

## 14. ENTALPÍA DE FUSIÓN DEL HIELO

### OBJETIVO

Determinar la entalpía de fusión del hielo,  $\Delta H_f$ , utilizando el método de las mezclas.

Previamente, ha de determinarse el equivalente en agua del calorímetro,  $K$ , para cuantificar su aporte al balance energético del proceso.

### MATERIAL

- (1) Calorímetro.
  - (2) Balanza digital.
  - (3) Vaso de precipitado.
  - (4) Probeta.
  - (5) Termómetro.
  - (6) Manta térmica.
- Agua, hielo.



## FUNDAMENTO TEÓRICO

La entalpía de fusión del hielo,  $\Delta H_f$ , se define como<sup>1</sup> la cantidad de calor necesaria para pasar la unidad de masa de hielo del estado sólido al líquido a la temperatura de fusión del mismo. Si la presión bajo la cual se produce el cambio de fase se mantiene constante e igual a 1 atmósfera, la temperatura de fusión también se mantiene constante y es igual a 0°C.

( $\Delta H_f$  también solía denominarse calor “latente” de fusión ya que, durante este cambio de estado, el calor que absorbe el hielo no origina cambio alguno de su temperatura, como si estuviera “oculto o escondido”). Al fundirse el hielo, esta ganancia de energía se transforma en el trabajo de contracción de volumen (el hielo es menos denso que el agua a la misma temperatura) y, sobre todo, en aumentar su entropía (o desorden interno).

Cuando una masa  $m$  de hielo cambia de estado sólido al líquido, a presión y temperatura constantes, absorbe de su entorno una energía igual a:

$$Q = m \Delta H_f \quad [14-1]$$

(A presión atmosférica y 0°C,  $\Delta H_f = 79 \text{ kcal/kg} = 333.5 \text{ kJ/kg}$ ).

Podemos determinar el calor latente de fusión del hielo,  $\Delta H_f$ , midiendo cómo varía la temperatura de una mezcla de agua y hielo cuando éste se funde.

Si no existen cambios de estado, el incremento de calor  $Q$  que absorbe o cede un cuerpo de masa  $m$  y de calor específico  $c$ , entre una temperatura inicial  $T_o$  y una temperatura final  $T_f$ , es:

$$Q = m c (T_f - T_o) \quad [14-2]$$

(En el caso del agua,  $c = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} = 4184 \text{ J/kg K}$ ).<sup>2</sup>

Para evitar intercambios de calor con el medio ambiente, debemos hacer la mezcla dentro de un calorímetro, el cual es, simplemente, un recipiente cerrado y térmicamente aislado con el exterior. Cuando en el interior de un calorímetro se coloca un líquido a temperatura distinta de la suya, el calorímetro absorbe (o cede) algo de calor. A la hora de establecer el balance calorimétrico (calor cedido igual a calor absorbido) podemos imaginar que el calorímetro se comporta como una cantidad de agua adicional que se calentara o enfriara al mezclarse con diferentes masas de agua.

Se define así el equivalente en agua del calorímetro ( $K$ ), como la masa de agua que absorbería (o cedería) la misma cantidad de calor que el calorímetro, para modificar su temperatura desde la inicial del calorímetro hasta la final del mismo.

Para determinar  $K$ , se mezclan masas de agua a distintas temperaturas, se mide la temperatura final de equilibrio, y se calcula el balance calorimétrico del proceso.

Este procedimiento se denomina método de las mezclas y vamos a utilizarlo también para la determinación de  $\Delta H_f$  (una vez conocido  $K$ ) fundiendo un trozo de hielo en agua dentro del calorímetro y observando la variación de temperaturas hasta alcanzar el equilibrio térmico. Así el valor de  $\Delta H_f$  se deducirá aplicando de nuevo la ley de conservación de la energía para un sistema aislado.

<sup>1</sup> J.W. Kane, M.M. Sternheim. *Física. Sección 12.3*

<sup>2</sup> P.A. Tipler. *Física para la ciencia y la tecnología. Vol 1. Capítulo 19.*

## MÉTODO

### 1.-Determinación del equivalente en agua del calorímetro

NOTA: El calorímetro debe mantenerse continuamente tapado durante todos los experimentos. Para minimizar el intercambio de calor con el medio ambiente, sólo se destapará mientras se introduzca algo en él.

(1.1) Para determinar el equivalente en agua del calorímetro, comienza pesando el calorímetro vacío y seco, y anota el valor de la masa obtenido,  $M_{cal}$ .

