

Tesis de Posgrado

Determinación de la variación de la energía libre (triángulo) F en las reacciones

Ista de Zalazar, Luisa

1938

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Ista de Zalazar, Luisa. (1938). Determinación de la variación de la energía libre (triángulo) F en las reacciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0234_IstadeZalazar.pdf

Cita tipo Chicago:

Ista de Zalazar, Luisa. "Determinación de la variación de la energía libre (triángulo) F en las reacciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1938. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0234_IstadeZalazar.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

REACCIONES DE REDUCCION

CON HIDROGENO ATOMICO

DETERMINACION DE LA VARIACION DE LA

ENERGIA LIBRE ΔF EN LAS REACCIONES

Tesis: 234



Tesis para optar al titulo
de Doctora en Quimica
de Luisa Ista de Zalazar

1938



I N D I C E

Primera Parte

Antecedentes pag 1.

Segunda Parte

Plan de trabajo propuesto. " 7.

I.- 1. Significado del signo de ΔF en la deducción de la posibilidad de una reacción " 8.

2. Reacciones de reducción estudiadas " 10.

a) óxidos " 10.

b) cloruros " 11.

c) sulfuros " 11.

3. Valores necesarios para el cálculo de ΔF " 11.

A. Calores de formación " 12.

B. Entropías " 15.

4. Cálculo de ΔF para las reacciones del tipo:
óxido + 2 H = H₂O + metal " 19.

cloruro + 2 H = HCl + metal " 31.

sulfuro + 2 H = SH₂ + metal " 37.

II.- Parte Experimental " 43.

1. Obtención del H. atómico; método de Wood " 43.

2. Dispositivo experimental utilizado en este trabajo. " 45.

3. Resultados de los ensayos experimentales " 47.

A. Oxidos " 48.

B. Cloruros	pag 49.
C. Sulfuros	" 50.
D. Determinación analítica de los productos de reducción	" 50.
4. Ensayo de medición térmica de la reduc- ción	" 55.

Tercera Parte

Conclusiones	" 57.
Cuadro comparativo de los resultados obtenidos	" 57.
Bibliografía	" 60.

P R I M E R A P A R T E

ANTECEDENTES.-

El Hidrógeno molecular, a elevadas temperaturas se disocia dando Hidrógeno atómico, de acuerdo a la siguiente fórmula :



Esta disociación fué estudiada por I.Langmuir ⁽¹⁾ usando el método de la incandescencia de un alambre de Tungsteno en atmósfera de Hidrógeno.

Las medidas de cantidad de flujo térmico realizadas por este método, a diversas presiones y temperaturas, le permitieron determinar el calor ΔH y la constante de disociación del Hidrógeno.

Las primeras experiencias, a presión constante, dieron los siguientes valores para el calor de disociación

$$\Delta H = 136.000 \text{ (a } 2500^\circ\text{K. aproximadamente) } \frac{\text{cal}}{\text{mol. gr.}}$$
$$\Delta H_T = 97.000 + 1,5T - 0,00045T^2 \text{ cal/mol. gr.}$$

En trabajos posteriores, Langmuir y Mackay ⁽²⁾ encontraron, a presión constante:

$$H = 90.000 \text{ cal/mol. gr.}$$

El valor del calor de disociación del H_2 fué buscado por numerosos investigadores, hallándose números que varían entre

(1) I.Langmuir J. Am. Chem. Soc. 24, 360, 1912.

(2) I.Langmuir y Mackay J. Am. Chem. Soc. 36, 1703, 1914

80.000 y 110.000 calorías.

El Hidrógeno atómico obtenido, sumamente activo y de gran poder reductor, fué estudiado por Langmuir, Witmer, Wood, Wrede, Warthenberg, Schultze, Bonhoeffer etc.

K. Bonhoeffer especialmente hizo un estudio detallado de sus propiedades químicas, determinando su acción sobre una vasta serie de compuestos inorgánicos y orgánicos.

Daremos un breve resumen de la primera parte del trabajo, que se refiere especialmente a la reducción de óxidos y cloruros.

TRABAJO DE K. BONHOEFFER

K. Bonhoeffer (1) prepara el Hidrógeno atómico por el método de Wood (2) mediante descargas de alta tensión en un medio de H₂ a baja presión.

Aparato: consta de un tubo de descarga de vidrio de Turingia R, de 2 metros de largo y 2 centímetros de sección, doblado en forma de S.

Los electrodos cilíndricos, de aluminio, de 0,5 mm. de espesor se unen a ambos extremos del tubo de descarga con uniones de Pt. De la parte media del tubo de descarga, donde la concentración del H. atómico es máxima, parte un tubo de 2 centímetros de sección y 40 cm de largo que va a la bomba. Entre la bomba y el tubo de reacción hay un MacLeod y un recipiente vacío A para recoger los productos de la reacción. El H. atómico es producido por la electrolisis de una solución de NaOH y electrodos de Niquel; su llegada se regula mediante un capilar de vidrio o con un regulador de metal. El Hidrógeno así obtenido contiene además vapor de agua y algo de Oxígeno, los cuales envenenan las paredes del tubo de descarga, disminuyendo su acción catalizadora de recombinación. El Hidrógeno circula a una presión reducida de 0,1 a 1 mm. de Hg. El productor electrolítico de H. está unido al tubo

- (1) K. Bonhoeffer Z. Elektrochem. 31, 321, 1925
Z. Physik. Chem. 113, 199, 1924
(2) R. W. Wood Proc. Roy. Soc. 102, 1, 1922
Phil. Mag. 44, 533, 1922

de descarga por una trampa que puede enfriarse con aire líquido cuando se desea obtener Hidrógeno seco.

El vacío se obtiene con una bomba de difusión modelo Gae-
de, totalmente de acero, que tiene gran velocidad de succión.

El transformador usado es de 20.000 volts cuya corriente primaria se mide. Eventualmente se colocan dos máquinas de corriente continua de 5000 volts cuya tensión se varía con una resistencia de silita.

Experimentación : Entaya la reducción de gran número de combinaciones inorgánicas simples (óxidos, sulfuros, halogenuros) observando la marcha de la reacción por el cambio de coloración. La operación dura aproximadamente 10 minutos.

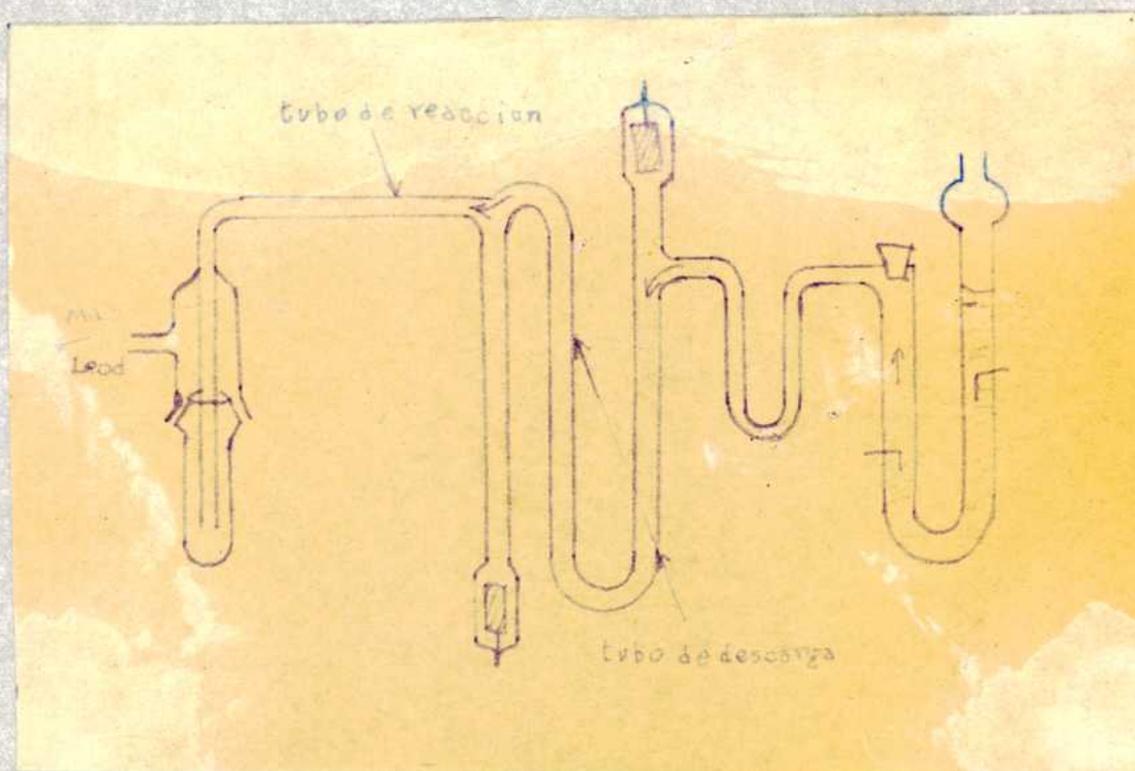


fig 1

En el siguiente cuadro figuran los compuestos estudiados y los resultados obtenidos. El signo negativo indica ninguna reducción apreciable (por cambio de coloración) de la sustancia colocada a 10 cen-

tímetros de distancia de la descarga, en un intervalo de 10 minutos.

substancia.	O.	B.	Cl.	Br.	I.	Fl.
Al ⁺⁺⁺	-					
Mg ⁺⁺	-		-			
Cr ⁺⁺⁺	-					
Fe ⁺⁺			-			
Co ⁺⁺			-			
Ni ⁺⁺			-			
Zn ⁺⁺	-		-			
Cd ⁺⁺		+	-		+	
Cu ⁺⁺	+	+	+			+
Pb ⁺⁺	+		+			
Bi ⁺⁺⁺	+		+			
Ag ⁺	+		+	+	+	+
Hg ⁺	+	+	+			
Hg ⁺⁺	+		+			

Las sales oxigenadas como sulfatos, nitratos etc son tambien reducidos p.ej.: SO_4Cu, NO_3Ag a metal.

En general, se ve que las sales que tienen mayor calor de formación, resisten más a la acción del H. atómico; sin embargo, no puede asegurarse que el mayor calor de formación de una sustancia sea siempre un índice de su mayor resistencia a la reducción. Así, por ej., el Cl_2Pb , a pesar de su alto calor de formación, es muy rápidamente reducido, no siendo atacado en cambio el Cl_2Fe bajo estas condiciones, cuyo calor de formación es menor. Es tambien interesante el comportamiento de los distintos aniones de una misma sal, como ser el Cl_2Cd y el I_2Cl .

Estudia tambien el comportamiento del azufre, fósforo y arsénico; éstos dan los correspondientes compuestos hidrogenados, que se

observan cualitativamente enfriando con aire líquido el tubo y cuantitativamente por la pérdida de peso del metaloide. Además estos elementos subliman sobre las paredes del tubo de reacción formándose, en el caso del As. un hermoso espejo metálico y en el del P. un recubrimiento amarillo pardo. Lo mismo se reduce el As_2O_3 , dando H_3As y espejo de As.

Entre los compuestos orgánicos ensaya el ácido oleico, obteniendo una gota recubierta de una película opaca de consistencia de sebo, que se parece al ácido esteárico y cuyo número de Iodo es para 100 gr.: 14,6 gr de I. en vez del calculado que es :90,1 gr el carboxilo no se altera.

Acción de hilos metálicos : Wood hizo notar la acción catalítica de los hilos de Wolfram sobre el H. atómico recombiniéndolo como H_2

Se trata de ver si es una cualidad general de los metales o no. A fin de estudiar el efecto térmico de la recombinación catalítica del H. sobre diversos metales, usa Bonhoeffer el siguiente método

Un pequeño termómetro de 15 cms de largo de 360° se coloca en el espacio de descarga del H. activo. Recubriendo el termómetro con soluciones de distintas sales obtiene diversas temperaturas según sea el metal, por ej.

recubriéndolo con $HClAg$, que se reduce rápidamente a Ag metálica, obtiene una temperatura de $273^\circ C$. Así ensaya diversas sales de plomo, de cobre, de cadmio etc.

Las temperaturas obtenidas son estables y características para cada metal:

para Cu :	$352^\circ C$	para Pd :	$340^\circ C$
" Pb :	$142^\circ C$	" Ag :	$278^\circ C$

Introduciendo el termómetro no recubierto (siempre en las mismas condiciones anteriores) la máxima temperatura observada es de $40^\circ C$. La escala de metales con influencia catalizadora es la sig.:

Pt ; Pd ; W ; Fe ; Cr ; Ag ; Cu ; Pb ; Hg ,

puediendo invertirse la serie para términos próximos, como Fe y Cr.

Además de los metales también catalizan algunas sales, especialmente óxidos alcalinos y alcalino-térreos como : OMg , OGa , OK_2 , OBa , O_3Al_2 , O_3Cr_2 , etc

También se midieron las temperaturas con termoelemento y con bolómetro, en cuyo caso la determinación es más sensible. Para que el efecto sea aún más rápido utilizó un radiómetro.

