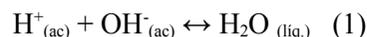


CAPÍTULO V

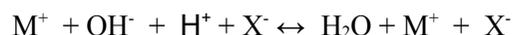
TERMOQUÍMICA

La variación calórica ΔH en una reacción puede determinarse calorimétricamente de dos maneras principales:

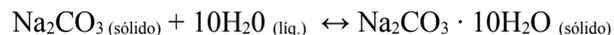
- 1) cuando la reacción tiene lugar, o puede hacerse, con la ayuda de catalizadores, que tenga lugar suficientemente rápido en solución (acuosa), la variación calórica puede calcularse a partir de la elevación de la temperatura, tomándose las precauciones adecuadas para contrarrestar el efecto de las pérdidas de calor;
- 2) cuando se trata de sustancias combustibles, pueden determinarse los calores de reacción como diferencia de los calores correspondientes a la combustión completa de los reactivos y productos. Por ejemplo, el calor de la reacción:



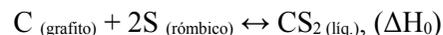
Puede obtenerse mezclando en un calorímetro soluciones diluidas de una base fuerte (KOH, NaOH) y un ácido fuerte (HCl, HNO₃, HClO₄). Si las soluciones reactivas son lo suficientemente diluidas, la reacción completa:



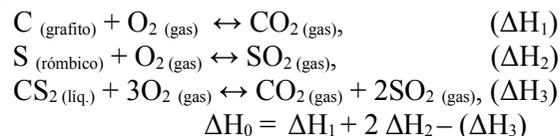
se reduce claramente a (1) (experimento 2, a). La ley de la suma constante de calores se emplea frecuentemente en los casos donde sería impracticable o difícil una medición calorimétrica directa; así el calor de la hidratación:



se halla determinando en experimentos separados los calores de solución del carbonato de sodio anhidro y del decahidrato (experimento 3). Se supone que la ley es válida también al operar el método (2) anterior. Por ejemplo, la variación calórica ΔH_0 en la reacción:



se encuentra combinando calores de combustión separadamente determinados, de la siguiente manera:



140

Signos, Notación y Unidades

El signo de una variación calórica, análogamente a otras variaciones de energía se decide de acuerdo con la pérdida o ganancia del sistema, y según los cambios correspondientes en el medio que rodea al sistema (véase también pág. 53). En las reacciones exotérmicas y endotérmicas, las variaciones calóricas son negativas ($-\Delta H$) y positivas ($+\Delta H$), respectivamente. Para el caso anterior de CS₂

$$\Delta H_3 = - 262.2 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_2 = - 70.9 \text{ kcal.}$$

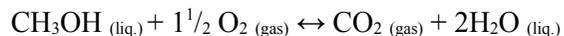
$$\Delta H_1 = - 94.3 \text{ kcal.}$$

de donde $\Delta H_0 = - 236.1 + 262.2 = 26.1 \text{ Kcal.}$, y la reacción directa entre el grafito y el sulfuro sólido sería endotérmica.

No puede adjudicarse un significado preciso al valor de una variación calórica a menos que estén dados la ecuación de la reacción y los estados químicos de los reactivos y productos, como sucede en los ejemplos arriba citados. En las ecuaciones de combustión, el oxígeno se expresará en moléculas, es decir, 1½ O₂, no 3O. El sufijo (gas) se emplea para significar que la presión es 1 atm. En el caso de soluciones acuosas, el sufijo (ac.) o (∞) significa que la solución es tan diluida que no resulta variación calórica medible alguna al diluir más la solución; cuando este no es el caso se deberá fijar la composición de la solución, preferiblemente en términos de molécula - gramo de solvente, por ejemplo, H₂SO₄ (55.5 ac.) o H₂SO₄ (55.5), significa una solución de 98 g de ácido sulfúrico puro en 55.5 mol-g = 1,000 g de agua, es decir, una solución aproximadamente 2 normal.

Las variaciones calóricas se expresan comúnmente en una de las dos unidades siguientes: a) la kilocaloría (Cal o Kcal.), definida como la cantidad de calor requerida para elevar 1 Kg. de agua de 15 a 16°C; b) el kilojoule (Kj.) 10¹⁰ ergios = 0.2391 Kcal. La última unidad es conveniente cuando la energía calórica se ha de comparar o relacionar con otras formas de energía.

En principio, la variación calórica de una reacción no está completamente definida a menos que las condiciones físicas externas - presión o volumen constantes - y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, estén fijadas. La notación ΔH o ΔU se usa para reacciones a presión constante (1 atm.) o a volumen constante, respectivamente; es decir:



$$\Delta H_{298} = -178.63 \text{ Kcal.}$$

$$\Delta H_{298} = -173.33 \text{ Kcal.}$$

Sin embargo, solo en casos excepcionales, ΔH y ΔU difieren en más de una fracción pequeña de estos valores; pudiéndose desprestigiar la influencia de variaciones pequeñas de temperatura sobre ΔH o ΔU , pero calculándolas cuando son necesarias, de la relación:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum C_p \quad ; \quad \frac{d(\Delta U)}{dT} = \sum C_v$$

donde "C" es el calor molecular de un reactivo o de un producto y

$$\sum C = \sum C_{\text{productos}} - \sum C_{\text{reactivos}}$$

Es necesario hacer notar que la posibilidad y la dirección de las reacciones físicas y químicas no están definidas en principio (según fue afirmado originariamente por Thomsen y por Berthelot¹) por la variación ΔH , sino por el signo y la magnitud de la variación de energía libre ΔG . Las reacciones pueden producirse espontáneamente solo en la dirección en la cual ΔG es negativo, es decir, cuando $(\Delta G) < 0$; y la tendencia a la reacción se mide por la magnitud absoluta de ΔG . La variación de energía libre ΔG , y la variación de calor ΔH , están relacionadas por la ecuación termodinámica:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (2)$$

Donde ΔS es la variación de entropía. Como $[\partial (\Delta G)/\partial T]_p = -\Delta S$, (2) puede escribirse de otra manera:

$$\Delta G - \Delta H = T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad (3)$$

o en una forma más compacta y conveniente desde el punto de vista matemático:

$$\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (4)$$

¹ Essai de mécanique chimique, París, 1878.

