

Universidad Nacional del Callao

Facultad de Ingeniería Química

Escuela Profesional de Ingeniería Química

DETERMINACIÓN DEL CALOR DE DISOLUCIÓN

POR MEDIDAS DE SOLUBILIDAD

CURSO : LABORATORIO DE FISICOQUIMICA I

PROFESOR : ING. HERRERA SANCHEZ, SONIA

INTEGRANTES :

ARROYO CERVETTO DANIEL	030095-K
BALDEON VALENZUELA JOAN	032754-A
RAMIREZ TELLO YURI	032094-A
VADIVIA MORANTE SAMUEL	032737-J
VEGA VEGA DELIA	030731-D

2006

1966

DETERMINACIÓN DEL CALOR DE DISOLUCIÓN POR MEDIDAS DE SOLUBILIDAD

OBJETIVO

- Calcular el calor de disolución por medidas de solubilidad del ácido benzoico

FUNDAMENTO TEÓRICO

Para una disolución binario saturada en equilibrio con el sólido puro a T y P determinados, la condición de equilibrio entre fases exige que el potencial químico del soluto en disolución $\mu_{2(s)}$, sea igual que el potencial químico del soluto puro $\mu_{2(s)}$.

$$\mu_{2, \text{Solute disuelto}}(T, P, X_2) = \mu^{\circ} \text{Solute puro}(s)(T, P) \dots \dots \dots (1)$$

Donde X_2 es la solubilidad del soluto expresada en fracción molar a T y P.

El potencial químico del soluto no disuelto tiene una superficie μ° , ya que se trata de un material puro; el potencial químico del soluto disuelto forma parte de una disolución líquido-líquido (disolvente – soluto) el potencial químico del soluto disuelto es:

$$\mu_{\text{solute disuelto}} = \mu^{\circ} \text{solute disuelto}(l) + RT \ln X_{\text{solute disuelto}} \dots \dots \dots (2)$$

Igualando (1) y (2):

$$\ln X_{\text{solute disuelto}} = \frac{\mu^{\circ} \text{solute puro}(s)(T, P) - \mu^{\circ} \text{solute disuelto}(l)}{RT}$$

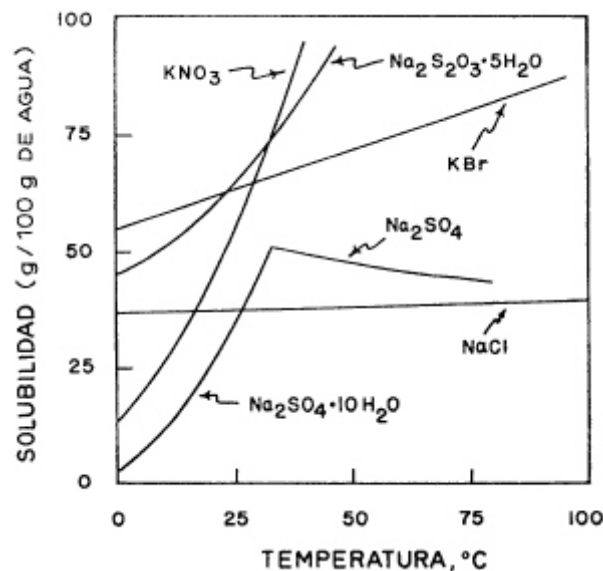
En el caso de soluciones diluidas ideales, el soluto cumple la ley de Henry, puede obtenerse una expresión similar:

$$\ln X_2 = \frac{-\Delta_{sol}H_m^\infty}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{pf}} \right]$$

Donde $\Delta_{sol}H_m^\infty$ es el calor molar disolución infinita y representa la entalpía de disolución de un mol de soluto en un volumen disolvente.

SOLUBILIDAD DE SALES EN AGUA.

