

Capítulo 5

Calorimetría

José Antonio Rubio González

<https://doi.org/10.61728/AE24310062>

Temas o conceptos relacionados

Capacidad calorífica, conservación de la energía, calorímetro, energía térmica

Objetivo de aprendizaje

Determinar la capacidad calorífica de un calorímetro. Determinar el calor específico de un metal. Análisis de la transferencia de energía calorífica.

Conocimiento y/o habilidades previas

El alumno deberá tener nociones básicas de física, termodinámica y el

principio de conservación de la energía.

Marco teórico / Teoría básica / Descripción del equipo

La energía y la materia

Los cambios físicos y químicos de la materia van acompañados por cambios en su contenido de energía. Algunas reacciones químicas, como la de quemar gasolina, liberan energía. Otras, como la de descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno, requieren que se añada energía.

Termodinámica es la ciencia que estudia la relación entre el calor y otras formas de energía. El cambio en energía que ocurre cuando las sustancias reaccionan conduce generalmente a una transferencia de calor. Se le llama *termoquímica* a la rama de la termodinámica que estudia los cambios en la energía asociados a las reacciones químicas.

Para determinar el valor de la energía asociada a una reacción que ocurre a presión constante, se mide experimentalmente el calor transferido. El método consiste en medir el cambio de temperatura que ocurre como consecuencia de la transferencia de calor entre el sistema y los alrededores. A este método se le llama *calorimetría* y al conjunto de instrumentos que se utiliza se le llama calorímetro.

La energía se puede definir brevemente como la capacidad para hacer trabajo o transferir calor. En el SI la unidad de energía se conoce como el joule (J), y se define como:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 / \text{s}^2 \quad (5.1)$$

El sistema y los alrededores

Para analizar cambios en energía se define la parte del universo que se quiere estudiar y se le llama sistema, mientras que al resto del universo se le llama alrededores. El sistema es aquella parte del universo a la cual se le quiere medir el cambio de energía al pasar de un estado a otro.

Los alrededores son todo aquello que rodea al sistema y que se afecta con los cambios que sufra el sistema. En el diario vivir observamos que

la energía se transfiere y se transforma. La energía puede transferirse de dos maneras: haciendo trabajo o causando un cambio en la temperatura. Se le llama calor (q), a la energía que se transfiere de un objeto de mayor temperatura a otro objeto de menor temperatura, hasta que se igualan las temperaturas de ambos objetos. Así, el calor se puede definir como la energía que fluye hacia el sistema o fuera del sistema debido a la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores.

Como hay una transferencia de energía en forma de calor o trabajo entre el sistema y los alrededores, se establece la dirección en que ocurre la transferencia, utilizando un signo positivo o uno negativo.

Si se transfiere calor de los alrededores hacia el sistema, esta gana energía, el signo del calor es positivo y decimos que el proceso es endotérmico. En este caso podemos observar que los alrededores se enfrían.

Si el calor fluye del sistema hacia los alrededores, el sistema pierde energía, el signo del calor es negativo y decimos que el proceso es exotérmico. En este caso podemos observar que los alrededores se calientan.

Al observar una reacción en el laboratorio, las sustancias que participen constituyen el sistema, mientras que el envase y todo lo que lo rodea son los alrededores. En estos estudios se hacen medidas de temperatura para establecer el cambio en la temperatura que sufre el sistema como resultado de la reacción.

Energía y capacidad calorífica

El calor transferido durante una reacción se mide con un dispositivo llamado calorímetro. En su forma más sencilla, un calorímetro es tan solo un recipiente aislado con un agitador, un termómetro y una tapa para mantener el contenido a la presión atmosférica. La reacción se lleva a cabo dentro del recipiente y el calor liberado o absorbido se calcula a partir del cambio de temperatura. Como la presión dentro del calorímetro es constante (presión atmosférica), la medición de la temperatura permite calcular el cambio de entalpía ΔH durante la reacción.

Para medir la energía liberada durante una reacción de combustión, o la de una sustancia inflamable, se utiliza un dispositivo algo más complicado llamado bomba calorimétrica (Una reacción de combustión es cualquier reacción que produce flama).