A continuación, toma una cantidad de agua (aproximadamente unos 200 cm<sup>3</sup>) y, utilizando la manta térmica, caliéntala hasta unos 10°C por encima de la temperatura ambiente del laboratorio. Una vez caliente, vierte este agua en el calorímetro y ciérralo. Determina ahora la masa del calorímetro con el agua,  $M_{(cal+agua[1])}$ .

La masa de agua añadida,  $M_a$ , se obtendrá por diferencia entre las dos pesadas anteriores:

$$M_a = M_{(cal+agua[1])} - M_{cal} \quad [14-3]$$

(1.2) Agita suavemente el calorímetro y observa cómo evoluciona el nivel del mercurio en el termómetro del calorímetro; cuando este nivel se estabilice, anota el valor de la temperatura,  $T_1$ , del sistema (calorímetro + agua[1]).

Mientras se estabiliza la temperatura en el calorímetro, toma aparte otros 200 cm<sup>3</sup> de agua y enfríalos añadiendo un poco de hielo picado (hasta unos 10°C por debajo de la temperatura ambiente). Cuando se ha enfriado el agua y en **la mezcla no queda nada de hielo**, se toma nota de la temperatura de esta agua fría,  $T_2$ , y *después* se vierte en el calorímetro y se tapa.

Fíjate en que has medido la temperatura del agua fría ( $T_2 < T_{ambiente}$ ) antes de verterla en el calorímetro, mientras que la del agua caliente ( $T_1 > T_{ambiente}$ ) la mediste después.

(1.3) La masa de agua fría añadida,  $M_b$ , se obtiene pesando de nuevo el calorímetro con el agua caliente y fría. Si la masa total es ahora  $M_{(cal+agua[1]+agua[2])}$ , la masa de agua fría es:

$$M_b = M_{(cal+agua[1]+agua[2])} - M_{(cal+agua[1])} \quad [14-4]$$

(1.4) Seguidamente agita suavemente el calorímetro con la mezcla de agua. Observa el termómetro y cuando se estabilice su lectura (puede tardar algunos minutos) anota la temperatura final de equilibrio de la mezcla,  $T_{final}$ .

Hasta llegar al equilibrio térmico, el calorímetro y el agua caliente han disminuido su temperatura (la temperatura absoluta es una medida de la energía cinética de traslación de las moléculas) cediendo calor al agua fría, que a su vez aumenta así su temperatura. Según la ecuación [14-2], podremos escribir el principio de conservación de la energía como la ecuación de balance calorimétrico en el equilibrio:

$$c(M_a + K)(T_1 - T_{final}) = c M_b (T_{final} - T_2) \quad [14-5]$$

Por tanto, puede calcularse el valor del equivalente en agua del calorímetro,  $K$ , a partir de nuestros datos experimentales:

$$K = \frac{M_b(T_{final} - T_2)}{(T_1 - T_{final})} - M_a \quad [14-6]$$

## 2.- Determinación la entalpía de fusión del hielo.

(2.1) Para determinar la entalpía de fusión del hielo,  $\Delta H_f$ , toma aproximadamente unos 40 gramos de hielo granizado (la medida precisa de esta masa  $M_H$  se realizará más tarde, por diferencia de pesadas) y sécalo lo más posible, sin tocarlo directamente con los dedos. En el calorímetro tenemos el agua que queda de la primera parte de la práctica. Justo antes de echar el hielo en el calorímetro, lee y anota nuevamente la temperatura de equilibrio del calorímetro con la mezcla de agua,  $T_3$  (esta temperatura deberá coincidir prácticamente con la última que hizo,  $T_{final}$ , pero puede diferir ligeramente debido a que al no ser el calorímetro un aislante perfecto intercambia energía térmica, por radiación, con el ambiente).

(2.2) Introduce el hielo en el calorímetro, tápalo y sigue atentamente la evolución de la temperatura del sistema (calorímetro más mezcla de hielo y agua), cada 30 segundos durante varios minutos, hasta que todo el hielo se haya fundido. Para comprobar que el hielo se ha fundido, no debes estar destapando continuamente el calorímetro; lo sabrás porque la temperatura deja de bajar hasta estabilizarse en un cierto valor mínimo durante unos minutos. Anota esta temperatura, que denominaremos  $T'_{final}$ .

