

INTRODUCCIÓN

Se estudia la solubilidad de ciertos compuestos entre otras cosas, con el fin de establecer su nivel de solubilidad en un sistema con un solvente o tal vez dos, si fuera así, ambos solventes deben ser insolubles entre sí, pero deben de solubilizar al soluto.

En 1391 se formula la ley del reparto, dada por Nerst, esta ley se ha aplicado al estudio de problemas a nivel teórico y práctico, como el proceso de extracción, el de análisis y determinación de las constantes de equilibrio, las cuales dependen de la temperatura dada.

Poniendo de ejemplo a la extracción, este procedimiento se utiliza a nivel de laboratorio e industrial. En el primero se utiliza para remover una sustancia de un líquido o de un sólido mediante la utilización de un solvente orgánico como eter, cloroformo, benceno, tetracloruro de carbono o en agua.

A nivel industrial se aplica en la remoción de elementos no deseables en el producto final, pero para esto se necesita saber la cantidad de solvente a utilizar y el número de veces que se a de efectuar el ciclo de la extracción, ya que no se debe desperdiciar reactivos ni energía.

TERMOQUIMICA

OBJETIVOS :

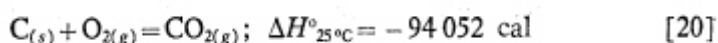
- Enseñar al alumno la técnica de preparación de sales de diazonio, usadas para sintetizar los colorantes azoicos.
- Que el alumno compare las condiciones experimentales que favorecen una reacción de copulación, entre sales de diazonio y “aminas o fenoles”.
- Comprobar la aplicabilidad de los colorantes azoicos obtenidos efectuando la tinción de fibras naturales.

FUNDAMENTO TEORICO:

La solubilidad de una sustancia en un líquido dado, depende de la naturaleza del soluto y del solvente, de la temperatura y de la presión. Las variaciones del valor de la presión atmosférica solo producen cambios despreciables en la solubilidad de los líquidos o de los sólidos en líquidos. En cambio la solubilidad de los gases en los líquidos varía en proporción directa de la presión parcial del gas que se solubiliza. En los sólidos y líquidos la mayoría de las solubilidades aumentan con la temperatura.

En los procesos físicos y químicos puede absorberse o desprenderse calor. Aquellas reacciones en las que se absorbe calor se llaman endotérmicas, y a las que lo desprenden, exotérmicas. La Termoquímica se ocupa de los cambios de calor que acompañan a las reacciones químicas isotérmicas. Estas, por lo general, se realizan, a la presión atmosférica prácticamente constante y, por tanto, el calor intercambiado en ellas es igual al incremento del contenido calorífico o entalpía, es decir, $QP = \Delta H$. Pero si la reacción se desarrolla a volumen constante, entonces $Q_v = \Delta E$. Como en las reacciones en disolución el término $P\Delta V$ es despreciable, se tiene que $\Delta H \simeq \Delta E$. Sin embargo, esta aproximación no se mantiene para las reacciones en las que intervienen gases.

En la reacción



los subíndices representan los estados físicos, (s) para sólido y (g) para gas. En las ecuaciones termoquímicas que se indican más adelante se encontrarán además los símbolos: (l) para líquidos y (aq) para disoluciones acuosas muy diluidas. El término $\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C}$ es el calor tipo o normal de reacción para los procesos a 25 °C, y el signo negativo que acompaña al valor de AH en la ecuación anterior, indica que el calor se desprende para mantener la temperatura constante, es decir, que la reacción es exotérmica. Por tanto, la ecuación [20] establece que cuando un mol de carbón sólido (grafito) reacciona con un mol

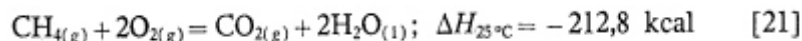
de oxígeno gaseoso, para producir un mol de dióxido de carbono gaseoso a 25 °C, se liberan 94 052 cal, lo cual indica que las sustancias reaccionantes contienen 94 052 cal en exceso sobre los productos de la reacción y, en consecuencia, esta cantidad de calor es la que se desprende durante la reacción. Si la reacción se invierte y el CO₂ se transforma en carbono y oxígeno, el proceso es endotérmico, o sea, que se absorberán 94 052 cal y, por tanto, ΔH tendrá un valor positivo. Cuando no se especifica la presión, se supone, como en este caso, que la reacción se realiza a 1 atm.