K. Bonhoeffer explica el efecto térmico diciendo que el H. atómico producido por la descarga se recombina en el lugar de contacto (metales, hilos, superficies esmeriladas etc) para dar H_2 . Los átomos de H. que chocan son rápidamente absorbidos por la superficie, se recombinan y las moléculas formadas abandonan generalmente la superficie de recombinación: la experiencia de Wood, por la cual el H. atómico no puede pasar a través de un tubo enfriado con aire líquido, la explica atribuyendo a la pared enfriada mayor eficacia de recombinación

Encuentra un paralelismo bastante bueno entre las medidas de sobretensión del Hidrógeno en los metales (en la producción electrolítica del H_2) y la serie hallada de la influencia catalisadora de los metales. Atribuye la sobretensión existente en los electrodos a la formación de hidruros como forma intermedia de pasaje entre el ión H^+ y el H_2 . La influencia catalítica depende también del tratamiento previo: un tratamiento previo con H. atómico la eleva notablemente, mientras que el oxígeno o el aire la disminuyen. (por envenenamiento de las paredes.

Después de estudiar la catálisis y la concentración y vida del H. atómico, llega a la conclusión de que todas las observaciones comunicadas y datos antiguos sobre el mismo tema encuentran su aclaración suponiendo, como supone Wood, que el Hidrógeno activo es Hidrógeno atómico.

SEGUNDA PARTE

PLAN DE TRABAJO PROPUESTO

El objeto del presente trabajo es estudiar termodinámicamente las reacciones de reducción del Hidrógeno atómico sobre los óxidos y cloruros experimentados por Bonhoeffer, extendiendo la observación a algunos más.

En forma general Bonhoeffer deduce de sus experiencias que las combinaciones con más alto calor de formación resisten mejor a la acción reductora del Hidrógeno atómico. Sin embargo comprueba varias excepciones como ser:

O ₂ Fe	calor de formación :	-190,63 K.cal
OMg	" " "	: -145,759K.cal
Cl ₂ Fe	" " "	: - 31,364K.cal
Cl ₂ Pb	" " "	: - 35,663K.cal

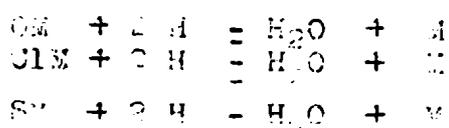
En efecto, el O₂Fe y el Cl₂Pb que tienen un calor de formación mayor que los otros dos se reducen fácilmente con el H. atómico reduciéndose a metal rápidamente mientras el OMg y el Cl₂Fe no reaccionan, a pesar de tener menor calor de formación.

Esto indica que no puede considerarse al calor de formación como un índice absoluto de la mayor o menor resistencia de un compuesto a la acción del H. atómico.

Solo el cálculo termodinámico puede prever la eventualidad de una reacción.

De allí que en nuestro trabajo se haya optado por

I - calcular "a priori" la variación de la energía libre en todas esas reacciones del tipo:



II - El signo de la afinidad calculada nos orientaba sobre la posibilidad de las reacciones, que luego se sometían al contralor de la práctica. Los resultados de este doble trabajo fueron, en casi todos los casos, de absoluta confirmación de las predicciones teóricas.

Significado del signo de ΔF (variación de la energía libre o afinidad) en la deducción de la posibilidad de una reacción.

Según lo exponen Lewis y Randall (*);

$$A = E - TS \quad (1)$$

$$F = H - TS = (E + PV) - TS = A + PV \quad (2)$$

donde :

- V : volumen
- E : energía interna
- T : temperatura absoluta
- S : entropía
- H : entalpía
- A : la llamada "energía libre de Helmholtz"

Por la primera ley de Termodinámica, el trabajo externo total realizado por un sistema en un proceso reversible es igual a :

$$A_a - A_b = -\Delta A$$

En todo otro proceso que tenga el mismo estado inicial y final que éste $-\Delta A$ debe ser igual, y si el segundo proceso es también reversible, el trabajo máximo realizado será también $-\Delta A$.

Es decir que todo trabajo proceso isotérmico reversible que tenga el mismo estado inicial y final realiza la misma cantidad de trabajo máximo

$$w = -\Delta A$$

luego la diferencia ΔA es en un proceso reversible el trabajo que el sistema realiza y en el irreversible el máximo trabajo que podría haber efectuado.

El trabajo útil, en un proceso isotérmico a presión constante w' es menor que el trabajo máximo w .

$$w' = w - P\Delta V$$

w' es pues igual al trabajo máximo menos el trabajo contra la presión constante atmosférica (debido a aumento de volumen en la expansión)

Sustituyendo w por su igual $-\Delta A$ (en caso de reacción reversible) :

$$w' = -\Delta A - P\Delta V$$

* Lewis y Randall .- Thermodynamics

Como P es constante, por la ecuación (2)

$$w' = -\Delta F = F_a - F_b$$

Luego, cuando un proceso ocurre a presión y temperatura constantes :

$$F_a - F_b$$

representa el máximo de trabajo que se puede obtener para un proceso dado y aplicado a un fin útil.

Por esa razón se denomina a F : energía libre

En los procesos químicos el caso más común es el de que una reacción ocurra libremente (acción de un ácido sobre un metal, combustión de un combustible, etc.) de modo que, a excepción de la presión constante ejercida por la atmósfera, depende de fuerzas que no son exteriores a él. En cada caso

$$w' = 0$$

por la igualdad:

$$w' = -\Delta F$$

ningún proceso isotérmico es posible a menos que :

$$\Delta F \text{ sea menor que } 0$$

Si conocemos el valor de ΔF para cualquier reacción isotérmica, y si ese valor es positivo, podemos afirmar que esa reacción en el sentido indicado es termodinámicamente imposible.

En cambio si ese valor es negativo, el proceso ocurre y debe ocurrir, aunque acaso con velocidad no apreciable.

Si tenemos pues dos sustancias y deseamos si hay posibilidad de que reaccionen entre sí, calcularemos la ΔF de esa reacción

Si ΔF : mayor que 0, la reacción no es posible.

Si ΔF : menor que 0, la reacción es posible y ocurre.

2.- Reacciones de reducción estudiadas

CÁLCULOS

Para el cálculo de la variación de la energía libre ΔF utilizamos la fórmula siguiente:

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

a) para el caso de los óxidos metálicos tenemos las siguientes ecuaciones



La reacción que se realiza experimentalmente es la (2), para la cual

$$\Delta F_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2$$

En las ecuaciones anteriores:

ΔH_1 = variación de la entalpía de la ecuación (1)

pero a presión constante:

$\Delta H_1 = Q_1$ que es el calor de formación del H. a presión constante, luego:

$$\Delta H_1 = Q_1 = 160.000 \text{ calorías}$$

ΔH_3 = variación de la entalpía de la reacción (3), o sea, a presión constante:

ΔH_3 = calor de formación del H_2O - calor de formación del OM
luego:

ΔH_2 = variación de la entalpía de la reacción (2) =

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

T = temperatura absoluta a que se realiza la reacción de reducción, que de acuerdo a los resultados de los ensayos experimentales se toma igual a 298°K

ΔS_2 = variación de la entropía de la reacción (2)

$$\Delta S_2 = (S_{H_2O} + S_M) - (S_H + S_{OM})$$

donde:

S_{H_2O} = entropía del H_2O a $25^\circ C$ y 1 mm. de Hg. de presión

S_M = entropía del metal a $25^\circ C$

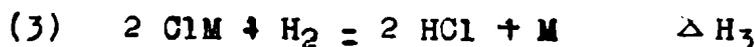
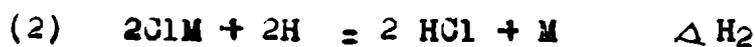
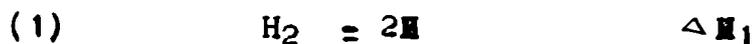
S_H = entropía del H. atómico a 25° y 1mm. de Hg de presión

S_{OM} = entropía del Oxido metálico a $25^\circ C$.

.....

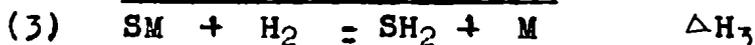
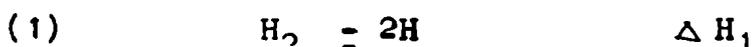
b) Para el caso de los Cloruros el cálculo se efectúa del mismo modo.

Las ecuaciones son entonces:



.....

c) En el caso de los Sulfuros el cálculo es el mismo, siendo las ecuaciones correspondientes:



.....

3. Los números necesarios para calcular ΔF son los que siguen:

A. Calores de formación de:

óxidos	en las International Critical Tables (ICT)
cloruros	" " " " " "
agua	" " " " " "
ácido clorhídrico	" " " " " "
ácido sulfhídrico	" " " " " "
hidrógeno atómico	tomamos como valor mas probable: 100.0000

.....

B. Entropías de:

metales	Lewis y Randall.	(Thermodynamics)		
óxidos	de Hermann Ulich	(Chemische Thermodynamik)		
cloruros	"	"	"	"
sulfuros	"	"	"	"
agua	P	"	P	"
ácido clorhídrico.....	"	"	"	"
ácido sulfhídrico.....	"	"	"	"
Hidrógeno atómico.....	de Lewis y Randall	y por cálculo.		

Temperatura absoluta: $T^{\circ} = 298^{\circ} \text{K.}$

.....

A. CALORES DE FORMACION DE OXIDOS

(Los valores han sido tomados de las Tablas Críticas Internacionales)

óxidos	calor de form.	óxidos	calor de form.
OHg	- 20,738 K.cal.	O ₂ Mn	-115,37 K.cal.
OCu	- 34,336 K.cal.	O ₂ Sn	-137,612 K.cal.
OPb	- 52,47 K.cal.	OMg	-145,759 K.cal.
O ₂ Pb	- 62,6049K.cal.	O ₃ Ca	-151,709 K.cal.
O ₃ Al	- 65,233 K.cal.	O ₄ Pb ₃	-174,194 K.cal.
OZn	- 33,393 K.cal.	O ₃ Fe ₂	-190,632 K.cal.
OMn	- 20,301 K.cal.	O ₃ Cr ₂	-267,335 K.cal.
		O ₃ Al ₂	-399,046 K.cal.

Se transcriben solamente los valores de calores de formación de los óxidos y cloruros para los que se determinó ΔF ; en los casos res-

tantes no pudo calcularse ΔF por carecerse de los valores de las entropías correspondientes.

CALORES DE FORMACION DE CLORUROS ⁽¹⁾ . CALORES DE FORMACION DE SULFUROS ⁽¹⁾

cloruro	calor de formación
ClAg	- 30,25 K.cal.
Cl ₂ Hg	- 53,429 K.cal
ClHg	- 63,011 K.cal.
Cl ₂ Pb	- 85,663 K.cal.
Cl ₂ Cd ₃ Hg ₂	- 92,951 K.cal.
ClNa	- 98,3613 K.cal.
ClK	- 104,3016 K.cal.
Cl ₄ Sn(1)	- 127,36 K.cal.

sulfuros	calor de formación
SHg	- 10,5138 K.cal.
SCu	- 11,6129 K.cal.
SPb	- 22,2223 K.cal.
SCd	- 34,6477 K.cal.
SFe	- 35,6035 K.cal.
SZn	- 45,8783 K.cal.

CALOR DE FORMACION DEL AGUA ⁽¹⁾ : - 57,3259 K.cal.

CALOR DE FORMACION DEL ACIDO CLORHIDRICO ⁽¹⁾ : - 22,031 K.cal.

CALOR DE FORMACION DEL ACIDO SULFIDRICO ⁽¹⁾ : - 5,2569 K.cal.

CALOR DE FORMACION DEL HIDROGENO ATOMICO :

El calor de formación del Hidrógeno atómico, es decir el calor de disociación del Hidrógeno molecular, fue determinado por numerosos investigadores, por los métodos más variados.

Daremos una breve nómina de autores y de los resultados por ellos obtenidos, adoptando el valor que, de acuerdo al método utilizado, sea más probable.

Langmuir ⁽²⁾ lo calcula por el cálculo de la energía perdida por un filamento de Tungsteno calentado en Hidrógeno. : 90.000 calorías.

Isnardi ⁽³⁾ calculándolos por el grado de disociación del H₂ a eleva-

da temperatura, en base al trabajo de Langmuir : 95.000 calorías.

Frank por la energía absorbida por el H₂ por choques electrónicos : 80.000 a 100.000 calorías.

Witmer⁽⁴⁾ por el espectro de bandas del Hidrógeno : 100.100 cal.

SCHMOLKE⁽⁵⁾ por cálculo termodinámico a 0° absolutos : 95.170 cal.

Rosen⁽⁶⁾ espectroscópicamente : 95.000 cal.

Dieke y Hopfield⁽⁷⁾ por el espectro de las bandas de absorción del Hidrógeno : 100,1000 y 101.000 cal.

Bodenstein y Jung⁽⁸⁾ por cálculo sobre el calor de formación del ácido Bromhídrico : 106.000 cal.

Bichowsky y Copeland⁽⁹⁾ por medición calorimétrica directa :
: 105.000 ± 3.500 cal.

El estudio experimental y la interpretación teórica de los espectros de bandas de cuerpos simples y de moléculas de estructura no muy complicada permitió hacer la determinación por medios ópticos, del calor de disociación de las moléculas.

Por el método espectroscópico la concordancia de los resultados obtenidos es tan buena que puede considerarse actualmente como uno de los métodos mas precisos para estas mediciones.

Elegiremos pues el CALOR DE FORMACION DEL H. ATOMICO = 100.000 calorías

(2) Langmuir J. Am. Ch. Soc. 34, 360, 1912. - 37, 417, 1915. - 38, 1145, 1916

(3) Isnardi J. Am. Ch. Soc. & Elektrochem. 21, 405-17 (1915)

(4) Witmer Phys. Rev. 23, 1223, 1926.

(5) Schmolke Wärme 53, 271-500, 1930.

(6) Rosen Phys. Rev. 38, 2099, 1931

(7) Dieke, Hopfield. Phys. Rev. 30, 400, 1927.

