

Calores de Solución y Propiedades Termodinámicas Relacionadas: Un método Gráfico General de Cálculo

Alfredo Gómez O, Dr. Sc.*

Sección de Físicoquímica. Departamento de Química.
Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de
Colombia Bogotá, D.E.

RESUMEN

Se presenta un método gráfico de cálculo con el cual es posible evaluar a partir de datos de calor de solución, diferentes propiedades termodinámicas de interés tales como: calores diferenciales de solución del soluto y del solvente, $\Delta H_{DIF,2}$ y $\Delta H_{DIF,1}$; calor de solución a dilución infinita ΔH° ; entalpías molares parciales relativas del soluto y del solvente, \bar{L}_2 y \bar{L}_1 , y la entalpía molar aparente relativa, ΦL_2 . El método está basado en la representación gráfica del calor integral de solución expresado por mol de soluto, $\Delta H_{INT,2}$ en función de la relación entre el número de moles de solvente y soluto, n_1/n_2 . Cuando los datos experimentales de calor de solución son tomados hasta alta dilución, puede obtenerse con precisión el valor de ΔH° , con lo cual el diagrama propuesto corresponde también a la representación gráfica de ΦL_2 en función de n_1/n_2 .

Se discute el significado físico de las propiedades consideradas así como las relaciones existentes entre ellas. El diagrama propuesto presenta ventajas ya que además de su carácter más general, resulta más preciso y conveniente que los métodos particulares comunmente empleados, especialmente en la evaluación de las propiedades citadas para el caso del soluto en soluciones muy diluidas.

ABSTRACT

A graphical method for evaluating several thermodynamic properties using heat of solution data is presented. By this way can be evaluated: solute and solvent differential heat of solution; $\Delta H_{DIF,2}$ and $\Delta H_{DIF,1}$ respectively; infinite dilution heat of mixing, ΔH° ; solute and solvent relative partial molar enthalpies, \bar{L}_1 and \bar{L}_2 respectively and the apparent relative molar enthalphy, ΦL_2 . The method is based on the graphical representation of the integral heat of solution per mole of solute, $\Delta H_{INT,2}$ vs. the ratio between the number of moles of the solvent and the solute, n_1/n_2 . When the experimental data are measured in very diluted solutions it is possible to obtain with a high precision, ΔH° ; by this way the proposed diagram shows also the variation of ΦL_2 with changes in the values of n_1/n_2 . The physical means of the evaluated properties and the relations among them are discussed. This method is more general, precise and convenient than others frequently used specially in evaluating the solute properties in very diluted solutions.

I. INTRODUCCION

En los estudios termodinámicos de interacciones en solución tiene una gran importancia la determinación calorimétrica directa de los calores de solución de un soluto en un solvente dado. A partir de los datos experimentales del calor de solución pueden calcularse otras propiedades termodinámicas de interés tales como: calores integrales de solución, calores diferenciales de solución, entalpía molar de exceso, calor de mezcla a dilución infinita, entalpías molares parciales relativas, entalpía molar relativa, entalpía molar aparente y entalpía molar aparente relativa. Cada una de estas propiedades tiene una significación termodinámica precisa; sin embargo como en las ecuaciones que las definen están implicados estados de referencia distintos esto, dificulta algunas veces una clara comprensión del significado de estas propiedades y de las relaciones existentes entre ellas.

En diferentes textos de Termodinámica (1) se indican métodos particulares de cálculo para éstas cantidades a partir de datos de calor de solución de un soluto en un solvente o del calor de dilución de una solución; sin embargo, no se describe un método general que permita la evaluación de todas esas propiedades con base en una representación gráfica conveniente.

El propósito de este trabajo es doble; en primer lugar se busca aclarar la significación física de cada una de estas propiedades termodinámicas, indicando además las relaciones existentes entre ellas. En segundo lugar se presenta un método gráfico general para su evaluación. El método está basado en la representación gráfica del calor integral de solución, expresado por mol de soluto, en función de la relación entre el número de moles de solvente y de soluto. Este tipo de diagrama además de permitir una mejor apreciación visual de la mayoría de las cantidades mencionadas, resulta en algunos casos más preciso y conveniente que los métodos particulares generalmente empleados.

Frecuentemente, la representación gráfica mencionada ha sido utilizada para calcular calores integrales, calores diferenciales y calores de mezcla a dilución infinita, propiedades que implican como estado de referencia la entalpía de las sustancias (soluto ó solvente) puras (2,3,4,5). En este trabajo se muestra que el empleo del diagrama puede extenderse para calcular directamente las propiedades entálpicas de solución que tienen como estado de referencia a la solución infinitamente diluída del soluto, ellas son: las entalpías molares parciales relativas y la entalpía molar aparente relativa.

II. PROPIEDADES TERMODINAMICAS CONSIDERADAS

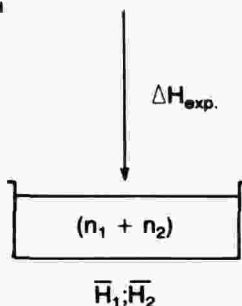
1. Calor de Solución Experimental, ΔH_{exp} :

Supongamos que se mezclan n_2 moles de soluto con n_1 moles de solvente para obtener $n_t = (n_1 + n_2)$ moles de solución:

Estado Inicial:



Estado Final



donde:

H_1° y H_2° son las entalpías molares de los reactivos puros. \bar{H}_1 y \bar{H}_2 son las entalpías molares parciales de las sustancias, solvente y soluto, en la solución.

Entonces, la variación de entalpía involucrada en el proceso de solución será:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{exp}} &= H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \\ \Delta H_{\text{exp}} &= H_{\text{solución}} - H_{\text{reactivos puros}} \\ H_{\text{solución}} &= n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2; \quad H_{\text{reactivos puros}} = n_1 H_1^\circ + n_2 H_2^\circ \end{aligned}$$

luego:

$$\Delta H_{\text{exp}} = n_1(\bar{H}_1 - H_1^\circ) + n_2(\bar{H}_2 - H_2^\circ); \quad (1)$$

es el calor de solución experimental, o calor integral de solución para la formación de n_1 moles de solución.

