

---

# *Determinación de la entalpía de transferencia de ácido acético desde agua a benceno por calorimetría isoperibólica*

Liliana Giraldo<sup>1</sup>, José L. Rojas<sup>1</sup>, Gloria I. Cubillos<sup>1</sup>, Norma Valencia<sup>1</sup>, Juan C. Moreno<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede

Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia. <sup>2</sup> Departamento de Química. Facultad de

Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No 18A-10, Bogotá, Colombia.

---

*The transfer enthalpy of acetic acid from water to benzene by isoperibolic calorimetry is determined*

*Determinació de l'entalpia de transferència d'àcid acètic des de l'aigua al benzè per calorimetria isoperibòlica*

*Recibido: 4 de diciembre de 2008; aceptado: 21 de enero de 2009*

## RESUMEN

Se determina la entalpía de transferencia de ácido acético desde agua a benceno, con un valor de 3133,7 J·mol<sup>-1</sup>, mediante la evaluación de las entalpías de solución del ácido a diferentes concentraciones, en la región de alta dilución, en los dos solventes.

Las entalpías de solución se encuentran en un rango de -2,02 y -2,33 kJ·mol<sup>-1</sup> y de 1,183 y 1,191 kJ·mol<sup>-1</sup> para el agua y el benceno, respectivamente. Las entalpías de solución a dilución infinita son de -1951 y 1182 J·mol<sup>-1</sup> para el agua y el benceno, manifestando el carácter exotérmico para la interacción agua-ácido acético y endotérmico para la interacción benceno-ácido acético.

La relación entre la entalpía de exceso,  $\Delta H^E$ , y el número de moles de ácido acético muestra que el efecto entálpico es mayor para la solución del ácido acético en benceno.

**Palabras clave:** ácido acético, agua, benceno, entalpía de solución, entalpía integral, entalpía de exceso, entalpía de transferencia.

## SUMMARY

The transfer enthalpy of acetic acid from water to benzene is determined, with a value of 3133,7 Jmol<sup>-1</sup>, by means of the solution enthalpies evaluation of the acid to different concentrations, in the region of high dilution, in both solvents. The solution enthalpies are in a range of -2,02 and -2,33 kJmol<sup>-1</sup> and of 1,183 and 1,191 kJmol<sup>-1</sup> for the water and the benzene respectively. The solution enthalpies to infinite dilution are of -1951 and 1182 Jmol<sup>-1</sup> for the water

and the benzene demonstrating the exothermic character for the interaction water-acetic acid and endothermic for the interaction acetic acid -benzene.

The relation between the excess enthalpy,  $\Delta H^E$ , and the number of mol of acetic acid, shows that the effect enthalpic is major for the acetic acid solution in benzene.

**Key words:** acetic acid, water, benzene, solution enthalpy, integral enthalpy, excess enthalpy, transfer enthalpy.

## RESUM

Es determina l'entalpia de transferència d'àcid acètic des de l'aigua al benzè, amb un valor de 3133,7 J·mol<sup>-1</sup>, mitjançant l'avaluació de les entalpies de dissolució de l'àcid a diferents concentracions, en la regió d'alta dilució, en els dos solvents.

Les entalpies de dissolució es troben en un marge de -2,02 a -2,33 kJ·mol<sup>-1</sup> i de 1,183 a 1,191 kJ·mol<sup>-1</sup> per a l'aigua i el benzè, respectivament. Les entalpies de dissolució a dilució infinita són de -1951 i 1182 J·mol<sup>-1</sup> per a l'aigua i el benzè, manifestant el caràcter exotèrmic per a la interacció aigua-àcid acètic i endotèrmic per a la interacció benzè-àcid acètic.

La relació entre l'entalpia d'excés,  $\Delta H^E$ , i el número de mols d'àcid acètic mostra que l'efecte entàlpic és major per a la solució de l'àcid acètic en benzè.

**Mots clau:** àcid acètic, aigua, benzè, entalpia de dissolució, entalpia integral, entalpia d'excés, entalpia de transferència.

## INTODUCCIÓN

El estudio sistemático de las propiedades termodinámicas de transferencia de solutos polares y no polares, desde medios acuosos hasta medios orgánicos permite conocer las interacciones de los solutos con los distintos medios<sup>(1-3)</sup>. En particular la energía libre de Gibbs de transferencia, que se establece con base en datos de solubilidad en el agua, o en base al coeficiente de reparto del soluto a alta dilución entre los dos solventes considerados, recibe una amplia atención. El reconocimiento del carácter aditivo-constitutivo de las propiedades de transferencia permitió estudiar apropiadamente las contribuciones de los diferentes grupos constituyentes de una molécula a la propiedad considerada, y también un mejor entendimiento de las interacciones soluto agua<sup>(4,5)</sup>.