¿Cómo se usa el cambio de temperatura dentro de un calorímetro para calcular ΔH (o ΔE) para una reacción?, cuando un calorímetro y su contenido absorben energía en forma de calor, el aumento de temperatura resultante depende de la capacidad calorífica del calorímetro. La capacidad calorífica (C) es el calor que se requiere para aumentar la temperatura de un objeto o una sustancia en una cantidad dada, relación que se expresa con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (5.2)$$

Donde q es el calor transferido y ΔT es el cambio de temperatura ($\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$).

Cuanto mayor sea la capacidad calorífica, más calor se necesitará para producir un cambio de temperatura dado. Por ejemplo, una tina de baño llena de agua tiene una mayor capacidad calorífica que una taza de café llena, por lo que se requiere más calor para calentar la tina que para calentar la taza. La cantidad exacta de energía calorífica absorbida es igual a la capacidad calorífica multiplicada por el aumento de temperatura:

$$q = C \times \Delta T \quad (5.3)$$

La capacidad calorífica es una propiedad extensiva ya que es proporcional a la cantidad de sustancia. A mayor cantidad de sustancia, más calor se requiere para aumentarle la temperatura en 1°C . Es por eso que, para sustancias puras, la capacidad calorífica se puede expresar con respecto a un gramo de sustancia, y se le llama capacidad de calor específico, o simplemente calor específico (C_e). El calor específico es la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de un gramo de sustancia en 1°C (1K).

El calor específico (C_e), representa la relación entre calor, q , el cambio en temperatura, ΔT , y la masa (m) de la sustancia en gramos. Esta relación se puede expresar con la ecuación:

$$C_e = \frac{q}{m\Delta T} \quad (5.4)$$

Despejando el valor de q

$$q = C_e \times m \times \Delta T \quad (5.5)$$

Si el calor se mide en Joules (J), el ΔT en $^{\circ}\text{C}$ y la masa en gramos, las unidades de calor específico serán $\text{J} / (\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$. Existen tablas con los valores del calor específico de muchas sustancias. Por ejemplo, el C_e del agua = $1.00 \text{ cal} / (\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}) = 4.184 \text{ J} / (\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$.

Ecuación de flujo de calor entre el sistema y los alrededores

La ley de conservación de energía, nos indica que el calor ganado o perdido por el sistema (q sistema), debe ser igual al calor ganado o perdido por los alrededores, (q alrededores). Este flujo de calor entre el sistema y sus alrededores y que va en dirección contraria (lo que pierde uno, lo gana el otro), se puede expresar con la ecuación:

$$q \text{ sistema} = - q \text{ alrededores} \quad (5.6)$$

Por la definición previa de los alrededores, la ecuación se convierte en:

$$q \text{ sistema} = - q (\text{calorímetro}) - q (\text{agua}) \quad (5.7)$$

Para un proceso exotérmico (desprende calor), esta ecuación del flujo de calor se puede expresar como:

$$q \text{ perdido por el sistema} = q \text{ ganado por los alrededores}$$

$$q \text{ perdido por el sistema} = q \text{ ganado por el calorímetro} + q \text{ ganado por el agua}$$

De manera similar, para un proceso endotérmico se puede expresar como:

q ganado por el sistema = q perdido por los alrededores

Para hacer los cálculos se hacen varias presunciones o aproximaciones. Se presume que los valores del calor específico y la densidad de las soluciones son iguales a las de agua pura. La capacidad calorífica del calorímetro se puede determinar experimentalmente o se presume un valor ya determinado, así:

$$C_{e_{\text{agua}}} = 1.00 \text{ cal/(g} \cdot ^\circ\text{C)} = 4.184 \text{ J/(g} \cdot ^\circ\text{C)}; \rho_{\text{agua}} = 1.0 \text{ g/mL}; C_{\text{calorímetro}} = ?$$