Calor de formación. La ecuación [20] da el calor normal de formación del anhídrido carbónico a partir de sus elementos, indicando que la entalpía, o contenido calorífico, de un mol de este compuesto es 94 052 cal menor que la entalpía de sus elementos en el estado tipo o normal o estado de referencia, a 25 °C y 1 atm de presión. Como el estado de la materia, o de las formas alotrópicas de los elementos, puede especificarse también definiendo el correspondiente estado tipo, normal o de referencia, y al contenido calorífico de todos los elementos en su estado normal se le asigna, arbitrariamente, el valor cero, el calor que interviene en la formación de un compuesto a partir de sus elementos es igual al calor de formación del citado compuesto; o sea, que el calor de formación del anhídrido carbónico es -94 052 cal.

Calores normales de formación a 25 °C

Sustancia	ΔH° kcal/mol	Sustancia	ΔH° kcal/mol
H _{2(g)}	0	Metano _(g)	-17.889
H _(g)	52.09	Etano _(g)	-20.236
O _{2(g)}	0	Etileno _(g)	12.496
O _(g)	59.16	Benceno _(g)	19.820
I _{2(g)}	14.88	Benceno _(l)	11.718
H ₂ O _(g)	-57.798	Acetaldehido _(g)	-39.76
H ₂ O _(l)	-68.317	Alcohol etílico _(l)	-66.356
HCl _(g)	-22.063	Glicocola _(s)	-126.33
HI _(g)	6.2	Acido acético _(l)	-116.4
CO _{2(g)}	-94.052		

Calor de combustión. La variación de entalpía que acompaña a la oxidación completa de 1 mol de un compuesto, a la presión de 1 atm, se llama calor de combustión. Para su determinación, el compuesto se quema en presencia de oxígeno, en una bomba calorimétrica, transformándolo completamente en anhídrido carbónico y agua. La combustión del metano se representa así



Este mismo resultado también puede obtenerse a partir de los calores de formación de los reaccionantes y de los productos. de la reacción, ya que:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reaccionantes}} \quad [22]$$

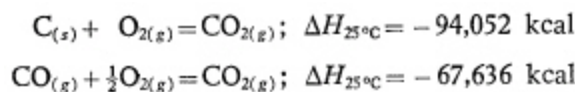
en donde los dos términos de la derecha son los calores de formación de los productos y de los reaccionantes, cuyos valores, según el "National Bureau of Standards" (tabla 3), son: $\text{CH}_{4(g)}$, -17,889; $\text{CO}_{2(g)}$, -94,052, y $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, -68,317 kcal/mol, a 25 °C. Como el oxígeno $\text{O}_{2(g)}$ es un elemento, tendrá un calor de formación cero. Sustituyendo estos valores en la ecuación [21] se tiene que

$$-17,889 + 0 = -94,052 + 2 (-68,317)$$

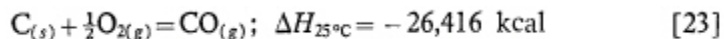
y empleando la ecuación [22]

$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = (-94,052 - 136,634) - (-17,889) = 212,797 \text{ kcal}$$

En el año 1840, HESS demostró que, como ΔH depende solamente de los estados inicial y final del sistema, pueden sumarse o restarse las ecuaciones termoquímicas de los diferentes pasos intermedios de una reacción, para obtener el calor de la reacción total. Este principio, conocido como ley de Hess de la suma constante de calores, se emplea para calcular los calores de las reacciones en las cuales éstos no pueden medirse, fácilmente, por métodos directos. Así, si se desea determinar el $\Delta H_{25^\circ\text{C}}$ de una reacción que no es posible realizarla en un calorímetro, entonces la determinación puede llevarse a cabo como se indica en el ejemplo siguiente