2. Entalpía molar de Exceso, ΔH^E :

Es simplemente el calor experimental de solución, expresado por mol de solución.

$$\Delta H^E = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{n_t} = X_1(\bar{H}_1 - H_1^\circ) + X_2(\bar{H}_2 - H_2^\circ) \quad (2)$$

donde X_1 y X_2 son las fracciones molares respectivas.

3. Calor Integral de Solución, $\Delta H_{\text{INT},1}$ ó $\Delta H_{\text{INT},2}$:

ΔH_{exp} puede también expresarse por mol de cada uno de los componentes. Las magnitudes resultantes se conocen con el nombre de calores integrales de solución

(o mezcla). Hablaremos entonces de $\Delta H_{INT,1}$ para referirnos al solvente y de $H_{INT,2}$ para referirnos al soluto:

$$\Delta H_{INT,1} = \frac{\Delta H_{exp}}{n_1} \quad ; \quad \Delta H_{INT,2} = \frac{\Delta H_{exp}}{n_2}$$

luego:

$$\Delta H_{INT,2} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^\bullet) + (\bar{H}_2 - H_2^\bullet); \quad (3)$$

y de manera similar:

$$\Delta H_{INT,1} = \frac{n_2}{n_1} (\bar{H}_2 - H_2^\bullet) + (\bar{H}_1 - H_1^\bullet) \quad (3')$$

El calor integral de mezcla $\Delta H_{INT,2}$ puede considerarse como la variación de entalpía que acompaña la disolución de 1 mol de soluto en una cantidad adecuada de solvente para obtener la solución de concentración especificada.

$$\text{Puede verse que: } \Delta H_{INT,2} = \frac{\Delta H_{exp}}{n_2} = \frac{\Delta H^E}{X_2}$$

4. Calores Diferenciales de Solución, $\Delta H_{DIF,1}$ y $\Delta H_{DIF,2}$:

El calor diferencial de solución puede interpretarse como la variación de entalpía resultante de la disolución de 1 mol del componente considerado (soluto o solvente), en una "cantidad muy grande" (en el límite en una cantidad infinita) de solución de la concentración especificada. La condición "cantidad muy grande de solución" es importante ya que de esta manera la adición de 1 mol del componente no cambia significativamente la concentración de la solución.

Como $\Delta H_{exp} = H_{soluc} - (n_1 H_1^\bullet + n_2 H_2^\bullet)$ donde H_{soluc} = entalpía de la solución.

El calor diferencial del soluto será:

$$\Delta H_{DIF,2} = \frac{\partial \Delta H_{exp}}{\partial n_2} \Big|_{T,P,n_1} = \frac{\partial H_{soluc}}{\partial n_2} \Big|_{T,P,n_1} - H_2^\bullet; \quad \Delta H_{DIF,2} = (\bar{H}_2 - H_2^\bullet); \quad (4)$$

$$\text{donde } \left(\frac{\partial H_{soluc}}{\partial n_2} \right) \Big|_{T,P,n_1} = \bar{H}_2 = \text{entalpía molar parcial del soluto.}$$

De manera similar para el solvente:

$$\Delta H_{DIF,1} = \left(\frac{\partial \Delta H_{exp}}{\partial n_1} \right) \Big|_{T,P,n_2} = (\bar{H}_1 - H_1^\bullet) \quad (4')$$

El calor diferencial de solución para un componente dado representa la diferencia entre la entalpía molar parcial del componente en solución y la entalpía molar del componente puro. Un punto de vista equivalente es considerar el calor diferencial como el cambio de entalpía resultante de la disolución de una cantidad infinitesimal del componente considerado, en una cantidad dada de solución de concentración especificada.

Para un proceso endotérmico, tal como el de la disolución de un soluto orgánico autoasociado (un alcohol, ácido carboxílico, fenol, etc.) en un solvente apolar las representaciones gráficas de ΔH^E vs. X_2 y de $\Delta H_{INT,2}$ vs. X_2 presentan la forma general mostrada en las figuras 1 y 2.

Los calores diferenciales de mezcla, $(\bar{H}_2 - H_2^\bullet)$ y $(\bar{H}_1 - H_1^\bullet)$ pueden determinarse a partir del diagrama ΔH^E vs. X_2 por el método general de los interceptos (6) para la determinación de propiedades molares parciales. En efecto para una concentración dada, los interceptos de la línea tangente a la curva en el punto considerado, definen los calores diferenciales. El segundo gráfico, $\Delta H_{INT,2}$ vs. X_2 permite obtener por extrapolación a $X_2 = 0$, otra cantidad importante, el calor de mezcla a dilución infinita, ΔH° .

5. Calor de Solución a Dilución Infinita, ΔH° :

El calor de solución (mezcla) a dilución infinita, ΔH° , es la variación de entalpía resultante de la disolución de 1 mol del soluto en una cantidad infinita del solvente. Puede definirse por medio de la relación:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{INT,2} = \lim_{\substack{\text{Dilución} \\ \text{Infinita}}} \Delta H_{INT,2} \quad (5)$$

$X_2 \rightarrow 0$

Llamando \bar{H}_2° la entalpía molar parcial del soluto en la solución infinitamente diluida y teniendo en cuenta que en este caso $\bar{H}_1 \approx H_1^\bullet$, se concluye, considerando las ecuaciones (3), (4) y (5) que a dilución infinita:

$$\Delta H_{INT,2} = \Delta H_{DIF,2} = \Delta H^\circ = (\bar{H}_2^\circ - H_2^\bullet); \quad (6)$$

diluc. diluc.
infinita infinita

El calor de mezcla a dilución infinita tiene especial importancia en el caso de solutos autoasociados ya que el puede ser considerado como el valor absoluto mínimo que puede presentar la entalpía molar promedio de las uniones de autoasociación en el líquido puro (2,3).

