

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA

MANUAL DE PRÁCTICAS
LABORATORIO DE TERMODINÁMICA
CLAVE 1212

Elaborado y revisado por Profesores del Departamento de FISICOQUIMICA:

Elaborado por: Dr. Sergio Santiago Rozenel Domenella
Revisado por: Dra. Aline Villarreal Medina M. en D. Ricardo Manuel Antonio Estrada Ramírez Dr. Gerardo Omar Hernández Segura
Agradecemos a la DGAPA por los recursos otorgados mediante el proyecto PAPIME PE 102122 para el desarrollo de este protocolo.

GUÍA EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS A PARTIR DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Objetivo general

Cuantificar ΔG , ΔH y ΔS para el producto de solubilidad del bórax.

Objetivos particulares

Obtener experimentalmente el valor de la constante de equilibrio del producto de solubilidad del bórax en medio acuoso a dos distintas temperaturas a presión constante.

Determinar experimentalmente la energía libre de Gibbs a dos distintas temperaturas de la reacción del producto de solubilidad del bórax a presión constante.

Determinar experimentalmente la entalpía y la entropía de la reacción del producto de solubilidad en medio acuoso a presión constante.

Comparar los valores experimentales de la entalpía y la entropía del producto de solubilidad del bórax con los informados en la literatura, a través del % error.

Resumen

Se determinó experimentalmente la solubilidad del bórax en medio acuoso a dos distintas temperaturas (ambiente y cercano al punto de fusión del hielo), a través de la titulación volumétrica de ellas, empleando HCl que fue previamente estandarizado con K_2CO_3 y de esta manera, obtener sus constantes de equilibrio del producto de solubilidad. De esta manera, se obtuvieron los valores de ΔG para cada temperatura y a través de la ecuación de van't Hoff, se calcularon los valores de ΔH y ΔS , considerando que estas dos últimas son independientes de la temperatura. Asimismo, con la finalidad de evaluar la calidad de las mediciones realizadas, los valores de la entalpía y entropía de reacción obtenidas experimentalmente, se les comparó con los informados en la literatura, calculando % error y así determinar su exactitud.

Problema

A partir de la concentración de bórax disuelto en una disolución saturada, encontrar los parámetros termodinámicos para la reacción del producto de solubilidad.

Introducción

Los potenciales termodinámicos, son funciones termodinámicas de estado de carácter extensivo y que poseen unidades de energía, las cuales poseen toda la información termodinámica del sistema y cuya variación permite aplicarse como criterio de espontaneidad y equilibrio para predecir en qué condiciones, un proceso tiende a ser más o menos espontáneo o bien, este proceso termina y se alcanza la condición de equilibrio termodinámico entre el sistema y los alrededores.

Desde esta perspectiva, un ejemplo de una función termodinámica que se aplica como criterio de espontaneidad y equilibrio a $T, P = \text{ctes}$, sin duda es la energía libre de Gibbs, cuya ecuación de estado es [1-4]:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Y en términos de sus variaciones, cuando $T, P = \text{ctes}$, corresponde con:

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

La energía libre de Gibbs (G), es una función de estado y propiedad extensiva que representa la energía que dispone el sistema en un estado termodinámico de este, susceptible de convertirse en algún tipo de trabajo distinto al de expansión-compresión cuando $T, P = ctes$. Sin embargo, sus variaciones (ΔG), como ya se mencionó, se aplica como criterio de espontaneidad y equilibrio, en donde $\Delta G \leq 0$ si $T, P = ctes$ [1-4]. Por lo tanto:

Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo.

Si $\Delta G = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio con los alrededores.

Si $\Delta G > 0$, el proceso es no espontáneo.

Se entiende como proceso espontáneo a aquel tipo de proceso que tiende a ocurrir de forma natural sin la intervención del ser humano y que de ellos suele obtenerse energía útil como algún tipo de trabajo, mientras que el equilibrio termodinámico, es una condición particular en la que no ocurre un proceso termodinámico y en consecuencia, el sistema y los alrededores no interactúan y no intercambian materia ni energía a través de la pared. Por lo tanto, las propiedades termodinámicas en ambos permanecen constantes a través del tiempo, mientras que sus propiedades intensivas no cambian con respecto a la posición (x, y, z).

Por otra parte, la entalpía (H), es una función de estado y es una propiedad extensiva que representa la energía total del sistema, considerando la contribución térmica en el sistema que corresponde con la energía interna (U) y la contribución mecánica en el sistema (PV), cuya ecuación es [1-4]:

$$H = U + PV \quad (3)$$

Basándose en la Primera Ley de la termodinámica, para un cambio de estado a presión constante (proceso isobárico), el calor transferido en esta condición equivale al cambio de entalpía, de tal manera que [1-5]:

$$\Delta H = Q_p \quad (4)$$

Esto significa que a presión constante, si $\Delta H < 0$, el proceso es exotérmico, mientras que si $\Delta H > 0$, el proceso es endotérmico.