(2.3) Para medir la masa de hielo,  $M_H$ , pesa una vez más el calorímetro con todo lo que contiene, y anota su masa  $M_{(cal + agua[1] + agua[2] + hielo fundido)}$ ; Entonces:

$$M_H = M_{(cal + agua[1] + agua[2] + hielo fundido)} - M_{(cal + agua[1] + agua[2])} \quad [14-7]$$

Atendiendo al principio de conservación de la energía en este último experimento, el calor cedido por el conjunto formado por el agua caliente y el calorímetro, mientras disminuye su temperatura desde  $T_3$  hasta la de equilibrio  $T'_{final}$ , es absorbido por el hielo primero para fundirse (entalpía o calor “latente” de fusión) y luego, ya en estado líquido, para elevar su temperatura desde la de fusión ( $T_{fusión} = 0^\circ C$ ) hasta la temperatura de equilibrio  $T'_{final}$ .

Este balance calorimétrico se expresa como:

$$c(M_{(cal + agua[1] + agua[2])} - M_{cal} + K)(T_3 - T'_{final}) = M_H \Delta H_f + M_H c(T'_{final} - T_{fusión}) \quad [14-8]$$

Por tanto, la entalpía de fusión del hielo, o energía asociada al cambio de estado sólido a estado líquido del agua,  $\Delta H_f$ , despejando de [14-8], vendrá dada por:

$$\Delta H_f = \frac{c(M_{(cal + agua[1] + agua[2])} - M_{cal} + K)(T_3 - T'_{final})}{M_H} - c(T'_{final} - T_{fusión}) \quad [14-9]$$

Nombre :		Apellidos :	
Curso :		Grupo :	
Fecha :		Letra de prácticas :	

### DATOS EXPERIMENTALES

Rellena la tabla de las medidas directas realizadas, expresándolas en concordancia con su error experimental, asociado a la precisión de los aparatos de medida:

APARATO DE MEDIDA	PRECISIÓN (unidades)
<b>Báscula</b>	
<b>Termómetro</b>	

MEDIDAS DIRECTAS		(VALOR $\pm$ Incertidumbre) unidades
(1.1)	$M_{\text{cal}}$	
(1.1)	$M_{(\text{cal} + \text{agua}[1])}$	
(1.2)	$T_{\text{ambiente}}$	
(1.2)	$T_1$	
(1.2)	$T_2$	
(1.3)	$M_{(\text{cal} + \text{agua}[1] + \text{agua}[2])}$	
(1.4)	$T_{\text{final}}$	
(2.1)	$T_3$	
(2.2)	$T'_{\text{final}}$	
(2.3)	$M_{(\text{cal} + \text{agua}[1] + \text{agua}[2] + \text{hielo fundido})}$	

Rellena la tabla de tus resultados experimentales (El cálculo de las incertidumbres indirectas lo realizarás más adelante)

MEDIDAS INDIRECTAS		VALOR (unidades)
(1.1)	$M_a$	
(1.3)	$M_b$	
(2.3)	$M_H$	

Refleja por escrito tus cálculos de  $K$  y de  $\Delta H_f$  :

MEDIDAS INDIRECTAS		VALOR (unidades)	VALOR (unidades S.I.)
[14-6]	$K$		
[14-9]	$\Delta H_f$		

Nombre :		Apellidos :	
Curso :		Grupo :	
Fecha :		Letra de prácticas :	

### RESUMEN DE RESULTADOS

(A) Calcula a continuación las incertidumbres de medida indirecta para  $M_a$ ,  $M_b$  y  $M_H$ , a partir de las incertidumbres de medida directa correspondientes (ver ecuaciones 14.3, 14.4 y 14.7), indicando los cálculos que has realizado para obtener los resultados  $\Delta M_a$ ,  $\Delta M_b$  y  $\Delta M_H$ .

$$\Delta M_a = \Delta M_b = \Delta M_H =$$

Rellena la siguiente tabla expresando el valor de las medidas indirectas en concordancia con la incertidumbre calculada:

MEDIDAS INDIRECTAS	(VALOR $\pm$ Incertidumbre) unidades
$M_a$	
$M_b$	
$M_H$	

(B) Calcula a continuación la incertidumbre de medida indirecta para la entalpía de fusión del hielo  $\Delta(\Delta H_f)$ , suponiendo, para simplificar, que en la ecuación [14.9] la incertidumbre de  $c$  es nula, o sea:  $\Delta H_f = \Delta H_f(\Delta M_b, \Delta K, \Delta T_i)$ . Refleja el resultado de  $\Delta(\Delta H_f)$  y su respectivo redondeo a una sola cifra significativa.