(8) Bodenstein y Jung Z. physik. Chem. 121, 123, 1926.

(9) Bichowsky, Copeland J. Am. Chem. Soc. 50, 1315, 1928.

(1) International Critical Tables. tomo V.

B. ENTROPIAS

(Entropías de los metales a 25°C. han sido tomadas de Lewis y Randall)

metales	entropías(mol.gr.)	metales	entropías(mol.gr.)
Cr	5,3 cal./grado	Ag	10,25 cal./grado
Fe	1 cal./grado	Ca	10,64 cal./grado
Al	6,33 cal./grado	Sn	11,17 cal./grado
Mn	7,3 cal./grado	Cd	11,30 cal./grado
Cu	8,18 cal./grado	Na	12,1 cal./grado
Mg	8,5 cal./grado	Pb	15,53 cal./grado
Zn	9,33 cal./grado	K	16,6 cal./grado
		Hg	17,3 cal./grado

Las entropías de los óxidos han sido tomadas de Chemische Thermodynamik de Hermann Ulich.

óxidos	entropías(mol.gr.)	óxidos	entropías(mol.gr.)
OMg	6,61 cal./grado	O ₂ Mn	13,9 cal./grado
O ₂ Ca	9,6 cal./grado	OMn	14,9 cal./grado
OCu	10,6 cal./grado	OHg	16,6 cal./grado
OZn	10,9 cal./grado	OPb	17,00 cal./grado
O ₂ Sn	12,5 cal./grado	O ₂ Pb	18,3 cal./grado
O ₃ Al ₂	12,3 cal./grado	O ₃ Fe ₂	21,9 cal./grado
OCd	13,2 cal./grado	O ₄ Pb ₃	60,5 cal./grado

La entropía del óxido de Cromo, que no está tabulada, se obtuvo por cálculo planimétrico.

Cálculo de la entropía del ÓXIDO DE CROMO.

Se basa en la siguiente fórmula:

$$dS = \int \frac{C_p}{T} dT = \int C_p \cdot d \ln T = 2,303 \int C_p \cdot \log T$$

donde :

C_p = capacidad calorífica molar del O₃Cr₂

T = temperatur . absoluta

Podemos aplicar a esta fórmula el método de integración gráfica. Si construimos una curva que tenga como abscisa $\log T$ y como ordenada C_p , el área situada debajo del gráfico, entre dos puntos, nos da multiplicada por 2,303, la diferencia de entropía entre esos puntos.

Si tomamos el total del área situada debajo de la curva, desde una temperatura T hasta el origen, tendremos el valor S_T de la entropía a esa temperatura.

t.	C_p (KJ)	C_p (Kcal.mol)	T	log T
- 200	0,111	4,03136	73°K	1,86332
- 100	0,414	15,03664	173°K	2,23305
- 0	0,703	25,53324	273°K	2,43616
25°	-	-	293°K	2,47422
50	0,700	23,62311	323°K	2,5092
100°			373°K	2,57151

Unidad de peso = 20 unidades de entropía/ 2,303

peso de la unidad de peso = 0,2976 gr.

peso del gráfico (de 323°K a 0°) = 0,4779 gr.

$$\begin{array}{r} 0,2976 \quad \text{-----} \quad 20 \text{ u.de entropía/ } 2,303 \\ 0,4779 \quad \text{-----} \quad X \end{array}$$

$$X = \frac{0,4779 \cdot 20}{0,2976} = 3,231 \text{ u.de entropía/ } 2,303$$

$$3,231 \cdot 2,303 = 7,443 \text{ u.de entropía}$$

Entropía del OXIDO DE CROMO : 22,293 cal./grado

.....

Las entropías de los Cloruros y de los sulfuros se han tomado de Chemische Thermodynamik de Hermann Ulich.

cloruros	entropías (mol.gr)	sulfuros	entropías (mol.gr)
ClNa	17,2 cal/grado	S ₂ Fe	12,65 cal/grado
ClK	10,0 cal/grado	SZn	13,6 cal/grado
ClHg	22,3 cal/grado	SHg	13,5 cal/grado
ClAg	2,0 cal/grado	SCu	13,5 cal/grado
Cl ₂ Hg	20,3 cal/grado	SCd	19,9 cal/grado
Cl ₂ Pb	33,6 cal/grado	SPb	22,3 cal/grado
Cl ₂ Cd. 2H ₂ O	47,3 cal/grado		
Cl ₄ Sn(1)	11,3 cal/grado		

.....

CALCULO DE LA ENTROPIA DEL AGUA (a 25°C y 1mm.de Hg)

entropía del agua líquida a 25° C = 15,95 cal/grado

Presion de vapor del agua a 25° C = 23,5 mm.de Hg.

calor de vaporización del agua = 10450 cal.

Variación de la entropía en la vaporización = $\frac{Q}{T} = \frac{10450}{298} = 35,0671$

Variación de la entropía en la expansión de 23,5 mm.de Hg a

1 mm.de Hg = $\frac{Q}{T}$

$Q = R.T.\ln \frac{V_2}{V_1} = R.T.\ln \frac{P_1}{P_2}$ R = 1,98

$S = \frac{Q}{T} = R.\ln \frac{P_1}{P_2} = 1,98 \cdot \ln \frac{23,5}{1}$

S = 6,25122

Entropía del agua gaseosa a 25°C y 1mm.de Hg = 15,95 + 35,0671 + 6,2519 =

" " " " " " " " = 57,242 cal/grado

.....

CALCULO DE LA ENTROPIA DEL HIDROGENO ATOMICO (a 25°C y 1mm.de Hg)

Método 1) A partir de la ecuación de Saokur:

$S = R.\ln\left(\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2}\right) - 2,63$

donde : w = 1,003 gr.

T = 298° K

P = $\frac{1}{760}$ atm.

R = 1,98

$$S = 1,98 \cdot 2,303 \cdot \log\left(\frac{293 \cdot 1,003^{\frac{5}{2}}}{\frac{1}{760}}\right) - 2,63$$

$$S = 1,98 \cdot 2,303 \cdot \left(\frac{5}{2} \log 293 + \frac{3}{2} \log 760\right) - 2,63$$

Entropía del H.atómico = $S_H = 33,7335$ (a 25°C y 1 mm.de Hg)

Método 2)

Entropía del Hidrógeno atómico (a 25°C y 1mm.de Hg)

Entropía del H.atómico a 25°C y 1 atm. = 25,72 (Lewis y Randall)

Variación de la entropía en la expansión = $\frac{Q}{T}$

$$Q = R \cdot T \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

luego : $\Delta S = R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = 1,98 \cdot 2,303 \cdot \log 760$

$$\Delta S_H = 13,1363$$

y

$$S_H = 25,72 + 13,1363 = 38,8563 \text{ (a 25°C y 1mm.de Hg)}$$

Para los cálculos de la variación de la "energía libre" utilizaremos el valor de Entropía del H.atómico igual a 38,8563

.....

CALCULO DELA ENTROPIA DEL ACIDO CLORHIDRICO gaseoso
(a 25°C y 1mm.de Hg)

Entropía del HCl gaseoso a 25°C y 1 atm. = 44,6 (H.Uloch)

Variación de la entropía en la expansión = $\frac{Q}{T}$ (de 760mm.a 1mm.de Hg)

* * * * * = $R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$

* * * * * = $2,303 \cdot 1,98 \cdot \log \frac{760}{1}$

= 13,1363

Entropía del HCl gaseoso a 25°C y 1mm.de Hg = 44,6 + 13,1363 = 57,736

.....

CALCULO DE LA ENTROPIA DEL ACIDO SULFHDRIKO gaseoso
(a 25°C. y 1 mm. de Hg.)

Entropía del SH₂ gaseoso a 25°C. y 1 atm. = 50 (Hermann Ulich)

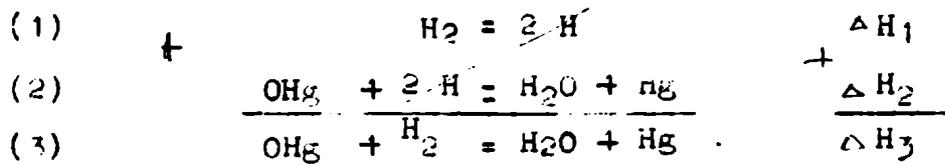
$$\begin{aligned} \text{Variación de la entropía en la expansión} &= \frac{R}{T} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{de } 760 \text{ mm. a } 1 \text{ mm. de Hg}) \\ &= R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \\ &= 2,303 \cdot 1,98 \cdot \log \frac{760}{1} \\ &= 13,1363 \end{aligned}$$

Entropía del SH₂ gaseoso a 25°C. y 1 mm. de Hg = 50 + 13,1363 = 63,1363

4. CALCULO DE Δ F PARA LA REACION:



con : OHg



Δ H₁ = calor de formación del H.atómico - 100 Kcal.

Δ H₃ = " del H₂O - calor de formación del OHg

Δ H₂ = Δ H₃ - Δ H₁

Δ H₃ = -57,3259 + 20,7386 = -37,0373 K.cal.

Δ H₂ = - 37,0373 - 100 = -137,0373 K.cal.

Δ S = (S_{Hg} + S_{H₂O}) - (S_{HgO} + 2S_H)

entropía del Hg = 17,3 cal./grado.

" " H₂O = 57,240 cal/grado:

" " HgO = 16,63 cal/grado.

" H. = 33,356 cal/grado.

Δ S = (17,3 + 57,240) - (16,63 + 2.33,356)

$\Delta H_1 =$ calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

$\Delta H_3 =$ " " " " + H₂O = calor de formación del @Mg

$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$

$\Delta H_3 = -57,3252 + 145,7525 = 87,9336 \text{ K.CAL.}$

$\Delta H_2 = 87,9336 - 100 = -12,0664 \text{ K.cal.}$

$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$

$\Delta S = (S_{H_2O} + S_{Mg}) - (S_{O_2} + 2S_H)$

entropía del Mg = 2,3 cal/grado.

" " MgO = 6,57 cal/grado.

" " H₂O = 57,249 cal/grado

" " H. = 33,856 cal/grado.

$\Delta S = (57,249 + 0,3) - (6,57 + 2 \cdot 33,856) = -13,733$

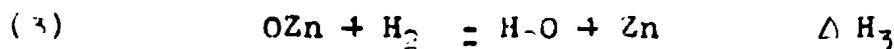
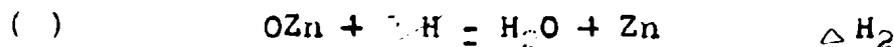
$\Delta S = -13,733$

$T\Delta S = 298 \cdot -13,733 = -5532,434$

$\Delta F = -12,0664 + 5532,434 = -6,434 \text{ cal.}$

$\Delta F = -6.434 \text{ cal.}$

con : OZn



$\Delta H_1 =$ calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

$\Delta H_3 =$ " " " " + H₂O = calor de formación del OZn

$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$

calor de formación del H₂O = -57,3259 K.cal.

calor de formación del OZn = -33,3935 K.cal.

$\Delta H_3 = -57,3252 + 33,3935 = -23,9317 \text{ K.cal.}$

$\Delta H_2 = -23,9317 - 100 = -123,9317 \text{ K.cal.}$

$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$

$$\Delta S = (S_{H_2O} + S_{Zn}) - (S_{OZn} + 2S_H)$$

entropía del Zn = 0,33 cal/grado
 " + OZn = 10,9 cal/grado
 " " H₂O = 57,249 cal/grado
 H. = 33,356 cal/grado

$$\Delta S = (57,249 + 0,33) - (10,9 + 2 \cdot 33,356)$$

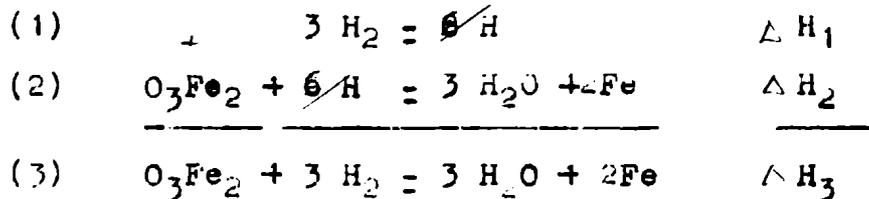
$$\Delta S = -21,533$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -21,533 = -6416,334$$

$$\Delta F = -94,4324 + 6416,334 = -33.015,57 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -33.015,57 \text{ cal.}$$

con : O₃Fe₂



Δ H₁ = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

Δ H₃ = " " " " H₂O - calor de formación del O₃Fe₂

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del H₂O = -57,3259 K.cal.

calor de formación del O₃Fe₂ = -190,632 K.cal.

$$\Delta H_3 = -57,3259 \cdot 3 - (-190,632) = -17,205 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = -17,205 - 100 = -117,205 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (3S_{H_2O} + 2S_{Fe}) - (S_{O_3Fe_2} + 6S_H)$$

entropía del H₂O. 3 = 57,249 · 3 = 171,747 cal/grado

" " Fe. 2 = 6,71 · 2 = 13,42 cal/grado

" Fe₂O₃ = 21,9

" H. 6 = 33,356 · 6 = 200,136 cal/grado

$$\Delta S = (3.57,249 + 2.6,71) - (21,9 + 6.38,856) = -69,869$$

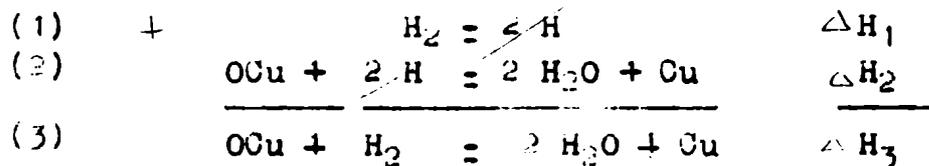
$$\Delta S = -69,869$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -69,869 = -20820,962 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -117,205 + 20820,962 = -96.334,04 \text{ cal.}$$

$$\underline{\underline{\Delta F = -96.334,04 \text{ cal.}}}$$

con : OCu



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal

ΔH_3 = " " " " H₂O - calor de formación del OCu

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del H₂O = 100/Kcal. -57,8259

