

CALOR INTEGRAL Y DIFERENCIAL DE SOLUCIÓN

OBJETIVO

- Determinar el calor integral y los calores diferenciales de las soluciones de H_2SO_4 y NH_4NO_3 como funciones de concentración

FUNDAMENTO TEÓRICO

CALOR INTEGRAL Y DIFERENCIAL DE SOLUCIÓN

CALOR DIFERENCIAL DE DISOLUCIÓN.

Cuando se disuelve 1 mol de soluto, el calor absorbido o liberado no es una cantidad constante, sino que varía con la concentración de la disolución. El calor absorbido o liberado por mol de soluto en cualquier instante del proceso de disolución se denomina calor diferencial de disolución. El proceso de disolución de una sustancia suele ir acompañado de una absorción o desprendimiento de calor que, referido a un mol de sustancia. Sin embargo, esta magnitud no es constante sino que depende de la cantidad de disolvente y, por lo tanto, de la concentración de la disolución. Al disolver gradualmente una masa de sustancia en una cantidad de disolvente dada, la composición de la disolución varía desde la del disolvente puro hasta la de la disolución final. La expresión:

$$\left. \frac{\partial(\Delta H)}{\partial n} \right|_{p,T}$$

Se conoce como “Calor diferencial de disolución”.

CALOR INTEGRAL DE DISOLUCIÓN.

Se define como la variación de entalpía que se produce al disolver una determinada cantidad de soluto en cierta cantidad de disolvente. La variación total de calor, por mol de soluto, cuando la disolución se ha completado, es el calor integral de disolución. El calor integral de disolución varía con el número de moles de disolvente en los que se ha disuelto el soluto. Cuando el soluto se disuelve en una cantidad de disolución tan grande que cualquier dilución adicional no da lugar a ninguna variación de calor, se emplea el subíndice (aq) en la ecuación

termoquímica. El efecto térmico tan frecuentemente observado al mezclar ácido sulfúrico con una gran cantidad de agua puede representarse por la ecuación

Se denomina calor integral de solución al cambio de entalpía, cuando 1 mol de soluto se mezcla con una cantidad fija de solvente puro. Entonces el calor integral de solución está relacionado con la cantidad de solvente o corresponde a una concentración determinada.

Sin embargo, es más interesante conocer la cantidad de calor absorbida o desprendida por mol de sustancia en el proceso completo, es decir, cuando se disuelve toda la sustancia en la cantidad de disolvente elegida. A la cantidad de calor generada en estas condiciones y viene dado por:

$$\Delta H = \left\{ \int_0^n \frac{\partial(\Delta H)}{\partial n} \right\}_{p,T} dT$$

Se debe diferenciar el calor integral de solución de calor integral de dilución (este último es la variación de entalpía de solución cuando 1 mol de soluto se diluye con el mismo solvente puro de una concentración a otra y es igual a la diferencia de calores integrales de cada una de las concentraciones).

En el límite cuando la fracción molar del solvente tiende a 1 se tiene el calor integral del soluto a dilución infinita ($\Delta H_{\text{int}}^\infty$) y es igual al calor absorbido por el sistema cuando un mol de soluto se disuelve en una cantidad infinita de solvente a T y P constantes.

Experimentalmente se observa que la entalpía integral de solución ΔH_{int} , depende de T, P, n_1 y n_2 (para una mezcla de dos componentes: un soluto y el solvente); esto es:

$$\Delta H_{\text{int}} = \Delta H_{\text{int}}(T, P, n_1, n_2)$$

La diferencia total de (1) es:

$$d \Delta H_{\text{int}} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial T} \right) dt + \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} dn_2$$

Para un proceso a T y P constantes:

$$d \Delta H_{\text{int}} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} dn_2$$
$$d \Delta H_{\text{int}} = \Delta \bar{H}_1 dn_1 + \Delta \bar{H}_2 dn_2$$

Donde:

$$\Delta \bar{H}_1 = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial n_1} \right) \quad \Delta \bar{H}_2 = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{int}}}{\partial n_2} \right)$$

En la termodinámica se demuestra que la ecuación es equivalente a:

$$\Delta H_{\text{int}} = \Delta \bar{H}_1 n_1 + \Delta \bar{H}_2 n_2$$

$\Delta \bar{H}_1$ y $\Delta \bar{H}_2$ son los calores diferenciales o las entalpías molares parciales de solución del soluto y solvente respectivamente y son funciones de T, P y al composición de la solución. El calor diferencial de solución implica una situación en la que se mide el incremento de entalpía cuando un mol de solvente o de soluto se disuelve en un volumen tan grande de solución que no se aprecia cambio apreciable en la concentración de esta.