### FÓRMULA GENÉRICA DE LA INCERTIDUMBRE INDIRECTA

$\Delta K$	$= \left  \frac{\partial K}{\partial M_b} \right  \Delta M_b + \left  \frac{\partial K}{\partial M_a} \right  \Delta M_a + \left  \frac{\partial K}{\partial T_f} \right  \Delta T_f + \left  \frac{\partial K}{\partial T_1} \right  \Delta T_1 + \left  \frac{\partial K}{\partial T_2} \right  \Delta T_2$ $= \left  \frac{T_f - T_2}{T_1 - T_f} \right  \Delta M_b + \Delta M_a + \left  \frac{-M_b (T_f - T_2)}{(T_1 - T_f)^2} \right  \Delta T_f + \left  \frac{M_b (T_1 - T_2)}{(T_1 - T_f)^2} \right  \Delta T_1 + \left  \frac{-M_b}{T_1 - T_f} \right  \Delta T_2$
$\Delta(\Delta H_f)$	$= \left  \frac{\partial H_f}{\partial M_c} \right  \Delta M_c + \left  \frac{\partial H_f}{\partial M_c} \right  \Delta M_c + \left  \frac{\partial H_f}{\partial K} \right  \Delta K + \left  \frac{\partial H_f}{\partial M_h} \right  \Delta M_h + \left  \frac{\partial H_f}{\partial T_3} \right  \Delta T_3 + \left  \frac{\partial H_f}{\partial T' f} \right  \Delta T' f + \left  \frac{\partial H_f}{\partial T_{fus}} \right  \Delta T_{fus}$ $= \left  \frac{c(T_3 - T' f)}{M_h} \right  (\Delta M_c + \Delta M_c + \Delta K) + \left  \frac{-c(M_c - M_c + K)(T_3 - T' f)}{M_h^2} \right  \Delta M_h +$ $+ \left  \frac{c(M_c - M_c + K)}{M_h} \right  \Delta T_3 + \left  \frac{-c(M_c - M_c + K)}{M_h} - c \right  \Delta T' f + c \Delta T_{fus}$

Expresa por escrito el cálculo de las incertidumbres indirectas de  $\Delta K$  y  $\Delta(\Delta H_f)$ , indicando las unidades y la contribución numérica de cada sumando afectado de incertidumbre.

VARIABLE	VALOR (unidades)	VALOR (unidades S.I.)
$\Delta K$		

Cálculo de  $\Delta(\Delta H_f)$ :

¿Qué sumando afecta más al cálculo de la incertidumbre  $\Delta(\Delta H_f)$ ?

VARIABLE	VALOR (unidades)	VALOR (unidades S.I.)
$\Delta H_f$		

Expresa convenientemente, en concordancia con su incertidumbre indirecta, el valor experimental obtenido para el equivalente en agua del calorímetro y para la entalpía de fusión del hielo, en el Sistema Internacional de unidades:

<i>MEDIDAS INDIRECTAS</i>	<i>(VALOR <math>\pm</math> Incertidumbre) unidades S.I.</i>
K	
$\Delta H_f$	

Valora la precisión de tu resultado experimental (error relativo en tanto por ciento:  $100 \cdot \Delta(\Delta H_f) / \Delta H_f$ ):

Valora la exactitud de tu resultado comparándolo con el valor  $\Delta H_f = 79 \text{ kcal/kg} = 333.5 \text{ kJ/kg}$  (error relativo en tanto por ciento:  $100 \cdot |\Delta H_{f \text{ experimental}} - \Delta H_{f \text{ teórico}}| / \Delta H_{f \text{ teórico}}$ ):

**CUESTIONES (Razona las respuestas):**

Analiza brevemente las posibles fuentes de error no incluidas en el cálculo de la incertidumbre de  $\Delta H_f$ .

Si el equivalente en agua del calorímetro es tal que  $K = 50 \text{ g}$ , ¿significa esto que la masa del calorímetro es igual a 50 gramos?. ¿Te parece lógico tu resultado experimental obtenido para  $K$ ?

Por qué es preciso no tener hielo cuando se determina el equivalente en agua del calorímetro? (ver ec. 14.5)

¿Por qué el hielo añadido ha de estar seco cuando se trata de determinar su entalpía de fusión según la ecuación (14.9)?.

¿A qué temperatura crees que está el hielo granizado del experimento?

¿Podría estar un trozo genérico de hielo a una temperatura inferior a la de fusión?

Si hubiera sido así en nuestro experimento, ¿sería exacto el balance calorimétrico de la ecuación (14.8)?

Usa las ecuaciones (14.1) y (14.2) para explicar por qué un cubito de hielo con una temperatura de  $-3^\circ\text{C}$  que se introduzca en una piscina de dimensiones olímpicas con agua a una temperatura de unos  $23^\circ$  apenas altera la temperatura de ésta.