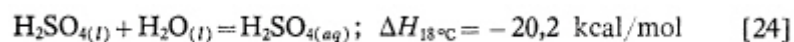


Restando la segunda ecuación y su calor de combustión de la primera, se obtiene el resultado deseado



Calores diferencial e integral 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. 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



Los calores de hidratación, mencionados en la página 385, pueden calcularse a partir de los calores integrales de disolución. Además, como se observó en la figura 4, página 384, el sulfato sódico anhidro se disuelve en agua liberando calor, debido a que el calor de hidratación es más que suficiente para desintegrar los cristales de esta sal. Por el contrario, el compuesto hidratado $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se disuelve absorbiendo calor porque, ahora, no se dispone de la energía de hidratación necesaria para vencer la energía reticular del cristal.

SEGUNDO PRINCIPIO DE TERMODINAMICA

El calor sólo pasa, de manera espontánea, desde los cuerpos calientes a los que están más fríos, y una máquina de vapor únicamente puede trabajar cuando hay una caída de temperatura y un flujo de calor hacia el lugar de temperatura más baja. No se puede obtener ningún trabajo útil del calor cuando la temperatura en todo el sistema es constante. Los gases se expanden, de forma natural, desde presiones altas a otras más bajas y las moléculas de soluto se difunden desde una región de concentración elevada a otra más baja. Todos estos procesos espontáneos no se invierten por sí solos, sin la intervención de algún agente externo. Aunque los procesos espontáneos no son termodinámicamente reversibles, pueden llevarse a cabo de un modo casi reversible modificando, de manera adecuada, un agente externo. El trabajo máximo se obtiene cuando el proceso es reversible, pero las pérdidas por rozamiento y la necesidad de desarrollar el proceso a una velocidad infinitamente lenta, excluyen la posibilidad de una completa reversibilidad en todo proceso real.

Como los procesos espontáneos tienden hacia el equilibrio termodinámico, aquellos van perdiendo la capacidad de producir trabajo, y al alcanzar el equilibrio la energía disponible para transformarse en trabajo útil se hace igual a cero. Este hecho será empleado, más adelante en este capítulo, como criterio de equilibrio.

El primer principio de la Termodinámica pone de manifiesto, simplemente, la observación de que la energía debe conservarse cuando se convierte de una a otra forma; pero, en cambio, no dice nada acerca de la probabilidad de que un proceso pueda o no realizarse.

PARTE EXPERIMENTAL 1:

Colocar en el calorímetro 20ml de agua desionizada y medir la temperatura, luego agregar 3ml de H_2SO_4 al 98% y 1.84g/ml y medir la temperatura cuando se hace constante, luego

agregar 3ml mas de acido y así sucesivamente hasta completar un gasto de acido de 16ml y tomar sus respectivas temperaturas para cada 3ml de acido agregados.

Graficar ΔH vs $n_{H_2SO_4}/n_{H_2O}$.

Agregamos 200ml de agua al calorímetro y tomamos su temperatura.



$T_0=19.6^{\circ}C$

Luego agregamos 3ml de H_2SO_4 y tomamos su temperatura.



$T_1=22.1^{\circ}C$

Luego para otros 3ml la temperatura es 24.7 °C y así sucesivamente hasta que se completo un gasto de acido de 16ml cuya temperatura fue de 38.3 °C.

T °C	Gasto de acido ml
19.6	0
22.1	2
24.7	4
27.7	6
29.45	8
31.8	10
34.1	12
36.1	14
38.3	16

Calculamos para 2ml de acido la masa de agua y acido que hay.

$$2\text{ml} \times 1.84 \times 0.980 = 3.6064\text{g H}_2\text{SO}_4$$

$$2\text{ml} \times 1.84 \times (1-0.98) = 0.0736\text{g H}_2\text{O}$$

Gasto	mH ₂ SO ₄	mH ₂ O
2ml	3.6064g	0.0736g
4ml	7.2128g	.1472g
6ml	10.8192g	0.2208g
8ml	14.4256g	0.2944g
10ml	18.032g	0.368g
12ml	21.624g	0.4416g
14ml	25.2448g	0.5152g
16ml	28.8512g	.5888g