Luego se utilizan las ecuaciones para calcular el calor, así:

$$q (\text{calorímetro}) = C_{\text{calorímetro}} \times \Delta t$$

$$q (\text{agua}) = C_{e_{\text{agua}}} \times m_{\text{agua}} \times \Delta t; \quad (\Delta t = t_f - t_i)$$

Para expresar el calor en términos de cambio de entalpía (ΔH), el resultado de q_{sistema} debe expresarse en kJ y luego dividirse entre los moles del reactivo limitante, de modo que se obtiene en kJ/mol, así:

$$\Delta H = q_{\text{sistema}} / \text{moles de reactivo} \quad (5.8)$$

Método gráfico

Resulta imposible observar la temperatura máxima que debe producirse por la liberación del calor o la temperatura mínima posible por la absorción de calor, y que corresponde a T_p , debido a que inevitablemente cierta cantidad de calor escapa a través de las paredes del calorímetro.

Para corregir el valor de T_p se utiliza un método gráfico. Al mezclar las soluciones en el calorímetro se van haciendo medidas de temperatura a un intervalo de tiempo definido, como, por ejemplo, cada 30 segundos o cada minuto, supongamos que al graficar los datos obtenemos algo

como lo siguiente:

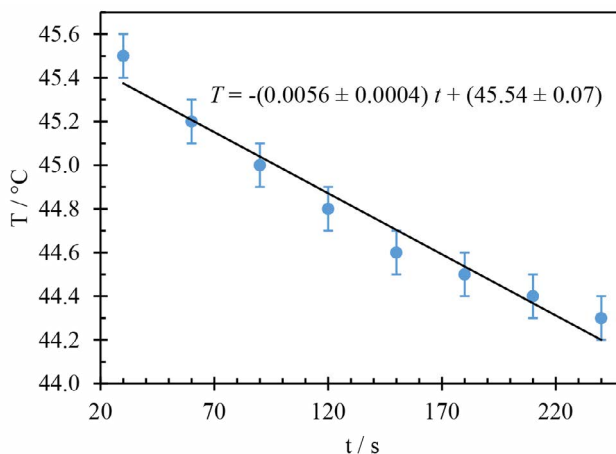


Figura 5.1 Gráfica que ilustra el uso del método gráfico para la determinación de las pérdidas energéticas en un calorímetro.

Se grafican los datos obtenidos y se obtiene una regresión lineal para obtener una extrapolación para obtener T_f a tiempo cero (Figura 5.1). De esta forma, se observa que la temperatura a tiempo 0 es de 45.54 °C.

Descripción/Instrucciones de la actividad modo I

Materiales y métodos:

1. vasos de poliestireno de 8 oz con una tapa
2. Termómetro
3. Vaso de precipitado de 150 ml
4. Mechero
5. Vaso de precipitado de 400 ml
6. Probeta de 100 ml
7. Tubo de ensayo
8. Agitador
9. 25 g de un metal desconocido

Procedimiento para la determinación de la capacidad calorífica (C_p) del calorímetro:

1. Monte el sistema del calorímetro, colocando un vaso de poliestireno dentro del otro.
2. Coloque 50.0 ml de agua destilada en el vaso del calorímetro, que debe estar limpio y seco.
3. Coloque la tapa del calorímetro y pase el termómetro a través de la tapa hasta que llegue al líquido. Mida la temperatura del agua. Anote esta temperatura, que corresponde a T_i del agua fría.
4. En un vaso de precipitado de 150 ml, limpio y seco, coloque 50.0 ml de agua destilada y caliente el agua hasta una temperatura de alrededor de 45° C. Cuando se estabilice, mida la temperatura del agua caliente. Anote esta temperatura, que corresponde a T_i del agua caliente.
5. Agite el agua fría del calorímetro, y mientras lo hace, añada el agua caliente del vaso, tape el calorímetro y comience a agitar la mezcla moviendo el calorímetro.
6. Desde el momento en que se mezcla, mida la temperatura del sistema cada 30 segundos durante aproximadamente 5 minutos.
7. Para hallar el valor de T_f del sistema, dibuje la gráfica de temperatura como función de tiempo. Luego extrapole la línea hasta el valor de tiempo = 0 segundo (que corresponde al momento de mezclar) y lea el valor de temperatura que le corresponda. Esta será la temperatura final, T_f .
8. Repita el experimento.
9. Instrucciones de la actividad con pasos numerados.