Una curva característica que representa la variación del calor integral de 1 mol de soluto ($n_2 = 1 = \text{cte.}$) en solvente (n_1).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

MATERIALES

- Probeta
- Calorímetro
- Sensor de temperatura
- Cronometro



REACTIVOS

- Agua destilada
- Solución de H_2SO_4 al 98%
- Solución de NH_4NO_3 al 99 %
- Solución de NH_4NO_3 10N

PROCEDIMIENTO

- Disponer del termo 150 ml de agua destilada a temperatura ambiente
- Luego agregar una cantidad determinada de soluto H_2SO_4 concentrado, dejar que establezca el equilibrio por 4 minutos. Anotar la temperatura
- Repetir el experimento con la misma cantidad de soluto hasta el volumen indicado en tabla
- Realizar la misma operación para el soluto NH_4NO_3 99% y para el NH_4NO_3 10N

Para el H_2SO_4 concentrado:

H_2SO_4							
N°	V (ml)	T(°C)	ΔT (°C)	Tiempo (m)	$n_1 = \text{solvente}$	$n_2 = \text{solute}$	n_1/n_2
1	2	26.60	3.62	4	8.31	0.0368	225.8152
2	4	28.83	5.85	8	8.30	0.0736	112.771
3	6	33.15	10.17	12	8.29	0.1104	75.090
4	8	36.02	13.04	16	8.28	0.1472	56.250
5	10	39.82	16.84	20	8.27	0.1840	45.950
6	12	46.86	23.88	24	8.24	0.2280	36.140
7	14	50.25	27.27	28	8.23	0.2576	32.950

Para el NH_4NO_3 al 99 %:

NH_4NO_3 al 99 %							
N°	V (ml)	T(°C)	ΔT (°C)	Tiempo (m)	$n_1 = \text{solvente}$	$n_2 = \text{solute}$	n_1/n_2
1	3	21.10	-1.88	4	8.31	0.06423	129.3788
2	6	20.90	-2.08	8	8.3167	0.12845	64.7465
3	9	20.80	-2.18	12	8.3169	0.19268	43.16431
4	12	20.70	-2.28	16	8.3171	0.256905	32.37422
5	15	20.60	-2.38	20	8.3173	0.32113	25.9001
6	18	20.50	-2.48	24	8.3174	0.38536	21.58345
7	21	20.40	-2.58	28	8.3176	0.44958	18.50082

Laboratorio de Fisicoquímica I Calor Integral y Diferencial de Solución

Para el NH_4NO_3 10N:

NH_4NO_3 10N							
N°	V (ml)	T(°C)	ΔT(°C)	Tiempo (m)	$n_1 = \text{solvente}$	$n_2 = \text{solute}$	n_1/n_2
1	2	21.10	-1.88	2	8.31	0.02	415.500
2	4	20.80	-2.18	4	8.3169	0.04	207.9225
3	6	20.40	-2.58	6	8.3176	0.06	138.6267
4	8	20.00	-2.98	8	8.3183	0.08	103.979
5	10	19.60	-3.38	10	8.3191	0.10	83.1900
6	12	19.20	-3.78	12	8.3198	0.12	69.332

