

# 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?*

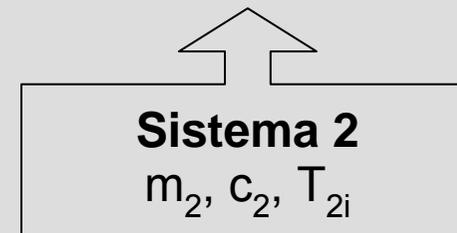
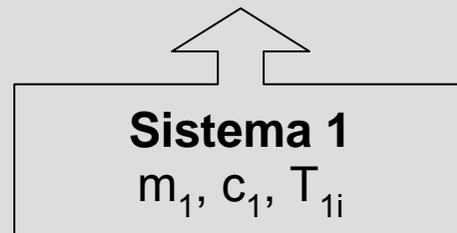
$$H = U + PV$$

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:

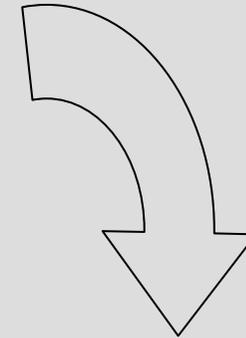
$$q = m_1 C_1 (T_f - T_1) = - [m_2 C_2 (T_f - T_2)]$$



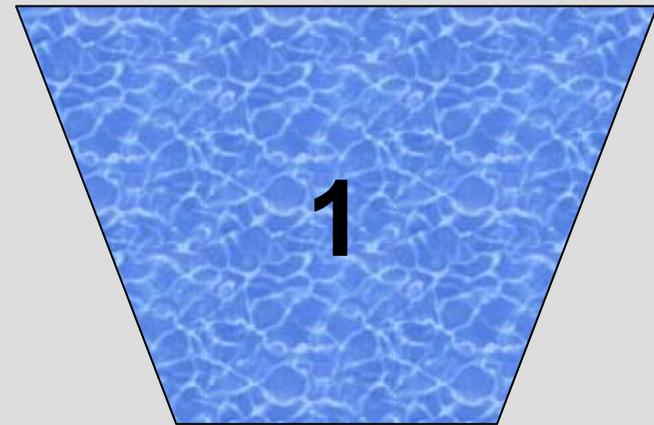
$$T_2 > T_1$$

# Equilibrio Térmico

100 ml H<sub>2</sub>O T<sub>2i</sub> = 50°C



200 ml H<sub>2</sub>O T<sub>1i</sub> = 20°C



¿T<sub>f</sub>?