Procedimiento para la determinación de la capacidad calorífica (C_p) del calorímetro:

1. Pese una muestra de alrededor de 25 g del metal asignado y póngalo a un tubo de ensayo limpio y seco.
2. Prepare un baño para calentar usando un vaso de precipitado de 400 ml, medio lleno de agua (200 ml). Utilizando un soporte de hierro y agarradera, coloque el tubo de ensayo con el metal dentro del vaso de

- modo que el nivel del agua fuera del tubo esté sobre el nivel del metal.
3. Caliente el agua hasta que hierva y regule el calentamiento de modo que la temperatura se mantenga por alrededor de cinco minutos. De este modo se logra que el metal esté a la misma temperatura que el agua.
 4. Monte el sistema del calorímetro con los vasos de poliestireno.
 5. Usando una probeta de 100 ml, añada 20 ml de agua destilada al vaso del calorímetro.
 6. Cuando la temperatura se equilibre, anote la temperatura del agua hirviendo, que corresponde a la temperatura inicial, T_i , del metal.
 7. Mida y anote la temperatura del agua en el calorímetro, que corresponde a t_i del agua fría y del calorímetro.
 8. Remueva cuidadosamente el tubo del agua hirviendo y transfiera el metal al calorímetro, cuidando que no salpique agua fuera del calorímetro. Tape inmediatamente el calorímetro y agite la mezcla.
 9. Desde el momento en que se mezcla, mida la temperatura del sistema cada 30 segundos durante aproximadamente 5 minutos.
 10. Para hallar el valor de T_f para el proceso, dibuje la gráfica de temperatura como función de tiempo. Luego extrapole la línea hasta el valor de tiempo = 0 segundos (que es el momento en el que se mezclan los reactivos) y lea el valor de temperatura que le corresponde. Esta será la temperatura final, T_f .
 11. Repita el experimento.

Cálculos / Formulario / Fórmulas relacionadas

Determinación de la capacidad calorífica de un calorímetro

Suponga que tiene 100 ml de agua a 37 °C y se añaden a un calorímetro que contiene 100 ml de agua a 25 °C, la temperatura final del sistema fue de 30.5 °C.

El calor absorbido por el calorímetro se puede obtener por medio de la ecuación de flujo de calor, al sustituir los datos experimentales y resolviendo por q calorímetro:

$$Q_{\text{sistema}} = -q_{\text{calorímetro}} - q_{\text{agua}}$$

Como el signo solo establece la dirección del flujo de calor, esta ecuación se puede expresar como:

$$q_{\text{perdido por agua caliente}} = q_{\text{ganado por el calorímetro}} + q_{\text{ganado por agua fría}}$$

$$q_{\text{agua caliente}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{agua fría}}$$

$$\Delta T_{\text{agua caliente}} = 37.00\text{ }^{\circ}\text{C} - 30.50\text{ }^{\circ}\text{C} = 6.50\text{ }^{\circ}\text{C} ;$$

$$\Delta T_{\text{a. fría}} = 30.50\text{ }^{\circ}\text{C} - 25.00\text{ }^{\circ}\text{C} = 5.50\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Luego se sustituye en la ecuación 5.5:

$$q_{\text{agua caliente}} = (4.184\text{ J/(g} \cdot ^{\circ}\text{C)}) \times 100.0\text{ mL} \times 1.00\text{ g/mL} \times 6.50\text{ }^{\circ}\text{C} = 2.72 \times 10^3\text{ J}$$

$$q_{\text{agua fría}} = (4.184\text{ J/(g} \cdot ^{\circ}\text{C)}) \times 100.0\text{ mL} \times 1.00\text{ g/mL} \times 5.50\text{ }^{\circ}\text{C} = 2.30 \times 10^3\text{ J}$$

$$q_{\text{calorímetro}} = q_{\text{a. caliente}} - q_{\text{agua fría}} = 2.72 \times 10^3\text{ J} - 2.30 \times 10^3\text{ J} = 0.42 \times 10^3\text{ J}$$