Según (2), ΔG puede ser negativa, y existir una tendencia a reaccionar aun cuando ΔH es positiva (reacción endotérmica), si ΔS es grande y positiva. Los casos más simples de esta naturaleza los constituyen los procesos físicos de fusión, evaporación y disolución, en los cuales, la gran ganancia de entropía, cuando se forman los estados más desordenados (líquido o vapor), compensa el signo positivo de ΔH . En muchas reacciones orgánicas, ΔH , aunque negativa, es pequeña, y la tendencia a la reacción depende nuevamente del segundo miembro de (2), en forma predominante. Puede decirse sin embargo, que para la mayoría de las reacciones químicas, un signo negativo y una gran magnitud absoluta de ΔG están asegurados por una ΔH grande y negativa, y en este sentido el teorema original de Berthelot y Thomsen es válido.

Cuando se conoce ΔH como función de T , es posible, en principio, calcular ΔG partiendo de (4), salvo una constante de integración, que puede también ser determinada si se conoce el valor de ΔG a una temperatura determinada. La condición límite $d(\Delta G)=0$, significa que no existe variación alguna, es decir es la condición de equilibrio. En los sistemas en que la contribución individual de los constituyentes (A , B , etc.) está dada por

$$d(\Delta G_A) = RT d \ln p_A,$$

esta condición conduce en seguida a la ley general del equilibrio químico;

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p,$$

en la cual K_p , es la constante de equilibrio expresada como el cociente de los productos de las presiones parciales, es decir,

$$K_p = \frac{p_R^r p_S^s \text{ etc.}}{p_A^a p_B^b \text{ etc.}}$$

Entonces, de lo que se ha dicho anteriormente, si se halla K_p , para una temperatura, ΔG , y en consecuencia K_p , usando (5), pueden ser calculadas para cualquier temperatura. Obtenemos, también, sustituyendo (5) en (4) la conocida relación

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (6)$$

o bien, suponiendo $\Delta H \neq f(T)$,

$$\ln \left[\frac{(K_p)_{r_1}}{(K_p)_{r_2}} \right] = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right], \quad (7)$$

Con dos valores de K_p , para T_1 y T_2 , puede calcularse ΔH partiendo de (7), como un valor medio (constante) para el intervalo de temperaturas considerado.

(Para el método eléctrico para determinar G directamente, véase Cáp. VI, p. 179).

Los experimentos siguientes estarán confinados a ejemplos simples de reacciones en solución acuosa; para la técnica de la determinación de calores de combustión en el calorímetro de “bomba”, el lector puede ver otros trabajos más detallados.

Si se observa una elevación Δt^0 (corregida por pérdidas de calor) una solución que pesa Wg . contenida en un calorímetro cuyo equivalente en agua es wg , la variación calórica correspondiente, está dada por $q = (W * c + w) \Delta t$ donde c es el calor específico de la solución. Los calores específicos de la mayoría de las soluciones acuosas disminuyen con un aumento en la concentración, mientras que los pesos específicos relativos se hacen mayores. En general para soluciones diluidas (comúnmente de concentración aproximadamente molar), estos efectos se compensan recíprocamente de manera tal que con la exactitud obtenible con aparatos simples, es decir, 1-2 %, el equivalente en agua de una solución puede tomarse igual al agua contenida en ella (véase el cuadro XVII, para soluciones de ácido sulfúrico).

Un calorímetro adecuado para experimentos generales semi-cuantitativos con soluciones, puede construirse simplemente rellenando flojamente con algodón el espacio entre dos tubos grandes de ebullición o dos vasos de precipitación. (Fig. 48). El moderno frasco

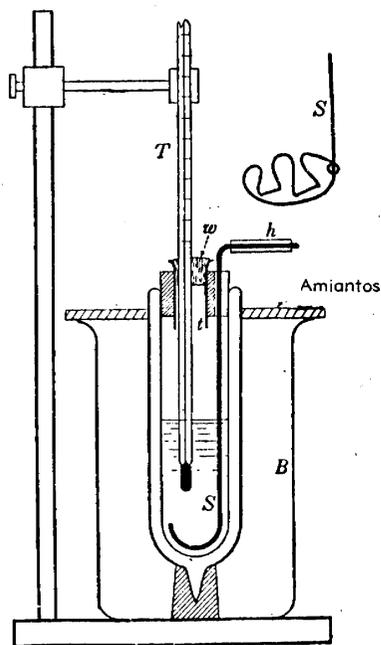


Fig. 48

térmico tiene la ventaja de un muy buen aislamiento, pero el cuello angosto del tipo corrientes de termo, impide el uso de un agitador eficiente, y, si se efectúa la mezcla por agitación manual el equivalente en agua se hace grande y su valor completamente indefinido. Un vaso Dewar, no plateado y de paredes rectas, (fig. 48), evita este serio inconveniente sin pérdida apreciable por el aislamiento térmico, y además, su transparencia es de gran valor en los experimentos sobre calores de solución, etc. Deberá taparse el vaso con un corcho o tapón de goma, perforado para el agitador S , y provisto de un tubo t , ancho y corto, a través del cual pasa el termómetro (graduado en $0.1^{\circ}C$. por lo menos), que está sostenido externamente por una agarradera. El tubo t debe taparse con una bolita de algodón y sirve en todos los experimentos como entrada para los líquidos o sólidos que se introducen en el calorímetro. El agitador S debe ser lo más eficiente posible, pudiendo ser un alambre de cobre o plata curvado, según se muestra en la Fig. 48, S . Se le deberá dar finalmente una forma hemisférica de manera que ajuste bien en la base redonda del tubo del calorímetro. Se usa un trozo de tubo de goma dura o ebonita, h , aonio manija aisladora del calor. Un vaso de precipitación vacío, B , colocado como protección alrededor del calorímetro, mejora en general la regularidad de las observaciones termométricas. Cuando se necesite tener en el calorímetro agua calentada muy por encima de la temperatura ambiente (como en el experimento a , pág. 155), se deberá llenar también el vaso de protección B con agua caliente.