# 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



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

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

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

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

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

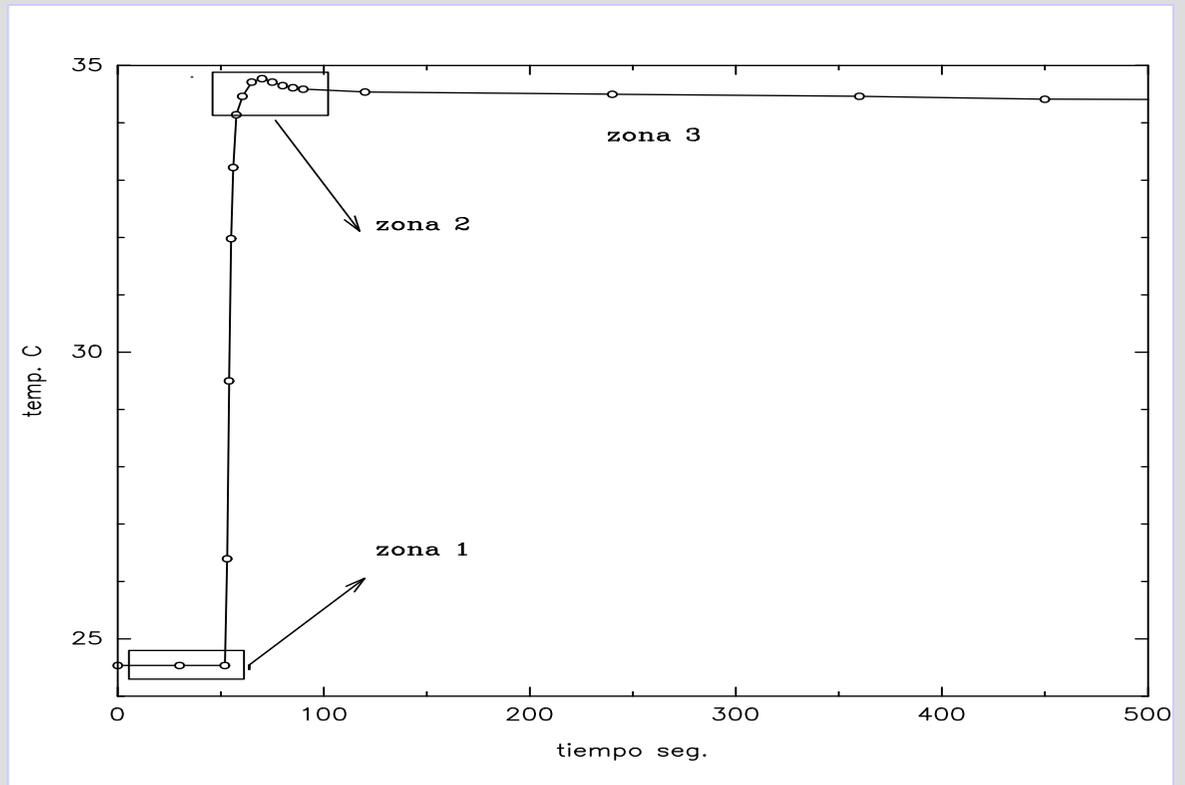
$$\Delta H_r = -23.45 \text{ cal/mol}$$

Es una  
reacción  
exotérmica

# Calorímetros

## Tipos de calorímetros

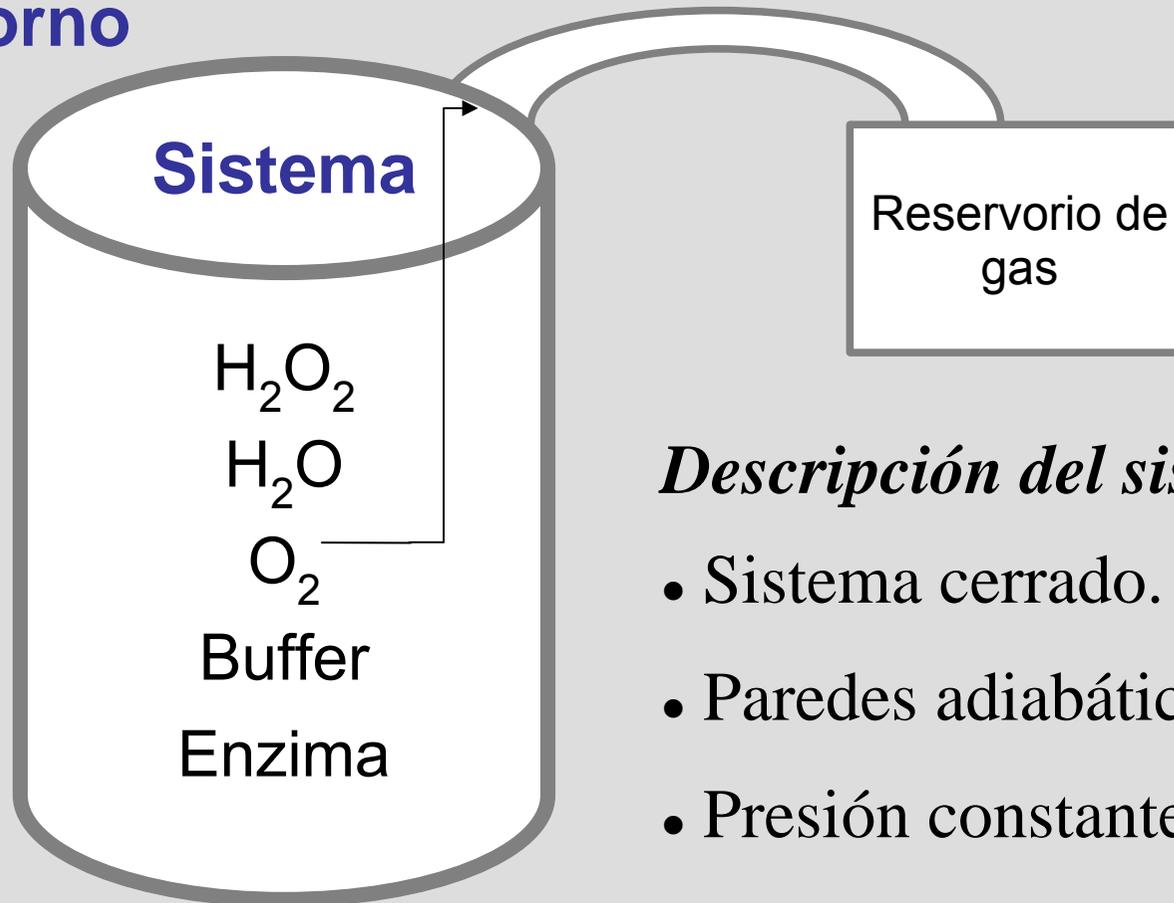
- Volumen constante ( $\Delta U = q_V$ ).
- Presión constante ( $\Delta H = q_p$ ).
- Volumen y Presión constante ( $\Delta U = 0$ ).