Calculamos el Q=ΔH ya que la presión es constante.

$$Q = \Delta H = C_{\text{sist}} \times \Delta T$$

$$C_{\text{sist}} = mC_p, \quad m = \text{masa total del liquido en el termo}$$

Para un gasto de 2ml de acido el es:

$$Q = \Delta H = (m_{\text{agua}} C_{p_{\text{agua}}} + m_{\text{acido}} \times C_{p_{\text{acido}}}) \times \Delta T +$$

$$Q = ((200 + 0.0736) \text{ g} \times 1 \text{ cal/g K} + 3.6064 \text{ g} \times 0.340 \text{ cal/g K}) \times (22.1 - 19.6) \text{ K} + 19.88 \text{ cal}$$

$$Q = \Delta H = 503.25 \text{ cal}$$

Luego para los de más gastos:

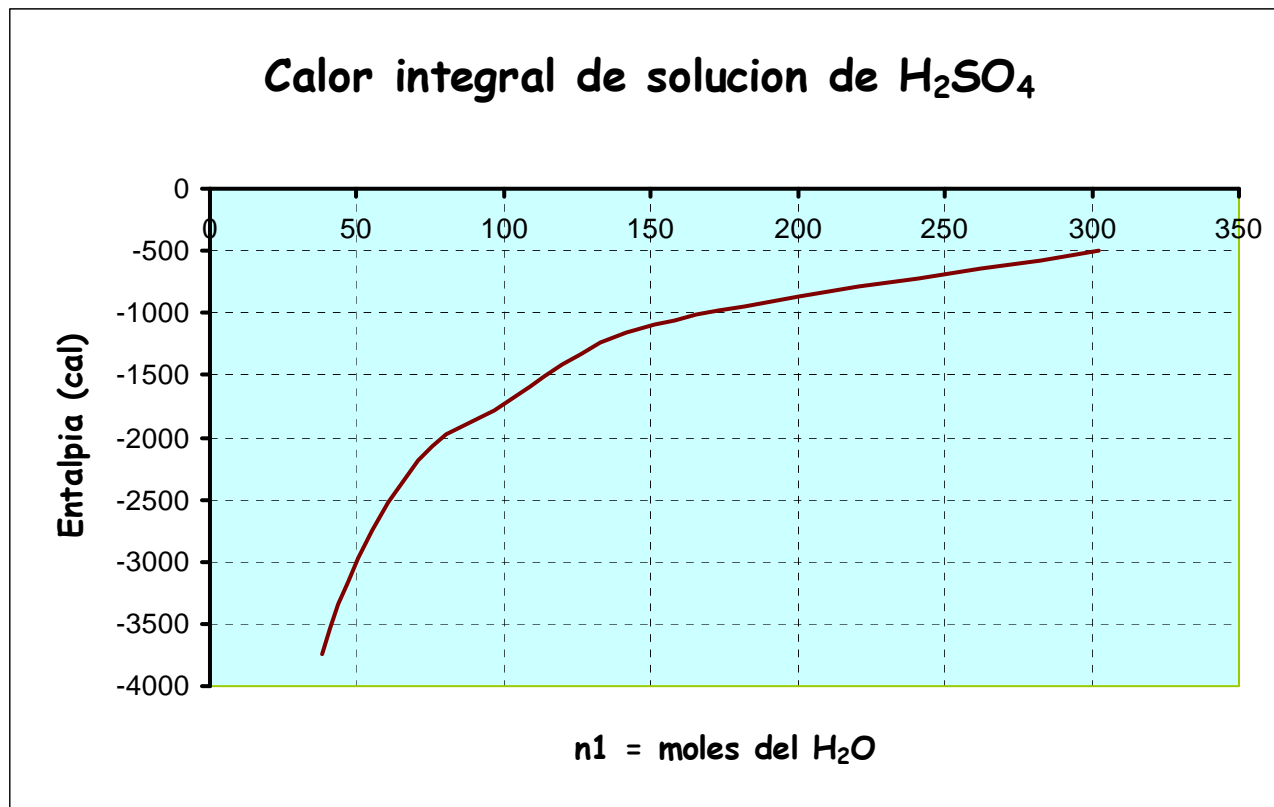
Gasto ml	ΔT k	ΔH cal
2	2.5	523.13
4	5.5	1053.138
6	8.1	1671.468
8	9.85	2041.09
10	12.2	2539.17
12	14.5	3032.88
14	16.5	3470.004
16	18.7	3954.33