1) Determinación de la constante del calorímetro

Antes de disponer el uso del calorímetro para determinar la variación calórica de una reacción determinada, deberá ser calibrado para establecer la conexión entre las variaciones de temperatura de sus contenidos acuosos y la cantidad de calor correspondiente; El calor implicado al efectuar una elevación (o caída) de $1^{\circ}C$., puede denominarse la constante del calorímetro. A causa de la escasa conductividad térmica del vidrio, esta constante varía, en la práctica, con el área de vidrio en contacto con el contenido líquido, es decir con el volumen del contenido. Es imprescindible entonces calibrar con el volumen de agua que se usará en el calorímetro, de los experimentos subsiguientes.

Al efectuar la calibración es necesario proporcionar al calorímetro y, a su contenido, una cantidad conocida de calor. Si se dispone del equipo eléctrico necesario, esto puede realizarse con precisión haciendo pasar una corriente medida I a través de un alambre de resistencia conocida R , sumergido en el agua del calorímetro.

En este caso, el calor liberado está dado por $q = Rf^2t$, siendo τ el tiempo durante el cual pasa la corriente. Otro método muy simple y conveniente descrito en detalle más abajo, utiliza el calor de solución del ácido sulfúrico, que ha sido determinado muy exactamente por vanos observadores, en especial por Pickering²

Usando pipetas o una bureta, coloque en el calorímetro una cantidad medida de agua destilada, que no deberá ser menor de 50 mL. Coloque el tapón de algodón w en el tubo ancho t y haga todos los ajustes necesarios para asegurar la libre acción del agitador. Vierta en una pequeña probeta de vidrio una provisión de ácido sulfúrico concentrado ($\rho = 1,84(3)$, 98,5 % H_2SO_4) proveniente de un depósito que no haya sido indebidamente expuesto a la humedad atmosférica (no tome la provisión de una botella pequeña, sino con preferencia de una botella del tipo Winchester), e introduzca en el ácido un tubo gotero graduado. Con el cuadro XVII estime el volumen aproximado de ácido requerido para obtener el aumento deseado de temperatura (3.5°C.) recordando que el cuadro da las cantidades para añadir a 100 ml de agua.

Agite el agua en el calorímetro lenta y regularmente moviendo el agitador hacia arriba y abajo aproximadamente una vez cada 2 segundos, a través del volumen total del líquido; anote la temperatura a intervalos (1 min.) y representéla inmediatamente en un gráfico sobre papel cuadrículado, hasta que se vea que cualquier elevación o caída ocurre a una velocidad constante (fig. 49): Al finalizar un intervalo abra rápidamente el calorímetro sacando el tapón de algodón w ,

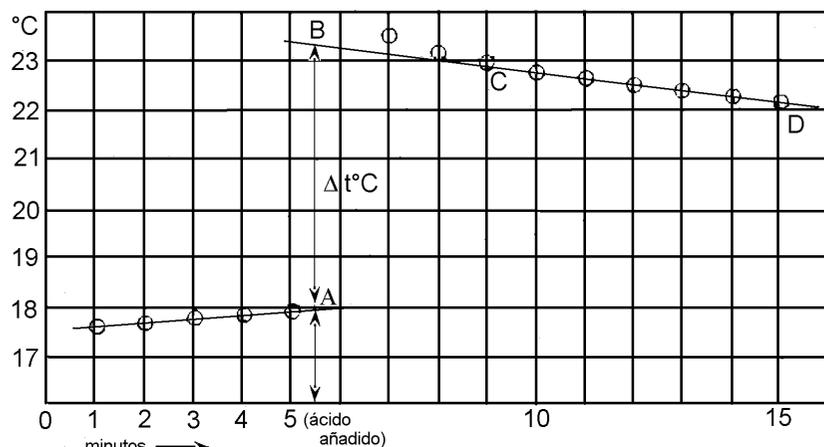


Fig. 49 Registro gráfico calorimétrico

introduzca el tubo gotero y vierta el ácido en el agua lo más cerca posible de los treinta segundos después de la última lectura termométrica.

146

Después de cerrar el calorímetro con el tapón, siga como antes con el agitado y la observación de la temperatura, hasta que la velocidad de caída se haga constante (10 min.).

Vierta en un recipiente adecuado el contenido del calorímetro y enfríe hasta la temperatura ambiente, antes de titular una muestra (25 mL) con solución alcalina patrón (normal). Calcule la normalidad de la solución ácida. Prolongue la porción lineal CD (fig. 49) del gráfico hasta el tiempo de mezclado y obtenga, de esta manera, la elevación corregida de temperatura Δt °C. Durante el intervalo RC el vidrio del calorímetro y del termómetro llega (lentamente) a la temperatura de equilibrio con el contenido acuoso: AB da la elevación que habría tenido lugar si la liberación y transferencia de calor hubieran sido instantánea en el momento de mezclar.