" " " " OCu = - 34,386 K.cal.

$$\Delta H_3 = -57,8259 + 34,386 = -22,939$$

$$\Delta H_2 = -22,939 - 100 = -122,939 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{H_2O} + S_{Cu}) - (S_{OCu} + 2S_H)$$

entropía del H₂O = 57,249 cal/grado

" " OCu = 10,6 cal/grado

" " Cu = 3,18 cal/grado

" " H = 33,856 cal/grado

$$\Delta S = (57,249 + 3,18) - (10,6 + 33,856)2 = -22,833$$

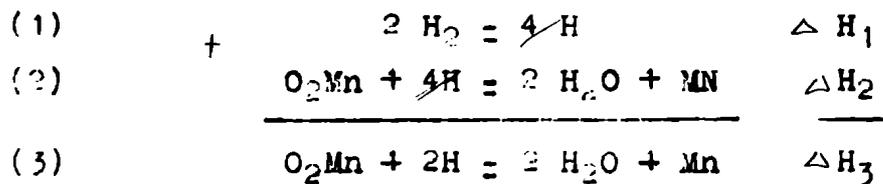
$$\Delta S = -22,833$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -22,833 = -6812,134$$

$$\Delta F = -122,939 + 6812,13 = -116.120,77$$

$$\underline{\underline{\Delta F = -116.120,77 \text{ cal.}}}$$

con : O_2Mn



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.
 ΔH_3 = " " " " " H_2O - calor de formación del O_2Mn
 $\Delta H_2 = \Delta H_3 - 4H_1$

calor de formación del H_2O = -57,3259 K.cal.
 " " " " " O_2Mn = -115,8907K.cal.

$$\begin{aligned}
 \Delta H_3 &= -57,3259 \cdot 2 + 115,8907 = -0,2339 \\
 \Delta H_2 &= -0,2339 - 100 = -100,2339 \text{ K.cal.}
 \end{aligned}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

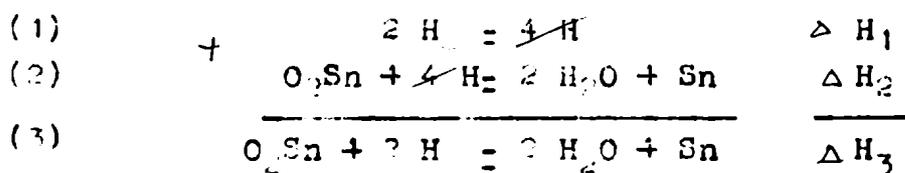
$$\Delta S = (S_{Mn} + 2S_{H_2O}) - (S_{O_2Mn} + 4 S_H)$$

entropía del H_2O = 57,249 cal/grado
 " " Mn = 7,3 cal/grado
 " " O_2Mn = 13,9 cal/grado
 " " H. = 33,856 cal/grado

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= (2 \cdot 57,249 + 7,3) - (13,9 + 4 \cdot 33,856) = -47,526 \\
 \Delta S &= -47,527 \\
 T\Delta S &= 298 \cdot -47,527 = -14162,748 \\
 \Delta F &= -100,2339 + 14162,748 = -36.056,56
 \end{aligned}$$

$$\Delta F = -36.056,56 \text{ cal.}$$

con : O_2Sn



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

$\Delta H_3 = \text{calor de formación del H}_2\text{O} - \text{calor de formación del O}_2\text{Sn}$

$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$

calor de formación del H₂O = -57,3259 K.cal.

" " " " O₂Sn = -137,612 K.cal.

$\Delta H_3 = -57,3259 + 137,612 = 80,2861 \text{ K.cal.}$

$\Delta H_2 = 80,2861 - 100 = -19,7139 \text{ K.cal.}$

$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$

$\Delta S = (S_{\text{Sn}} + 2 S_{\text{H}_2\text{O}}) - (S_{\text{O}_2\text{Sn}} + 4 S_{\text{H}})$

entropía del H₂O = 57,204 cal/grado

" Sn = 11,17 cal/grado

" O₂Sn = 12,5 cal/grado

H. = 33,856 cal/grado

$\Delta S = (11,17 + 2 \cdot 57,204) - (12,5 + 4 \cdot 33,856) = -42,256$

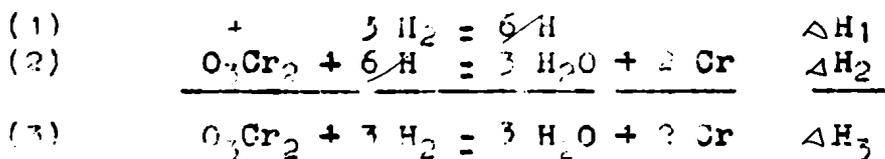
$\Delta S = -42,256$

$T\Delta S = 298 \cdot -42,256 = -12592,233$

$\Delta F = -19,7139 + 12592,233 = 12572,519$

$\Delta F = -65,447,6 \text{ cal.}$

con : O₃Cr₂



$\Delta H_1 = \text{calor de formación del H. atómico} = 100 \text{ K.cal.}$

$\Delta H_3 = \text{calor de formación del H}_2\text{O} - \text{calor de formación del O}_3\text{Cr}_2$

$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$

calor de formación del H₂O = -57,3259 K.cal.

" " " " O₃Cr₂ = -267,335 K.cal.

$\Delta H_3 = -57,3259 + 267,335 = 210,0091 \text{ K.cal.}$

$\Delta H_2 = 210,0091 - 100 = 110,0091 \text{ K.cal.}$

$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$

$\Delta S = (2S_{\text{Cr}} + 3S_{\text{H}_2\text{O}}) - (6S_{\text{H}} + S_{\text{O}_3\text{Cr}_2})$

entropía del H₂O = 57,204 cal/grado

entropía del Cr = 5,3 cal/grado
 " " O₃Cr₂ = 22,293 cal/grado
 " " H. = 38,356 cal/grado

$$\Delta S = (2 \cdot 5,3 + 3 \cdot 57,249) - (5 \cdot 38,356 + 22,293) = -72,032$$

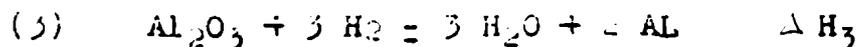
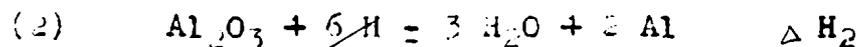
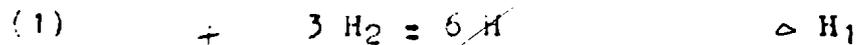
$$\Delta S = -72,032$$

$$T\Delta S = 298 \cdot (-72,032) = -21480,43$$

$$\Delta F = -6,1416 + 21480,43 = 15.337,73$$

$$\Delta F = 15.337,73 \text{ cal.}$$

con : O₃Al₂



$\Delta H_1 =$ calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

$\Delta H_3 =$ P P " " H₂O - calor de formación del O₃Al₂

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del H₂O = -57,8259 K.cal.

" " " " Al₂O₃ = -399,0465 K.cal.

$$\Delta H_3 = 3 \cdot (-57,8259) + 399,0465 = 225,5604 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 225,5604 - 100 = 125,5604 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (2S_{\text{Al}} + 3S_{\text{H}_2\text{O}}) - (S_{\text{O}_3\text{Al}_2} + 6S_{\text{H}})$$

entropía del H₂O = 57,249 cal/grado

" Al = 6,82 cal/grado

" " O₃Al₂ = 12,8 cal/grado

" " H. = 38,356 cal/grado

$$\Delta S = (2 \cdot 6,82 + 3 \cdot 57,249) - (12,8 + 6 \cdot 38,356) = -60,559$$

$$\Delta S = -60,559 \text{ cal/grado}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot (-60,559) = -18046,532$$

$$\Delta F = 125,5604 + 18046,532 = 143.615,98$$

$$\Delta F = 143.615,98 \text{ cal.}$$

calor de formación del H₂O = -57,3259 K.cal.

" " " " OMn = -90,801 K.cal.

$$\Delta H_3 = -57,3259 + 90,801 = 32,9752 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 32,9752 - 100 = -67,0248 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{Mn} + S_{H_2O}) - (S_{OMn} + 2 S_H)$$

entropía del H₂O = 57,249 cal/grado.

" " Mn = 7,3 cal/grado.

" " OMn = 14,9 cal/grado.

" " H. = 38,856 cal/grado.

$$\Delta S = (7,3 + 57,249) - (14,9 + 2 \cdot 38,856) = -28,063$$

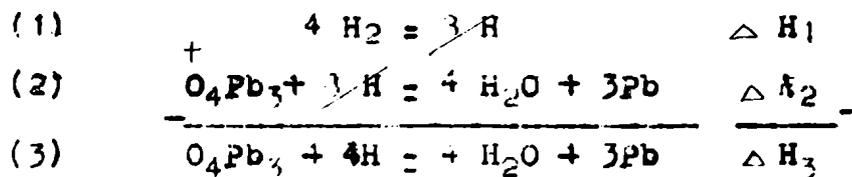
$$\Delta S = -28,063 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -28,063 = -3362,77$$

$$\Delta F = -67,024,3 + 3362,77 = -20.662,03$$

$$\Delta F = -53.662,03 \text{ cal.}$$

con : O₄Pb₃



Δ H₁ = calor de formación del H atómico = 100 K.cal.

Δ H₃ = " " " del H₂O - calor de formación del O₄Pb₃

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del H₂O = -57,3259 K.cal.

" " " " O₄Pb₃ = -174,1945 K.cal.

$$\Delta H_3 = -57,3259 \cdot 4 + 174,1945 = -57,1095 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = -57,1095 - 100 = -157,1095 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (3S_{Pb} + 4S_{H_2O}) - (S_{O_4Pb_3} + 3S_H)$$

entropía del agua : 57,249 cal/grado.
 " Pb : 15,53 cal/grado.
 " O_2Pb_3 : 60,5 cal/grado.
 " H. : 38,856 cal/grado.

$$\Delta S = (3 \cdot 15,53 + 4 \cdot 57,249) - (60,5 + 6 \cdot 38,856) = -95,76$$

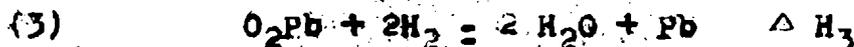
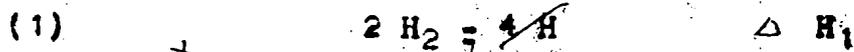
$$\Delta S = -95,76 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -95,76 = -28536,48$$

$$\Delta F = -157.109,1 + 28536,48 = -128.572,62$$

$$\Delta F = -128.572,62 \text{ cal.}$$

con : O_2Pb



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

ΔH_3 = " " " del H_2O - calor de formación del O_2Pb

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del H_2O : -57,8259 K.cal.

" " " " O_2Pb = -62,6049 K.cal.

$$\Delta H_3 = -57,8259 \cdot 2 + 62,6049 = -53,0469 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = -53,0469 - 100 = -153,0469 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{\text{Pb}} + 2S_{\text{H}_2\text{O}}) - (S_{\text{O}_2\text{Pb}} + 4S_{\text{H}})$$

entropía del H_2O = 57,249 cal/grado.

" Pb = 15,53 cal/grado.

" O_2Pb = 18,3 cal/grado.

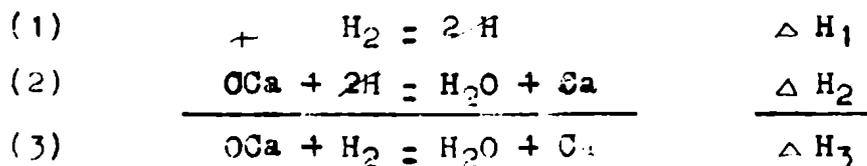
" H. = 38,856 cal/grado.

$$\Delta S = (15,53 + 2 \cdot 57,249) - (18,3 + 4 \cdot 38,856) = -43,696$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -43,696 = -13021,4$$

$$\Delta F = -153.046,9 + 13021,4 = -140.025,5$$

con : OCa



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

ΔH_3 = " " " " " H₂O - calor de formación del OCa

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor d. formación del H₂O = -57,8259 K.cal.

" " " " " OCa = -151,7093 K.cal.

$$\Delta H_3 = -57,8259 + 151,7093 = 93,8834 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 93,8834 - 100 = -6,1166 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{Ca}}) - (S_{\text{OCa}} + 2S_{\text{H}})$$

entropía del H₂O = 57,249 cal/grado.

" Ca = 10,64 cal/grado.

" " OCa = 9,6 cal/grado.

