

Determinación del calor de neutralización de un ácido fuerte y una base fuerte

Introducción

La mayor parte de los procesos químicos van acompañados de un desprendimiento o absorción de energía en forma de calor que puede medirse. La *termoquímica* estudia las cantidades de energía intercambiadas en forma de calor asociadas a las reacciones químicas, y lo hace a través de diversas *técnicas calorimétricas*. Por ejemplo, se puede utilizar un *calorímetro*, que se mantiene aislado térmicamente del exterior, y del que puede medirse la temperatura.

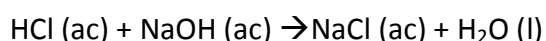
La cantidad de energía intercambiada en forma de calor medida a presión constante es igual a la variación de entalpía (H) cuando sólo se presenta trabajo de expansión-compresión en un proceso. De acuerdo con la definición de ΔH , para una reacción exotérmica $H(\text{productos}) < H(\text{reactivos})$ y por lo tanto ΔH es negativo; por el contrario, para una reacción endotérmica ΔH es positivo.

Para describir el intercambio de energía en forma de calor que acompaña a una reacción deben establecerse las condiciones en las que se encuentran tanto los reactivos como los productos. Los estados inicial y final deben describirse especificando tanto las variables intensivas (presión, temperatura, etc.) como extensivas (antes de la reacción, el número de moles de las sustancias reactivas; en el estado final, el número de moles de los productos). Se debe precisar, además, el estado de agregación en que se hallan reactivos y productos, puesto que al cambiar el mismo se producen cambios de entalpía.

Para minimizar el intercambio de calor entre el calorímetro y el entorno, se pretende construir un sistema que se comporte en forma similar a un *calorímetro adiabático*. En la práctica, puesto que es imposible construir un calorímetro adiabático, las pérdidas de energía debidas a intercambios térmicos con el ambiente se corrigen durante el análisis de los datos. Debido a que el calorímetro absorbe parte del calor desprendido durante una medición es necesario realizar una calibración especial del mismo para tener en cuenta este efecto, determinando la constante del calorímetro (K).

Desarrollo del trabajo práctico

El objetivo del trabajo práctico es estimar calorimétricamente el ΔH de una reacción de neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte:



En la práctica se colocará la solución de la base fuerte dentro del calorímetro y se agregará la solución de ácido fuerte sobre la solución básica. Al reaccionar estos dos compuestos en el interior de este sistema, la energía liberada en forma de calor será absorbida por la solución y por el conjunto de los elementos que forman el calorímetro, es decir, termómetro, agitador y calorímetro propiamente dicho. Como el calorímetro se supone adiabático esta energía quedará prácticamente confinada dentro del mismo, por lo tanto, podemos hacer un balance de energía ($\Sigma Q = 0$) y escribir:

$$Q = 0 = m \cdot C_e \cdot \Delta T + K \cdot \Delta T + \Delta H_r$$

En esta ecuación, m es la masa de solución que contiene el calorímetro y C_e el calor específico de dicha solución. Por tanto, $(m \cdot C_e \cdot \Delta T + K \cdot \Delta T)$ es la cantidad de energía absorbida en forma de calor por el entorno, incluyendo tanto a las soluciones contenidas en el calorímetro como al calorímetro mismo; mientras que ΔH_r representa a la energía liberada por el sistema

reactivo al mezclarse las soluciones. Cuando se mezcla una solución de un ácido fuerte con una base fuerte, el calor desprendido corresponde a la suma de los procesos de *neutralización* y de *dilución* del ácido y de la base.

Cálculo del ΔT

Si el sistema calorimétrico fuese perfectamente aislado y la transferencia de energía fuese instantánea, tomando una serie de lecturas de temperatura a medida que transcurre el tiempo antes, durante y después de la reacción (*marcha calorimétrica*) se obtendría un gráfico con rectas perpendiculares al eje de temperatura (figura 1). El único cambio de temperatura observado sería el debido a la reacción química, y sería instantáneo (o casi). Como puede observarse el cálculo de ΔT sería, en este caso, sencillo directo.