Cuadro XVII. Calor liberado al añadir ácido sulfúrico

($\rho = 1.84$, 98.5%, H_2SO_4) a 100 mL., de agua

Ácido Añadido mL. ($\rho = 1.84$)	Normalidad de la solución final	Calor liberado (Kcal.)	Calor específico de la solución.	Peso de la solución (g.)	Equivalente verdadero en agua
3.00	1.100	0.946	0.959	105.5	101.2
2.50	0.918	0.784	0.966	104.6	101.0
2.30	0.842	0.718	0.970	104.2	101.0
1.50	0.552	0.473	0.981	102.7	100.8
0.75	0.277	0.242	0.991	101.3	100.6
0.60	0.217	0.191	0.995	101.1	100.6

Los datos del cuadro XVII, que son calculados partiendo del trabajo de Pickering³ indican en la columna 3 el calor que se libera cuando se añade ácido sulfúrico común concentrado (98.5%, H_2SO_4) a 100 mL., de agua, para dar una solución de la normalidad indicada en la columna 2. Los otros datos muestran que el equivalente en agua puede tomarse, en todos los casos, como igual a 100 g. con un error no mayor de aproximadamente el 1 %. El calor, cuando se representa en función de la normalidad en el intervalo considerado, da una línea exactamente recta, y, en consecuencia, se halla fácilmente, por interpolación, el calor correspondiente a la normalidad en un experimento particular.

147

² J. Chem. Soc. 57, 110, 1890.

³ J. Chem. Soc. 57, 110, 1890.

Ejemplo

Agua en el calorímetro = 75 mL. Ácido añadido aprox. 1 mL.

Elevación de temperatura, corregida del gráfico = 3.77°C.

Normalidad de la solución final = 0.490; calor (de 1a tabla) 0,422 kcal.

Constante del calorímetro = calor para una elevación de 1°C., en 75 mL.

$$\text{de agua} = 0.422 \text{kcal} \frac{75}{100} \frac{1}{3.77^\circ \text{C}} = 0.084 \frac{\text{kcal}}{^\circ \text{C}}$$

En los experimentos en los que se forman o se usan soluciones concentradas, o por otras razones, puede ser necesario conocer el equivalente de agua del calorímetro solamente. Éste puede calcularse de los datos anteriores de la manera siguiente:

$$\text{Calor para elevar 75 mL. de agua } 3.77^\circ \text{C.} = \frac{75 \times 3.77}{1000} = 0.283 \text{kcal.}$$

$$\text{Calor real liberado} = 0,422 \times \frac{75}{100} = 0,317 \text{kcal.}$$

Equivalente en agua del calorímetro, etc., solo

$$= (0,317 - 0,283) \frac{1000}{3.77} = 9,00 \text{ g.}$$

2) Calor de neutralización

Para obtener con un aparato simple una buena exactitud en una medición calorimétrica de un calor de reacción en solución entre dos sustancias **A** y **B**, es recomendable disponer, si es posible, que una solución diluida de un reactivo (digamos **A**) sea colocada primero en el calorímetro, al cual se añade un pequeño volumen de una solución concentrada de **B** cuando las condiciones de temperatura en el calorímetro son estacionarias. En un segundo experimento paralelo se determina, el calor de dilución de la solución de **B**, usando agua en el calorímetro. Aunque este procedimiento comprende dos experimentos, tiene la ventaja de emplear solamente una parte del aparato aislado del calor y un termómetro preciso; permite un mezclado casi instantáneo y se eliminan, las incertidumbres introducidas por la transferencia de volúmenes relativamente grandes de líquidos de un sistema térmicamente aislado a otro.

a) El calor de neutralización de un ácido monobásico (ácido nítrico) por hidróxido de sodio.

1) En una probeta graduada coloque 65 mL., de ácido nítrico común concentrado puro ($\rho = 1.42$, $\text{HNO}_3 = 70\%$) y diluya con agua hasta 100 mL.,

mezcle bien y enfríe a temperatura ambiente antes de usarlo en los experimentos. La solución 10 N así preparada tiene $\rho = 1.31$ y contiene 50 % de agua.

En un calorímetro (de constante conocida; véase experimento 1) mezcle hidróxido de sodio normal y agua en la proporción de 2.5 mL., del álcali por 50 mL., de agua. Haga observaciones de temperatura y representelas en un gráfico como en el experimento 1.

Luego de un periodo de tiempo conocido añada por cada 2.5 mL., de la solución normal de soda contenida en el calorímetro, 2.5 mL., de la solución preparada de ácido nítrico usando un tubo gotero o una pequeña bureta. Continúe las observaciones de temperatura y representelas en un gráfico, también como en el experimento 1.

Cuando se hayan completado las observaciones termométricas añada a la solución en el calorímetro unas pocas gotas de anaranjado de metilo. Si se halla que el líquido es alcalino, titúlelo en el calorímetro con ácido patrón (N/10) si es ácido, se sabrá que 25 mL., de álcali normal han sido neutralizados por un equivalente de ácido, y no será necesaria titulación alguna.

2) Determine la elevación de temperatura corregida cuando el volumen de ácido usado en 1) se añade a un volumen de agua destilada igual al volumen total de líquido usado en 1). La elevación de la temperatura no excederá de los 0.5°C.

Ejemplo

1) Contenido del calorímetro = 50 mL., de agua + 25 mL., de NaOH 1N ($\rho = 1.04$).

Agua total = 75 g.

Ácido nítrico añadido = 2.5 mL., conteniendo 50 % de agua.

Agua = 1.25 g.

Contenido total final de agua = 76.2 g.

Constante del calorímetro ($p/75 \text{ g}$) = 0.084 cal/grado: para 76 g. tomados igual a 0,085.

Temperatura ambiente durante el experimento = 19.5 – 19.8°C.

Temperatura en el calorímetro en el momento de la mezcla 19.10°C.

Elevación de temperatura corregida (Δt) = 4.18°C.

