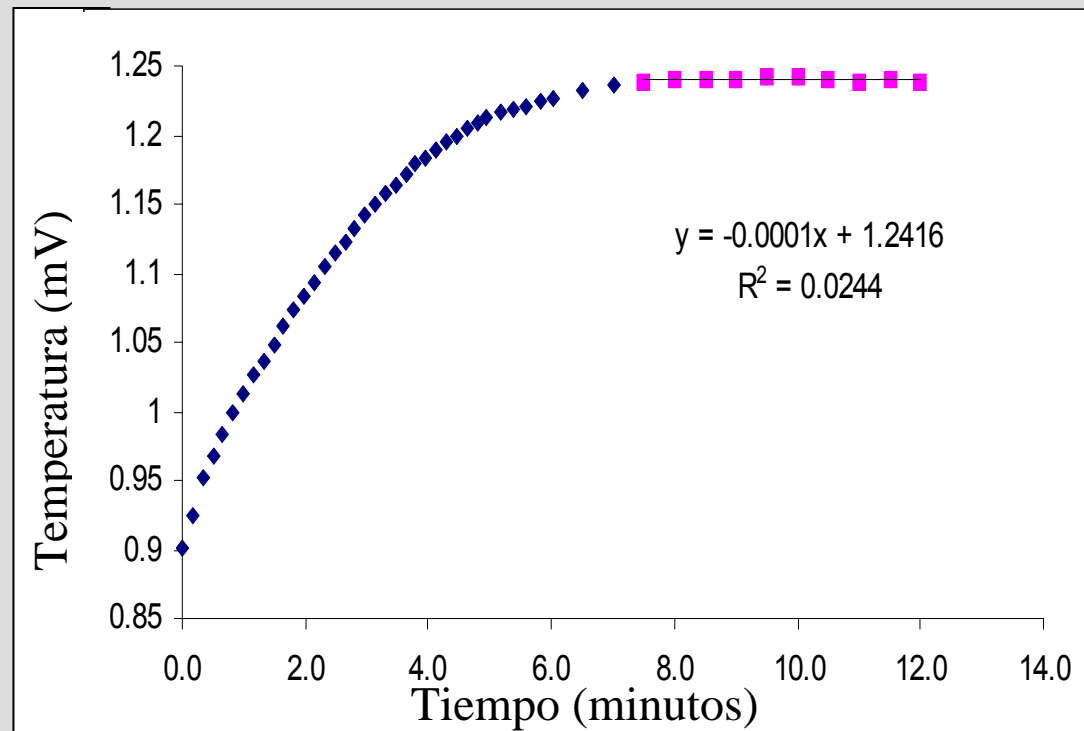
$K = 51.9 \text{ cal/}^\circ\text{C}$

Determinación de ΔH

- Colocar el agua oxigenada, buffer y agua en el calorímetro. Cerrarlo y dejar estabilizar.
- Agregar la enzima Catalasa.
- Registrar los cambios de temperatura y de volumen de oxígeno liberado.
- Calcular la temperatura final teórica “ideal” considerando que $K=0$, $[H_2O_2]=$ teórica y $\Delta H_r =$ valor de tablas. Comparar con el resultado experimental.

Determinación de ΔH

¿Cómo obtener el valor experimental de temperatura final?



Determinación de ΔH

25 mL de H_2O_2 9M (0.225 moles)

$m = 510.1 \text{ g}$

$K = 51.9 \text{ cal/}^\circ\text{C}$

$\Delta T_r = 8.5 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta H_r = \frac{-(510.1 \text{ g} \times 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \times 51.9 \text{ cal/}^\circ\text{C}) \times 8.5^\circ\text{C}}{0.225 \text{ mol}}$$

$$\Delta H_r = -21.5 \text{ Kcal/mol}$$

- Calcular el error porcentual entre el valor experimental de entalpía molar de reacción y el valor obtenido con los datos de tablas.

Resultados

Completar la siguiente tabla:

	Valor teórico	Valor experimental
$[\text{H}_2\text{O}_2]$		
K		
ΔH_r molar		
$\Delta T_{\text{K}} / \Delta T_r$		
Volumen de oxígeno total		

Para seguir pensando...

- ¿La concentración del agua oxigenada determinada fue igual a la esperada? ¿Porqué se realiza esta determinación? ¿Porqué se usa un medio ácido para la titulación?
- ¿La constante del calorímetro K obtenida es razonable? ¿El calorímetro pierde calor? ¿Esto influye significativamente en los resultados experimentales?
- ¿Cómo se sabe si la reacción se completó? ¿Porqué se usan la densidad y el C_p del agua? ¿El calor de reacción molar obtenido es similar al teórico? Si hay diferencias, ¿a qué se deben?