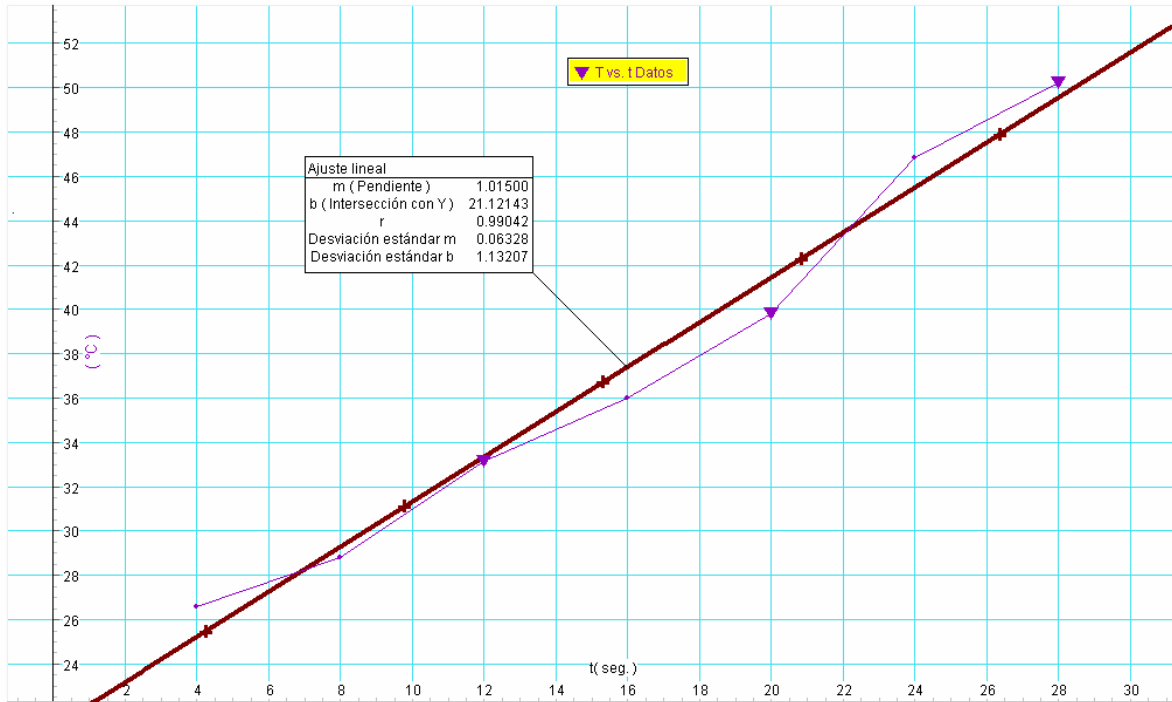


CÁLCULOS

I. Para cada ensayo, elaborar un grafico de T vs. t y determinar ΔT

Para el H_2SO_4 :

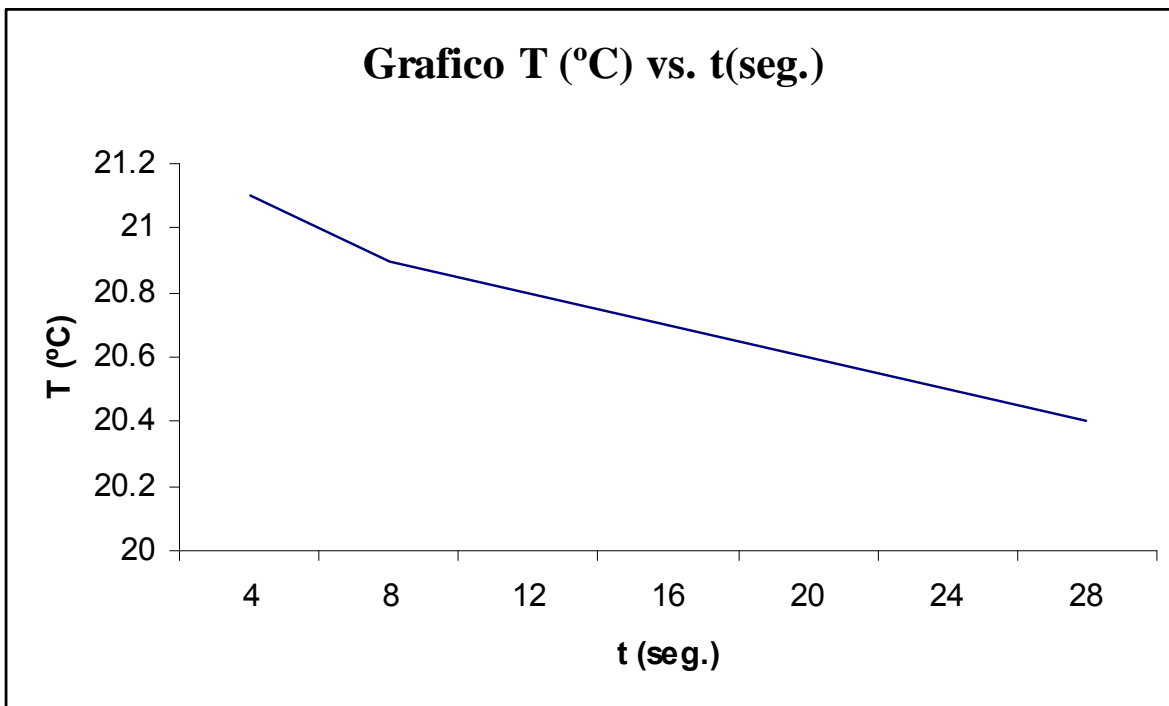
GRAFICO DE T (°C) VS. t (seg.)