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

# Sistema de estudio

Entorno



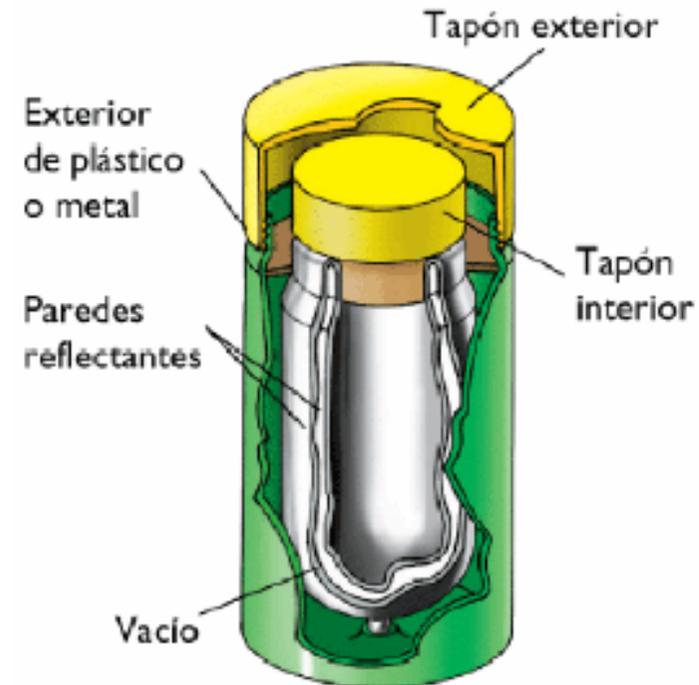
*Descripción del sistema:*

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

$$\Delta H = Q_P = 0$$

# Sistema de estudio

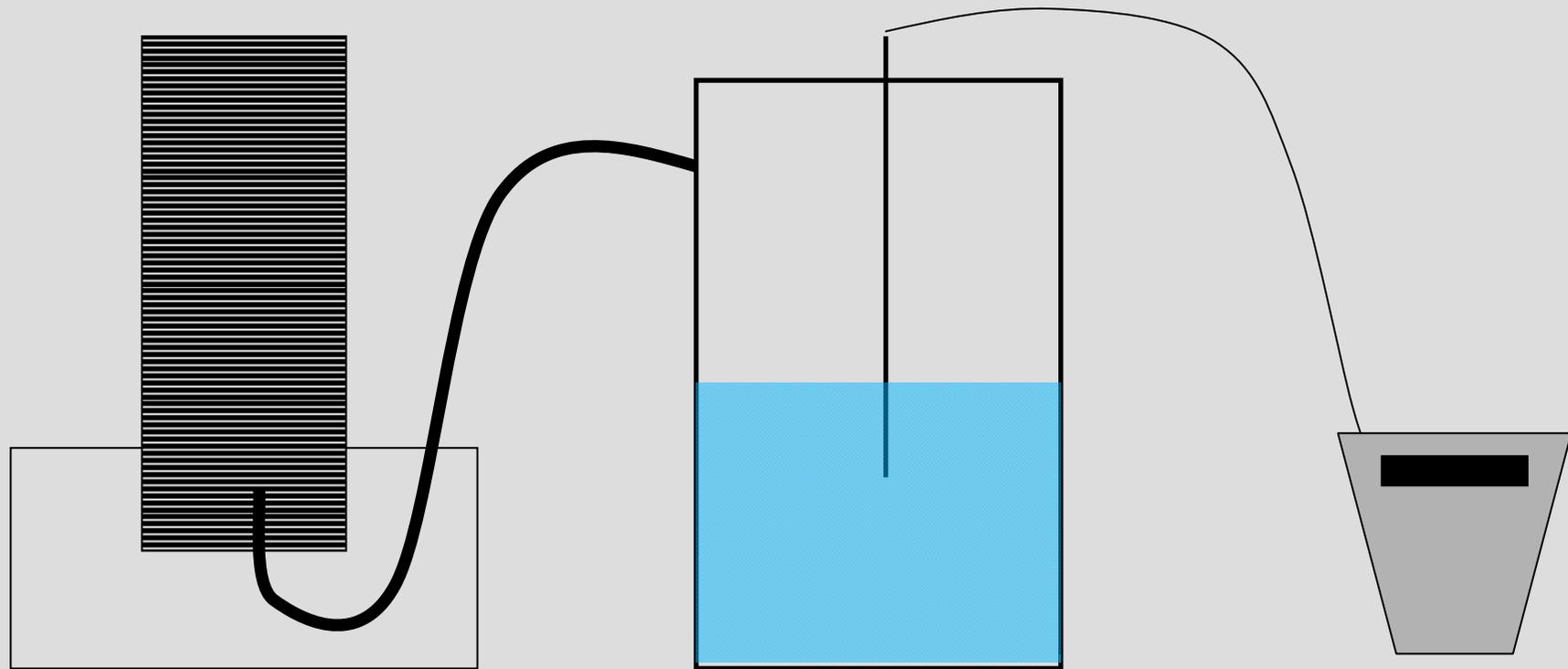
Esquema del equipo de medición: recipiente adiabático.