La ecuación puede emplearse, en forma modificada, para calcular la solubilidad de las sales en agua. A la cantidad ΔH se la denomina *calor parcial o diferencial de la disolución*, y es el calor absorbido por mol cuando se añade una cantidad pequeña de soluto a una cantidad grande de disolución. También puede definirse como la magnitud de la variación del calor de disolución por mol de soluto en una disolución de una determinada concentración. El *calor total o integral de disolución* es el calor absorbido cuando se disuelve 1 mol de soluto en suficiente cantidad de disolvente para formar una disolución de una determinada concentración.



En la figura se muestra el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de algunas sales en el agua. Al elevar la temperatura aumenta la solubilidad de un sólido que absorbe calor cuando se disuelve (*proceso endotérmico*); este hecho está de

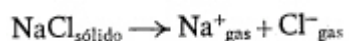
acuerdo con el principio de Le Chatelier, que establece que un sistema tiende a ajustarse por sí mismo de modo tal que se contrarreste o anule el efecto aplicado, en este caso la elevación de temperatura. Por el contrario, si el proceso de la disolución es exotérmico, es decir, si se desprende calor, la temperatura de la disolución aumenta; en este caso, la solubilidad disminuye al elevar la temperatura, cumpliéndose de nuevo el principio de Le Chatelier. La mayor parte de los sólidos pertenecen a la clase de compuestos que absorben calor cuando se disuelven.

El sulfato sódico se encuentra en la forma hidratada, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, hasta una temperatura de 32°C , y el proceso de disolución es endotérmico. Pero por encima de esta temperatura el compuesto está en forma de sal anhidra, Na_2SO_4 , y la disolución es exotérmica. El cloruro sódico no absorbe ni desprende una cantidad apreciable de calor cuando se disuelve en agua; por esto su solubilidad no se altera, prácticamente, al variar la temperatura, y el calor de disolución es aproximadamente cero, como se observa en la figura 4.

Esos fenómenos Pueden explicarse en función del calor de disolución, $-\Delta H$. El calor de disolución de una sustancia cristalina es igual a la diferencia entre el calor de sublimación del sólido, que viene dado por la *energía del cristal*, y el *calor de hidratación* de los iones en disolución.

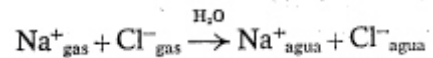
$$\Delta H(\text{disolución}) = \Delta H_{\text{subl.}} - \Delta H_{\text{hid}}$$

La energía del cristal, o energía reticular, es la energía necesaria para separar, de 1 mol de cristal, sus iones en estado gaseoso, o sea, para vaporizar el sólido:



El calor de hidratación, o sea, el calor liberado cuando se hidratan los iones gaseosos, depende del radio del ion, ya que para iones de la misma valencia cuanto menor es el radio iónico, mayor es el campo electrostático que rodea al ion

y más grande es el calor de hidratación. El proceso, de hidratación puede representarse así:



Si el calor de hidratación es suficiente para suministrar la energía necesaria para vencer las fuerzas reticulares y, de este modo, "sacar" los iones de la red cristalina, la sal será soluble. En una disolución ideal no tiene lugar la hidratación (solvatación), y el calor absorbido es sólo el necesario para pasar los cristales al estado líquido. Por esta razón, sólo está incluido el calor de fusión ΔH_f en la expresión de la solubilidad ideal, ecuación [6], de la página 375.

Los calores de disolución y las solubilidades de algunas sales se encuentran en la tabla 6. Si ΔH es positivo, es que se ha absorbido calor, y si es negativo, es que se ha desprendido. El calor de hidratación y la energía reticular del cloruro sódico son tan similares que el proceso es sólo ligeramente endotérmico y, por tanto, la influencia de la temperatura sobre la solubilidad es muy pequeña. El enorme calor de disolución del cloruro de plata (valor endotérmico grande) da cuenta de la insolubilidad de la sal en agua; esto se debe a que la elevada polarizabilidad del ión plata da lugar a una gran energía reticular.