Luego hallamos en número de moles del ácido y del agua, $n_{H_2SO_4}/n_{H_2O}$ y $n_{H_2O}/n_{H_2SO_4}$ en cada gasto:

n ácido	n agua	$n_{H_2SO_4}/n_{H_2O}$	$n_{H_2O}/n_{H_2SO_4}$
0.0368	11.1152	3.31×10^{-3}	302.043
0.0736	11.120	6.62×10^{-3}	151.087
0.1104	11.123	9.93×10^{-3}	100.75
0.1472	11.13	13.24×10^{-3}	75.61
0.184	11.132	16.55×10^{-3}	60.5
0.2207	11.1356	19.86×10^{-3}	50.46
0.2576	11.1397	23.17×10^{-3}	43.24
0.2944	11.144	26.42×10^{-3}	37.85

Graficamos ΔH vs $n_{H_2SO_4}/n_{H_2O}$

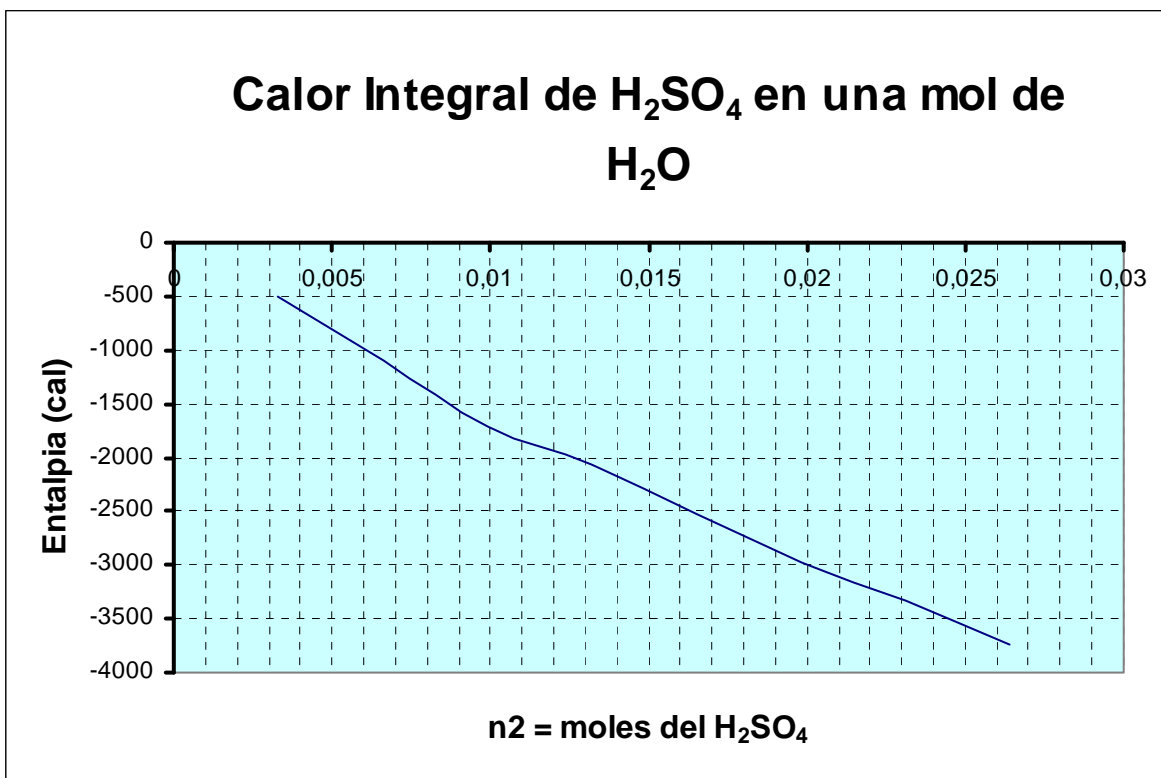
Calor integral de solución (H)	Moles de H_2O
-493,4	302,043
-1095,85	151,087
-1720,19	100,75
-2067,18	75,61
-2522,9	60,5
-2970,6	50,4
-3338,96	43,24
-3737,23	37,85