Solución final que reaccionó como alcalina requirió 16,0 mL. de HCl N/10.

$$\text{Mol-g de base y ácidos neutralizados} = \frac{25 - 1.6}{1000} = 0.0234.$$

2) Calor de dilución del ácido. Elevación de temperatura al añadir 2.5 mL., de ácido a 74 mL., de agua = 0.41°C.

Elevación de temperatura al neutralizar, corregida del calor de dilución

$$= 4.18 - 0.41 = 3.77^{\circ}\text{C}.$$

Calor de neutralización por mol-g de ácido y base (*c/u* en concentración aprox. N/3)

$$\frac{0.0857 \times 3.77}{0.0234} = 13.80 \text{ Kcal.}$$

$$(\Delta H = 13,80 \text{ Kcal.})$$

(Pueden llevarse a cabo otros experimentos adicionales por el método anterior y realizar un examen general del tema. Ácidos adecuados que pueden usarse son: el sulfúrico, clorhídrico, perclórico y acético; el amoníaco puede sustituirse por las bases fuertes del Cuadro XVIII.)

b) Calor de neutralización de ácidos polibásicos (ácido fosfórico)

Se requerirán las siguientes soluciones, que deberán ser preparadas algún tiempo antes, de manera que puedan llegar a la temperatura del laboratorio cuando comienzan los experimentos.

- 1) Hidróxido de sodio normal y ácido clorhídrico normal.
- 2) $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{M/2.5}$: disuelva 28.7 g de cristales (no eflorecidos) ($12\text{H}_2\text{O}$) por 200 ml de solución. Esta solución es casi saturada.

Cuadro XVIII. Calores de neutralización de ácidos por el hidróxido de sodio Kcal.

$\text{NaOH} \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{XH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$: aprox. normalidad $55,5/n$.

n	HCl (20°C) ¹	HNO ₃ (20°C) ¹	½ H ₂ SO ₄ ³	H ₄ C ₂ O ₂ (20°C) ²	H ₄ ClO ₄ ⁴
25	14.228	14.012	15.850	--	--
50	14.009	13.892	15.685	13.375	--
100	13.895	13.837	15.600	13.459	--
200	13.825	13.790	15.425	13.510	14.080
400	13.761	13.756	--	13.539	--
∞ ¹	13.660	13.705	--	13.650	--

¹ Richards y Rowe, en J. Amer. C.S. 44, 684, 1922.

² Richards y Mair, ibid, 51, 737, 1929.

³ Mathews y Germann, en J.Physical Chem, 15, 73, 1911.

⁴ Thomsen, en Thermochem. Untersuchung, 1882.

3) $\text{H}_2\text{KP0}_4$ M: disuelva 27.2 g de sal para 200 ml de solución.

4) $\text{H}_8\text{P0}_4^{M/2}$: mezcle volúmenes iguales (50 mL.) de HCl normal y de solución de $\text{H}_2\text{KP0}_4$ (3).

En la fig. 50 se muestra un aparato calorimétrico simple que da resultados de exactitud suficiente. El tubo *V* es un tubo de ebullición acortado redondeándolo con un soplete; deberá tener una capacidad de 15-20 mL., y tener una longitud tal que pueda disponerse horizontalmente sobre la base del Erlenmeyer *F* (200 mL.-250 mL.). La caja de madera *w* sirve como aislador térmico y deberá estar provista de una tapa cortada en dos secciones (convenientemente hecha con cartón de amianto), para ajustar estrechamente el cuello del Erlenmeyer.

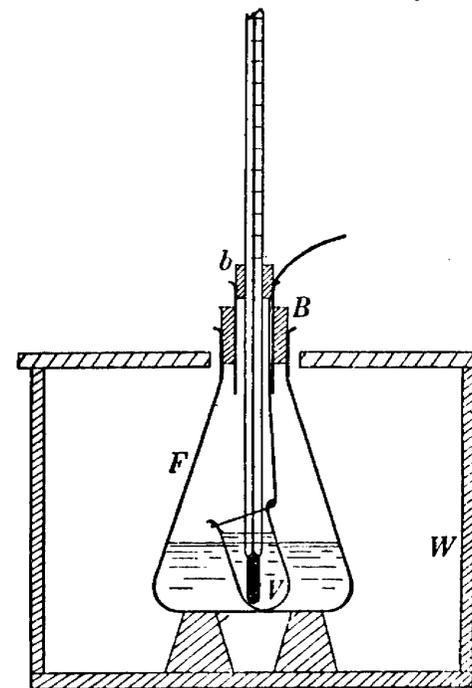


Fig. 50

Disponga el aparato de la manera que se muestra en la fig. 50 manteniéndose el vaso *V* en posición mediante el termómetro y en parte por un alambre delgado o hilo sujetado en el tapón del corcho más pequeño *b*. Retire el tapón mayor *B*, con el termómetro y el vaso en posición, sosténgalo mediante una agarradera y coloque en *V* 15 mL., de ácido clorhídrico normal. Introduzca en el Erlenmeyer 75 mL., de hidróxido de sodio normal y entonces, haga descender cuidadosamente el termómetro y el vaso en su interior, coloque firmemente el

tapón **B** en posición y, si es necesario, ajuste ligeramente el vaso de manera que descansa sobre el fondo del Erlenmeyer. Coloque el aparato entero dentro de la caja **w** y agite el contenido del Erlenmeyer haciéndolo girar ocasionalmente en forma suave. Cuando la temperatura haya llegado a ser prácticamente constante, se registra y se anota el tiempo. Levante el termómetro sacando el tapón **b** y permita así que el tubo caiga en posición horizontal. Vuelva a colocar el termómetro en su sitio mezcle bien el contenido del tubo con el álcali, sacando el aparato de la caja por un momento y haciéndolo girar en una posición inclinada. Llévelo nuevamente a la caja lo antes posible, agite como antes por rotación y trace un gráfico de temperatura como en los experimentos anteriores (10 minutos).