La regla de las fases de Gibbs se aplica del modo siguiente a la solubilidad de un sólido en un líquido. Puesto que, por regla general, la presión se fija de antemano en 1 atm y, por tanto, no es necesario que se especifique, la regla será

$$L = C - F + 1$$

Por ejemplo, una disolución subsaturada de cloruro sódico en agua consta de una fase homogénea simple y dos componentes, sal y agua. El número de grados de libertad es, por tanto, $L = 2 - 1 + 1 = 2$. Esto significa que es necesario establecer dos variables, temperatura y composición, para poder definir completamente el sistema. Cuando se satura la disolución con el soluto cloruro sódico, en presencia de un exceso de éste, coexisten dos fases y el número de grados de libertad es

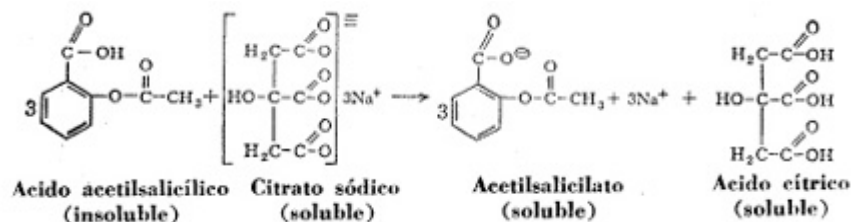
$L = 2 - 2 + 1 = 1$. La conclusión que se deduce, al aplicar la regla de las fases, es que la solubilidad del cloruro sódico en agua tiene un valor fijo para cualquier temperatura determinada. Esto, naturalmente, es cierto no sólo para el sistema especificado, sino para la solubilidad en general.

Solubilidad de electrolitos débiles.

Muchos medicamentos importantes pertenecen al tipo de ácidos y bases débiles, los cuales al reaccionar con las bases y ácidos fuertes, dentro de determinados intervalos de pH, están en forma de iones que, generalmente, son solubles en el agua.

Aunque los ácidos carboxílicos que contienen más de cinco átomos de carbono, son relativamente insolubles en el agua, reaccionan con el hidróxido sódico diluido, con los carbonatos y con los bicarbonatos, formando sales solubles. Los ácidos grasos con más de diez átomos de carbono forman jabones solubles con los metales alcalinos, jabones insolubles con otros iones metálicos, y son solubles en disolventes de pequeña constante dieléctrica ; así, por ejemplo, el ácido oleico ($C_{17}H_{33}COOH$) es insoluble en el agua, pero soluble en el alcohol y en el éter.

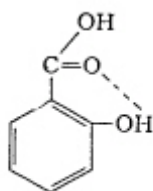
Los hidroxiaácidos, como los ácidos tartárico y cítrico, por ejemplo, son totalmente solubles en agua, ya que se solvatan a través de sus grupos hidroxilo. Los tartratos ácidos de potasio y amonio no son muy solubles en agua, aunque la mayor parte de las sales de metales alcalinos del ácido tartárico son solubles. El citrato sódico se emplea, algunas veces, para disolver el ácido acetilsalicílico, insoluble en agua, pues en la reacción se forma el ion soluble acetilsalicilato.



Laboratorio De Fisicoquímica I Determinación Del Calor Por Medidas De Solubilidad

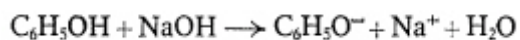
El ácido cítrico que se produce, también es soluble en agua, pero, en la práctica, la disolución de la aspirina por este método es de resultado dudoso, ya que el acetilsalicilato también se hidroliza.

Los ácidos aromáticos reaccionan con los álcalis diluidos, formando sales solubles en agua, pero pueden precipitarse como ácidos libres añadiendo a estas disoluciones sustancias de carácter ácido más fuerte. También pueden precipitarse como sales de metales pesados, para lo cual se añaden a la disolución iones de esta naturaleza. El ácido benzoico es soluble en disolución de hidróxido sódico, en alcohol y en aceites no volátiles. El ácido salicílico es soluble en álcalis y en alcohol, pero aquí el grupo OH del ácido salicílico no puede contribuir a la solubilidad, puesto que interviene en la formación de un puente de hidrógeno intramolecular.