Gráficamente hallamos la pendiente que es :

Graficamos y $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ vs ΔH

Moles de H ₂ SO ₄	Calor integral de solución (H)
0,00331	-493,74
0,00662	-1095,8
0,00993	-1720,19
0,01323	-2067,18
0,01653	-2522,9
0,01982	-2970,6
0,02312	-3338,96
0,02642	-3737,23



Hallamos la pendiente gráficamente $\Delta H =$

PARTE EXPERIMENTAL 2:

Colocar en el calorímetro 200ml de agua desionizada y medir la temperatura, luego agregar 3ml de HCl al 37% y 1.19g/ml y medir la temperatura cuando se hace constante, luego agregar 3ml mas de acido y así sucesivamente hasta completar un gasto de acido de 25ml y tomar sus respectivas temperaturas para cada 3ml de acido agregados.

Graficar ΔH vs $n_{\text{HCl}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$.

Agregamos 200ml de agua al calorímetro y tomamos su temperatura.

Luego agregamos 3ml de HCl y tomamos su temperatura.

Luego para otros 3ml la temperatura es 20.74 °C y así sucesivamente hasta que se completo un gasto de acido de 25ml cuya temperatura fue de 24.29 °C.

T °C	Gasto de ácido ml
18	0
20.4	3
20.74	6
21.29	9
22.14	12
23.10	15
23.57	18
23.8	21
24.29	25

Calculamos para 3ml de ácido la masa de agua y ácido que hay.

$$3\text{ml} \times 1.19 \times 0.36 = 1.3209\text{gHCl}$$

$$3\text{ml} \times 1.19 \times (1-0.36) = 2.2491\text{gH}_2\text{O}$$

Gasto	mHCl	mH ₂ O
3ml	1.3209g	2.2491g
6ml	2.6418g	4.4982g
9ml	3.9627g	6.7473g
12ml	5.2836g	8.9964g
15ml	6.6045g	11.246g
18ml	7.9254g	13.4946g
21ml	9.2463g	15.7437g
25ml	11.0075g	18.7425g

Calculamos el $Q=\Delta H$ ya que la presión es constante.

$$Q=\Delta H=C_{\text{sist}} \times \Delta T$$

$$C_{\text{sist}} = mC_p, \quad m=\text{masa total del líquido en el termo}$$

Para un gasto de 3ml de ácido el es:

$$Q=\Delta H = (m_{\text{agua}} C_{p_{\text{agua}}} + m_{\text{ácido}} \times C_{p_{\text{ácido}}}) \times \Delta T + C_{\text{termo}}$$

$$Q = ((200 + 2.2491) \text{ g} \times 1 \text{ cal/g K} - 0.036 \text{ mol} \times 0.0326 \text{ cal/mol K}) \times (20.4-18) \text{ K} + 19.88 \text{ cal}$$