Para hallar los ΔT , tenemos que hacer lo siguiente:

T(°C)	ΔT (°C)	Tiempo (m)
26.60	3.62	4
28.83	5.85	8
33.15	10.17	12
36.02	13.04	16
39.82	16.84	20
46.86	23.88	24
50.25	27.27	28

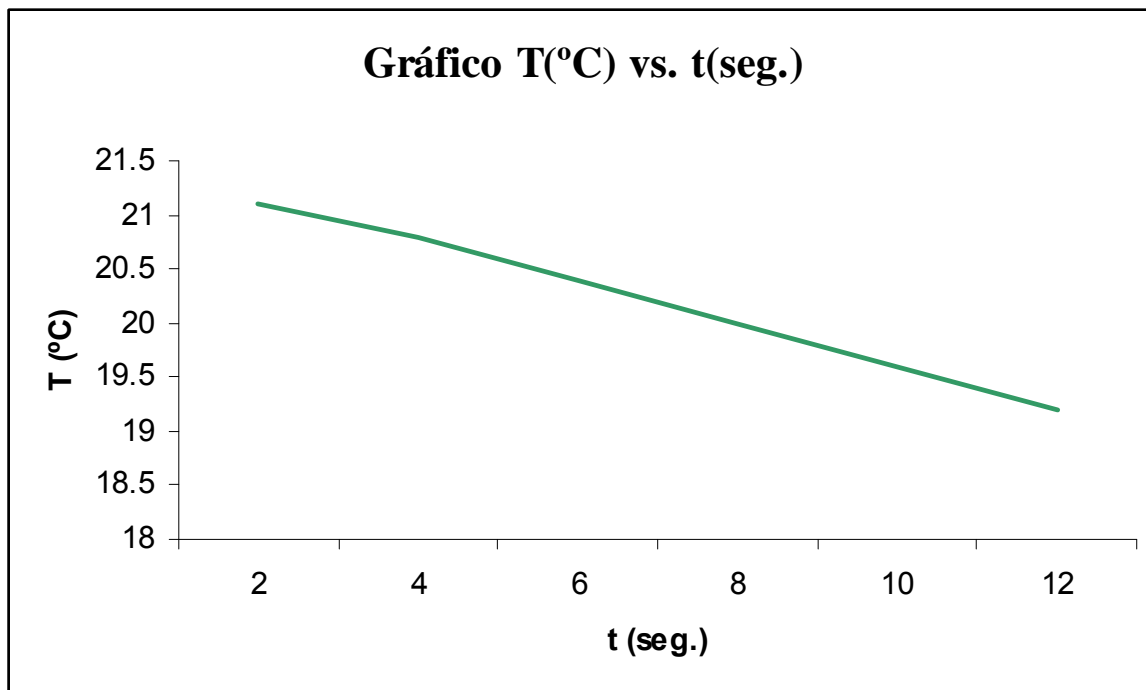
Para el NH_4NO_3 al 99%:



Para hallar los ΔT , tenemos que hacer lo siguiente:

T(°C)	ΔT(°C)	Tiempo (m)
21.10	-1.88	4
20.90	-2.08	8
20.80	-2.18	12
20.70	-2.28	16
20.60	-2.38	20
20.50	-2.48	24
20.40	-2.58	28

Para el NH_4NO_3 al 10N:



Para hallar los ΔT , tenemos que hacer lo siguiente:

T(°C)	ΔT (°C)	Tiempo (m)
21.1	-1.88	2
20.8	-2.18	4
20.4	-2.58	6
20.0	-2.98	8
19.6	-3.38	10
19.2	-3.78	12