A su vez, la entropía (S) es también una función de estado, la cual es una propiedad extensiva que desde el punto de vista microscópico, representa el número de microestados o acomodos accesibles o probables para las moléculas en todo su conjunto dentro del sistema, debido a que microscópicamente el sistema es dinámico. La ecuación que hace referencia a esta interpretación es la ecuación de Boltzmann, la cual es [1-5]:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (5)$$

Donde Ω es el número de microestados ($\Omega \in \mathbb{N}$), en tanto que k_B es la Constante de Boltzmann, la cual tiene un valor de 1.38×10^{-23} J/K.

Desde este punto de vista, ΔS representa el cambio en el número de microestados o acomodos accesibles o probables para las moléculas en todo su conjunto dentro del sistema. Si $\Delta S > 0$, existe un aumento en el número de microestados en el sistema, mientras que si $\Delta S < 0$, habrá una disminución del número de microestados en el sistema [1-5].

De acuerdo con la ecuación (2), la espontaneidad de un proceso es dirigida por las magnitudes y signos de ΔH y ΔS , además del efecto de la temperatura, lo que implica que existen cuatro combinaciones para los signos de ΔH y ΔS , los cuales se presentan a continuación en la siguiente tabla [1, 2]:

Tabla 1. Combinaciones de signos para ΔH y ΔS y el efecto de la temperatura en el signo de ΔG .

Contribución:		$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta H > 0$ proceso endotérmico	$\Delta S > 0$ incremento del número de microestados	Proceso desfavorable entálpicamente y favorable entrópicamente. Proceso favorable a altas temperaturas.
$\Delta H > 0$ proceso endotérmico	$\Delta S < 0$ disminución del número de microestados	Proceso desfavorable entálpicamente y entrópicamente. Proceso desfavorable a cualquier temperatura.
$\Delta H < 0$ proceso exotérmico	$\Delta S > 0$ incremento del número de microestados	Proceso favorable entálpicamente y entrópicamente. Proceso favorable a cualquier temperatura.
$\Delta H < 0$ reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ disminución del desorden	Proceso favorable entálpicamente y desfavorable entrópicamente. Proceso favorable a bajas temperaturas.

Si la ecuación (2) se aplica a procesos químicos, a condiciones estándar (1 bar y 298.15 K), entonces:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad (6)$$

Cabe señalar que el significado físico de ΔG_r^0 , ΔH_r^0 y ΔS_r^0 , así como el efecto de la magnitud y del signo de ΔH_r^0 y ΔS_r^0 , además del efecto de la temperatura mencionado anteriormente en la Tabla 1, es válido para un proceso químico.

En general, ΔH_r^0 y ΔS_r^0 son prácticamente independientes de la temperatura (para un intervalo de 50 K o menos), pero ΔG_r^0 , como se puede verificar en la ecuación (6), varía con la temperatura [2].

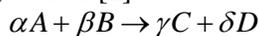
Las magnitudes de ΔH_r^0 , ΔS_r^0 y ΔG_r^0 para cualquier reacción química a condiciones estándar pueden calcularse teóricamente a partir de sus valores informados en la literatura para cada especie química que participa en la reacción, empleando los datos de las entalpías, entropías de formación y además, conociendo la ecuación química balanceada en masa y en carga para todas las especies químicas, incluyendo sus estados de agregación [6,7], empleando las siguientes ecuaciones [5]:

$$\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f, \text{productos}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{f, \text{reactivos}}^0 \quad (7)$$

$$\Delta S_r^0 = \sum_i \nu_i S_{f, \text{productos}}^0 - \sum_i \nu_i S_{f, \text{reactivos}}^0 \quad (8)$$

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{f, \text{productos}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{f, \text{reactivos}}^0 \quad (9)$$

No obstante, los potenciales termodinámicos como ΔG_r^0 , se pueden relacionar con la ley de acción de masas, la cual define a la constante de equilibrio químico a $T = cte$ como el cociente de las concentraciones relativas de los productos entre las de los reactivos, cada una de ellas elevada a su respectivo coeficiente estequiométrico, esto es [1]:



$$K = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

La ecuación que relaciona a ΔG_r^0 con la constante de equilibrio químico es [2-5]:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (10)$$

Dividiendo la ecuación (10) entre T , se obtiene:

$$\frac{\Delta G_r^0}{T} = -R \ln K \quad (11)$$

Derivando la ecuación (11) con respecto a la temperatura a $P = cte$:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Delta G_r^0}{T} \right]_P = -R \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P \quad (12)$$