$$Q=\Delta H=533.112 \text{ cal}$$

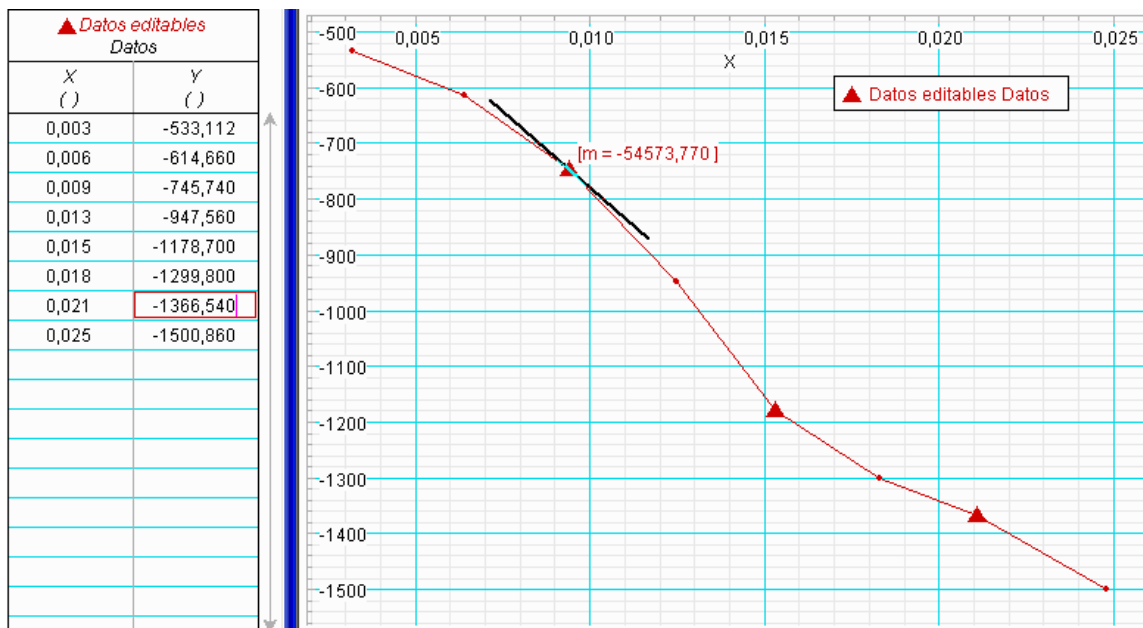
Luego para los de más gastos:

Gasto ml	ΔT K	ΔH cal
3	2.4	-533.112
6	2.74	-614.66
9	3.29	-745.74
12	4.14	-947.56
15	5.1	-1178.7
18	5.57	-1299.8
21	5.8	-1366.54
25	6.29	-1500.86