" H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (57,249 + 10,64) - (9,6 + 2 \cdot 33,356) = -18,84$$

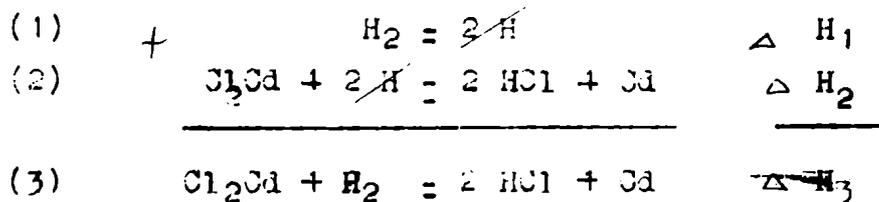
$$\Delta S = -18,84 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -18,84 = -5614,32$$

$$\Delta F = -6116,6 + 5614,32 = -502,28 \text{ cal.}$$

$$\underline{\underline{\Delta F = -502,28 \text{ cal.}}}$$

con : Cl₂Cd



$\Delta H_1 =$ calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

$\Delta H_3 =$ " " " HCl - calor de formación del Cl₂Cd

$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$

calor de formación del HCl = -22,031 K.cal.

" " " " Cl₂Cd = -92,9515 K.cal.

$\Delta H_3 = 2 \cdot -22,031 + 92,9515 = 48,889 \text{ K.cal.}$

$\Delta H_2 = 48,889 - 100 = -51,111 \text{ K.cal.}$

$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$

$\Delta S = (S_{\text{Cd}} + 2S_{\text{HCl}}) - (S_{\text{Cl}_2\text{Cd}} + 2S_{\text{H}})$

entropía del Cd = 11,8 cal/grado.

" " HCl = 57,736 cal/grado.

" " Cl₂Cd = 47,3 cal/grado.

" " H. = 38,856 cal/grado.

$\Delta S = (11,8 + 2 \cdot 57,736) - (47,3 + 2 \cdot 38,856)$

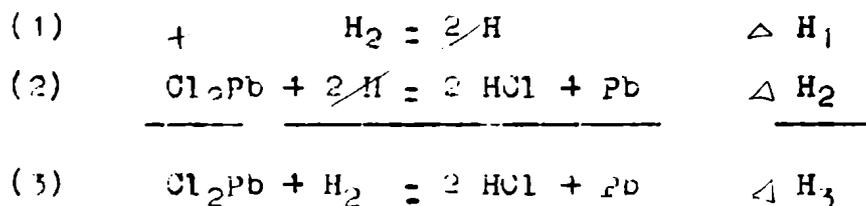
$\Delta S = 2,26 \text{ cal/grado.}$

$T\Delta S = 293 \cdot 2,26 = 673,43$

$\Delta F = -51111 - 673,43 = -51.784,43 \text{ cal.}$

$\Delta F = - 51.784,48 \text{ cal.}$

con : Cl₂Pb



$$\Delta H_1 = \text{calor de formación del H. atómico} = 100 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_3 = \text{ " " " " HCl} - \text{calor de formación del Cl}_2\text{Pb}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

$$\text{calor de formación del HCl} = -22,031 \text{ K.cal.}$$

$$\text{ " " " Cl}_2\text{Pb} = -35,663 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_3 = 2 \cdot (-22,031) + 35,663 = -9,401 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 41,60 - 100 = -58,399 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{\text{Pb}} + 2S_{\text{HCl}}) - (S_{\text{Cl}_2\text{Pb}} + 2S_{\text{H}})$$

$$\text{Entropía del Pb} = 15,5 \text{ cal/grado.}$$

$$\text{ " " HCl} = 57,736 \text{ cal/grado.}$$

$$\text{ " " Cl}_2\text{Pb} = 33,6 \text{ cal/grado.}$$

$$\text{ " " H.} = 33,356 \text{ cal/grado.}$$

$$\Delta S = (15,5 + 2 \cdot 57,736) - (33,6 + 2 \cdot 33,356) = 19,66$$

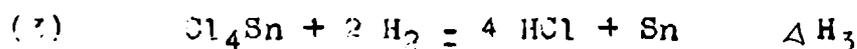
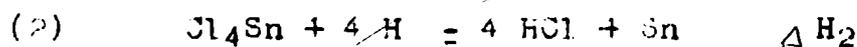
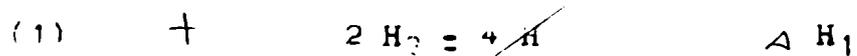
$$\Delta S = 19,66 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot 19,66 = 5858,68$$

$$\Delta F = -58,399 - 5858,68 = -5917,08 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -5917,08 \text{ cal!}$$

con : Cl₄Sn(1)



$$\Delta H_1 = \text{calor de formación del H. atómico} = 100 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_3 = \text{ " " " " HCl} - \text{calor de formación del Cl}_4\text{Sn(1)}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

$$\text{calor de formación del HCl} = -22,031 \text{ K.cal.}$$

$$\text{ " " " Cl}_4\text{Sn} = -127,36 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_3 = 4 \cdot (-22,031) + 127,36 = 30,236$$

$$\Delta H_2 = 39,256 - 100 = -60,764 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{Sn} + 4S_{HCl}) - (S_{Cl_4Sn} + 4S_H)$$

entropía del Sn = 11,17 cal/grado.

* HCl = 57,736 cal/grado

* Cl₄Sn = 61,3 cal/grado.

H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (11,17 + 4 \cdot 57,736) - (61,3 + 4 \cdot 33,356)$$

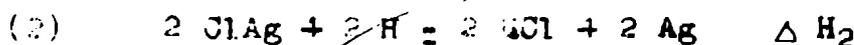
$$\Delta S = 26,22 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 293 \cdot 26,22 = 7313,56$$

$$\Delta F = -60.764 - 7313,56 = -68.577,56 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -68.577,56 \text{ cal.}$$

con : ClAg



$$\Delta H_1 = \text{calor de formación del H. atómico} = 100 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_3 = \text{calor de formación del ClAg}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

$$\text{calor de formación del HCl} = -22,031 \text{ K.cal.}$$

$$\text{calor de formación del ClAg} = -30,25 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_3 = 2 \cdot (-22,031) + 2 \cdot (-30,25) = -16,433 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = -16,433 - 100 = -33,562 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{Ag} + 2S_{HCl}) - (2S_{ClAg} + 2S_H)$$

entropía del Ag = 10,25 cal/grado.

* HCl = 57,736 cal/grado.

ClAg = 22,0 cal/grado.

H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (2 \cdot 10,25 + 2 \cdot 57,736) - (2 \cdot 22,9 + 2 \cdot 38,356)$$

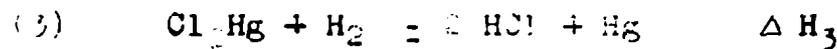
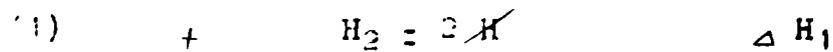
$$\Delta S = 12,46 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot 12,46 = 3713,08$$

$$\Delta F = -33.562 - 3713,08 = -37.275,03 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -37.275,03 \text{ cal.}$$

con : Cl_2Hg



$\Delta H_1 =$ calor de formación del H.atómico = 100 K.cal.

$\Delta H_3 =$ " " " " HCl - calor de formación del Cl_2Hg

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del HCl = -22,031 K.cal.

" " " " Cl_2Hg = -53,429 K.cal.

$$\Delta H_3 = 2 \cdot (-22,031) + 53,429 = 9,367 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 9,367 - 10 = -0,633 \text{ K cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{\text{Hg}} + 2S_{\text{HCl}}) - (S_{\text{Cl}_2\text{Hg}} + 2S_{\text{H}})$$

entropía del Hg = 17,3 cal/grado.

" " HCl = 57,736 cal/grado.

" Cl_2Hg = 29,3 cal/grado.

" H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (17,3 + 2 \cdot 57,736) - (29,3 + 2 \cdot 33,356)$$

$$\Delta S = 25,743 \text{ cal/grado.}$$

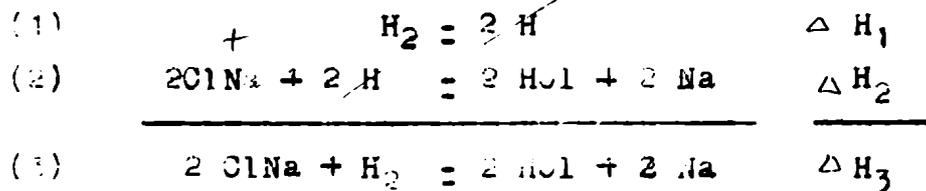
$$T\Delta S = 298 \cdot 25,743 = 7672,9$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta F = -0,642 - 7672,9 = -7673,5 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -7673,5 \text{ cal.}$$

con : ClNa



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

ΔH_3 = " " " " HCl - calor de formación del ClNa

$$\Delta H_2 = H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del HCl = -22,031 K.cal.

" " " ClNa = -33,3613 K.cal.

$$\Delta H_1 = 2 \cdot (-22,031) + 2 \cdot (-33,3613) = 152,6606 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 152,6606 - 100 = 52,6606 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (2S_{Na} + 2S_{HCl}) - (2S_{ClNa} + 2S_H)$$

entropía del Na = 12,2 cal/grado.

" " HCl = 57,736 cal/grado.

" " ClNa = 17,2 cal/grado.

" " H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (2 \cdot 12,2 + 2 \cdot 57,736) - (2 \cdot 17,2 + 2 \cdot 33,356)$$

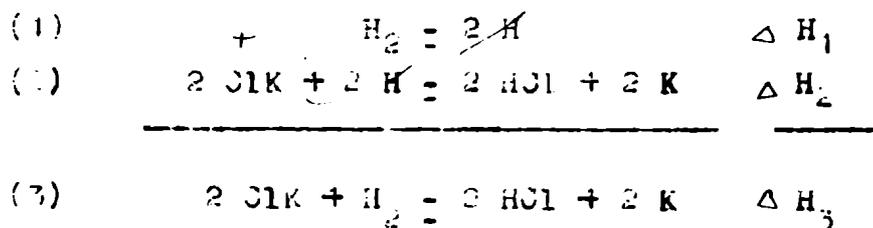
$$\Delta S = 27,76 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot 27,76 = 82,72,48$$

$$\Delta F = 52,660,6 - 8272,48 = 44.333,2 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = 44.333,2 \text{ cal.}$$

con : ClK



$$\Delta H_1 = \text{calor de formación del H.atómico} = 100 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_3 = \text{ " " " del HCl} = \text{calor de formación del ClK}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

$$\text{calor de formación del HCl} = -22,031 \text{ K.cal.}$$

$$\text{ " " " " ClK} = -104,3015 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H = 2 \cdot (-22,031) + 2 \cdot (-104,3015) = -164,533 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = -164,533 - 100 = -64,533 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (2S_K + 2S_{HCl}) - (2S_{ClK} + 2S_H)$$

entropía del K = 16,6 cal/grado.
 " " HCl = 57,736 cal/grado.
 " " ClK = 19,9 cal/grado.
 " " H. = 38,356 cal/grado.

$$\Delta S = (2 \cdot 16,6 + 2 \cdot 57,736) - (2 \cdot 19,9 + 2 \cdot 38,356)$$

$$\Delta S = 31,16 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 293 \cdot 31,16 = 9235,63$$

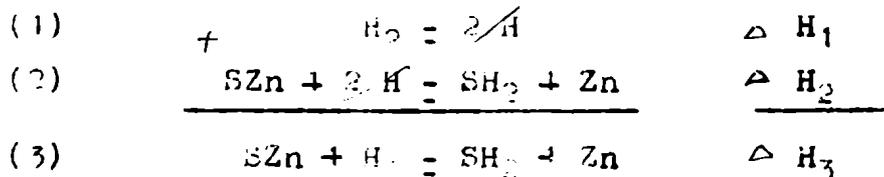
$$\Delta F = -64,533 - 9235,63 = -9300,16 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = 55.252,32 \text{ cal.}$$

CALCULO DE ΔF PARA LA REACCION

H.atómico + sulfuros = ácido sulfhídrico + metal

con : SZn



$$\Delta H_1 = \text{calor de formación del H.atómico} = 100 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = \text{ " " " del H}_2\text{S} = \text{calor de formación del SZn}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

H - calor de formación del $\text{SH}_2 = -5,2569 \text{ K.cal.}$

" " " " $\text{SZn} = -45,3784 \text{ K.cal.}$

$$\Delta H_3 = -5,2569 + 45,3784 = 40,6215 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 40,6215 - 100 = -59,3785 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{\text{Zn}} + S_{\text{SH}_2}) - (2S_{\text{H}} + S_{\text{SZn}})$$

entropía del Zn = 9,33 cal/grado.

" " $\text{SH}_2 = 63,1363 \text{ cal/grado.}$

" " $\text{SZn} = 13,6 \text{ cal/grado.}$

" H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (9,33 + 63,1363) - (2 \cdot 33,356 + 13,6)$$

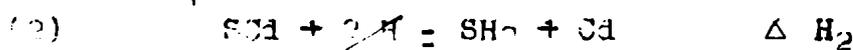
$$\Delta S = -13,3457 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -13,3457 = -3997,02$$

$$\Delta F = -59,3785 + 3997,02 = -53,911,43 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -53,911,43 \text{ cal.}$$

con :SCd



$\Delta H_1 = \text{calor de formación del H. atómico} = 100 \text{ K.cal.}$

$\Delta H_3 = \text{ " " " " SH}_2 - \text{calor de formación del SCd}$

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del $\text{SH}_2 = -5,2569 \text{ K.cal.}$

" " " " $\text{SCd} = -34,6477 \text{ K.cal.}$

$$\Delta H_3 = -5,2569 + 34,6477 = 29,3908 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 29,3908 - 100 = -70,6092 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta F = (S_{Cd} + S_{SH_2}) - (S_{CdS} + 2S_H)$$

entropía del Cd = 11,3 cal/grado.