Pérdida de calor por conducción

# Sistema de estudio

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

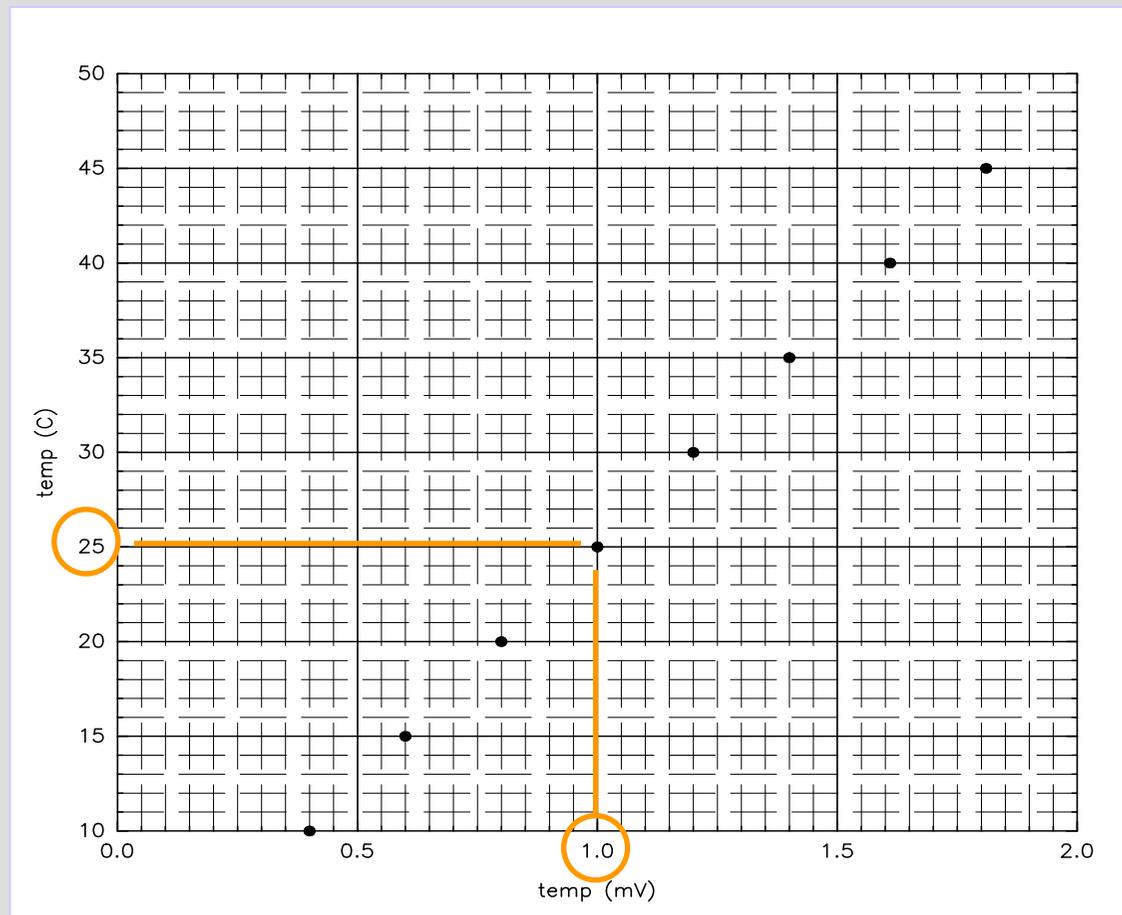


Probeta invertida