Para hallar la capacidad calorífica (C) del calorímetro se resuelve de la ecuación 5.3

$$q = C \times \Delta T$$

El ΔT del calorímetro es igual al del agua fría ya que ambos estaban a igual temperatura inicial.

$$q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{calorímetro}} \times \Delta T_{\text{agua fría}}$$

$$C_{\text{calorímetro}} = \frac{q_{\text{calorímetro}}}{\Delta T_{\text{agua fría}}} = \frac{0.42 \times 10^3 \text{ J}}{5.50 \text{ } ^\circ\text{C}} = 76.4 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}}$$

Procedimiento para calcular la capacidad calorífica de un metal

Supongamos que tenemos los siguientes datos para realizar nuestro cálculo.

Una muestra de 25.0 g de un metal desconocido a 90.0° C, se mezcla con 25.0 ml de agua en un calorímetro a temperatura inicial de 25.0° C. La temperatura final del sistema fue de 29.0° C. La capacidad calorífica (C) del calorímetro es 76.4 J/°C.

Aplicando la ecuación de flujo de calor, al sustituir los datos experimentales y resolviendo por q_{sistema} :

$$Q_{\text{sistema}} = - q_{\text{calorímetro}} - q_{\text{agua}}$$

Como el signo solo establece la dirección del flujo de calor, esta ecuación se puede expresar como:

$$q_{\text{perdido por el metal}} = q_{\text{ganado por el calorímetro}} + q_{\text{ganado por el agua}}$$

$$q_{\text{metal}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{agua}}$$

$$\Delta T_{\text{metal}} = 90.0\text{ }^{\circ}\text{C} - 29.0\text{ }^{\circ}\text{C} = 61.0\text{ }^{\circ}\text{C} ; \quad \Delta T_{\text{agua}} = 29.0\text{ }^{\circ}\text{C} - 25.0\text{ }^{\circ}\text{C} = 4.0\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Se sustituye en las ecuaciones: $q = s \times m \times \Delta T$ y $q = C \times \Delta T$, así:

$$q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{calorímetro}} \times \Delta T = 76.4\text{ J/}^{\circ}\text{C} \times 4.0\text{ }^{\circ}\text{C} = 3.1 \times 10^2\text{ J}$$

$$q_{\text{agua}} = (4.184\text{ J/(g} \cdot ^{\circ}\text{C)}) \times 25.0\text{ mL} \times 1.00\text{ g/mL} \times 4.0\text{ }^{\circ}\text{C}) = 4.2 \times 10^2\text{ J}$$

$$q_{\text{metal}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{agua}} = 3.1 \times 10^2\text{ J} + 4.2 \times 10^2\text{ J} = 7.3 \times 10^2\text{ J}$$

El calor específico (C_e) del metal se resuelve de la ecuación $q = C_e \times m \times \Delta T$, así:

$$q_{\text{metal}} = (C_{e\text{ metal}} \times m_{\text{metal}} \times \Delta T_{\text{metal}}) = 7.3 \times 10^2\text{ J}$$

$$C_{e\text{ metal}} = \frac{7.3 \times 10^2\text{ J}}{m_{\text{metal}} \times \Delta T_{\text{metal}}} = \frac{7.3 \times 10^2\text{ J}}{25\text{ g} \times 61.0\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{0.48\text{ J}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

Precauciones

1. Procure tener cuidado al sumergir el extremo del termómetro, lo ideal es que no haga contacto con la superficie del calorímetro y se ubique al centro de la muestra. No utilice el termómetro como agitador.
2. Verifique las condiciones de operación del mechero antes de encenderlo. Si en algún momento sospecha de un mal funcionamiento o fuga comuníquelo con el responsable del laboratorio.
3. Tenga precaución de no dejar material inflamable cerca del área donde manipula el mechero.
4. Sujete siempre con firmeza las pinzas durante la manipulación de la pieza metálica.