" " SH₂ = 63,1363 cal/grado.

" " CdS = 12,0 cal/grado.

" " H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (11,3 + 63,1363) - (12,0 + 2 \cdot 33,356)$$

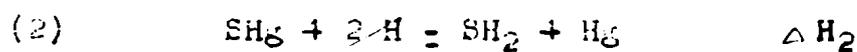
$$\Delta S = -22,6757 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -22,6757 = -6757,353$$

$$\Delta F = -70.609,2 + 6757,353 = -63.851,84 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = \cancel{70} - 63.851,34 \text{ cal.}$$

con : SHg



Δ H₁ = calor de formación del H.atómico = 100 K.cal.

Δ H₃ = " " " " SH₂ - calor de formación del SHg

Δ H₂ = Δ H₃ - Δ H₁

calor de formación del SH₂ = -5,2569 K.cal.

" " " " SHg = -10,5133 K.cal.

$$\Delta H_3 = -5,2569 + 10,5133 = 5,2564 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 5,2569 - 100 = -94,7431 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{SHg} + S_{SH_2}) - (S_{SHg} + 2S_H)$$

entropía del Hg = 17,3 cal/grado.

" " SH₂ = 63,1363 cal/grado.

" " SHg = 13,5 cal/grado.

" " H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (17,3 + 63,1363) - (13,5 + 2 \cdot 33,356)$$

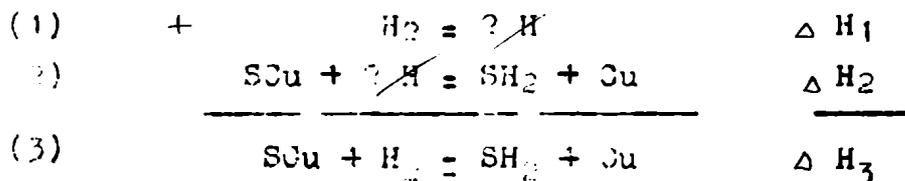
$$\Delta S = -15,2757 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 293 \cdot -15,2757 = -4552,153$$

$$\Delta F = -94.741,1 + 4552,153 = -90.190,94$$

$$\Delta F = -90.190,94 \text{ cal.}$$

con : SCu (esta reacción no fué efectuada experimentalmente)



$\Delta H_1 =$ calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

$\Delta H_3 =$ " " " " SH₂ - calor de formación del SCu

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del SH₂ = -8,3569 K.cal.

" " " " SCu = -11,6129 K.cal.

$$\Delta H_3 = -8,3569 + 11,6129 = 3,256 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 3,256 - 100 = -96,744 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{Cu} + S_{SH_2}) - (S_{SCu} + 2S_H)$$

entropía del Cu = 8,13 cal/grado.

" " SH₂ = 63,1363 cal/grado.

" " SCu = 13,5 cal/grado.

" " H. = 33,356 cal/grado.

$$\Delta S = (3,13 + 63,1363) - (12,5 + 4 \cdot 38,356)$$

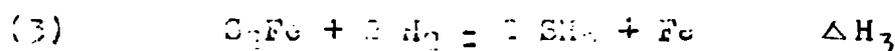
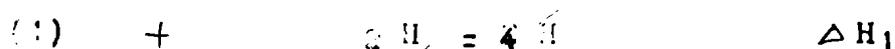
$$\Delta S = -24,3257 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -24,3257 = -7249,213$$

$$\Delta F = -23.644 + 7249,213 = -16.394,787$$

$$\Delta F = -16.394,787 \text{ cal.}$$

con S_2Fe (esta reacción no fué efectuada experimentalmente)



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

ΔH_3 = " " " " SH_2 - calor de formación del S_2Fe

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$$

calor de formación del SH_2 = -5,2569 K.cal.

" " " " S_2Fe = -35,6035 K.cal.

$$\Delta H_3 = 2 \cdot 5,2569 + 35,6035 = 35,0397 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta H_2 = 35,0397 - 100 = -64,9603 \text{ K.cal.}$$

$$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$$

$$\Delta S = (S_{Fe} + 2S_{SH_2}) - (S_{S_2Fe} + 4S_H)$$

entropía del Fe = 6,71 cal/grado.

" " SH = 63,1363 cal/grado.

" " S_2Fe = 12,55 cal/grado.

" " H. = 38,356 cal/grado.

$$\Delta S = (6,71 + 2 \cdot 63,1363) - (12,55 + 4 \cdot 38,356)$$

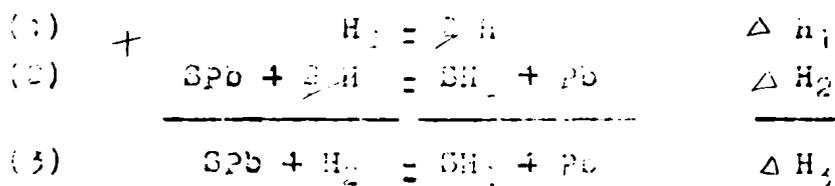
$$\Delta S = -35,0914 \text{ cal/grado.}$$

$$T\Delta S = 298 \cdot -35,0914 = -10457,237$$

$$\Delta F = -64.960,3 + 10457,237 = -54.503,07 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -54.503,07 \text{ cal.}$$

con : SPb (est. reacción no fué realizada experimentalmente)



ΔH_1 = calor de formación del H. atómico = 100 K.cal.

ΔH_3 = " " " " SH₂ = calor de formación del SPb

$\Delta H_2 = \Delta H_3 - \Delta H_1$

calor de formación del SH₂ = -5,2560 K.cal.

" " " " SPb = -2,2223 K.cal.

$\Delta H_3 = -5,2560 + 22,2223 = 16,9664 \text{ K.cal.}$

$\Delta H_2 = 16,9664 - 100 = -83,0336 \text{ K.cal.}$

$\Delta F = \Delta H_2 - T\Delta S$

$\Delta S = (S_{Pb} + S_{SH_2}) - (S_{SPb} + 2S_H)$

entropía del Pb = 15,5 cal/grado.

" " SH₂ = 63,1363 cal/grado.

" " SPb = 22,8 cal/grado.

" " H. = 53,356 cal/grado.

$\Delta S = (15,5 + 63,1363) - (22,8 + 2 \cdot 53,356) = -51,9216$

$\Delta S = -51,9216 \text{ cal/grado.}$

$T\Delta S = 298 \cdot -51,9216 = -15472,64$

$\Delta F = -83,0336 + 15472,64 = 15389,6064 \text{ cal.}$

$\Delta F = -76.515,65 \text{ cal.}$

P A R T E E X P E R I M E N T A L

1. Obtención del H. atómico : métodos generales.

El método general de obtención del H. atómico es por disociación del Hidrógeno molecular.

Esta disociación se logra, en el método de Langmuir⁽¹⁾ por efecto de las altas temperaturas (haciendo saltar un arco entre dos electrodos de Tungsteno, en la llama del soplete oxhídrico).

Wrede⁽²⁾ lo obtiene sometiendo el Hidrógeno a una fuerte descarga.

Wood⁽³⁾ obtiene excelentes resultados haciendo pasar poderosas descargas a través de un largo tubo donde circula Hidrógeno húmedo a bajas presiones. (0,5 mm. de Hg.)

Describiremos brevemente el método de Wood, que fué el utilizado en este trabajo.

Método de Wood⁽³⁾ para la obtención de Hidrógeno atómico :

El fundamento del método es el siguiente : haciendo saltar descargas de elevado potencial en tubos donde circule H₂ a presión reducida, este se disocia dando H. atómico.

Wood, utilizando tubos largos obtiene un rendimiento mayor de H. atómico, sobretodo en la parte media del tubo, debido a que la acción catalítica de los electrodos casi no se ejerce en esa zona.

Descripción del aparato : consiste en un tubo de descarga de 2 metros de largo y 3 mm. de sección de vidrio común, convenientemente doblado para permitir la visión y fotografía de la descarga desde un espectroscopio. Los electrodos cilíndricos de hoja de aluminio, están sostenidos en la pared de los bulbos electródicos. Estos miden 2,5 cm. de

- (1) I. Langmuir Trans. Am. Electroch. Soc. 20, 225, 1911
 J. Am. Chem. Soc. 34, 360, 1912 ; 37, 417, 1915 ; 38, 1145, 1916
 Ind. Eng. CH. 12, 567, 1927
- (2) Wrede T. Physik. 54, 53, 1929
- (3) Wood R. W. Proc. Roy. Soc. 102, 1, 1922
 Phil. Mag. 44, 538, 1922

diámetro por 12 cm. de largo.

El Hidrógeno llega de un generador electrolítico a través de un fino y largo capilar -que regula la corriente del gas- y es arrastrado hasta el otro extremo del aparato con una bomba de vacío.

La corriente es suministrada por un transformador de 110/2500 volts/60 ciclos.

En estas condiciones consigue fotografiar el espectro de líneas de Balmer hasta el vigésimo término, suprimiendo el espectro secundario en la parte media del tubo de descarga.

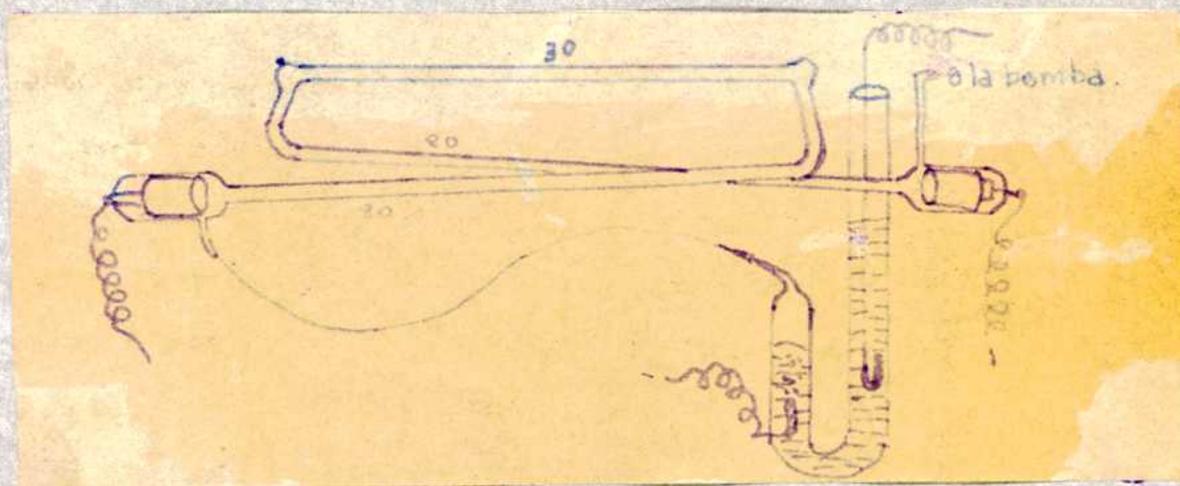


fig. 2.

Además de estudiar el modo de obtener el espectro de líneas más completo (aumentando la concentración del H. atómico y disminuyendo el espectro secundario) realiza experiencias diversas observando la acción del H. atómico sobre:

- hilos metálicos de Wolfram, Platino; hojas de Aluminio, óxidos de Torio y de Estaño etc
- hilos de vidrio de diversas clases y diámetros, perlas de vidrio, esmeriladas y fracturadas, trozos de porcelana, etc

Las conclusiones a que llega son las siguientes:

- Fotografiar la Serie de Balmer hasta la vigésima línea (alta concentración de H. atómico)
- Aparición de manchas infectadas debidas a óxidos, que muestran el espectro secundario muy intenso (muestra la facilidad con que se recombina el H. atómico sobre la menor impureza).

- Acción catalítica de los metales, demostrado por el calentamiento de los hilos metálicos y no calentamiento de los de vidrio de igual diámetro (con aparición simultánea del espectro secundario en las proximidades de los electrodos superficies esmeriladas, metales etc.)
- Explica porqué el H_2 debe estar húmedo o con rastros de Oxígeno, para lograr una disociación intensa; se debe a que el agua envenena la pared, de vidrio, etc impidiendo o disminuyendo su acción catalizadora de recombinación.

2. Dispositivo experimental utilizado en este trabajo.

El aparato consta de un tubo de descarga en forma de U de 2 metros de largo por 6 mm. de diámetro, con electrodos cilíndricos de hoja d aluminio de 1 mm. de espesor y 6 mm. de largo.

De la parte media sale el tubo de reacción de 50 centímetros de largo y 2 cm. de diámetro.

Tiene a 1,5 cm. de la horquilla formada 3 tubitos de 6 mm. de diámetro, que permiten la introducción de las diversas sustancias a examinar. Al terminar el tubo de reacción, en dirección la bomba de vacío se agrega una pequeña trampa que se enfría eventualmente con aire líquido o nieve carbónica y eter, para condensar los productos volátiles de la reacción. Un manómetro sencillo controla aproximadamente la presión.

El vacío se obtiene con un conjunto de una bomba preliminar de aceite a paletas y de una trompa difusora de vapor de Hg

El aparato se construyó en vidrio Pyrex.

Se usa Hidrógeno electrolítico obtenido por un productor automático, con solución de NaOH al 30% y electrodos de Niquel.

El Hidrógeno llega al tubo de descarga a través de finos capilares que desembocan en un lugar próximo a los electrodos

Se usa corriente de alta tensión obtenida de un transformador
½ KW/45000 v. max.