II. Calcular ΔH_{int} para cada ensayo con la ecuación:

$$Q = \Delta H_{\text{int}} = (C + (m \text{ sol } H_2SO_4 * C_p H_2SO_4)) * \Delta T$$

Donde:

C: Capacidad calorífica del termo más accesorio

$$C_{\text{termo}} = 22.26980064 \text{ Cal/}^\circ\text{C} \approx 592.7564 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

- Para H_2SO_4 :

$$\Delta H_{nt} = (C + (m \text{ sol } H_2SO_4 * C_p H_2SO_4)) * \Delta T$$

$$\Delta H_{nt} = (592.7564 J / ^\circ K + (0.0368 \text{ mol } H_2SO_4 * -293 J / \text{mol})) * 3.62^\circ K$$

Entonces:

$$\Delta H_{nt} = 2.1067 KJ$$

Para ser más breves elaboramos una tabla en donde es la siguiente:

$\Delta T(^{\circ}C)$	$n_1 = \text{solvente}$	$n_2 = \text{solute}$	$\Delta H_{nt} (KJ)$
3.62	8.31	0.0368	2.1067
5.85	8.30	0.0736	3.3415
10.17	8.29	0.1104	5.6944
13.04	8.28	0.1472	7.3077
16.84	8.27	0.1840	9.2557
23.88	8.24	0.2280	12.5597
27.27	8.23	0.2576	14.106

- Para el NH_4NO_3 al 99 %:

$$\Delta H_{nt} = (C + (m \text{ sol } NH_4NO_3 * C_p NH_4NO_3)) * \Delta T$$

$$\Delta H_{nt} = (592.7564 J / ^\circ K + (0.06423 \text{ mol } NH_4NO_3 * -0.048512 J / \text{mol})) * 3.62^\circ K$$

Entonces:

$$\Delta H_{nt} = -1.1144 KJ$$

Para ser más breves elaboramos una tabla en donde es la siguiente:

$\Delta T(^{\circ}C)$	$n_1 = \text{solvente}$	$n_2 = \text{solute}$	$\Delta H_{nt} (KJ)$
-1.88	8.31	0.06423	-1.1144
-2.08	8.3167	0.12845	-1.23295
-2.18	8.3169	0.19268	-1.29223
-2.28	8.3171	0.256905	-1.3515
-2.38	8.3173	0.32113	-1.4108
-2.48	8.3174	0.38536	-1.4701
-2.58	8.3176	0.44958	-1.52936

- Para el NH_4NO_3 10N:

$$\Delta H_{nt} = (C + (m \text{ sol } NH_4NO_3 * C_p NH_4NO_3)) * \Delta T$$

$$\Delta H_{nt} = (592.7564 J / ^\circ K + (0.02 \text{ mol } NH_4NO_3 * -0.048512 J / \text{mol} - ^\circ K)) * (-1.88^\circ K)$$

Entonces:

$$\Delta H_{nt} = -1.1144 KJ$$

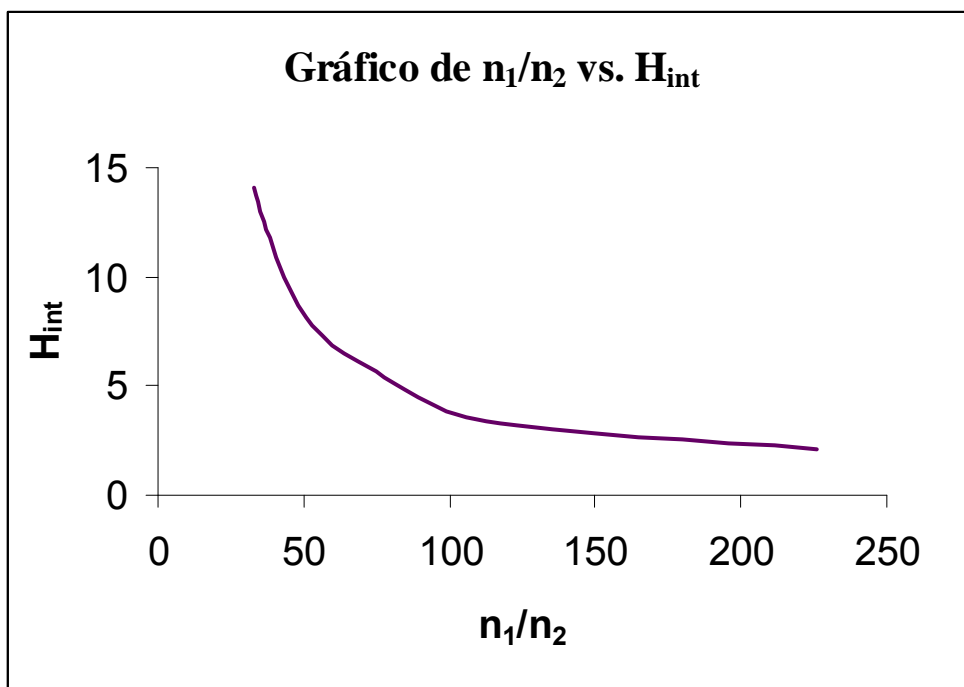
Para ser más breves elaboramos una tabla en donde es la siguiente:

$\Delta T(^{\circ}C)$	$n_1 = \text{solvente}$	$n_2 = \text{solute}$	$\Delta H_{int} (KJ)$
-1.88	8.31	0.02	-1.1144
-2.18	8.3169	0.04	-1.2922
-2.58	8.3176	0.06	-1.5293
-2.98	8.3183	0.08	-1.7664
-3.38	8.3191	0.10	-2.0035
-3.78	8.3198	0.12	-2.2408

III. Elaborara la grafica de ΔH_{int} vs. n_1/n_2 (n_1 = moles de agua, n_2 = moles de H_2SO_4)

Para el H_2SO_4 :

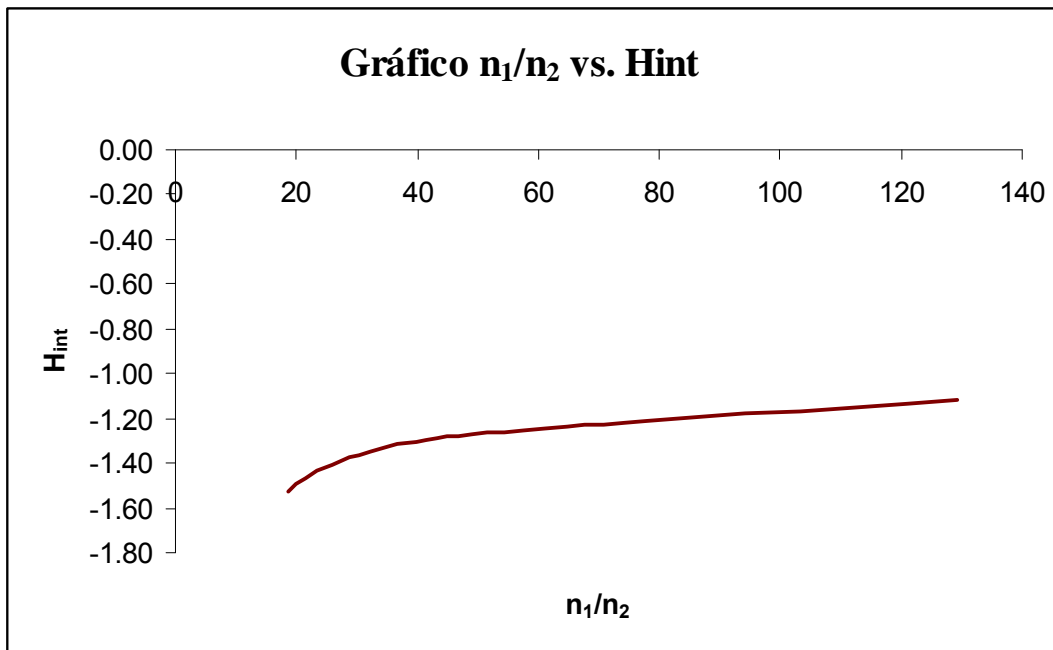
n_1/n_2	$\Delta H_{int} (KJ)$
225.8152	2.1067
112.771	3.3415
75.090	5.6944
56.250	7.3077
45.950	9.2557
36.140	12.5597
32.950	14.106