Repita el procedimiento, poniendo sucesivamente en el vaso 15 mL., de las soluciones 2, 3 y 4 usando siempre en el Erlenmeyer 75 mL., de hidróxido de sodio normal. Estime la elevación correcta de temperatura en cada experimento, por proyección del gráfico (como en el experimento 1 anterior).

Ejemplo

75 mL., de hidróxido de sodio normal en el Erlenmeyer y 15 mL., de solución en el vaso.

Ácido neutralizado	Concentración de ácido (C)	Δt °C	$\Delta t / C$	Calor desarrollado por mol-g de ácido (unidades arbitrarias -HCl = 100)
HCl	1.0	2.07	2.07	100
HPO_4^-	0.4	0.47	1.18	57
H_2PO_4^-	1.0	2.96	2.96	143
H_3PO_4	0.5	2.56	5.12	248

El gran exceso de álcali usado asegura que la neutralización, aun de la última etapa (HPO_4^{2-}), se haga prácticamente total, a pesar de la hidrólisis. Restando los valores de la columna 5 en sucesión, se obtiene el calor para las etapas separadas, como en el cuadro siguiente: la segunda columna representa el calor real calculado en la suposición de que el calor liberado en el experimento con ácido clorhídrico es 13.8 Kcal. / Mol - g.

Etapas de neutralización	Calor (HCl) = 100	Calor Kcal.
$\text{HPO}_4^- \rightarrow \text{PO}_4^-$	57	7.9
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HP}^-$	86	12.0
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	105	14.6

152

Los valores en la última columna son solo aproximados, pues no se han considerado los calores de dilución; el método experimental no es lo suficientemente exacto para permitir que éstos sean calculados. Se verá que la primera etapa de neutralización difiere poco de los valores conocidos para ácidos fuertes monobásicos, pero se da un valor cada vez menor para las etapas subsiguientes. Tal comportamiento es característico de los ácidos débiles polibásicos.

Los resultados siguientes se dan en Thomsen:

	Kcal.
$\text{H PO} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	14.8
$\text{H PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^-$	12.3
$\text{HPO}_4^- \rightarrow \text{PO}_4^-$	8.2

c) La neutralización mutua de ácidos y bases muy débiles

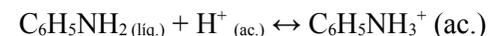
Cuando se mezclan soluciones de ácidos y bases muy débiles la proporción de neutralización que puede ser muy pequeña, puede estimarse de manera conveniente por un método térmico. Si el grado de neutralización es n , el grado de hidrólisis x , de la sal correspondiente, es, por supuesto, $1 - n$, y a partir de este valor puede calcularse la constante de disociación de una base débil o un ácido débil usando la fórmula para el grado de hidrólisis adecuada a las condiciones:

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

K_w = producto iónico del agua = 10^{-14} a temperatura ambiente; K_a y K_b son las constantes de disociación para el ácido y la base, respectivamente. El grado de hidrólisis x es prácticamente independiente de la dilución.

La interacción de la anilina y el ácido acético

Determine el calor (ΔH_1) de la reacción



Coloque en el calorímetro (dibujo de la fig. 48) 75 mL., de ácido clorhídrico normal. Empleando los métodos ya descritos en detalle en experimentos anteriores, halle la elevación correcta de temperatura cuando se disuelven 5 mL. (5.1 g) de anilina pura anhidra en este ácido. Usando la constante conocida del calorímetro (véase experimento 1), y suponiendo que el equivalente

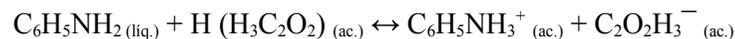
153

en agua de su contenido es igual a 75 g. calcule la variación de calor correspondiente (q), Entonces, $\Delta H_1 = \frac{93}{5.1} q$.

(A menos que la temperatura de la anilina al ser mezclada difiera apreciablemente de la del ácido, su calor específico (0.50) no será utilizado) Como se emplea un exceso de 50 % de ácido fuerte en la neutralización, la hidrólisis de la sal formada (clorhidrato) es despreciable.

2) Ponga en el calorímetro 55 mL., de ácido acético normal (1 equiv.) y 20 mL., de agua. Determine, de manera análoga a 1), la variación de calor cuando se disuelven 5 mL., de anilina (1 equiv.) en este ácido (el líquido deberá agitarse vigorosamente, después que se haya añadido la base, durante 30 seg.). Calcule así la variación de calor cuando 1 Mol-g de anilina (93 g) es disuelto por 1 Mol-g de ácido acético de concentración aproximadamente igual a 0.7 M.

Suponiendo que el calor de ionización del ácido acético en una concentración aproximadamente normal, es 0,50 Kcal. (Véase cuadro XVIII, p. 150), y que en esta concentración el ácido está ionizado en proporción despreciable, calcule la variación calórica ΔH_2 de la reacción



Usando una solución más concentrada de ácido acético (3-normal) haga experimentos adicionales para determinar la variación de calor cuando se disuelve la anilina en dos o tres equivalente de ácido acético.

Ejemplo

Exp. 1) Δt corregida = 4.70°C.

Constante del calorímetro = 0.0822 Kcal. / grado.

$$q = 0.387 \text{ Kcal.}$$

$$\Delta H_1 = 7.06 \text{ Kcal.}$$

$$\Delta H_2 = 7.06 - 0.30$$

$$= 6.56 \text{ Kcal.}$$

Exp. 2) Calor liberado cuando se mezcló 1 mol-g de base con 1 mol-g de ácido acético (0.7 N) = 3.26 Kcal.

$$\text{Grado de neutralización } (n) = \frac{3.26}{6.76} = 0.48$$

154

Grado de hidrólisis del acetato de anilina (x) = 1 - n = 0.52.