6. Entalpías Molares Parciales Relativas \bar{L}_1 , y \bar{L}_2 :

La ecuación (4) puede escribirse:

$$\bar{H}_2 = \Delta H_{DIF,2} + H_2^\bullet = \left(\frac{\partial \Delta H_{exp}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + H_2^\bullet; \quad (7)$$

Esta ecuación muestra que \bar{H}_2 no puede conocerse de manera absoluta ya que H_2° , tampoco se conoce de manera absoluta. El valor H_2° es relativo a la escogencia arbitraria de tomar como nulas las entalpías de los elementos puros en su estado estandar. Aún cuando no se pueden conocer valores absolutos de \bar{H}_2 , es posible determinar la diferencia entre los valores de \bar{H}_2 para dos estados distintos de concentración. Tomando uno de estos estados como estado de referencia, es posible calcular y tabular la diferencia entre la entalpía \bar{H}_2 de cualquier estado y la entalpía molar parcial del estado estandar. La escogencia más conveniente, especialmente cuando se tratan soluciones de electrolitos y en general soluciones diluidas, es tomar como estado de referencia una solución infinitamente diluida del soluto en el solvente, para la cual se escribe de acuerdo a la ecuación (7):

$$\bar{H}_2^\circ = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{exp}}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + H_2^\circ \quad (8)$$

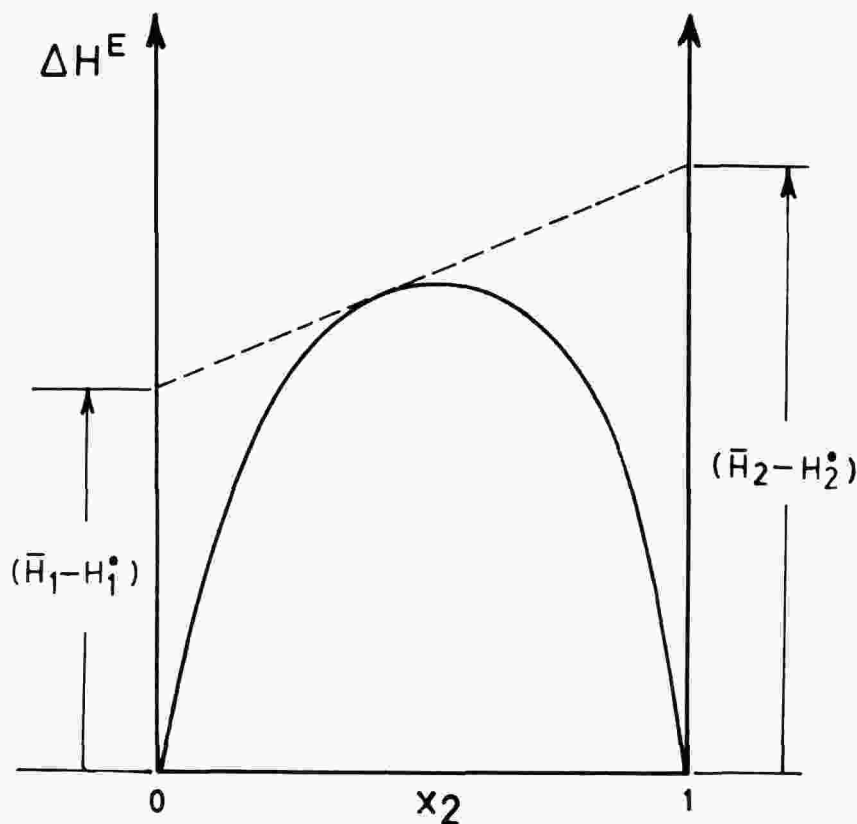


FIGURA 1. Entalpía de exceso ΔH^E vs. X_2 para el caso de una reacción endotérmica.

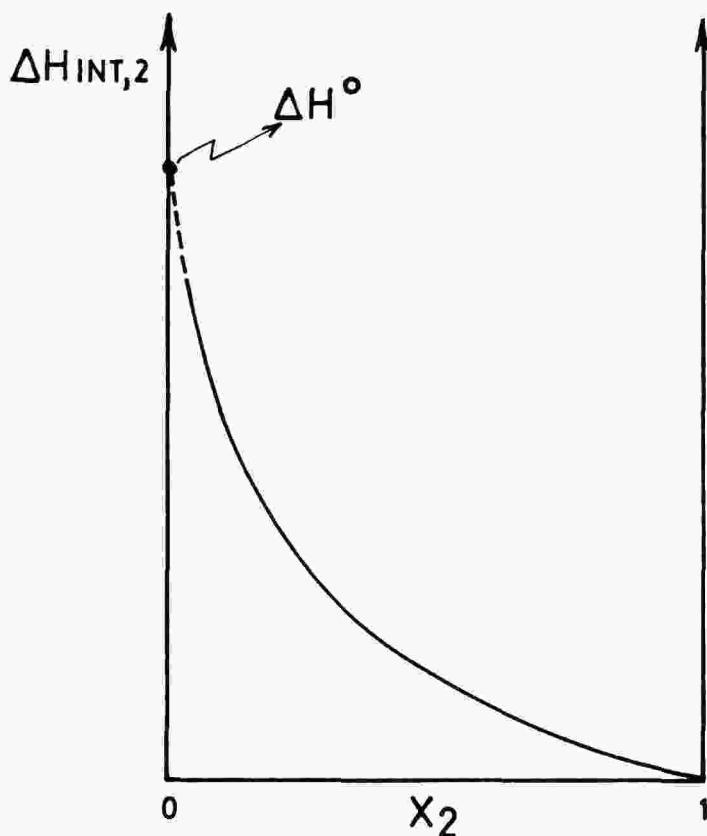


FIGURA 2 . Calor integral de solución $\Delta H_{INT,2}$ vs. X_2 para el caso de una reacción endotérmica.

donde el supraíndice $^\circ$ se refiere a la solución infinitamente diluída. De acuerdo a lo anterior:

$$\bar{L}_2 = (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ) = \left(\frac{\partial \Delta H_{exp}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} - \left(\frac{\partial \Delta H_{exp}}{\partial n_2} \right)^\circ_{T,P,n_1} \quad (9)$$

La ecuación anterior define la función \bar{L}_2 , entalpía molar parcial relativa del soluto (relativa al estado de dilución infinita). Ella representa entonces la diferencia entre la entalpía molar parcial del soluto en la solución y la entalpía molar parcial del soluto en la solución infinitamente diluída.