En realidad no existen sistemas perfectamente adiabáticos y siempre se espera un intercambio de calor entre el sistema y el ambiente. Un gráfico típico de una marcha calorimétrica en tales condiciones es el que se observa en la figura 2. El calorímetro, inicialmente a temperatura levemente inferior a la ambiente, absorbe energía debida a la diferencia de temperatura con el ambiente (de allí que la recta a tenga una leve pendiente positiva) y, luego de producida la reacción química, que en este caso eleva la temperatura del calorímetro por encima de la del ambiente, la transferencia de energía se produce en sentido contrario (por ello la recta b muestra pendiente negativa).

Para calcular ΔT en forma gráfica se procede en este caso de la siguiente manera. Se prolongan las pendientes de las rectas tangentes a y b. Luego, se traza una línea recta c paralela al eje de ordenadas de manera que las áreas 1 y 2 sean iguales. Se proyectan sobre el eje de ordenadas los puntos formados por las intersecciones entre las rectas a y b con la recta c; así obtenemos T_1 y T_2 . La diferencia entre estos dos valores ($T_2 - T_1$) es el ΔT buscado (figura 2). Un procedimiento alternativo, tal vez más laborioso y exacto, consiste en realizar un ajuste a la ecuación de una recta de los puntos correspondientes a las lecturas previas al tiempo de mezclado de las soluciones (recta a). La función resultante se puede evaluar al tiempo promedio de mezcla (t_m) para obtener el valor de T_1 , la temperatura justo en el momento de mezclar las soluciones. El mismo procedimiento se aplica a los puntos correspondientes a las lecturas de temperatura luego del momento de mezclado (recta b).

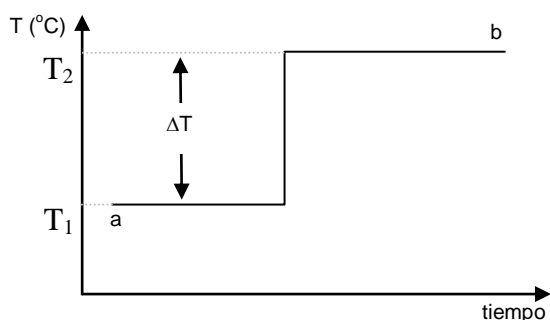


Figura 1: marcha calorimétrica ideal

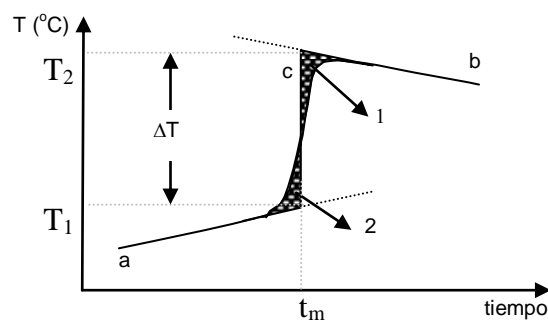


Figura 2: marcha calorimétrica experimental

Realización del trabajo práctico

Es importante que el agua y todas las soluciones agregadas al calorímetro se encuentren a la misma temperatura (temperatura ambiente), por lo que se deben retirar las cantidades necesarias de los reservorios y dejar que se estabilicen a temperatura ambiente antes de iniciar la práctica (por ejemplo, durante la explicación de instructor).

Determinación del calor de dilución del ácido y la base

Colocar en el calorímetro 100 ml de la solución de NaOH, arrancar el cronómetro (que nunca deberá frenarse!) y tomar lecturas de la temperatura cada 30 segundos hasta que la misma se estabilice, registrando siempre la temperatura y el tiempo exactos. Tomar 100 ml de agua, registrar su temperatura y colocarla rápidamente dentro del calorímetro, anotando el tiempo en el que se agregó aproximadamente la mitad del agua. Agitar y efectuar lecturas de temperatura cada 30 segundos hasta que se estabilice la misma (aproximadamente 10 min). Lavar exhaustivamente el calorímetro y el sensor de temperatura con agua. Repetir el mismo procedimiento con la solución ácida.