De la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Delta G_r^0}{T} \right]_P = -\frac{\Delta H_r^0}{T^2} \quad (13)$$

Por lo tanto, al sustituir la ecuación (13) en la ecuación (12):

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2}{K_1} &= -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ -\frac{\Delta H_r^0}{T^2} &= -R \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (14)$$

Reacomodando términos, se llega a la ecuación de van't Hoff en forma diferencial, es decir [2-4]:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (15)$$

Como la presión es constante durante el proceso químico, entonces la ecuación (15) se puede expresar en términos de una derivada ordinaria, puesto que la constante de equilibrio químico sólo depende de la temperatura y es independiente de la presión. Por lo tanto:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (16)$$

Separando variables e integrando de forma definida para dos distintas temperaturas [2-4]:

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (17)$$

O bien:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (18)$$

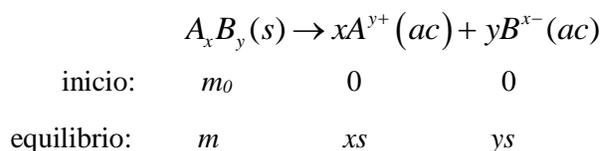
A la expresión (18), se le conoce como la ecuación de van't Hoff, la cual relaciona dos constantes de equilibrio a dos temperaturas distintas, considerando de ΔH_r^0 es independiente de la temperatura.

La ecuación (18) se puede reescribir como:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (19)$$

Para fines de este trabajo, se estudiará una reacción química del producto de solubilidad, la cual se trata de un equilibrio en fase heterogénea de una disolución sobresaturada, donde ocurre la disociación de una sal inorgánica en medio acuoso. De manera general, si la especie A_xB_y es una sal inorgánica de masa inicial m_0 y que se disuelve en una cierta cantidad de disolvente, de tal manera que se convierta en una disolución sobresaturada, en el equilibrio se formará un precipitado sólido en

el fondo con una masa m , mientras que una parte de la sal se disociará en los iones A^{y+} y B^{x-} , los cuales quedarán disueltos en la fase líquida acuosa, cuya tabla de variación de especies en términos de la solubilidad será [8]:



La expresión de la constante de equilibrio del producto de solubilidad será:

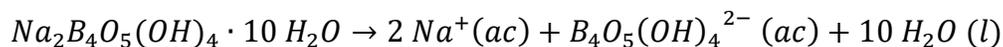
$$K_{ps} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

De acuerdo con la tabla de variación de especies:

$$K_{ps} = [xs]^x [ys]^y$$

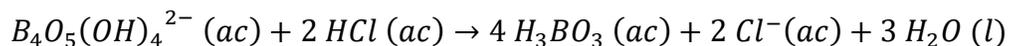
Donde la solubilidad se expresa en unidades de (mol/L).

Para el caso del equilibrio del producto de solubilidad del bórax, que es el objeto de estudio de este trabajo, su expresión del producto de solubilidad es:

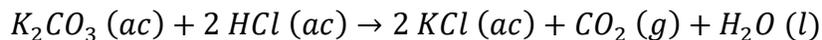


$$K_{ps} = [Na^+]^2 [B_4 O_5 (OH)_4]$$

Experimentalmente, la solubilidad del bórax se determinará experimentalmente por titulación con HCl acuoso, cuya reacción química es:



Sin embargo, será necesario estandarizar al HCl y para ello, este se titulará con una disolución acuosa de K_2CO_3 :



La titulación del bórax con HCl se llevará a cabo a dos temperaturas: T_1 que corresponde con la temperatura ambiente y T_2 que es la temperatura cercana a la de fusión del agua. Por lo tanto, en este trabajo, se determinarán experimentalmente dos constantes de equilibrio aparentes del producto de solubilidad del bórax, es decir, $K_{ps,1}$ y $K_{ps,2}$ respectivamente. Entonces, al sustituir en la ecuación de van't Hoff (ecuación (19)), se obtiene:

$$\ln \frac{K_{ps,2}}{K_{ps,1}} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (20)$$

A partir de la ecuación (20) se puede despejar ΔH_r^0 , es decir:

$$\Delta H_r^0 = \frac{R \ln \frac{K_{ps,2}}{K_{ps,1}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (21)$$

El valor de ΔS_r^0 se puede obtener, despejando este de la ecuación (6), esto es:

$$\Delta S_r^0 = \frac{\Delta H_r^0 - \Delta G_r^0}{T} \quad (22)$$

También el valor de ΔS_r^0 se puede obtener al construir la gráfica de ΔG_r^0 vs T , y ajustar a los datos el modelo de la ecuación (6), donde las ordenadas corresponden con ΔG_r^0 , las abscisas al valor de la temperatura T , la pendiente negativa a ΔS_r^0 ($m = -\Delta S_r^0$) y la ordenada al origen a ΔH_r^0 ($b = \Delta H_r^0$).