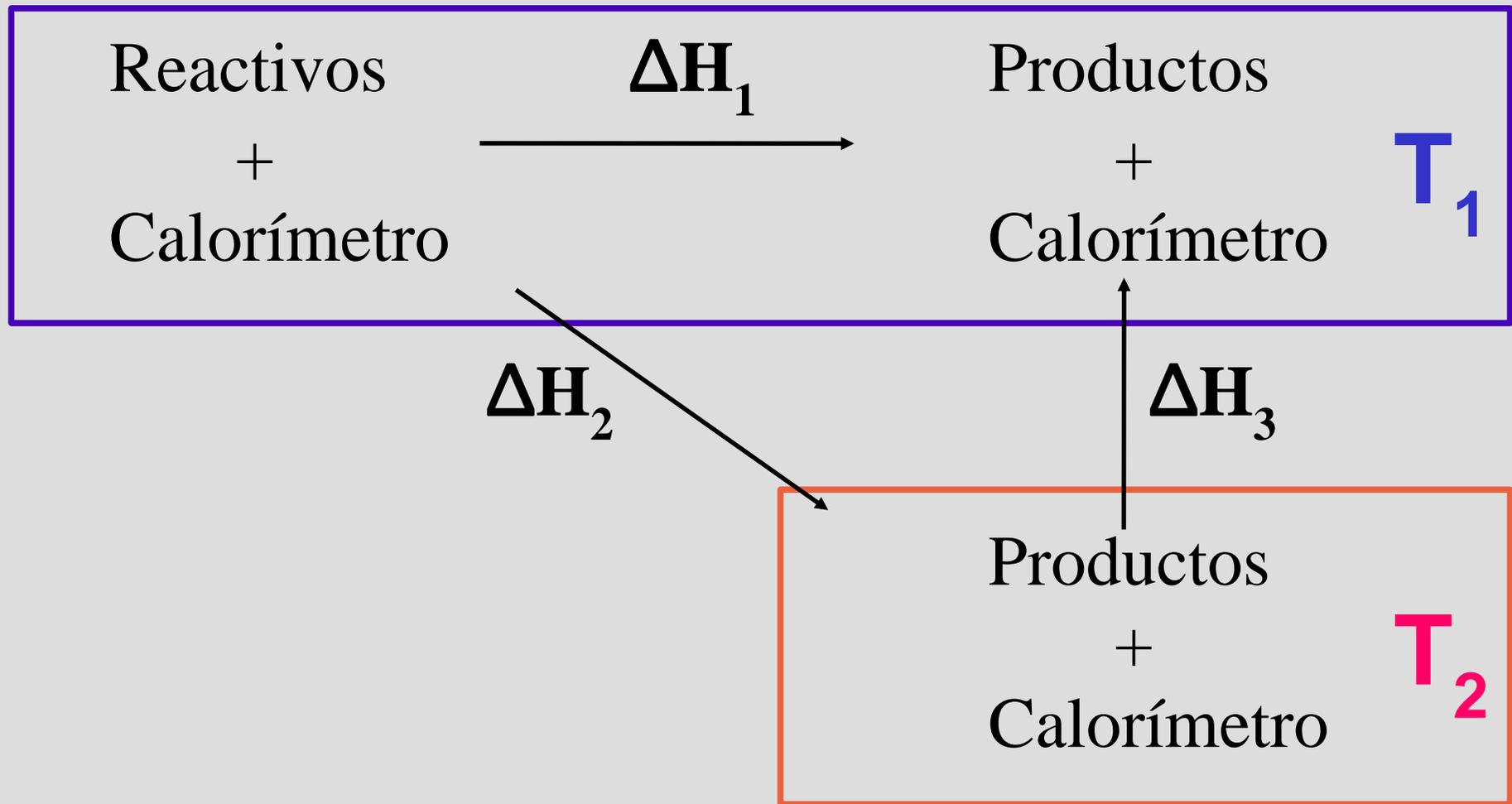
Calorímetro

# Medición de Temperatura

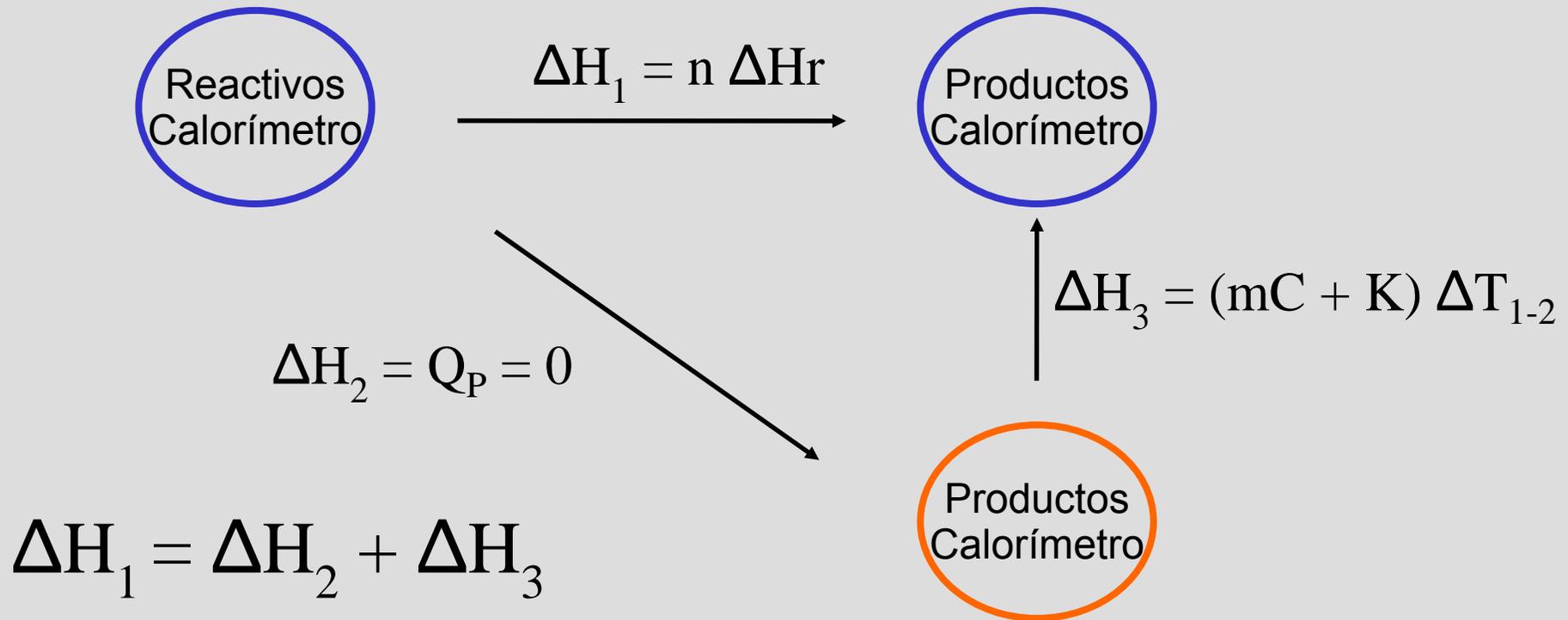
Curva de calibración para la termocupla.