Tomando nuevamente la ecuación (4), sumando y restando al segundo miembro, el nuevo estado de referencia se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{DIF},2} &= \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{exp}}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \bar{H}_2 - H_2^\bullet + \bar{H}_2^\circ - \bar{H}_2^\circ \\ &= (\bar{H}_2 - H_2^\circ) - (H_2^\bullet - \bar{H}_2^\circ) \\ &= \bar{L}_2 - L_2^\bullet \\ \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{exp}}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} &= (\bar{H}_2 - H_2^\bullet) = (\bar{L}_2 - L_2^\bullet); \end{aligned} \quad (10)$$

Puede verse que L_2^\bullet es numéricamente igual pero de signo contrario a ΔH°

Para el solvente podemos escribir:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{DIF},1} &= \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{exp}}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_1} = \bar{H}_1 - H_1^\bullet + \bar{H}_1^\circ - \bar{H}_1^\circ \\ &= (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ) - (H_1^\bullet - \bar{H}_1^\circ) = \bar{L}_1 - 0 \end{aligned}$$

ya que $\bar{H}_1^\circ = H_1^\bullet$, debido a que a alta dilución el solvente se halla prácticamente puro; entonces:

$$\Delta H_{\text{DIF},1} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{exp}}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = (\bar{H}_1 - H_1^\bullet) = \bar{L}_1; \quad (11)$$

es decir, la entalpía molar parcial relativa del solvente, \bar{L}_1 es simplemente el calor diferencial del solvente.

Teniendo en cuenta las definiciones de \bar{L}_2 y \bar{L}_1 (ecuaciones 9, 10 y 11) y la ecuación 1, el ΔH_{exp} se expresa como:

$$\Delta H_{\text{exp}} n_1 (\bar{H}_1 - H_1^\bullet) + n_2 (\bar{H}_2 - H_2^\bullet) = n_1 \bar{L}_1 + n_2 (\bar{L}_2 - L_2^\bullet); \quad (12)$$

La consideración de la ecuación (9) muestra que la función \bar{L}_2 puede evaluarse a partir de la gráfica de ΔH_{exp} vs. n_2 , siendo T.P. y n_1 constantes. Este cálculo se ilustra en la figura 3. Para una concentración dada: $\bar{L}_2 = (\text{Pendiente} - \text{Pendiente límite}, n_2 \rightarrow 0)$.

La consideración de la ecuación (11) muestra que la función \bar{L}_1 puede hallarse al considerar datos de ΔH_{exp} en función de n_1 manteniendo constante n_2 . En este caso la gráfica de ΔH_{exp} vs. n_1 ($n_2 = \text{constante}$) es una curva; la pendiente de la recta tangente a la curva da en cada punto el valor de $\bar{L}_1 = (\bar{H}_1 - H_1^\bullet)$.

En la figura 4, se muestran esquemáticamente las relaciones existentes entre el calor diferencial, la entalpía molar parcial, la entalpía molar parcial relativa y los estados de referencia \bar{H}_2° y H_2^\bullet del soluto.

El trazo discontinuo en el eje de la entalpía hace énfasis en el hecho de que aún cuando la posición de H_2^\bullet , \bar{H}_2 y \bar{H}_2° no se conoce de manera absoluta, las diferencias entre ellas si pueden calcularse concretamente.

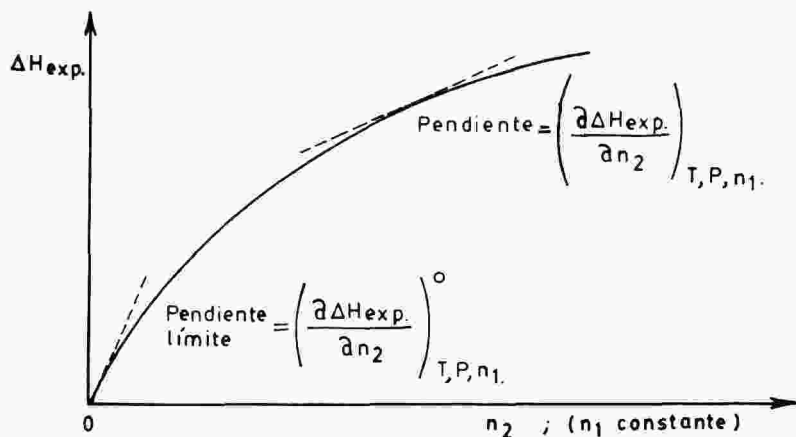


FIGURA 3. Evaluación de la entalpía molar parcial relativa del soluto, \bar{L}_2 .

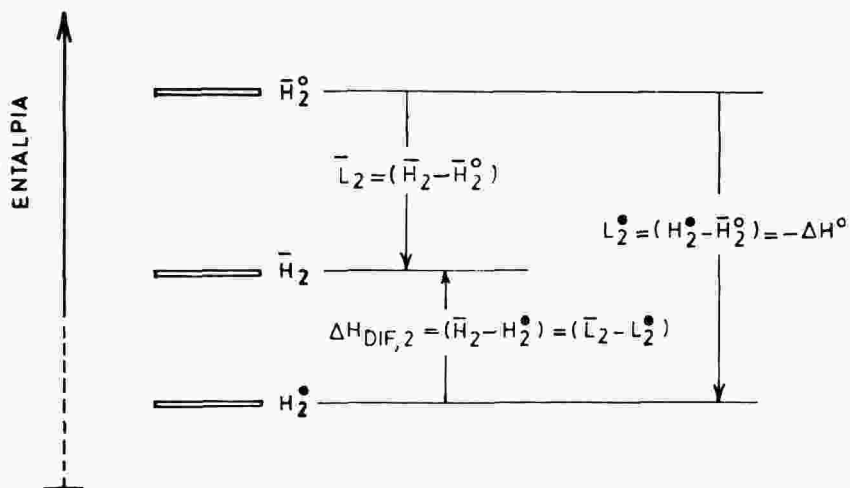


FIGURA 4. Estados entálpicos del soluto y relaciones existentes entre ellos.