Acido salicílico

El fenol es muy débilmente ácido y sólo ligeramente soluble en el agua, pero se disuelve en una disolución de hidróxido sódico



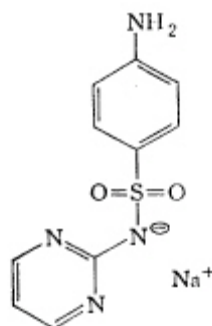
El fenol es un ácido más débil que el CO_3H_2 y, por tanto, aquél es desplazado y precipitado por el CO_2 de sus disoluciones diluidas. Por esta razón, los carbonatos y bicarbonatos no pueden aumentar la solubilidad de los fenoles en el agua.

Muchos compuestos orgánicos que contienen un átomo de nitrógeno básico en la molécula y que son de gran interés en Farmacia, entre los cuales se incluyen los alcaloides, las aminas simpaticomiméticas, los antihistamínicos, los anestésicos locales y otros, son, en su mayoría, electrolitos débiles, y no son muy solubles en

Laboratorio De Fisicoquímica I Determinación Del Calor Por Medidas De Solubilidad

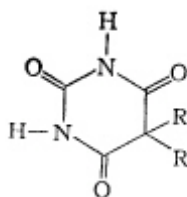
agua, pero son solubles en disoluciones diluidas de ácidos, pues al reaccionar los compuestos básicos con los ácidos se forman compuestos como, por ejemplo, el sulfato de atropina y el clorhidrato de tetracaína. Por adición de un álcali a la disolución de las sales de estos compuestos precipita la base libre, si la solubilidad de ésta en el agua es pequeña.

El nitrógeno alifático de las sulfonamidas es suficientemente negativo para que estos medicamentos actúen como ácidos débiles ligeramente solubles, y no como bases. En solución alcalina forman sales solubles en agua mediante el mecanismo siguiente: los oxígenos del grupo sulfonilo ($-SO_2-$) ceden electrones y la deficiencia electrónica que se produce en el átomo de azufre hace que los electrones del enlace $N : H$ se mantengan fuertemente unidos al átomo de nitrógeno. El hidrógeno, por tanto, estará unido con menos fuerza y en disolución alcalina se formará fácilmente el anión sulfonamídico soluble



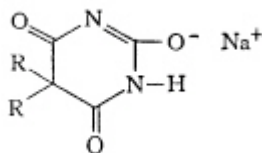
Las sales sódicas de las sulfonamidas se precipitan de la disolución al añadir un ácido fuerte, o una sal de un ácido fuerte, como, por ejemplo, el clorhidrato de efedrina.

Los barbitúricos, al igual que las sulfonamidas, son ácidos débiles



Laboratorio De Fisicoquímica I Determinación Del Calor Por Medidas De Solubilidad

debido a que el oxígeno electronegativo de cada uno de los grupos ácidos tiende a ceder electrones y da lugar a un átomo de carbono positivo. El carbono, a su vez, atrae electrones del grupo del nitrógeno, por lo que el hidrógeno se mantendrá unido con menos fuerza. Así, en una disolución de hidróxido sódico el hidrógeno se desprende fácilmente y la molécula queda en forma de anión soluble del ácido débil:



PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

- Erlenmeyer de 250 ml
- Bureta con soporte de 50 ml.
- Pipetas
- Termostato
- Termómetro
- Bagueta

REACTIVOS

- Ácido benzoico
- Fenolftaleína
- Hidróxido de sodio

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

- En 4 erlenmeyer colocar aproximadamente 2 g muestras problema y se disuelve en 200 ml de agua destilada. Se calienta la solución suavemente hasta ebullición durante 10 min. y se deja enfriar hasta una temperatura aproximadamente de 10 °C por encima de la temperatura del baño en el que se va a introducir.
- Cada erlenmeyer se introduce en baño termostático a 25, 30, 35, 40, 45°C y se espera hasta alcanzar el equilibrio térmico y de saturación (aprox. 1 hora).
- Se valora con disolución de NaOH 0.05M empleando Fenolftaleína como indicador, se repite la operación un poco después para comprobar la saturación.
- Los datos que registramos son los siguientes:

T (°C)	V _{NaOH}	V _{H₂O}	n _{Ácido}	n _{H₂O}
25	14.00	200	0.00070	11.0783
30	17.75	200	0.00088	11.0673
35	20.50	200	0.00103	11.0448
40	21.00	200	0.00105	11.0246
45	25.00	200	0.00125	11.0024

CALCULOS

1. Calcular la fracción molar de la M.P, X_2 para cada disolución.

Los resultados sacamos de los datos siguientes:

A 25°C:

$$X_2 = \frac{n_{Acido}}{n_{Totales}} = \frac{0.00070}{(11.0783 + 0.00070)} = 0.0000632$$

Con estos resultados formamos una tabla:

T (°C)	X_2
25	0.0000632
30	0.0000795
35	0.0000935
40	0.0000952
45	0.0001136

2. Representar gráficamente $\ln X_2$ vs. $1/T$ y determinar $\Delta_{sol}H_m^\infty$.

A partir de estos resultados obtenemos:

A 25°C:

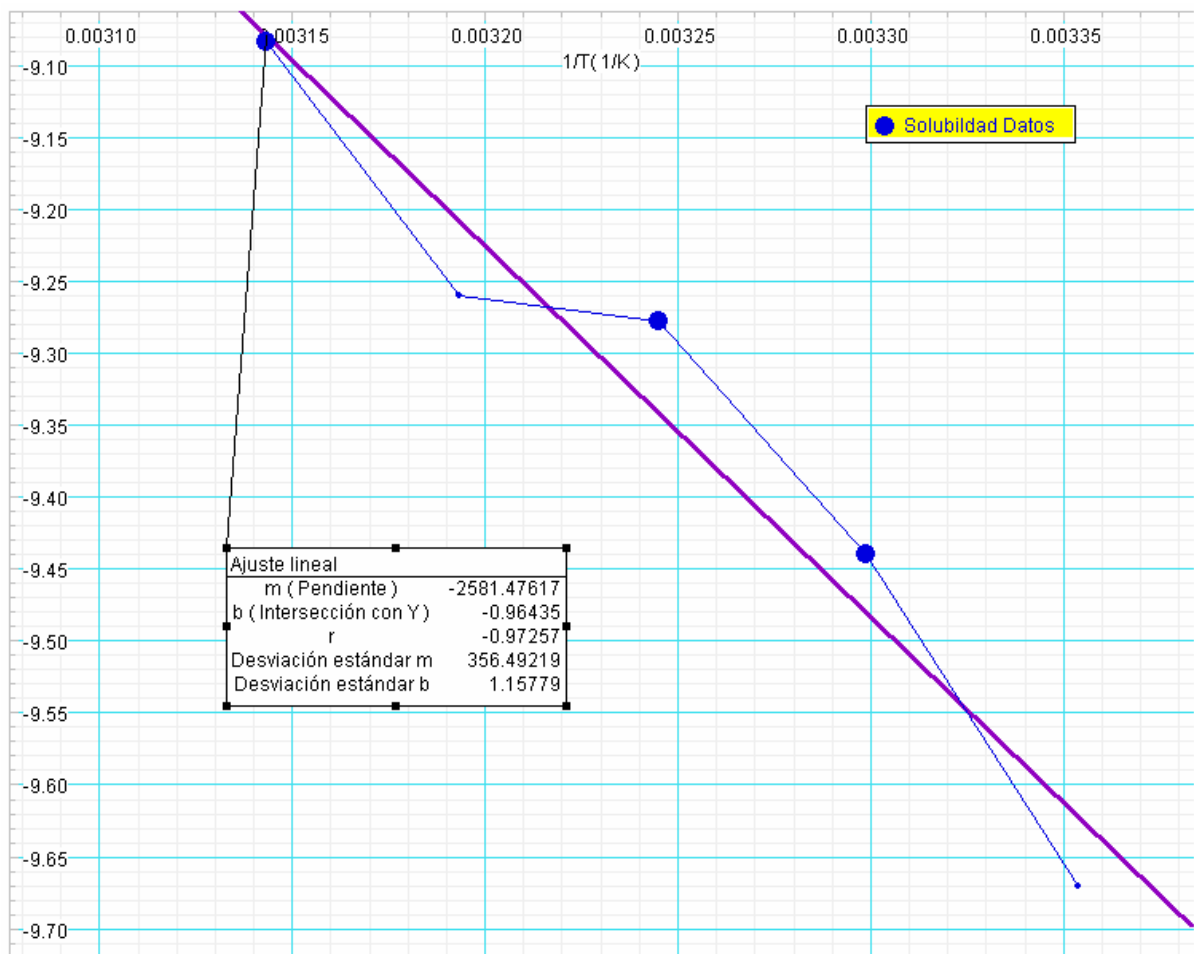
$$1/T = 1/(25 + 273.15) = 0.003354$$

$$\ln X_2 = \ln 0.0000632 = -9.670789$$

De estos resultaos obtenemos la siguiente tabla:

$1/T$ ($1/^\circ K$)	$\ln X_2$
0.003354	-9.670789
0.003299	-9.43975
0.003245	-9.27755
0.003193	-9.259215
0.003143	-9.082705

GRAFICO $\ln X_2$ VS. $1/T$



3. Cual es el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de la M.P

Generalmente un aumento de temperatura facilita el proceso de disolución de un soluto. Lo que se explica por los siguientes hechos:

- a. El calor suministrado al sistema aumenta la velocidad de difusión de las partículas del soluto en el seno del solvente.
- b. El calor suministrado es absorbido por las moléculas del soluto, debilitándose las fuerzas intermoleculares y facilitándose el proceso de solvatación.

Si embargo, existen casos en donde un aumento de temperatura disminuye la solubilidad, como el caso del $Ce_2(SO_4)_3$ el cual su solubilidad en agua a $0^\circ C$ es de 39,5 % mientras que a $100^\circ C$ es de 2,5 %.