Determinación del calor de neutralización

Colocar en el calorímetro 100 ml de la solución de NaOH, arrancar el cronómetro y tomar lecturas de la temperatura cada 30 segundos hasta que se estabilice, registrando el tiempo y la temperatura en cada caso. Tomar 100 ml de solución de HCl, rápidamente registrar la temperatura con el sensor y colocarla dentro del calorímetro, anotando el tiempo en el que se agregó aproximadamente la mitad del agua. Agitar y efectuar lecturas de temperatura cada 30 segundos, hasta que se estabilice la misma (aproximadamente 10 min). Lavar exhaustivamente el calorímetro y el sensor de temperatura con agua.

Determinación de la constante del calorímetro

Colocar en el calorímetro 100 ml de agua destilada que se encuentre a temperatura ambiente. Arrancar el cronómetro y tomar lecturas de la temperatura cada 30 segundos hasta que se estabilice, registrando el tiempo y la temperatura. Calentar 120 ml de agua destilada a 60°C, medir 100 ml de la misma, registrar la temperatura con el sensor y en seguida colocarla dentro del calorímetro, anotando el tiempo en el que se agregó aproximadamente la mitad del agua. Agitar y efectuar lecturas de temperatura cada 30 segundos, hasta que se estabilice la misma (aproximadamente 10 min).

Ayuda para cálculos

Equilibrio térmico

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

$$\begin{aligned} Q &= 0 \\ m_1 \cdot C_{e1} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot C_{e2} \cdot (T_f - T_2) &= 0 \\ \Rightarrow T_f &= [m_1 \cdot C_{e1} \cdot T_1 + m_2 \cdot C_{e2} \cdot T_2] / [m_1 \cdot C_{e1} + m_2 \cdot C_{e2}] \end{aligned}$$

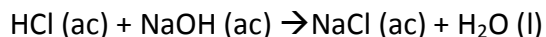
Constante del calorímetro

Si el recipiente no es adiabático, se introduce en la igualdad anterior un término adicional:

$$\begin{aligned} Q &= 0 \\ m_1 \cdot C_{e1} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot C_{e2} \cdot (T_f - T_2) + K (T_f - T_1) &= 0 \\ \Rightarrow K &= - [m_1 \cdot C_{e1} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot C_{e2} \cdot (T_f - T_2)] / (T_f - T_1) \end{aligned}$$

Cálculo teórico de la entalpía de reacción

En este TP se realiza la siguiente reacción:



El calor de reacción (ΔH_r) puede calcularse a partir de los ΔH_f° de las especies participantes:

$$\Delta H_f^\circ \text{ NaOH (ac)} = -112,236 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ NaCl (ac)} = -97,302 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ HCl (ac)} = -40,023 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O (l)} = 683,17 \text{ kcal/mol}$$

Cálculo experimental de la entalpía de reacción

Asumiendo que el calorímetro es adiabático pero existe cierta cantidad de energía que es tomada por el entorno (la solución dentro del calorímetro y el calorímetro en sí), se puede calcular el calor molar experimental desprendido en la neutralización ácido-base de la siguiente manera:

$$Q = 0 = m \cdot C_e \cdot \Delta T + K \cdot \Delta T + n \cdot \Delta H_{r,m}$$

$$\Delta H_{r,m} = - [(m \cdot C_e + K) \Delta T] / n$$

Resultados a presentar

Cuando presente el informe de este TP, además de explicar lo que sea pertinente, asegúrese de incluir todos los resultados posibles de los que se sugieren en la siguiente tabla:

	Valor teórico	Valor experimental
K		
ΔT		
$\Delta H_{r,m}$		
Error relativo en cálculo $\Delta H_{r,m}$		