Por último, para evaluar la calidad de las mediciones realizadas en este trabajo, se determinó la exactitud, calculando el % error, comparando el valor teórico calculado con las ecuaciones (7) y (8), y el valor experimental obtenido con las ecuaciones (21) y (22), de la siguiente forma [9]:

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\Delta H_{r,teo}^0 - \Delta H_{r,exp}^0}{\Delta H_{r,teo}^0} \right| \cdot 100 \quad (23)$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\Delta S_{r,teo}^0 - \Delta S_{r,exp}^0}{\Delta S_{r,teo}^0} \right| \cdot 100 \quad (24)$$

Reactivos

Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Agua destilada.

Disolución de ácido clorhídrico aproximadamente $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Carbonato de potasio (K_2CO_3).

Disolución acuosa de verde de bromocresol (indicador).

Material y equipo

1 balanza digital ($\pm 0.01 \text{ g}$).

1 termómetro digital ($\pm 0.1^\circ\text{C}$).

1 bureta de 50 mL ($\pm 0.1 \text{ mL}$).

1 pipeta volumétrica de 10 mL.

1 vaso de precipitados de 250 mL.

3 matraces Erlenmeyer de 50 mL.

2 matraces Erlenmeyer de 500 mL.

1 espátula.

2 vidrios de reloj.

1 barra magnética de $\frac{1}{2} \text{ in}$.

1 parrilla magnética.

Procedimiento experimental

Primera Parte: determinación de la concentración de la disolución acuosa de HCl.

1. Pesar 0.200 g aproximadamente de carbonato de potasio (K_2CO_3) en tres matraces Erlenmeyer de 50 mL y disolver con agua destilada.
2. Agregar una gota de indicador de verde de bromocresol.
3. Titular la disolución bajo agitación magnética utilizando la bureta de 50 mL.
4. Repetir el procedimiento para los otros dos matraces.
5. Calcular la concentración molar del ácido clorhídrico.

NOTA: el verde de bromocresol colorea de azul intenso las disoluciones básicas. Entre 3.8 y 5.4 de pH se vuelve azul verdoso y a valores de pH menores a 3.8 se observa como amarillo limón.

Segunda Parte: determinación de la constante de equilibrio del producto de solubilidad del bórax y ΔG a temperatura ambiente y en baño de hielo.

1. Colocar en dos matraces Erlenmeyer de 500 mL aproximadamente 20 g de bórax en cada uno.
2. A cada matraz agregar aproximadamente 400 mL de agua destilada y una barra de agitación magnética.
3. Colocar uno de los matraces en baño de hielo y otro a temperatura ambiente por 10 minutos bajo agitación.
4. Detener la agitación y colocar un termómetro en cada matraz.
5. Dejar las disoluciones sin moverlas durante 20 minutos para que el bórax no disuelto se asiente.
6. Registrar la temperatura del termómetro.
7. Tomar 2 alícuotas de 10 mL con una pipeta volumétrica, con mucho cuidado para evitar que el sólido precipitado se perturbe. Colocar cada una de las alícuotas en un matraz Erlenmeyer de 10 mL.
8. Agregar 10 mL de agua destilada y 1 gota de indicador a cada matraz.
9. Titular cada disolución con el ácido clorhídrico previamente estandarizado.
10. Repetir los pasos 6 a 9 para la disolución en baño de hielo.

NOTA: los pK_a 's del ácido bórico son $pK_{a,1} = 9.24$; $pK_{a,2} = 12.74$ y $pK_{a,3} = 13.80$ [6].

Medidas de seguridad.

- Siempre utilizar lentes de seguridad.
- En caso de contacto del ácido con la piel lavarse la zona afectada en la tarja con mucha agua.
- No pipetear con la boca.

Registro de datos experimentales

1. Llenar los siguientes datos:

Estandarización del ácido clorhídrico:

Masa 1 K_2CO_3 : _____ (g)

Masa 2 K_2CO_3 : _____ (g)

Masa 3 K_2CO_3 : _____ (g)

Masa molar carbonato de potasio (K_2CO_3) = _____ ($g \cdot mol^{-1}$) [10]

Volumen 1 HCl (sol) _____ (mL)

Volumen 2 HCl (sol) _____ (mL)

Volumen 3 HCl (sol) _____ (mL)

Concentración 1 HCl (sol) _____ ($mol \cdot L^{-1}$)

Concentración 2 HCl (sol) _____ ($mol \cdot L^{-1}$)

Concentración 3 HCl (sol) _____ ($mol \cdot L^{-1}$)

Concentración promedio HCl: _____ ($mol \cdot L^{-1}$)

Titulación de la disolución de bórax a temperatura ambiente:

Temperatura (T_1): _____ °C

Exp.	V_{HCl} (mL)	n_{HCl} (mol)	$n_{B_4O_5(OH)_4^{2-}}$ (mol)	n_{Na^+} (mol)	$[B_4O_5(OH)_4^{2-}]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[Na^+]$ ($mol \cdot L^{-1}$)
1						
2						

Concentración promedio de borato $[B_4O_5(OH)_4^{2-}]$ _____ ($mol \cdot L^{-1}$)

Concentración promedio sodio (Na^+): _____ ($mol \cdot L^{-1}$)

$K_{ps,I}$: _____

ΔG_1 : _____ ($J \cdot mol^{-1}$)

Titulación de la disolución de bórax a temperatura del baño de hielo:

Temperatura (T_2): _____ °C

Exp.	V_{HCl} (mL)	n_{HCl} (mol)	$n_{B_4O_5(OH)_4^{2-}}$ (mol)	n_{Na^+} (mol)	$[B_4O_5(OH)_4^{2-}]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[Na^+]$ ($mol \cdot L^{-1}$)
1						
2						

Concentración promedio de borato $[B_4O_5(OH)_4^{2-}]$ _____ ($mol \cdot L^{-1}$)

Concentración promedio sodio (Na^+): _____ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$K_{ps,2}$: _____

ΔG_2 : _____ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Determinación de los valores de los cambios de entalpía y de entropía del producto de solubilidad del bórax:

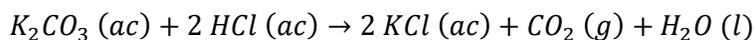
ΔH : _____ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS : _____ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Manejo de datos experimentales y cálculos

A.- Estandarización de la solución de ácido clorhídrico.

La reacción para estandarizar (determinar la concentración) de la disolución de ácido clorhídrico es:



Por lo tanto, la concentración de ácido será la mitad del número de moles ocupados.

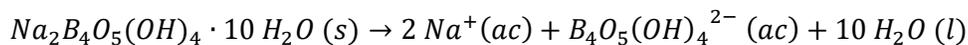
$$n(\text{mol K}_2\text{CO}_3) = m \text{K}_2\text{CO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3}{138.205 \text{ g}} \right)$$

Concentración del ácido clorhídrico:

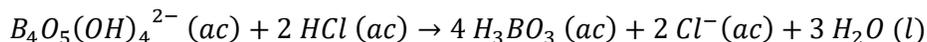
$$C \text{HCl} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = n (\text{mol K}_2\text{CO}_3) \left(\frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{V \text{ mL HCl}} \right)$$

B.- Titulación de la disolución de bórax.

En agua, el bórax se disocia de acuerdo con la siguiente reacción:



La reacción para titular el bórax es:



La concentración del ion borato $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ será igual a la mitad de la cantidad de sustancia de HCl utilizada en relación al volumen requerido:

$$n (\text{mol borato}) = (V \text{ mL HCl}) \left(\frac{\text{moles HCl}}{1000 \text{ mL HCl}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol borato}}{2 \text{ mol HCl}} \right)$$

$$C \text{ borato} = \left(\frac{n (\text{mol borato})}{0.01 \text{ L}} \right)$$

La concentración del ion sodio será el doble que la de borato, es decir:

$$C Na^+ = 2 C borato$$

C.- Determinación de K_{ps}

$$K_{ps} = [B_4O_5(OH)_4^{2-}][Na^+]^2$$

D.- Determinación de ΔG :

$$\Delta G = -RT \ln K_{ps}$$

E.- Determinación de ΔH :

Una vez determinadas $K_{ps,1}$ (a la temperatura ambiente T_1) y $K_{ps,2}$ (a la temperatura del baño de hielo T_2), se aplica la ecuación de van't Hoff (ecuación (19)), es decir:

$$\ln \frac{K_{ps,2}}{K_{ps,1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Despejando ΔH :

$$\Delta H = R \frac{\ln \frac{K_{ps,2}}{K_{ps,1}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

F.- Determinación de ΔS :

El valor de ΔS se obtiene a partir de la ecuación (2):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Aquí se despeja ΔS , utilizando el valor de ΔG_1 a la temperatura T_1 , es decir:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1}$$

Resultados

A.- Estandarización de la solución de ácido clorhídrico.

Para llevar a cabo la estandarización de la disolución acuosa de HCl, esta se realizó por triplicado. A continuación, se muestran los datos de las masas de K_2CO_3 empleadas, así como los volúmenes gastados de HCl durante su titulación, añadiendo un gota de verde de bromocresol como indicador.