Existe otro caso como el del $NaCl$ el cual una variación de temperatura no altera, apreciablemente la solubilidad. Otro caso muy particular es el Na_2SO_4 el cual al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad hasta alcanzar un máximo, a partir de allí un incremento de temperatura, disminuye la solubilidad. Este comportamiento se debe a que a cierta temperatura los cristales de la sal se hidratan provocando un descenso en la solubilidad.

La influencia de la temperatura en la solubilidad de las sustancias, para algunas sustancias se han recogidos datos experimentales que han permitido construir la gráfica de solubilidad en función de la temperatura.

4. Compare los valores de $\Delta_{sol}H_m^\infty$ y T_{fus} obtenidos con este método con los que se encuentran tabulados en tablas.

Del grafico en la pregunta anterior obtenemos la ecuación siguiente:

$$\ln X_2 = \frac{-\Delta_{sol}H_m^\infty}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{pf}} \right]$$
$$\ln X_2 = \left(\frac{-\Delta_{sol}H_m^\infty}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{sol}H_m^\infty}{RT_{pf}}$$

Donde se asemeja a una curva de regresión lineal.

Para hallar la entalpía sabemos que:

$$\text{Pendiente} = m = -2581.4762$$

Entonces:

$$-2581.4762 = \frac{-\Delta_{sol}H_m^\infty}{R}$$
$$\Delta_{sol}H_m^\infty = 21462.39 \text{ J/mol} \approx 21.462 \text{ KJ/mol}$$

Para hallar la temperatura necesitamos:

$$\frac{\Delta_{sol}H_m^\infty}{RT_{pf}} = 0.9644$$
$$T_{pf} = 120^\circ \text{C}$$

CONCLUSIONES

- La ecuación de la Ley de Henry se adecua a una recta en el cual la pendiente es el calor molar o disolución infinita.
- La temperatura es un factor determinante en la solubilidad, al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad

RECOMENDACIONES

- Agregar sólo 2 gotas de fenolfaleína.
- Realizar la valoración con sumo cuidado pues de ésta dependerá el resto de nuestra experiencia
- No tomar los restos de cristales en la en la pipeta para la experimentación y hacer la valoración correspondiente a la temperatura indicada

BIBLIOGRAFIA

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