K_a para el ácido acético = 1.8 X 10⁻⁵.

K_b para anilina = 0.47 x 10⁻⁸.

En la derivación de la fórmula de hidrólisis se supone que K_b se define como

$$K_b = \frac{[B \circ H^+][OH^-]}{[B]} \quad (B = \text{Base}).$$

Se notará que para una base del tipo NH₃, esta definición no implica necesariamente la existencia de un hidróxido disociado tal como el NH₄OH, sino solamente del equilibrio NH₃ + H⁺ ↔ NH₄⁺. Para una discusión de las interpretaciones recientes de ácidos y bases, véase *Bell, The Use of the Terms "Acid" and "Base", Quart. Rev. 1, 113, 1947: Acid and Bases*, (Methuen), 1952.

Exp. 3. A causa de la supresión de la hidrólisis por el exceso de ácido, el calor liberado aumentará con la cantidad de ácido usada; con un exceso de ácido suficiente, el valor se aproximará a ΔH_2

3) Calor do solución

a) El calor de solución del Na₂CO₃

Cuando al agua fría se añade una sal anhidra, una parte considerable del sólido generalmente se deposita inmediatamente formando una masa muy dura de hidrato, que luego se disuelve muy lentamente. Para salvar esta dificultad, la temperatura del agua del calorímetro deberá estar inicialmente por encima de la temperatura de la transición hidrato-sal anhidro (en este caso aprox. 35 °C.). Para hacer mínimas las pérdidas de calor bajo estas condiciones, se rodea el calorímetro con un baño de agua mantenida a aproximadamente la misma temperatura.

En una pequeña cápsula calcine suavemente 8.5 g de bicarbonato de sodio puro: enfríe el carbonato anhidro resultante (5.4 g = aprox. M/20) a temperatura ambiente en un desecador, transfíralo a un pesafiltro y pese con aproximación de 1 cg. Este método de preparación da una muestra de carbonato de sodio muy finamente dividido adecuado para el experimento calorímetro.

Llene con agua el baño exterior del calorímetro (fig. 48), coloque debajo un mechero y caliente, agitando, hasta unos 45°C.; apagándolo luego. Coloque en el calorímetro 75.mL., de agua previamente calentada a cerca de 40 °C. (Este volumen de agua es adecuado para la cantidad de carbonato preparado de la

manera antes indicada.) Agite el agua en el calorímetro y comience las lecturas de las temperaturas, calentando suavemente, si es necesario, el agua en el baño exterior del calorímetro, de manera que cuando se alcanzan condiciones estacionarias, la temperatura del baño exterior es superior en unos 5°C., a la temperatura del calorímetro, que estará subiendo lentamente o quedará estacionaria. En un instante determinado anote la temperatura ambiente y añada luego rápidamente al calorímetro la muestra de carbono en una sola porción por el tubo de entrada w (fig. 48). Cierre el calorímetro y agite vigorosamente durante 80 seg., después de lo cual, la sal se habrá disuelto (no intente desalojar pequeñas cantidades de sal adheridas a la parte superior del termómetro, del tubo de entrada). Continúe agitando a velocidad normal, trace un gráfico de temperaturas y obtenga así, como en experimentos anteriores, la elevación correcta de temperatura.

Cuando se haya completado el registro de temperaturas, retire cuidadosamente el termómetro y el tubo de entrada, haga caer mediante lavaje todo carbonato adherido, dentro de un vaso de precipitación que contenga agua destilada, y estime su peso titilando con ácido N/10 (anaranjado de metilo).

Ejemplo

Peso del carbonato preparado = 5.23 g.

Temperatura del baño = 45 – 44°C.

Temperatura ambiente al mezclar = 23.3 °C.

Registro de temperaturas. Antes de mezclar, constante a 39.02°C. El carbonato se disolvió completamente 25 seg., después de la adición. Las lecturas de temperaturas realizadas nuevamente después de 1 min., de abrir el calorímetro por primera vez, fueron las siguientes:

42.88, 42.80, 42.70, 42.65, 42.60, 42.55, 42.50, 42.45.

$\Delta t = 3.8^\circ\text{C}$.

Carbonato residual sin disolver = 0,04 g.

Peso neto disuelto en 75 ml de agua = 5.19 g.

Calor específico del Na_2CO_3 sólido=0,25. Calor requerido para elevar 5.19 g desde la temperatura ambiente 23.3 hasta la temperatura de mezclado, 39.02°C.

$$Q = \frac{15.7 \times 5.19 \times 0.25}{100} = 0.0204 \text{ Kcal.}$$

Constante del calorímetro (de experimentos previos) = 0.084 Kcal. /grado.

Calor total liberado = $(0.084 \times 3.80) + 0.0204 = 0,339 \text{ kcal.}$

$$\text{Calor por mol-g de carbonato} = \frac{0.339 \times 106}{5.19} = -6.90 \text{ Kcal.}$$



b) Calor de disolución del $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

De una muestra de cristales de soda seleccione unos 14-15 g ($M/20 = 14.3$) de material que muestre poca o ninguna eflorescencia. **Muela hasta obtener un polvo grueso** (una molienda prolongada o demasiado vigorosa provocará una pérdida de agua), colóquelo en un pesafiltro que se tapa y pesa inmediatamente. Sumerja el pesafiltro en un vaso de precipitación con agua fría, provisto de un termómetro común, para que el sólido pueda estar a una temperatura definida al disolverse. Para el peso dado de hidrato ponga en el calorímetro (dibujo de la fig. 48) 65 ml de agua destilada, entibiada unos 6°C., sobre la temperatura ambiente. Después de registrar la línea de enfriamiento inicial sobre un gráfico de temperaturas, anote la temperatura del agua que rodea la muestra del hidrato y luego introduzca rápidamente este último de una sola vez dentro del calorímetro, a través del tubo de entrada w (fig. 48). Agite vigorosamente hasta que se haya disuelto completamente (1 min.); adopte entonces la velocidad normal de agitado y trace la línea de *calentamiento*.