# Sistema de estudio



# Sistema de estudio



Entalpía de reacción molar a  $T_1$  ( $\Delta H_1$ )

Entalpía de reacción ( $\Delta H_2$ )

Enfriamiento de productos y calorímetro entre  $\Delta T_{1-2} = T_1 - T_2$  ( $\Delta H_3$ )

# 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

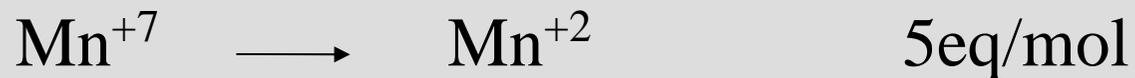
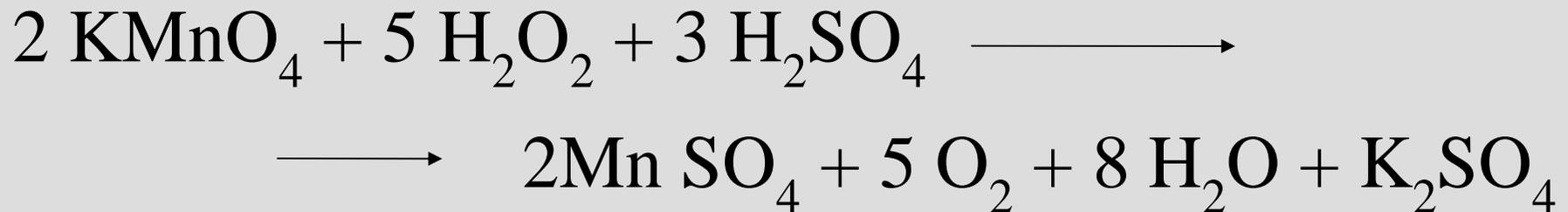
$$\Delta H_{r,m} = - \frac{(mc + K) \Delta T_{2-1}}{n}$$

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 ( $\Delta T_{2-1}$ ).

# 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone en  $\frac{1}{2}$  mol de  $\text{O}_2$ ...

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

# Titulación de agua oxigenada

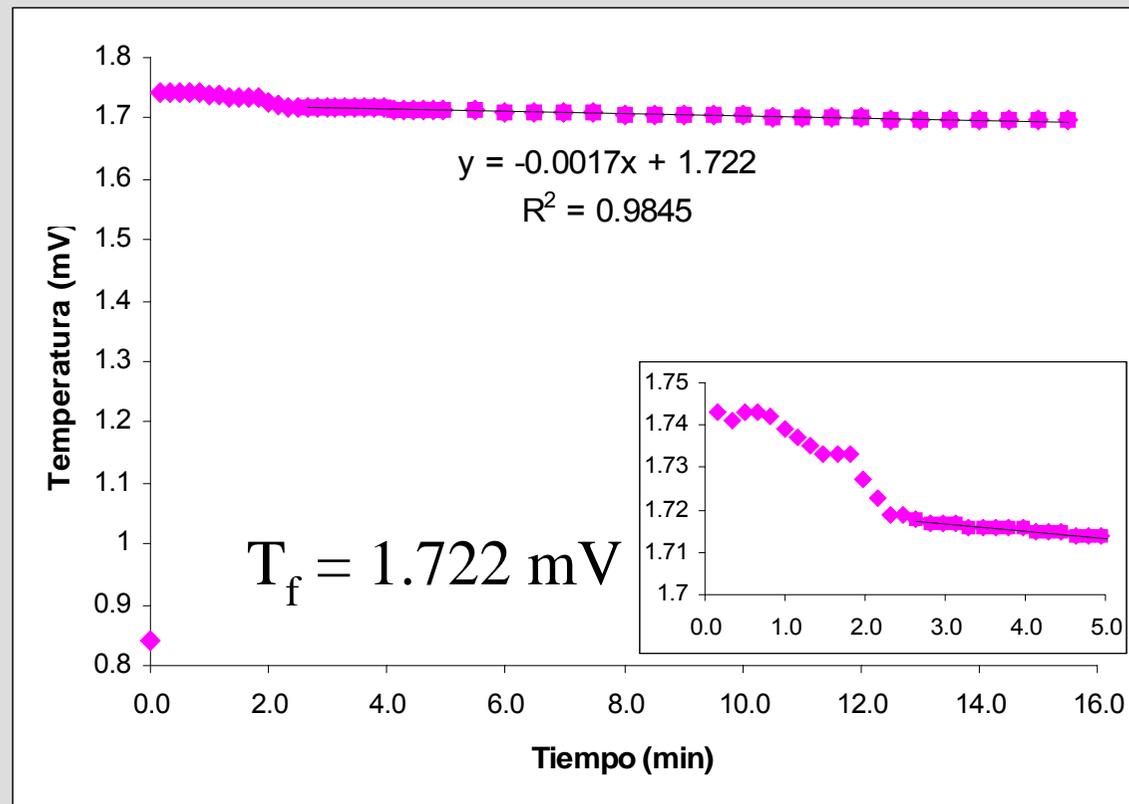
- Con el valor teórico de concentración de agua oxigenada podemos calcular el volumen de permanganato que esperamos gastar en la titulación. ¿Cuál es?
- Se deben titular (por triplicado) 10 mL de una dilución 1/100 de agua oxigenada, con el agregado de 10 mL de ácido sulfúrico. Calcular el valor promedio 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:  $m_1 = 200 \text{ g}$ ,  $T_1 = 21.075 \text{ }^\circ\text{C}$