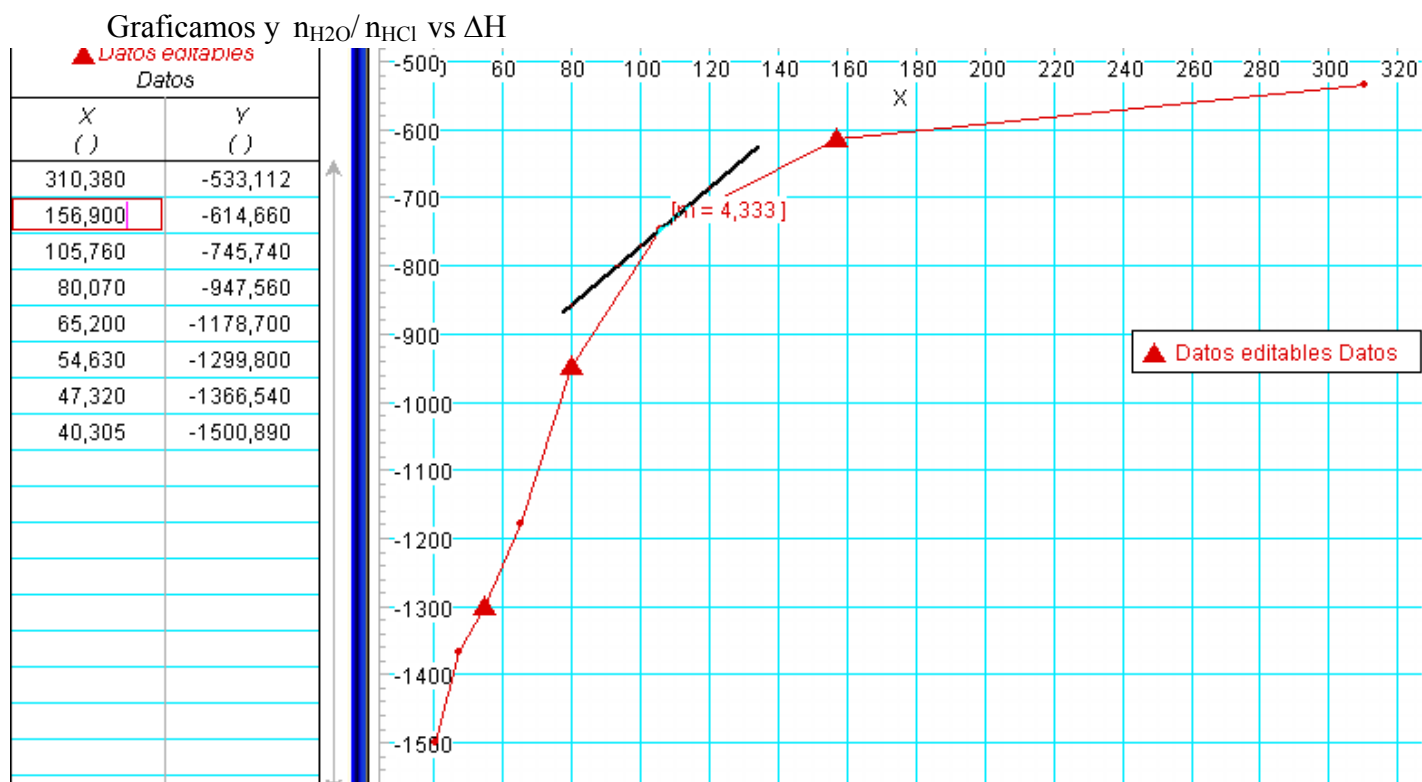
Luego hallamos en número de moles del ácido y del agua, $n_{\text{HCl}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$ y $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HCl}}$ en cada gasto:

n ácido	n agua	$n_{\text{HCl}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HCl}}$
0.0326	11.236	3.2×10^{-3}	310.38
0.0724	11.361	6.4×10^{-3}	156.9
0.1086	11.486	9.4×10^{-3}	105.76
0.145	11.61	12.5×10^{-3}	80.07
0.180	11.74	15.3×10^{-3}	65.2
0.2171	11.86	18.3×10^{-3}	54.63
0.2533	11.986	21.1×10^{-3}	47.32
0.3015	12.152	24.8×10^{-3}	40.305

Graficamos ΔH vs $n_{\text{HCl}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$



Gráficamente hallamos la pendiente que es : ΔH -54573.770



hallamos la pendiente gráficamente $\Delta H=4,333\text{cal}$

CONCLUSION:

En todos los ácidos que se disuelven en agua se produce una disminución de entalpía, es decir que su solución va acompañada por desprendimiento de calor, pero mucho menos en el ácido acético que es un electrolito mas débil.

Se concluye que el calor integral de solución esta relacionado con la cantidad de solvente, o lo que es lo mismo, corresponde a una concentración determinada.

Se llega a la conclusión de que el hecho de que el calor integral de solución varíe con su concentración, implica que debe producirse una variación de entalpía cuando se diluye una solución por adición de mas solvente.

BIBLIOGRAFÍA

Atkins P. "Físicoquímica" 2da. Edición. Ed. Fondo Educativo Interamericano, México, 1986, pág: 204 – 205.

Castellan G. "Físicoquímica" 2da. Edición. Ed. Fondo Educativo Interamericano, EEUU, 1987, pág: 106, 144. 312-313;324,337

Maron S. Prutton "Fundamentos de Físicoquímica" 1era. Edición. Ed. Limusa, México, 1968, pág: 269 – 272.

Pons Muzzo Gastón "Físicoquímica" 6ta Edición Ed. Universo, Lima, 1985. pág: 271 – 274. 272,273,413,418.

Gorbachev " Practicas de Físicoquímica", 1ra Edicion, Ed. MIR,