Ejemplo

Peso del hidrato = 14.69 g.

Temperatura del hidrato al tiempo del mezclado = 20.3°C.

Temperatura del calorímetro al tiempo del mezclado = 25.3°C.

Calor específico del hidrato = 0.50.

Calor requerido para elevar el hidrato a la temperatura del calorímetro

$$Q = \frac{14.7 \times 5.0 \times 0.5}{1000} = 0.037 \text{ Kcal}$$

Δt corregido = 9.76°C.

Contenido final de agua en el calorímetro:

Agua añadida originariamente = 65 g.

Contenido de agua del hidrato = $14.7 \times \frac{180}{286} = 9.25 \text{ g.}$

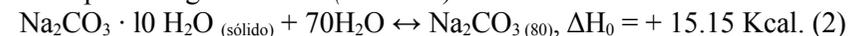
Total = 74.25 g.

Constante del calorímetro (para 75 g) = 0.084 Kcal. / grado, tomado como 0.0835 en este experimento.

Calor neto absorbido al formarse la solución

$$= (0.0835 \times 9.76) - 0.037 \text{ Kcal.} = 0.778 \text{ kcal.}$$

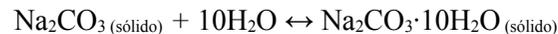
Calor por mol-g de hidrato ($M = 286$) = 15.15 Kcal.



157

c) El calor de hidratación del Na₂CO₃

Siendo los miembros derechos de las ecuaciones (1) y (2) idénticos, pues son soluciones de la misma composición las que al final se producen, tenemos, restando (2) de (1),



$$\Delta H_0 = - (6.9 + 15.15) = - 22.05 \text{ Kcal.}$$

Los resultados de los ejemplos anteriores pueden ser comparados con los datos siguientes extraídos de información recopilada en I.C.T. 5, 202:

$$\Delta H_1 = - 6.60 \text{ Kcal. (Exp. a),}$$

$$\Delta H_2 = + 15.21 \text{ Kcal. (Exp. b),}$$

$$\Delta H_0 = - 21.8 \text{ Kcal. (Exp. c).}$$

Si se emplean en los experimentos soluciones de otras composiciones, los siguientes datos obtenidos de la misma fuente pueden servir como comparación:



$$\Delta H = + 16.19 \text{ Kcal.}$$



x (Mol-g)	- AH (Kcal.)
400	5.62
200	5.93
100	6.85
50	7.00
30 (sat.)	7.57

Se verá que el calor de dilución es de signo positivo y de considerable magnitud.

Se deberá notar, en conexión con los experimentos anteriores, que el calor molar de solución ΔH puede ser definido en diversos modos, cada uno de los cuales corresponde, para un soluto dado, a un valor distinto y característico.

1) *Calor total de disolución* = variación calórica cuando 1 Mol-g se disuelve en una masa de agua muy grande ($\Delta H_{\text{total}} = 5.62 \text{ kcal.}$ para Na₂CO₃).

2) *Calor integral de disolución* = variación de calor cuando se disuelve 1 mol-g en agua suficiente para producir una solución saturada ($\Delta H_{\text{sat.}} = 7.57 \text{ Kcal.}$, para Na₂CO₃):

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{\text{sat.}} + \text{calor total de dilución.}$$

158

3) Variación calórica por mol-g, cuando se disuelve una pequeña cantidad de *soluto en la solución casi saturada* ($\Delta H_{\text{sol.}}$). Es este último calor el que está conectado con el cambio en la solubilidad con la temperatura, y puede ser calculado partiendo del coeficiente térmico de la solubilidad (véase p. 54 y experimento a 3, p. 58). Puede también determinarse $\Delta H_{\text{sol.}}$, para una sal midiendo la variación de calor al aliviarse la sobresaturación.

Para estimar $\Delta H_{\text{sol.}}$ para Na₂CO₃·10H₂O prepare en un tubo de ensayo de paredes finas una muestra de la solución sobresaturada descrita en la p. 32. Tape el tubo con algodón y sumérjalo en el agua del calorímetro, estando la muestra de la solución debajo del nivel de agua en el exterior. Cuando se hayan alcanzado condiciones estacionarias de temperatura, añada una pequeña cantidad de hidrato a la solución y proceda a estimar, de la manera corriente la elevación de la temperatura. Para los cálculos puede tomarse el calor específico de la solución saturada igual a 0.80.

Calor de descomposición del peróxido de hidrógeno en solución acuosa

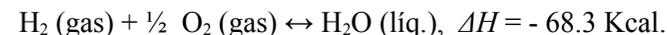
Prepare una solución del peróxido de aproximadamente 1 volumen (N/5), y. titule una muestra con permanganato de potasio (N/10) para determinar la concentración exacta.

Coloque 75-100 ml de esta solución en el calorímetro, y establezca la línea inicial de temperatura. Añada unos 2g de dióxido de manganeso en polvo, para que actúe como catalizador, y agite bien durante la descomposición. Como en experimentos anteriores, trace una línea de enfriamiento y obtenga así la elevación corregida de temperatura (alrededor de 2°C.) y el calor de reacción (q). El contenido calórico del catalizador y del oxígeno desarrollado puede despreciarse.

Calcule el calor de la reacción:



Suponiendo la ecuación



y despreciando el calor de solución del peróxido de hidrógeno, calcule su calor de formación a partir de los elementos al estado gaseoso.

(Giguère, Morissete, Olmos y Knop, en Can. J. Chem., 33, 804, 1955, encontraron para el calor de descomposición de H₂O₂ acuoso, $\Delta H_{25^\circ\text{C.}} = -22.62 \text{ Kcal.}$)