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

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

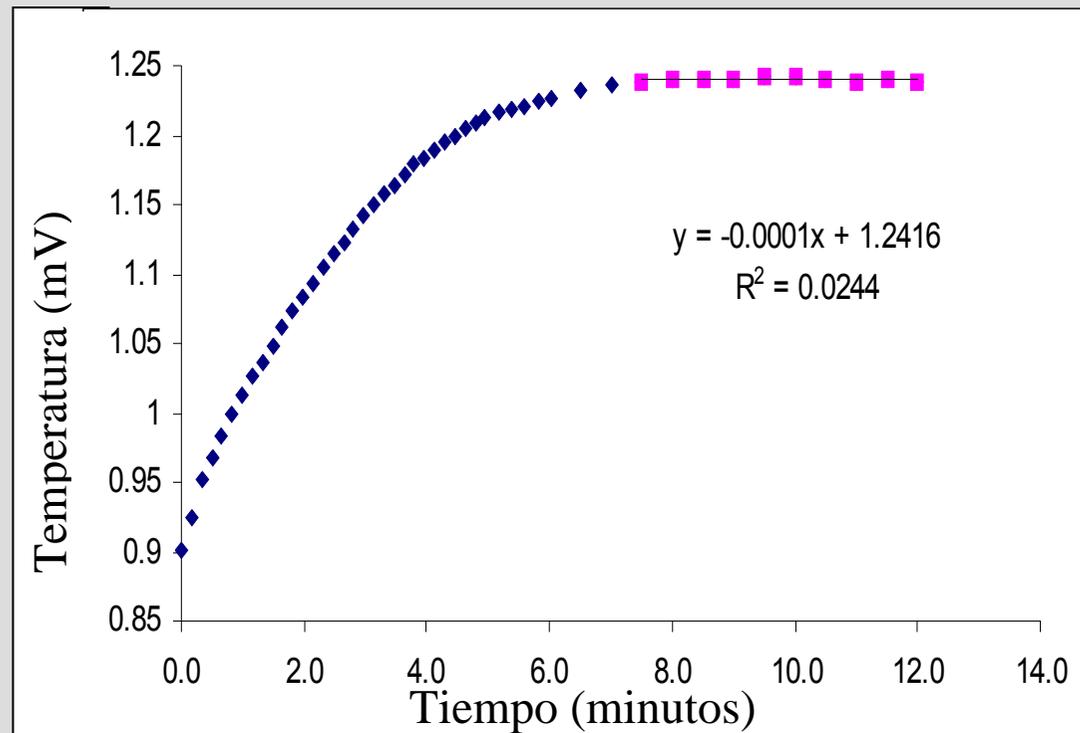
**$K = 51.9 \text{ cal/}^\circ\text{C}$**

# Determinación de $\Delta H$

- 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 $\Delta H$

¿Cómo obtener el valor experimental de temperatura final?



# Determinación de $\Delta H$

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		
$\Delta H_r$ 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?