Como el H. atómico se recombina fácilmente por acción de la menor impureza, se vió la necesidad en el transcurso del trabajo, de separar los tubos de reacción y de descarga del resto del aparato, para efectuar su limpieza con comodidad.

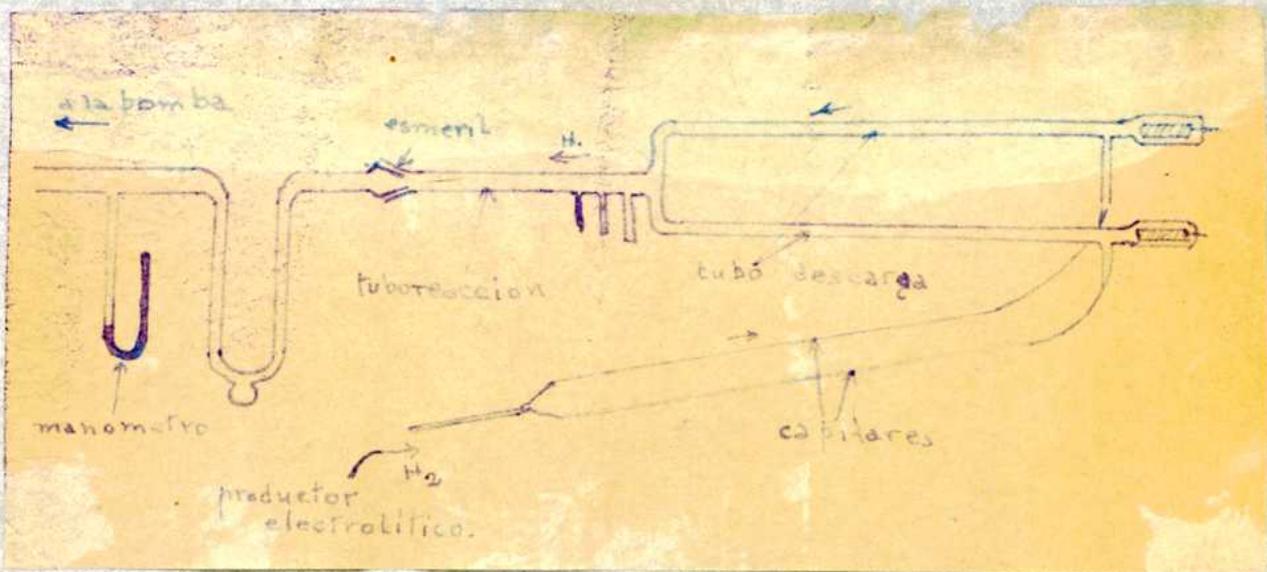


fig.3.

Con ese fin se hizo una unión esmerilada en la parte final del tubo de reacción y uniones con buena goma en los capilares que llevan el Hidrógeno.

La limpieza se hace con mezcla crómica caliente y de vez en cuando con HF muy diluido.

El aparato funciona a presiones que varían entre 0,3 y 1,5 mm. de Hg.

Para la determinación de la existencia de ~~alta~~^{altas} concentraciones H. atómico y del buen funcionamiento del aparato, se usa un espectroscopio para observar las líneas de Balmer.

Cuanto mayor sea la proporción de H. atómico circulante en la unidad de tiempo, tanto más rápida y completa será la reducción.

Para conocer aproximadamente el rendimiento de H. atómico

para conocer aproximadamente el rendimiento de H. atómico del aparato se intentó calibrarlo del siguiente modo:

Introducir en él una porción pesada de óxido muy puro y fácilmente reducible, sometiéndolo a la acción del H. atómico durante un tiempo dado y titular luego la porción de óxido reducido a metal

Se utilizó para ello Cu químicamente puro pero se tropezó con el inconveniente de que la reducción de éste y de casi todos los óxidos fáciles de reducir y dosar, es puramente superficial, impidiendo el metal formado en la superficie la acción ulterior del H.

Como por otra parte, la reducción es casi instantánea, tampoco pudieron compararse los tiempos que tardaban en reducirse distintas superficies del óxido.

Cuando el H_2 está casi totalmente disociado, a baja presión, la descarga toma un hermoso tono rojo púrpura muy intenso, acusándose espectroscópicamente ~~ex~~ las líneas de Balmer muy claras.

Ese color y su intensidad sirvieron de referencia para las experiencias.

3. Resultado de los ensayos experimentales

Por el primero de los tubos soldados lateralmente al tubo de reacción se introducen las sustancias a ensayar, sostenidas por una varilla de vidrio achatada en forma de cubeta en la parte superior y cerrando perfectamente con esmeril en la parte inferior del tubo.

Se ensayan diversos óxidos, cloruros y sulfuros, (los indicados por K. Bonhoeffer y algunos otros) sometiéndolos a la acción del H. atómico repetidas veces, en intervalos de tiempo variables

Los resultados obtenidos son los siguientes :

A.- Oxidos

sustancia	tiempo	acción visible	reacción
OCu	1' - 10'	instantánea: color rojo	positiva
OPb	hasta 15'	rápida : " negro	positiva
O ₂ Pb	" 15'	" : " "	positiva
O ₄ Pb ₃	" 15'	" : " "	positiva
OHg	" 5'	" espejo irisado : metal	positiva
OHg ₂	" 15'	" " " "	positiva
ONi	" 10'	depósito metálico instantáneo	positiva
OAg ₂	" 5'	instantánea : color negro	positiva
O ₃ Bi ₂	" 5'	" " "	positiva
O ₂ Sn	" 5'	" " " "	positiva
		espejo metálico	
OCd	" 10'	rápida : gris oscuro	positiva
O ₃ Fe ₂	" 10'	" : color negro	positiva
O ₂ Mn	" 1 hora	muy poco cambio de color	aparentemente negativo
OZn	" 1 hora	leve cambio de color a gris	dudoso
OMn	" 1 "	" " " "	dudoso
OCo	" 1 hora	Ninguna	aparentemente negativo
O ₃ Al ₂	" 2 horas	ninguna	aparentemente negativo
OMg	" 2 hora	ninguna. Al examinar presenta fluorescencia celeste verdosa	aparentemente negativo
O ₃ Jr ₂	" 1 hora	ninguna	aparentemente negativo
OCa	" 1 hora		aparentemente negativo

B.- Cloruros

sustancia	tiempo	acción visible	reacción
Cl_2Hg	10'	rápida:espejo irisado:metal tubo con fluoresc.verdosa	positiva
Cl_2Hg_2	10'	" " " " "	positiva
Cl_2Pb	10'	ennegrece rápidamente	positiva
Cl_2Cd	10'	amarillo,pardo y luego negro	positiva
Cl_2Ni	15'	rápida:depósito metálico negro	positiva
Cl_2Cu	10'	instantánea:color rojo	positiva
Cl_2Fe	8 h	ninguna	aparentemente negativa
Cl_4Sn	10'	espejo metálico;color negro	positiva
Cl_2Co	10'	rápida:deposito gris obscuro	positiva
Cl_2Mn	1h.	ninguna	aparentemente negativa
$ClAg$	5'	instantánea : dep.negro	positiva
Cl_2Mg	1 h.	ninguna	aparentemente negativa
Cl_2Zn	1 h.	ninguna	aparentemente negativa
Cl_3Al	1 h.	ninguna	aparentemente negativa
Cl_3Cr	1 h.	ninguna	aparentemente negativa
$ClNa$	4 h.	ninguna	aparentemente negativa
ClK	4 h.	ninguna	aparentemente ninguna

J.- Sulfuros

substancia	tiempo	acción visible	reacción
SZn	½ h.	fluorescencia amarillenta polvo pardo	positiva
SCd	15'	depósito negro	positiva
SHg	15'	luminiscencia verdosa espejo irisado	positiva

De todos estos ensayos experimentales solo pudo calcularse la ΔF de limitado número de sustancias, por carecerse de los valores de entropías de los restantes.

En el caso de los sulfuros, sin embargo, los datos existentes permitieron calcular el valor de ΔF para algunos otros sulfuros que luego no fueron ensayados experimentalmente : SCu, SPb, S₂Fe y cuyo cálculo predice reacción positiva

D.- Determinación analítica de los productos de reducción

En algunas experiencias con el OZn y el O₂Mn la reducción pareció dudosa. El cálculo de afinidad predice, sin embargo, una reacción netamente positiva.

Se buscó una caracterización microquímica de los metales eventualmente separados, en presencia de sus óxidos.

para ello se usaron óxidos microquímicamente exentos de metal y se sometieron a la acción del H. atómico, repetidas veces para enriquecer la muestra.

Después de este tratamiento los productos fueron sometidos a las siguientes reacciones:

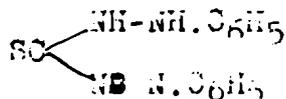
Caracterización del Zn :

Ante todo debe separarse el OZn del metal eventualmente formado; para eso se destila la mezcla al vacío en un recipiente

en forma de dos bulbos separados por un estrangulamiento.

Calentando la mezcla en el vacío el Zn destila y se condensa en el otro bulbo en forma de espejo metálico. Este 2º bulbo se separa del anterior cerrando a la lámpara por la estrangulación.

La caracterización del metal se efectua por medio de la difeniltiocarbazona⁽¹⁾



que forma con él complejos intensamente coloreados de rojo púrpura en medio neutro, acético o alcalino; y solubles en tetracloruro de Carbono.

Se transforma el Zn en cincato-hirviéndolo con algunas gotas de NaOH 2N- y se filtra o centrifuga. Se acidula el líquido debilmente con ácido acético. Se toma un papel de filtro bien limpio con la mezcla y luego se agrega el reactivo (10 mgr de difeniltiocarbazona en 100 cns.³ de Cl₄C)

Se obtuvo el color rojo púrpura característico. Se hizo también en pequeñísimos tubos de ensayos, para tener mejor visibilidad del colorante disuelto en el Cl₄C. En todos los ensayos se hicieron testigos en blanco sobre OEn.

Con esto podemos afirmar que el H. atómico redujo al OZn a Zn metálico, según lo previsto por el cálculo de ΔF.

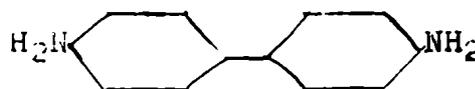
Caracterización del Mn

En el caso del O₂Mn la separación es menos sencilla, pues debe comprobarse la presencia de Mn y de óxidos inferiores (MnO, etc)

Se usa O₂Mn exento de Mn y de O₂Mn, mediante un tratamiento previo con $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}$, -que disuelve el Mn y el O₂Mn-

Los reactivos empleados son :

La piperidina,⁽¹⁾

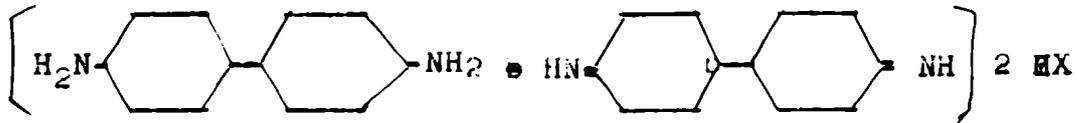


que en

presencia de oxidantes o por procesos de auto-oxidación da compues

(1) Chimie analytique qualitative minerale - P. Wenger, G. Gutseit.

tos azules quinóidicos del tipo siguiente:



El $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en el aire se transforma en dióxido hidratado



Este compuesto da el complejo azul con la bencidina.

La reacción es como sigue:

en un papel de filtro bien limpio y puro se vuelcan algunas gotas de la solución a ensayar; se toca con una solución 0,5 N de NaOH y después de un instante, con una solución acética de bencidina (0,05 gr en 10 cc. de ácido acético glacial y diluido a 100)

Una mancha azul, cuya intensidad es proporcional a la cantidad de Mn^{++} indica la presencia de este catión.

límite de dilución : 1/100.000 .

3. Reacción del bismutato de Na: es más específica que la anterior y también sumamente sensible.

El bismutato de Na (BiO_3Na) añadido a una solución fría de sal manganesa, en presencia de NO_3H diluido (dens: 1,13) oxida el Mn a permanganato dando la característica coloración violeta, más o menos intensa según la cantidad de Mn existente

De la muestra de MnO_2 sometido a la acción del H. atómico debe separarse primero el metal eventualmente reducido, de los otros productos de reducción.

El Mn metálico, mas aun estando finamente dividido- como en este caso- es atacable y soluble en agua; en cambio los óxidos no lo son. Se separa pues el metal de la mezcla por disolución en agua. En este líquido se hacen luego las citadas reacciones de caracterización para comprobar la existencia de Mn reducido.

Se trata el resto de la muestra por SO_4H_2 diluido (solución $\frac{N}{10}$) que solubiliza los óxidos inferiores del Mn sin atacar al

MnO₂, y también aquí se investiga la presencia de Mn. de la manera ya indicada.

Se ensayó simultáneamente la acción del H. atómico sobre el MnO determinándose la existencia de metal reducido, igual que anteriormente.

En todos los casos se efectuaron ensayos con testigos (MnO₂ y MnO que no se habían tratado por H. atómico y exentos de metal)

	Bencilina	Bismutato
MnO ₂ + H. atómico + H ₂ O	positiva	positiva
MnO ₂ + H. atómico + H ₂ O + SO ₄ H ₂ $\frac{N}{10}$	positiva	positiva
MnO + H. atómico + H ₂ O	positiva	positiva
testigos		
MnO ₂ + H ₂ O	negativa	negativa
MnO ₂ + SO ₄ H ₂ $\frac{N}{10}$	negativa	negativa
MnO + H ₂ O	negativa	negativa

Luego el MnO₂ es reducido por el H. atómico a Mn, pasando seguramente por etapas intermedias de óxidos inferiores.