7. Entalpía Molar Relativa, L:

Definidas las entalpías molares parciales relativas, \bar{L}_1 y \bar{L}_2 puede entenderse más claramente el significado de la función L, la entalpía molar relativa. Ella es definida por la ecuación:

$$L = H_{\text{solución}} - H_{\text{solución referencia}}; \quad (13)$$

como la solución de referencia es la infinitamente diluída del soluto en el solvente, se obtiene:

$$L = (n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2) - (n_1H_1^\circ + n_2\bar{H}_2^\circ) = n_1(\bar{H}_1 - H_1^\circ) + n_2(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ - H_2^\circ)$$

es decir:
$$L = n_1\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2; \quad (14)$$

8. Entalpía Molar Aparente, ϕX_2 :

De manera general, la propiedad molar aparente del soluto, ϕX_2 está definida por la ecuación:

$$\phi X_2 = X - \frac{n_1 X_1^\circ}{n_2}; \quad (15)$$

donde X representa cualquier propiedad termodinámica extensiva de la solución, tal como volumen V, entalpía H, energía libre G, entropía S, etc; X_1 es la propiedad molar del solvente puro y n_1 y n_2 son los números de moles de solvente y soluto respectivamente, presentes en la solución. El significado de la definición anterior se comprende más claramente al considerar la figura 5. Se muestra en ella la manera como cambia el valor de la propiedad X de la solución desde el valor X_0 (correspondiente al solvente puro), por la adición sucesiva de soluto; en otras palabras se examinan los cambios en X por variación de n_2 manteniendo a n_1 constante. Puede suponerse que la contribución del solvente a la propiedad X se mantiene constante dentro del rango de concentración considerado y es entonces igual a la del solvente puro: $X_0 = n_1 X_1^\circ$. De esta manera la contribución aparente del soluto será $X - n_1 X_1^\circ$, contribución que expresada por mol de soluto presente es ϕX_2 . En el punto P de la figura 5, ϕX_2 es la pendiente de la cuerda X_0P . Para ese mismo punto la pendiente de la recta tangente a la curva da el valor de la propiedad molar parcial del soluto, $\bar{X}_2 = (\partial X / \partial n_2)_{n_1}$.

Considerando la definición de ϕX_2

$$\phi X_2 = \frac{X - n_1 X_1^\circ}{n_2} = \frac{n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 - n_1 X_1^\circ}{n_2}; \text{ a dilución infinita } (n_2 \rightarrow 0),$$

se tiene que: $\bar{X}_1 = \bar{X}_1^\circ = X_1^\circ$ y $\bar{X}_2 = \bar{X}_2^\circ$, con lo cual:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \phi X_2 = \phi X_2^\circ = \bar{X}_2^\circ; \quad (16)$$

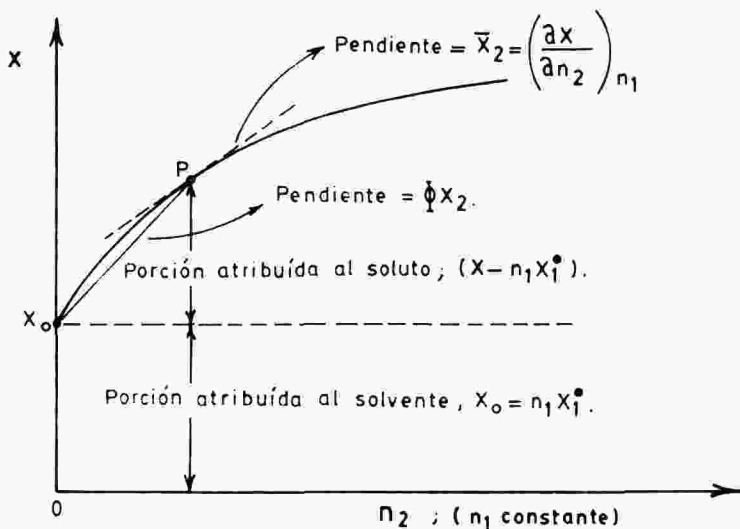


FIGURA 5. Representación gráfica de la propiedad molar parcial, \bar{X}_2 y de la propiedad molar aparente, ϕX_2 del soluto.

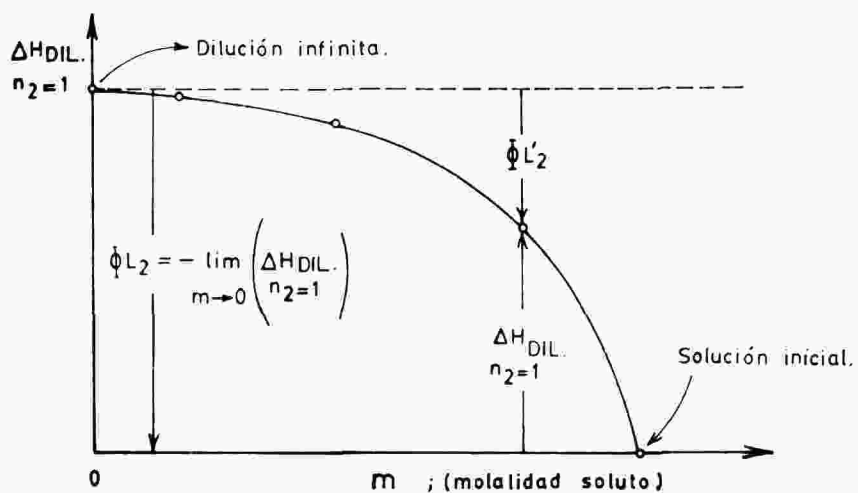


FIGURA 6. Evaluación de la entalpía molar aparente relativa ϕL_2 , a partir de datos de calor de dilución de una solución con el solvente puro.

o sea que, a dilución infinita la propiedad molar aparente y la propiedad molar parcial resultan idénticas. En la figura 5 puede constatarse esta conclusión ya que cuando $n_2 \rightarrow 0$, la pendiente de la tangente a la curva y la pendiente de la cuerda se aproximan al mismo valor.