Masa 1 K_2CO_3 = 0.2002 g

Masa 2 K_2CO_3 = 0.2020 g

Masa 3 K_2CO_3 = 0.2103 g

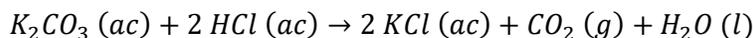
Masa molar carbonato de potasio (K_2CO_3) = 138.205 ($g \cdot mol^{-1}$)

Volumen 1 HCl (sol) = 21.7 mL

Volumen 2 HCl (sol) = 22.5 mL

Volumen 3 HCl (sol) = 23.2 mL

La reacción para estandarizar (determinar la concentración) de la disolución de ácido clorhídrico es:



Por lo tanto, utilizando la masa 1 de K_2CO_3 a manera de ejemplo, y su masa molar, la concentración de ácido será la mitad del número de moles ocupados. Por lo tanto:

$$n(K_2CO_3) = (0.2002 \text{ g } K_2CO_3) \left(\frac{1 \text{ mol } K_2CO_3}{138.205 \text{ g}} \right) = 1.448 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Concentración del ácido clorhídrico calculada para un volumen gastado 1 de 21.7 mL:

$$C_{HCl} = (1.448 \times 10^{-3} \text{ mol } K_2CO_3) \left(\frac{2 \text{ mol } HCl}{1 \text{ mol } K_2CO_3} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{21.7 \text{ mL } HCl} \right) = 0.134 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Del mismo modo se calcula la concentración de HCl para las demás repeticiones. Los datos de las concentraciones determinadas por triplicado, así como el valor promedio estas, se presentan a continuación:

Concentración 1 HCl (sol) = $0.134 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

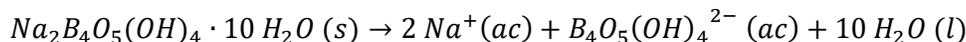
Concentración 2 HCl (sol) = $0.130 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Concentración 3 HCl (sol) = $0.131 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

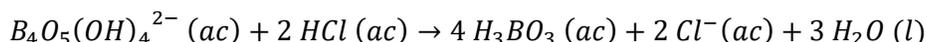
Concentración promedio HCl = $0.132 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

B.- Titulación de la disolución de bórax.

En agua, el bórax se disocia de acuerdo con la siguiente reacción:



La reacción para titular el bórax es:



La concentración del ion borato $[B_4O_5(OH)_4^{2-}]$ será igual a la mitad de la cantidad de sustancia de HCl utilizada en relación al volumen requerido, que en este caso, a manera de ejemplo, se gastaron 21.6 mL de HCl a una concentración promedio de $0.132 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, a una temperatura ambiente T_1 de $19^\circ C$ (292.15 K):

$$n(\text{borato}) = (21.6 \text{ mL } HCl) \left(\frac{0.132 \text{ moles } HCl}{1000 \text{ mL } HCl} \right) \left(\frac{1 \text{ mol borato}}{2 \text{ mol } HCl} \right)$$

$$n(\text{borato}) = 1.425 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{\text{borato}} = \left(\frac{1.425 \times 10^{-3} \text{ mol borato}}{0.01 \text{ L}} \right) = 0.143 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La concentración del ion sodio será el doble que la de borato, es decir:

$$C_{Na^+} = 2 C_{\text{borato}}$$

$$C Na^+ = 2 C borato = 2(0.143 \text{ mol} \cdot L^{-1}) = 0.285 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Del mismo modo, se realiza una segunda repetición y los cálculos correspondientes se muestran en la siguiente tabla, para la temperatura ambiente:

Temperatura (T_1): 19°C

<i>Exp.</i>	V_{HCl} (mL)	n_{HCl} (mol)	$n_{B_4O_5(OH)_4^{2-}}$ (mol)	n_{Na^+} (mol)	$[B_4O_5(OH)_4^{2-}]$ (mol·L ⁻¹)	$[Na^+]$ (mol·L ⁻¹)
1	21.6	2.851×10^{-3}	1.425×10^{-3}	2.851×10^{-3}	0.143	0.285
2	21.8	2.877×10^{-3}	1.438×10^{-3}	2.877×10^{-3}	0.144	0.288

Concentración promedio de borato $[B_4O_5(OH)_4^{2-}] = 0.1435 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Concentración promedio sodio $[Na^+] = 0.2865 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

C.- Determinación de $K_{ps,1}$ a la temperatura $T_1 = 19^\circ C = 292.15 \text{ K}$:

$$K_{ps,1} = [B_4O_5(OH)_4^{2-}][Na^+]^2 = (0.1435 \text{ mol} \cdot L^{-1})(0.2865 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2 = 0.0117$$

D.- Determinación de ΔG_1 a la temperatura $T_1 = 19^\circ C = 292.15 \text{ K}$:

$$\Delta G_1 = -RT_1 \ln K_{ps,1}$$

$$\Delta G_1 = -(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(292.15 \text{ K}) \ln(0.0117) = 10788.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por otra parte, se realiza un segundo experimento con dos repeticiones para la temperatura del baño de hielo, cuyos datos se presentan en la siguiente tabla:

Temperatura (T_2): 3°C

<i>Exp.</i>	V_{HCl} (mL)	n_{HCl} (mol)	$n_{B_4O_5(OH)_4^{2-}}$ (mol)	n_{Na^+} (mol)	$[B_4O_5(OH)_4^{2-}]$ (mol·L ⁻¹)	$[Na^+]$ (mol·L ⁻¹)
1	14.4	1.887×10^{-3}	9.438×10^{-4}	1.887×10^{-3}	0.094	0.189
2	14.1	1.861×10^{-3}	9.306×10^{-4}	1.861×10^{-3}	0.093	0.186

Los cálculos son similares a los correspondientes a la temperatura $T_1 = 19^\circ C$.

Concentración promedio de borato $[B_4O_5(OH)_4^{2-}] = 0.0935 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Concentración promedio sodio $[Na^+] = 0.1875 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

C.- Determinación de $K_{ps,2}$ a la temperatura $T_2 = 3^\circ C = 276.15 \text{ K}$:

$$K_{ps,2} = [B_4O_5(OH)_4^{2-}][Na^+]^2 = (0.0935 \text{ mol} \cdot L^{-1})(0.1875 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2 = 0.00081$$

D.- Determinación de ΔG_2 a la temperatura $T_2 = 3^\circ C = 276.15 \text{ K}$:

$$\Delta G_2 = -RT_2 \ln K_{ps,2}$$

$$\Delta G_2 = -(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(276.15 \text{ K}) \ln(0.00081) = 16322.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para calcular ΔH , se despeja de la ecuación de van't Hoff (ecuación (19)):

$$\Delta H = R \frac{\ln \frac{K_{ps,2}}{K_{ps,1}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Sustituyendo los valores $T_1 = 292.15 \text{ K}$, $K_{ps,1} = 0.0117$ y $T_2 = 276.15 \text{ K}$, $K_{ps,2} = 0.00081$:

$$\Delta H = \frac{(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \ln \frac{0.00081}{0.0117}}{\left(\frac{1}{292.15 \text{ K}} - \frac{1}{276.15 \text{ K}}\right)} = 111844 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{o bien:}$$

$$\Delta H = (111844 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) = 111.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Y finalmente, para calcular ΔS , se emplea la ecuación (2): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y se despeja ΔS , utilizando el valor de ΔG_1 a la temperatura T_1 :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1}$$

$$\Delta S = \frac{111844 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 10788.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{292.15 \text{ K}} = 345.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La siguiente tabla muestra los valores experimentales de ΔH y ΔS , además de los valores teóricos informados en la literatura [], además de su % error correspondiente:

Propiedad:	Valor experimental:	Valor teórico:	% error
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	380	110	1.7
$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	345.9	111.84	9.0

El cálculo del % error para ΔH y ΔS , se realizó empleando las ecuaciones (23) y (24), respectivamente:

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\Delta H_{teo} - \Delta H_{exp}}{\Delta H_{teo}} \right| \cdot 100 = \left| \frac{110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 111.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right| \cdot 100 = 1.7\%$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\Delta S_{teo} - \Delta S_{exp}}{\Delta S_{teo}} \right| \cdot 100 = \left| \frac{380 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 345.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{380 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \right| \cdot 100 = 9.0\%$$

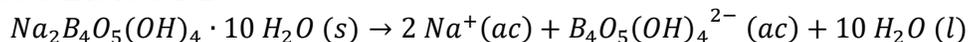
Discusión de resultados

De acuerdo con los resultados experimentales, se observa que la solubilidad del bórax, aumenta con la temperatura, ya que el valor de K_{ps} aumenta con la temperatura, y esto se confirma con dichos valores: $K_{ps,1} = 0.0117$ a $T_1 = 292.15$ K y $K_{ps,2} = 0.00081$ a $T_2 = 276.15$ K. Se aprecia también que los valores de $\Delta G > 0$, y que la magnitud de este tiende a hacerse menos positivo al aumentar la temperatura, lo que confirma que esta reacción es más favorable termodinámicamente a altas temperaturas, cuyos valores son: $\Delta G_1 = 10788.0$ J·mol⁻¹ a $T_1 = 292.15$ K y $\Delta G_2 = 16322.5$ J·mol⁻¹ a $T_2 = 276.15$ K.

Por otra parte, se determinaron experimentalmente los valores de $\Delta H = 111.84$ kJ·mol⁻¹, en tanto que $\Delta S = 345.9$ J·mol⁻¹·K⁻¹, los cuales poseen un error del 1.7% y 9.0% respectivamente, lo que indica que dichos valores tienden a ser exactos a pesar de las condiciones de trabajo en el laboratorio.