IV. Elaborara la grafica de ΔH_{int} vs. n_1/n_2 (n_1 = moles de agua, n_2 = moles de NH_4NO_3)

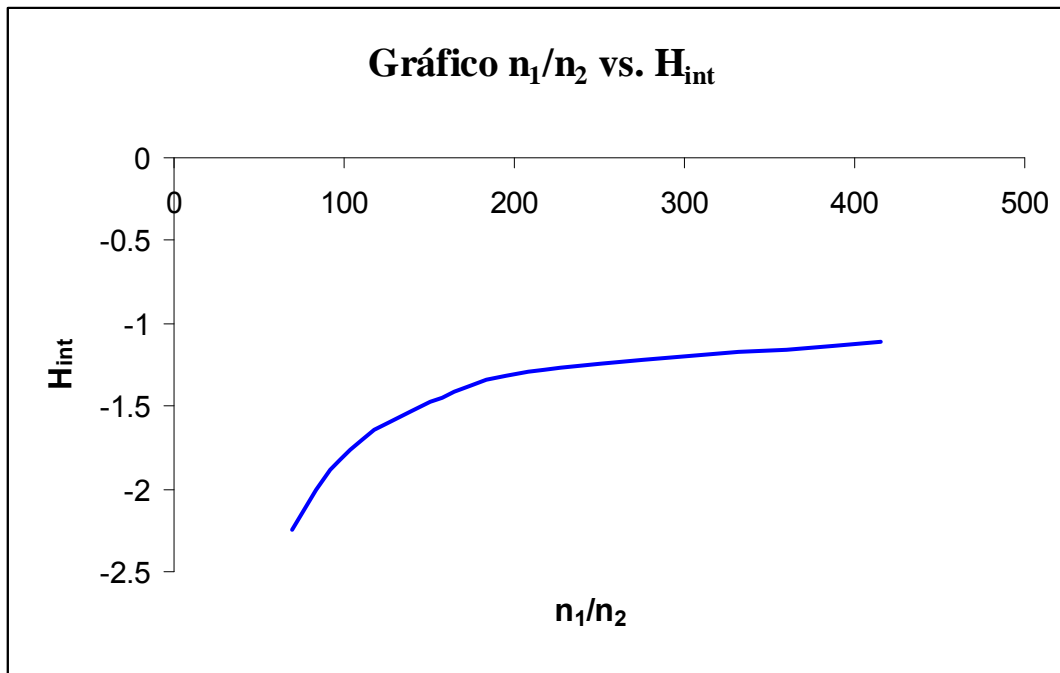
- Al 99%

n_1/n_2	ΔH_{int} (KJ)
129.3788	-1.1144
64.7465	-1.23295
43.16431	-1.29223
32.37422	-1.3515
25.9001	-1.4108
21.58345	-1.4701
18.50082	-1.52936



- AI 10N

n_1/n_2	$\Delta H_{int} (KJ)$
415.500	-1.1144
207.9225	-1.2922
138.6267	-1.5293
103.979	-1.7664
83.1900	-2.0035
69.332	-2.2408



CONCLUSIONES

- La finalidad de trabajar a diferentes temperaturas es la de obtener una gráfica que nos represente los valores de delta de H en función de el cociente entre las moles de agua y los ácidos fuertes.
- Nos dimos cuenta que, mientras gastamos un mayor volumen de ácido fuerte la temperatura de la mezcla aumenta, comprobado así la relación directa entre estas dos magnitudes.
- Para calcular el ΔH , debemos sumar lo calores del agua mas el ácido fuerte, además de sumar el Q del termo calculado en el experimento anterior.
- Concluimos que las reacciones entre agua y ácidos fuertes son exotérmicas, debido a que los valores de ΔH obtenidos para cada temperatura en todo momento fueron negativos.
- Las moles de agua y de ácido fuerte guardan una relación directa, ya que para cada temperatura registrada, los valores de las moles de agua y ácido fuerte aumentan simultáneamente.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda registrar los valores de temperatura con el sensor electrónico y no con el termómetro manual, para de ésta manera, obtener una mejor precisión.
- Mantener la precisión de la probeta mientras se llena con ácido fuerte, para evitar gastos inapropiados y contaminaciones q perjudiquen el ambiente y/o la salud de los alumnos.

BIBLIOGRAFIA

- LEVINE, IRA N. "Físicoquímica" 4^a edición, editorial McGraw-Hill Interamericana de España, 1996.
- MARON Y PRUTTON, Fundamentos de Físicoquímica, editorial Limuza, Décima quinta reimpresión.
- PONZ MUZZO GASTON "Tratado de Química Física" 2^{da} edición 2000.