Aplicando la ecuación (15) al caso de la función entalpía, se define la entalpía molar aparente del soluto, ϕH_2 :

$$\phi H_2 = \frac{H - n_1 H_1^\bullet}{n_2} ; \quad (17)$$

donde H es la entalpía de la solución y de acuerdo a la condición límite expresada en la ecuación (16):

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \phi H_2 = \phi H_2^\circ = \bar{H}_2^\circ ; \quad (18)$$

9. Entalpía Molar Aparente Relativa, ϕL_2 :

La entalpía molar aparente relativa del soluto, ϕL_2 se define por medio de la ecuación:

$$\phi L_2 = \phi H_2 - \phi \bar{H}_2^\circ ; \quad (19)$$

entonces ϕL_2 es la diferencia entre la entalpía molar aparente del soluto a la concentración especificada, ϕH_2 y la entalpía molar aparente del soluto a dilución infinita, ϕH_2° . De acuerdo a las ecuaciones (17) y (18) se obtiene:

$$\phi L_2 = \frac{H - n_1 H_1^\bullet}{n_2} - \bar{H}_2^\circ = \frac{n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 - n_1 H_1^\bullet}{n_2} - \bar{H}_2^\circ$$

o sea:

$$n_2 \phi L_2 = n_1 (\bar{H}_1 - H_1^\bullet) + n_2 (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ)$$

es decir:

$$n_2 \phi L_2 = n_1 \bar{L}_1 + n_2 \bar{L}_2 ; \quad (20)$$

y también: $n_2 \phi L_2 = L ; \quad (21)$

estas dos últimas ecuaciones expresan la relación existente entre ϕL_2 y las entalpías molares parciales relativas y entre ϕL_2 y la entalpía molar relativa, L.

Resulta muy conveniente expresar ϕL_2 bajo la forma:

$$\phi L_2 = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^\bullet) + (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ) ; \quad (22)$$

de esta manera se aprecia claramente que ϕL_2 representa el cambio de entalpía, expresado por mol de soluto, cuando este último es traído desde el estado de dilución infinita ($H_1^\bullet, \bar{H}_2^\circ$) hasta un estado solución dado de concentración finita (\bar{H}_1, \bar{H}_2).

Como veremos más adelante, el método general propuesto en este trabajo está basado en la representación gráfica de la ecuación (3), lo cual involucra implícitamente la representación de la ecuación (22).

Un método comúnmente empleado* para el cálculo de ϕL_2 está basado en la medida del calor integral de dilución. El calor integral de dilución, ΔH_{DIL} , es el cambio de entalpía que acompaña la dilución con solvente puro, de una cierta cantidad de solución de concentración dada. El proceso puede representarse por:



luego: $\Delta H_{DIL} = H_{FINAL} - H_{inicial}$

$$-\Delta H_{DIL} = [(n_1 + n'_1) \bar{H}'_1 + n_2 \bar{H}'_2] - [n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + n_1 n'_1 H_1^\circ]$$

sumando y restando $(n_1 H_1^\circ + n_2 \bar{H}^\circ_2)$ a la ecuación anterior se obtiene:

$$\Delta H_{DIL} = [(n_1 + n'_1) \bar{L}'_1 + n_2 \bar{L}'_2] - [n_1 \bar{L}_1 + n_2 \bar{L}_2]$$

donde: $\bar{L}'_1 = (\bar{H}'_1 - H_1^\circ)$; $\bar{L}'_2 = (\bar{H}'_2 - H_2^\circ)$; $\bar{L}_1 = (\bar{H}_1 - H_1^\circ)$ y $\bar{L}_2 = (\bar{H}_2 - H_2^\circ)$.

Recordando la ecuación (14), se obtiene:

$$\Delta H_{DIL} = L' - L$$

donde L' es la entalpía molar relativa de la solución diluida (estado final de la dilución) y L es la entalpía molar relativa de la solución de partida (estado inicial).

De acuerdo a la ecuación (21) se escribe:

$$\Delta H_{DIL} = n_2 \phi L'_2 - n_2 \phi L_2$$

y si se expresa por mol de soluto ($n_2 = 1$):

$$\Delta H_{DIL} = \phi L'_2 - \phi L_2 \quad (23)$$

$$n_2 = 1$$

el $\Delta H_{DIL, n_2 = 1}$ expresa entonces la diferencia entre los valores de la función ϕL_2 asociados con las soluciones respectivas. Para poder obtener el valor de $\phi L'_2$ a una cierta concentración, es necesario conocer el valor de ϕL_2 en la solución inicial que

* Ver por ejemplo: I.M. KLOTZ op. cit. Chap. 14. (Ref. 1).

se diluye. Para ello se hacen diluciones de la misma cantidad de la solución inicial (caracterizada por ϕL_2) con cantidades cada vez mayores de solvente. Si la solución final es lo suficientemente diluída, entonces $\lim \phi L'_2 = 0$.

$$x_2 \longrightarrow 0$$

Esto puede comprobarse fácilmente al considerar la ecuación (19) que en este caso se escribe:

$$\phi L'_2 = \phi H'_2 - \phi H^{\circ}_2$$

Si la solución es muy diluída $\phi H'_2 = \phi H^{\circ}_2$

Luego, a partir de la ecuación (23) se obtiene:

$$\lim_{n_2=1} (\Delta H_{DIL}) = \lim_{n_2=1} (\phi L'_2 - \phi L_2) = -\phi L_2 \quad (24)$$

$$X_2 \longrightarrow 0$$

entonces la extrapolación a dilución infinita ($X_2 \longrightarrow 0$) de los valores de ΔH_{DIL} nos conduce al valor ϕL_2 de la solución inicial. $n_2 = 1$, en el caso de soluciones de electrolitos esta extrapolación se hace con base en el diagrama de ΔH_{DIL} vs. $m^{1/2}$ donde m es la molalidad del soluto, en tanto que en el caso de soluciones de no-electrolitos se emplea corrientemente el diagrama de ΔH_{DIL} vs. molalidad.

$$n_2 = 1$$

Conocido el valor ϕL_2 de la solución inicial, es posible hallar el valor $\phi L'_2$ para cualquier otra solución más diluída, por medio de la ecuación:

$$\phi L'_2 = \Delta H_{DIL} + \phi L_2; \quad n_2 = 1 \quad (25)$$

$$\text{o sea: } \phi L'_2 = \Delta H_{DIL} - \lim_{n_2=1, X_2 \rightarrow 0, n_2=1} (\Delta H_{DIL}); \quad (26)$$

esas relaciones se indican en la figura 6.