Por otra parte, ΔH es el calor que transfiere la reacción química, cuando la presión es constante. En este caso particular, $\Delta H > 0$, lo que indica que es un proceso endotérmico y que de acuerdo con la Tabla 1 de este trabajo (véase la sección de la introducción), esta reacción es desfavorable entálpicamente.

Asimismo, ΔS representa el cambio en el número de microestados en la reacción química. En esta reacción química se observa que $\Delta S > 0$, lo que indica que existe un aumento en el número de microestados accesible para las moléculas en la reacción química. Esto se puede confirmar, ya que de acuerdo con la reacción:



el bórax $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 10H_2O (s)$ que se encuentra en fase sólida, al ser disuelto por el medio acuoso, se disocia y se forman los iones $2 Na^+$ y $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, lo que implica dispersión de materia dentro del sistema reaccionante, y esto contribuye al aumento de entropía en la reacción, al pasar de los reactivos, con una menor entropía hacia los productos, con una mayor entropía [12]. Esto implica que de acuerdo con la Tabla 1 de este trabajo (véase la sección de la introducción), esta reacción es favorable entrópicamente.

Conclusiones

El valor de ΔH representa físicamente el calor trasferido por la reacción a presión atmosférica constante, mientras que el valor de ΔS corresponde con el cambio en el número de microestados en la reacción química.

Esta reacción es no espontánea, tanto a 276.15 K como a 292.15 K, puesto que en ambos casos $\Delta G > 0$.

La reacción tiende a ser espontánea a altas temperaturas, puesto que al aumentar esta, el valor de ΔG se vuelve menos positivo y la solubilidad del bórax en el medio acuoso, aumenta.

Esta reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), lo que indica que absorbe calor de los alrededores a presión atmosférica constante, además de que aumenta el número de microestados en este proceso químico ($\Delta S > 0$), ya que al disolver el bórax, este se disocia en iones en el medio acuoso, lo que genera dispersión de materia y contribuye al aumento de entropía en la reacción.

Este proceso es desfavorable entálpicamente ($\Delta H > 0$) y entrópicamente favorable ($\Delta S > 0$), además de ser favorable a altas temperaturas, como lo indica la Tabla 1.

El error en las mediciones es del 1.7 % para ΔH y 9.0 % para ΔS , lo que muestra que los resultados tienen a ser exactos.

En general, se observa que los resultados tienden a ser exactos, pero se consideran aceptables, dadas las condiciones experimentales de trabajo y metodología seguida en el laboratorio.

Referencias

- [1] Chang, R. (2007). *Química*, (p. 131-140, 796-800, 823-832). McGraw Hill.
- [2] Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. (pp. 165–171, 356–357). Mc Graw Hill.
- [3] Atkins, P., De Paula, J. (2013). *Chimie Physique* (pp. 113–117). De Boeck.
- [4] Laidler, K. J., Meiser, J. H. (2009). *Fisicoquímica*. (pp. 45–69). Grupo Editorial Patria.
- [5] Rodríguez-Renuncio, J.A., Ruiz-Sánchez, J. J., Urieta-Navarro J. S. (1998). *Termodinámica Química*. (pp. 133). Editorial Síntesis.
- [6] Speight, J. G. (2005). *Lange's Handbook of Chemistry*. (pp. 1.253, 1.262, 1.264). Mc Graw Hill.
- [7] Haynes, W. M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (pp. 5-1–5-42). CRC Press.
- [8] Petrucci, R. H., Herring, F. G., Madura, F.G. (2011). *Química General*. (pp. 784-791). Pearson.
- [9] Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM 100: 2008. *Bureau des Poids et Mesures*.
https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf
- [10] Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N. E., Irrgeher, J., Loss, R. D., Walczyk, T and Prohaska, T. (2016). Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 1–27. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
- [11] LibreTexts Chemistry, *Thermodynamics of Borax solubility*. Recuperado (02/feb/2024) en: [https://chem.libretexts.org/Courses/Los_Medanos_College/General_College_Chemistry_Lab_Manual_\(Semester_2\)/01%3A_Experiments/2611_Thermodynamics_of_Borax_solubility](https://chem.libretexts.org/Courses/Los_Medanos_College/General_College_Chemistry_Lab_Manual_(Semester_2)/01%3A_Experiments/2611_Thermodynamics_of_Borax_solubility)
- [12] Atkins, P. W. (1991). *Atoms, electrons and change*, (pp. 81-82) Scientific American Library.

Agradecimientos

Agradecemos a la DGAPA por los recursos otorgados mediante el proyecto PAPIME PE 102122 “Actualización de la enseñanza experimental en Termodinámica 1212”, para el desarrollo de este protocolo.