El MnO es también reducido fácilmente a metal.

-Caracterización del Mg

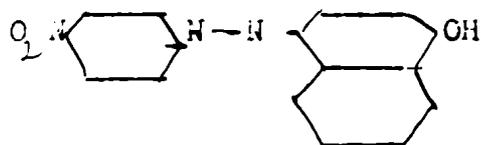
El OMg no acusó, en ningún caso, reacción positiva de reducción, a simple vista. Sin embargo su valor de afinidad, aunque en el límite, predice la reducción.

Por si las cantidades de Mg separadas fueran poco visibles se efectuó una caracterización microquímica del metal en presencia de su óxido. Después de enriquecer las muestras por 2 horas de operación, se ensayó la separación del metal, como complejo etereo halógeno-alkil-magnésico, según la técnica conocida, con ioduro de

etilo en medio etereo anhidro;previos ensayos, como siempre ,de la ausencia de Mg en todos los reactivos.

La mezcla de ioduro alquílico-eter-y productos de reducción, se centrifugó durante 1/2 hora al abrigo de humedad,luego se decantó y repitió la operación sobre el líquido.Se descompuso el producto con solución clorhídrica diluida,se decantó el eter y sobre el líquido se efectuó la reacción de caracterización del Mg;del siguiente modo:

El p-nitro-benceno-azo naftol da, con el $Mg(OH)_2$ combinaciones de adsorción que determinan el viraje del primitivo color del reactivo.Es una reacción sumamente sensible.



Este colorante, que es rojo o violáceo en solución alcalina vira al azul con $Mg(OH)_2$.

Se coloca una gota del líquido a examinar en un vidrio de reloj o en un tubito de reacción, se acidifica levemente y luego se agregan 1 ó 2 gotas de solución debilmente alcalina del colorante(0,001 gr. de colorante en 100cc.de NaOH 2N). Finalmente se agrega NaOH en solución diluida y gota a gota.En caso de haber $Mg(OH)_2$ se nota un viraje al azul.Se hacen tambien ensayos en blanco, como referencia. Límite de dilución : 1/260.000.

En ningún caso se obtuvo resultado positivo.

4. Ensayo de medición térmica de la reducción

Se trató de medir exactamente la temperatura a la cual se verifica la reacción de reducción para cada uno de los casos ensayados; es un valor que figura en la fórmula del cálculo de la variación de energía libre o afinidad.

La determinación se intentó hacer en la siguiente forma:

por el tubito lateral al tubo de reacción, que se usó en todas las experiencias para hacer llegar la sustancia hasta la corriente de H. atómico; se introduce una termocupla calibrada sobre cuyo extremo se deposita, en capa muy fina, la sustancia que se desea reducir. El otro extremo de la termocupla está sumergido en un baño de hielo. Las variaciones de temperatura se leen en las desviaciones de un galvanómetro a espejo muy sensible.

Para cada óxido, etc, debía tenerse:

1º un período de elevación de temperatura lento (casi estacionario, mientras reacciona con el H. atómico) (no se estabiliza la temperatura porque el metal formado cataliza el H. con desprendimiento de calor.

2º una elevación más marcada de temperatura hasta un máximo posiblemente distinto para cada metal (que corresponde a la influencia catalítica de cada metal, según obtuvo K. Bonhoeffer.)

Todos los ensayos realizados presentaron muchas variaciones sin que pudiera establecerse una temperatura constante ni para el proceso de reducción, ni para el máximo correspondiente a la acción propia de cada metal sobre el H. atómico.

Se puede explicar esto, en el caso del proceso de reducción

porque casi siempre ésta es instantánea, no dando tiempo a que se

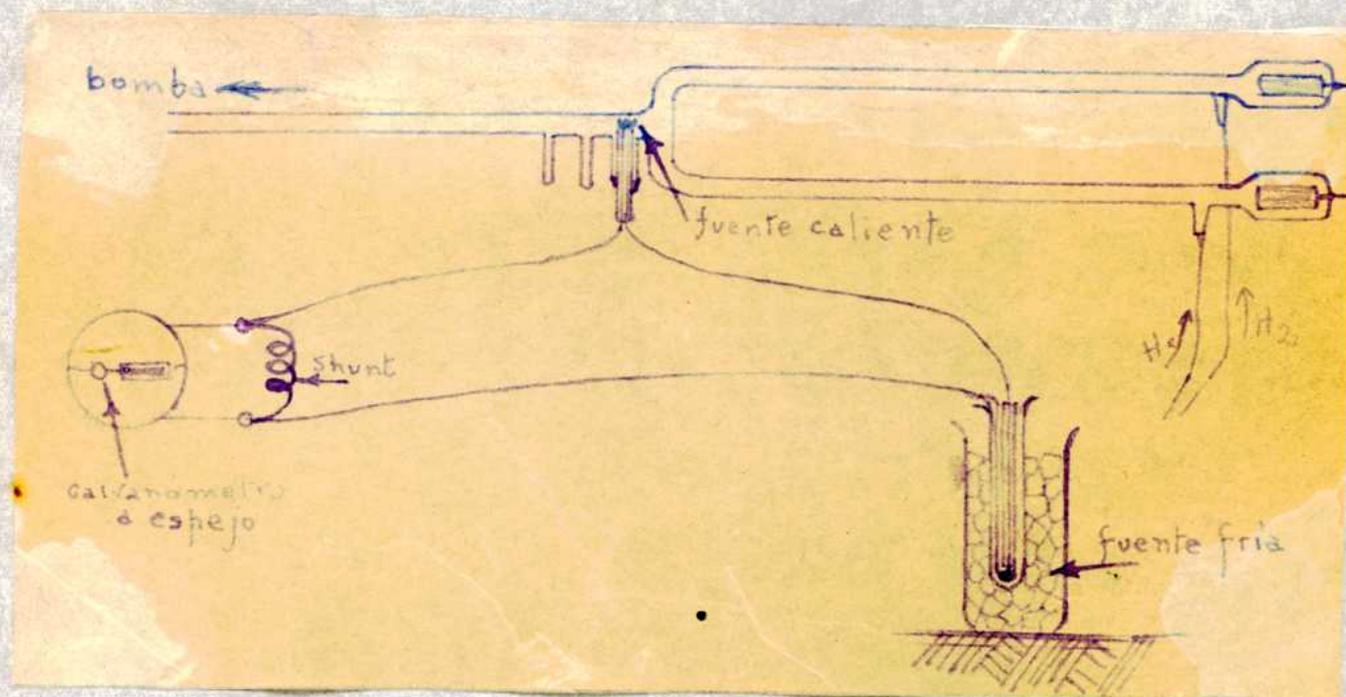


fig 4.

note un cambio de temperatura.

En su trabajo, K. Bonhoeffer obtenía, para el termómetro solo, puesto en corriente de H. atómico, una temperatura estable de 40 C. ~~xxxxxxxxxxxxxxxx~~ y para los óxidos reducidos temperaturas mucho mayores y fijas.

Para Cu : 253°C	para Pd : 340°C,
" Pb : 142°C.	" Ag : 273°C.

En todos los ensayos que se realizaron aquí, la temperatura máxima obtenida, en las mejores condiciones fué de 141°C, oscilando entre 90°C. y 120°C. para la mayoría de los casos.

Se colocó también un termómetro en vez de la termocupla, obteniéndose resultados coincidentes.

-Como las reducciones con H. atómico son casi siempre instantáneas hemos considerado en los cálculos, a la temperatura ambiente $T : 298^{\circ} K.$ como temperatura de reducción.

TERCERA PARTE : **CONCLUSIONES**

CUADRO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

sustancia ensayada	calor de formación	valor de ΔF	reacción
OHg	- 20,733 K.cal.	- 131.233,00 cal.	positiva
OCu	- 34,386 K.cal.	- 116.120,77 cal.	positiva
OPb	- 52,47 K.cal.	- 98.724,50 cal.	positiva
O ₂ Pb	- 62,604 K.cal.	- 140.025,50 cal.	positiva
OCd	- 65,233 K.cal.	- 36.077,71 cal.	positiva
OZn	- 33,393 K.cal.	- 33.015,57 cal.	positiva
OMn	- 90,801 K.cal.	- 53.662,03 cal.	positiva
O ₂ Mn	-115,37 K.cal.	- 36.056,56 cal.	positiva
O ₂ Sn	-137,612 K.cal.	- 65.447,60 cal.	positiva
OMg	-145,759 K.cal.	- 6.484,00 cal	negativa
OCa	-151,709 K.cal.	- 502,23 cal.	negativa
O ₄ Pb ₃	-174,194 K.cal.	- 128.572,63 cal.	positiva
O ₃ Fe ₂	-190,582 K.cal.	- 96.334,04 cal.	positiva
O ₃ Cr ₂	-267,335 K.cal.	15.337,73 cal.	negativa
O ₃ Al ₂	-399,045 K.cal.	143.615,03 cal.	negativa
ClAg	- 30,25 K.cal.	- 37.275,03 cal.	positiva
Cl ₂ Hg	- 53,429 K.cal.	- 96.314,90 cal.	positiva
Cl ₂ Hg ₂	- 63,011 K.cal.	- 96.117,33 cal.	positiva
Cl ₂ Pb	- 35,663 K.cal.	- 64.257,63 cal.	positiva
Cl ₂ Cd(2H ₂ O)	- 92,951 K.cal.	- 51.734,43 cal.	positiva
ClNa	- 93,361 K.cal.	44.333,20 cal.	negativa
ClK	-104,301 K.cal.	55.252,32 cal.	negativa
Cl ₄ Sn(1)	-127,36 K.cal.	- 68.577,56 cal.	positivo

sustancia ensayada	calor de formación	valor de ΔF	reacción
SHg	- 10,5133 K.cal.	- 90.100,24 cal.	positiva
S ₂ Ju	- 11,6129 K.cal.	- 86.225,8 cal.	no ensayada
SPb	- 22,2223 K.cal.	- 76.515,65 cal.	no ensayada
S ₂ Ca	- 34,6477 K.cal.	-63.351,34 cal.	positiva
S ₂ Fe	- 35,6075 K.cal.	- 64.453,07 cal.	no ensayada
SZn	- 45,3733 K.cal.	- 53.011,43 cal.	positiva

Tenemos pues:

- Para reacciones netamente positivas (sea cual fuere el calor de formación) los valores negativos de ΔF son muy elevados.

- Para los casos en que la reacción aparece negativa (OMg y OCa) los valores negativos de ΔF disminuyen notablemente haciéndose positivos para O₃Cr₂, O₃Al₂, O₃Na, O₃K!

La diferencia entre la previsión de la reacción positiva de el signo de ΔF y el resultado negativo obtenido experimentalmente para el OMg y el OCa, puede deberse:

1) a deficiencias experimentales

2) a error en los valores que se usaron para calcular ΔF , es decir en:

a) La temperatura absoluta considerada como la de reacción (Para valores mayores de T: 293°K, el valor de ΔF , para el OMg y el OCa tienden a hacerse positivos.)

b) Los valores de los calores de formación (determinados por diversos autores con error de \pm algunas calorías)

c) Los valores de las entropías que intervienen en los cálculos: (que difieren también en algunos casos según los autores en algunas calorías)

d) En el valor tomado como calor de disociación del H₂.

Así, si en lugar de 100.000 cal, para el calor de disociación, tomáramos 95.000 cal, se tendría para:

$$OCa : \Delta F = 4497 \text{ cal.}$$

$$OMg : \Delta F = - 1434 \text{ cal.}$$

valores ambos mucho mas de acuerdo con el resultado experimental.

No obstante ~~estas~~ excepciones cuya explicación puede estar en las causas de error enunciadas, puede decirse que los resultados experimentales han confirmado las predicciones teóricas.

Cuina 20 de 2000

B I B L I O G R A F I A

- Beoquerel.- Termodinámica.
- Bonhoeffer.- Ztschr.f.Physik.Chem. 113, 109, 1924.
Ztschr.f.Electroch.Soc. 31, 521, 1925.
- Burgess y Le Chatelier.- Messung hoher Temperaturen.
- Chwolson.- Tratado de física.
- Daniels.- Fisico-química experimental.
- Eggert.- Tratado de Química Física.
- Euken.- Energie und Wärmeinhalt (Handbuch der Experimentalphysik Bd VII)
Lehrbuch der Chemischen Physik.
- Getman y Daniels.- Tratado de Fisico-química general.
- International Critical Tables.- T.V, 37-91, 1929.
- Jeans.- The Dynamical Theory of gases.
- Lewis y Randall.- Thermodynamics and the Free Energie of Chemical substances.
- Mac Lewis.- Traité de Chimie Physique.
- Müller y Pouillets.-Lherbuch der Physik.
- Nernst.- Chimie Generale.
- Ostwald,Lutter y Drucker.- práctica de Fisico-química.
- Pascal.- Traité de Chimie Inorganique.
- Swietoslawski.-Thermochimie.
- Taylor.- Elementary Physical Chemistry.
- Hermann Ulich.-Chemische Thermodynamik.
- E.Wiedemann y H.Ebert.- Prácticas de Física.
- Wenger y Gutzeit.- Manuel de Chimie Analytique Qualitative Minérale
- Wood.- Proc.Roy.Soc. 27, 1920
Proc.Roy.Soc. 102, 1, 1922
Phil.Mag. 42, 729, 1921
Phil.Mag. 44, 633, 1922