III. METODO GRAFICO GENERAL

El método general propuesto en este trabajo se basa en la representación gráfica del calor integral de solución expresado por mol de soluto, $\Delta H_{INT,2}$ en función de la relación entre el número de moles de solvente y soluto, n_1/n_2 en la solución. Esto corresponde a la representación gráfica de la ecuación (3). En la Figura 7 se ilustra de manera esquemática para el caso de un proceso de solución endotérmico. Si los datos experimentales de $\Delta H_{INT,2}$ son tomados hasta el caso de soluciones muy diluídas, puede obtenerse con precisión el valor de ΔH° con lo cual el diagrama de la Figura 7 es también una representación gráfica de la función ϕL_2 dada por la ecuación (22).

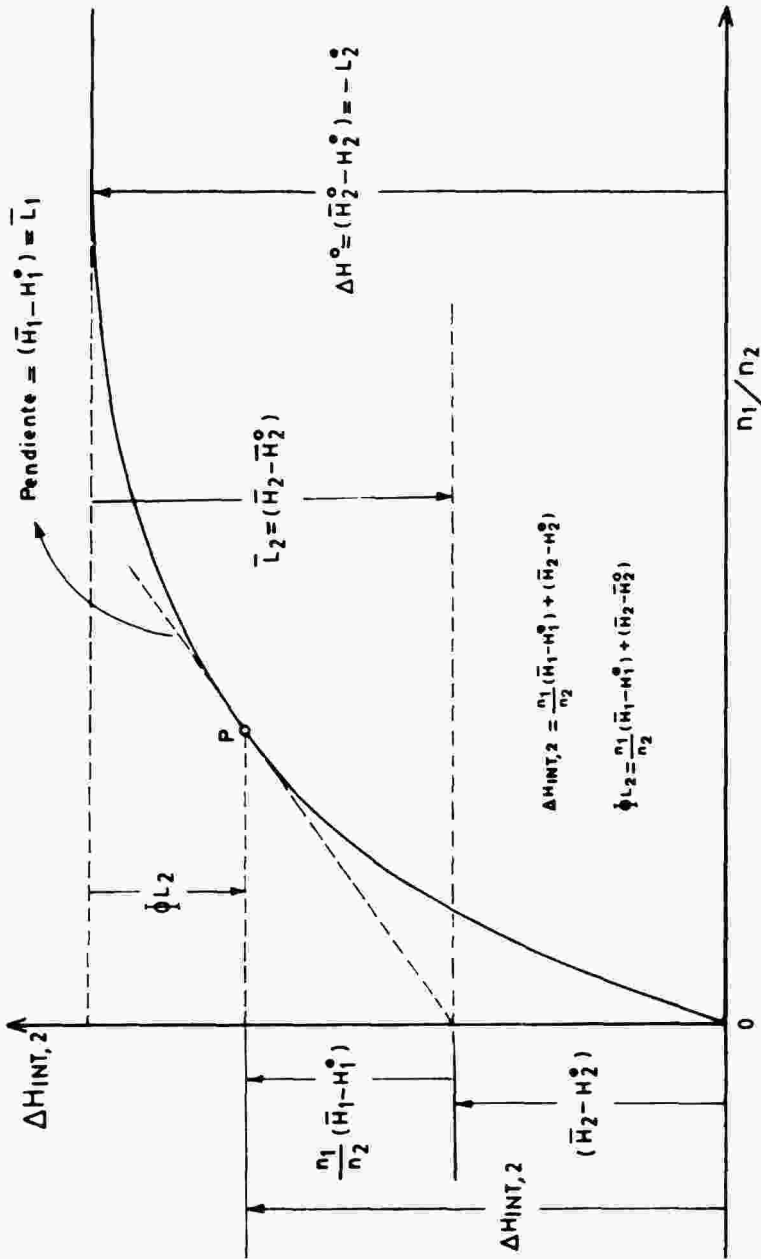


FIGURA 7. Método gráfico propuesto para la evaluación de las propiedades termodinámicas consideradas .

La variación de $\Delta H_{INT,2}$ (o de ϕL_2) en función de n_1/n_2 está indicada por la curva.

El valor de $\Delta H^\circ = (\bar{H}_2^\circ - H_2^\circ)$ se halla cuando la pendiente de la curva es nula (o prácticamente nula); es decir la pendiente alcanza un límite finito a alta dilución. Este método de evaluación de ΔH° presenta menos incertidumbre que el basado en la utilización del diagrama de $\Delta H_{INT,2}$ vs. X_2 por extrapolación de $\Delta H_{INT,2}$ a $X_2 = 0$ (Figura 2), ya que en este diagrama y especialmente en el caso de soluciones que presentan interacciones fuertes, por ejemplo en las soluciones de solutos autoasociadas en solventes apolares, la pendiente de la curva aumenta considerablemente en las vecindades de $X_2 = 0$, con lo cual la imprecisión en la extrapolación puede llegar a ser muy grande.

Consideremos ahora la evaluación de los calores diferenciales $(\bar{H}_1 - H_1^\circ)$ y $(\bar{H}_2 - H_2^\circ)$ sobre el diagrama; la ecuación (3) puede ser escrita:

$$\Delta H_{INT,2} = \frac{n_1}{n_2} f_1 \left(\frac{n_1}{n_2} \right) + f_2 \left(\frac{n_1}{n_2} \right); \quad (27)$$

lo cual expresa que los calores diferenciales son función $(f_1 \text{ y } f_2)$ de la concentración (n_1/n_2) . Para un valor dado de $\frac{n_1}{n_2} = Z$ escribimos:

$$\Delta H_{INT,2} = Z \cdot f_1(Z) + f_2(Z); \quad (28)$$

curva

la pendiente de la curva en el punto P es:

$$\frac{d \Delta H_{INT,2}}{d(n_1/n_2)} = Z \cdot f_1'(Z) + f_1'(Z) + f_2'(Z) \quad (29)$$