Métrica o rúbrica de evaluación

Criterio (% Eval)	Descripción del criterio	Observaciones
Presentación (10 %)	Consiste de una portada o carátula donde se muestre la información general del estudiante y de la práctica	Deberá contar con nombre(s) y código(s) del (o los) alumno(s), fecha de entrega, nombre de la materia, nombre de la práctica y objetivo de la práctica.
Desarrollo y metodología (20 %)	Se presentará información general relacionada con el tema, así como el listado de materiales y el procedimiento a seguir por el alumno.	Cada sección deberá estar separada de otra y debidamente identificada.
Evidencia visual (30 %)	Deberá presentarse material fotográfico de los alumnos que participen, mostrando el sistema con el que trabajan, así como momentos clave de la práctica.	Las fotografías deberán ir en la secuencia seguida en la práctica, y un pie de foto donde se describa brevemente la actividad realizada.
Cálculos y resultados (10 %)	Se presentará una tabla con los datos obtenidos de la práctica, así como los cálculos realizados para determinar la energía liberada.	La tabla deberá presentar las cantidades y unidades correspondientes, así como el análisis dimensional realizado para obtener las unidades finales.
Observaciones y conclusiones (20 %)	Se elaborará una sección donde se describan las impresiones, los fenómenos observados y las conclusiones basadas en la teoría y la práctica.	Pueden presentarse varias observaciones individuales en forma de listado o una conclusión en equipo.
Bibliografía (10 %)	Listado de libros, revistas, artículos y páginas de internet consultadas para obtener la información de la discusión de la práctica.	Lista en formato APA donde se presenten las fuentes utilizadas para la elaboración del reporte de práctica.
Total (100 %)		

Material de consulta

Cengel, Y. & Boles, M. (2015). Termodinámica. México: McGrawHill
Goswami D. (2008). Energy Conversion. UK: CRC-Press.

Producto

Los resultados e investigación realizada para esta práctica deben presentarse en el formato un reporte de laboratorio y respetando los comentarios en la sección donde aparece la métrica de evaluación. Recuerde incluir evidencias fotográficas de la realización de la práctica en el laboratorio y las preguntas planteadas en las secciones previas con sus respectivas respuestas.

Los resultados deben incluir las siguientes tablas:

Recolección de datos de la capacidad calorífica del calorímetro (C_p)

	Experimento No. 1	Experimento No. 2
Volumen de agua caliente (mL)		
Ti del agua caliente (°C)		
Volumen de agua fría (mL)		
Ti del agua fría (°C)		

Tiempo (segundos)	30	60	90	120	150	180	210	240
Temperatura final (°C) Experimento 1								
Temperatura final (°C) Experimento 2								

Resultados de los cálculos

T_f (°C) de la gráfica		
Δt del agua caliente (°C)		
Δt del agua fría (°C)		
Calor perdido por el agua caliente (q_{sistema}) en J		
Calor ganado por el agua fría en J		
Calor ganado por el calorímetro (con la ecuación de flujo de calor)		
Capacidad calorífica (C_p) del calorímetro (J/°C)		
Capacidad calorífica promedio (J/°C)		

Recolección de datos de la capacidad calorífica de un metal (C_e)

	Experimento No. 1	Experimento No. 2						
Masa del metal (g)								
Ti del metal (temperatura del agua caliente (°C))								
Volumen de agua en el calorímetro (mL)								
Ti del agua del calorímetro (°C)								
Tiempo (segundos)	30	60	90	120	150	180	210	240
Temperatura final (°C) Experimento 1								
Temperatura final (°C) Experimento 2								

Resultados de los cálculos

T_f (°C) de la gráfica		
Δt del metal (°C)		
Δt del agua y del calorímetro (°C)		
Calor ganado por el calorímetro (J)		
Calor ganado por el agua (J)		
Calor perdido por el metal (J) (con la ecuación de flujo de calor)		
Calor específico (C_e) del metal (J/g °C)		
Calor específico promedio (J/g °C)		