entonces la ecuación de la recta tangente a la curva en ese punto es:

$$\Delta H_{INT,2} = [Z \cdot f_1'(Z) + f_1'(Z) + f_2'(Z)] Z + b; \quad (30)$$

recta tangente

donde b es el intercepto definido por la recta tangente con el eje $\Delta H_{INT,2}$ para $n_1/n_2 = Z = 0$. En el punto de tangencia:

$$\Delta H_{INT,2} \text{ curva} = \Delta H_{INT,2} \text{ recta tangente}$$

o sea:

$$Z \cdot f_1(Z) + f_2(Z) = [Z \cdot f_1'(Z) + f_1'(Z) + f_2'(Z)] Z + b$$

$$f_2(Z) = [Z \cdot f_1'(Z) + f_1'(Z) + f_2'(Z)] Z = b, \text{ que es equivalente a:}$$

$$(\bar{H}_2 - H_2^\circ) = \left[\frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{d(\bar{H}_1 - H_1^\circ)}{d(n_1/n_2)} + \frac{d(\bar{H}_2 - H_2^\circ)}{d(n_1/n_2)} \right] \frac{n_1}{n_2} = b$$

como: $\frac{d(\bar{H}_1 - H_1^\circ)}{d(n_1/n_2)} = \frac{d\bar{H}_1}{d(n_1/n_2)}$ y $\frac{d(\bar{H}_2 - H_2^\circ)}{d(n_1/n_2)} = \frac{dH_2}{d(n_1/n_2)}$ ya que \bar{H}_1 y H_2° son constantes inde-

pendientes de la concentración, se obtiene:

$$(\bar{H}_2 - H_2^\circ) = \left[\frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{d\bar{H}_1}{d(n_1/n_2)} + \frac{d\bar{H}_2}{d(n_1/n_2)} \right] \frac{n_1}{n_2} + b$$

pero de acuerdo a la ecuación general de GIBBS-DUHEM, aplicada a la función entalpía molar parcial, se tiene que:

$$\frac{n_1}{n_2} d\bar{H}_1 = -d\bar{H}_2, \text{ con lo cual:}$$

$$(\bar{H}_2 - H_2^\circ) = b; \quad (31)$$

es decir, el intercepto b de la tangente a la curva en el punto P define el calor diferencial del soluto. Al considerar las ecuaciones (29), (30) y la ecuación general de Gibbs-Duhem resulta evidente que la pendiente de la tangente da el valor del calor diferencial del solvente, $\Delta H_{DIF,1} = (\bar{H}_1 - H_1^\circ) = \bar{L}_1$ para la solución considerada.

$$\Delta H_{DIF,1}$$

también puede determinarse sobre el eje de $\Delta H_{INT,2}$, ya que de acuerdo a la ecuación (3):

$\frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^\circ) = \Delta H_{INT,2} - (\bar{H}_2 - H_2^\circ)$, lo cual se muestra en la figura 7. El método gráfico de cálculo aquí expuesto para la evaluación de los calores diferenciales, resulta más apropiado, especialmente en el caso de soluciones diluidas, que el método gráfico de los interceptos basado en el diagrama de ΔH^E vs. X_2 , el cual puede llevar en estos casos a errores considerables en la determinación de $(\bar{H}_2 - H_2^\circ)$ (Ver figura 1).

Las funciones ϕL_2 y \bar{L}_2 tienen como estado de referencia a la solución infinitamente diluida $(\bar{H}_1, \bar{H}_2^\circ)$. La primera de ellas, ϕL_2 , definida por la ecuación (22) se refiere a la solución; la segunda, \bar{L}_2 , definida por la ecuación (9) se refiere a los cambios entálpicos correspondientes sufridos por el soluto. La significación de estas dos funciones se visualiza claramente sobre el diagrama. ϕL_2 es el cambio de entalpía (expresado por mol de soluto) implicado en el paso del estado de dilución infinita hasta la concentración finita considerada (punto P); la función \bar{L}_2 se refiere al cambio entálpico $(H_2 - \bar{H}_2^\circ)$ experimentado por el soluto en dicho proceso. El diagrama muestra además que:

$$\phi L_2 = \Delta H_{INT,2} - \Delta H^\circ; \quad (32)$$

expresión equivalente a la ecuación (26) que está basada en la medida de calores de dilución.

Finalmente puede observar que el método de evaluación de \bar{L}_2 resulta más apropiado que el basado en la consideración de la ecuación (9) (Figura 3), donde está involucrada la evaluación gráfica de dos pendientes, siendo una de ellas una pendiente límite.

Este trabajo fue desarrollado dentro del Proyecto de Investigación ISS-1: Interacciones Soluta-Solvente, de la Sección de Fisicoquímica. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional.

BIBLIOGRAFIA

1. Ver por ejemplo:

I.M. KLOTZ: "Chemical Thermodynamics", W.A. Benjamin Inc., New York (1964). Chap. 13 and 14. G.N. Lewis and M. Randall: "Thermodynamics", 2nd Ed., revised by K.S. Pitzer and L. Brewer, Mc Graw-Hill Book Co., New York, (1961), Chapter 25.

2. A. GOMEZ O: "Influence des Substituants sur l'autoassociation des anilines et sur leur affinité pour l'eau". Thèse de Doctorat en Sciences. Katholieke Universiteit Leuven. Faculteit der Wetenschappen. Leuven. (Belgie). (1971).

3. A. GOMEZ, L. LAMBERTS et P. HUYSKENS. Bull. Soc. Chim. France, 1734 (1972).

4. R. GOMEZ C: "Aspectos Termodinámicos del Reparto de los Acidos Carboxílicos entre el Ciclohexano y el Agua". Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá (1979).

5. C. EWERT DE G.: "Funciones Termodinámicas relativas a la transferencia de algunos Hidrocarburos aromáticos desde el Ciclohexano hasta el agua". Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá, (1983).

6. Ver por ejemplo:

S. GLASSTONE, "Textbook of Physical Chemistry". Second Ed. D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New York (1961), Chap. III.

P.A. ROCK, "Chemical Thermodynamics", The Mac Millan Co., Toronto Canada. Second Printing (1971), Chap. 9.