Además del interés propio que tiene la predicción del comportamiento de los solutos en soluciones acuosas, la determinación de las propiedades termodinámicas de transferencia y, en general, el estudio de las interacciones soluto-agua son de gran aplicabilidad en trabajos relacionados con aspectos bioquímicos, biológicos y farmacéuticos de las sustancias.

La energía libre de transferencia de solutos orgánicos, depende del tamaño molecular del soluto y de las interacciones entre éste y el agua<sup>(6 a 8)</sup>. Estos dos factores se cuantifican por medio del volumen molar parcial del soluto y su pKa respectivamente; así el formulismo  $\Delta G$ -volumen molar-pKa, explica el comportamiento de ácidos carboxílicos, piridinas, anilinas e hidrocarburos aromáticos.

Obviamente cuando se hacen estudios termodinámicos de transferencia de solutos, resulta interesante conocer las contribuciones entálpica y entrópica a la energía libre de transferencia. Dichas entalpías pueden evaluarse de diferentes maneras<sup>(9)</sup>. La determinación indirecta se basa en el estudio de la variación de los datos de equilibrio, solubilidad en el agua o coeficiente de reparto a dilución infinita, con la temperatura. La determinación calorimétrica convencional de la entalpía de transferencia es también de naturaleza indirecta<sup>(9)</sup>. Ella se basa en medidas de calores de solución, en función de la concentración de soluto, en cada uno de los solventes. La extrapolación de estos resultados a dilución infinita, permite obtener las entalpías respectivas en el solvente orgánico y el agua, en estas condiciones y a partir de ellas se obtiene la entalpía de transferencia.

Al determinar la energía libre y la entalpía de transferencia, se pueden cuantificar las contribuciones entálpica y entrópica a la energía libre correspondiente. Esta diferenciación es importante cuando los estudios de transferencia se efectúan para lograr una mayor comprensión de las interacciones soluto agua, tanto hidrofílicas como hidrofóbicas<sup>(10)</sup>.

La entalpía de transferencia del soluto de un medio a otro se puede evaluar de varias formas:

1. Por estudios de la variación del coeficiente de reparto  $P_{1,x}$  con la temperatura. De esta manera, la entalpía de transferencia,  $\Delta H_{0@W}^{\theta}$ , se determina a partir de la pendiente de una gráfica de  $\ln P_{1,x}$  en función de  $1/T$ <sup>(11)</sup>.
2. Por la determinación de los calores de solución a dilución infinita del soluto en cada uno de los solventes. Si se tiene en cuenta que a dilución infinita el calor integral de solución es igual al calor diferencial de solución<sup>(12)</sup>, se tiene entonces:

$$\Delta H_{int\ g,w}^{\infty} = \Delta H_{dif,w}^{\infty} = \left( \overline{H}_w^{\theta} - H^{\bullet} \right)$$

$$\Delta H_{int\ g,o}^{\infty} = \Delta H_{dif,o}^{\infty} = \left( \overline{H}_o^{\theta} - H^{\bullet} \right)$$

donde  $\overline{H}_w^{\theta}$  y  $\overline{H}_o^{\theta}$  son las entalpías molares parciales del soluto en una solución infinitamente diluida, tanto en el agua como en el solvente orgánico y  $H^{\bullet}$  es la entalpía molar del soluto puro.

De las ecuaciones anteriores se obtiene la entalpía de transferencia:

$$\left( \Delta H_{int\ g,o}^{\infty} - \Delta H_{int\ g,w}^{\infty} \right) = \left( \overline{H}_o^{\theta} - \overline{H}_w^{\theta} \right) = \Delta H_{w \rightarrow o}^{\theta}$$

Los calores integrales de solución a dilución infinita en cada uno de los solventes, son los cambios entálpicos involucrados en la disolución de un mol del soluto desde el estado puro hasta la dilución infinita. Estos se obtienen por extrapolación de los valores experimentales del calor integral de mezcla. El  $\Delta H_{w \rightarrow o}^{\theta}$  es la diferencia de entalpía para la transferencia de un mol de soluto desde una solución infinitamente diluida en el solvente acuoso hasta una solución de igual concentración en el solvente orgánico.

En este trabajo se determinan las entalpías de solución de ácido acético en agua y en benceno en función de la concentración del soluto en una celda calorimétrica isoperibólica a 20 °C y se calculan a partir de los resultados experimentales las entalpías integrales,  $\Delta H_{int}$ , y las entalpías de exceso,  $\Delta H^E$ , para obtener relaciones entre estas propiedades y la concentración del soluto y a partir de éstas determinar las entalpías a dilución infinita en cada uno de los solventes,  $\Delta H_{agua}^{\infty}$  y  $\Delta H_{benc}^{\infty}$  agua y benceno respectivamente, y finalmente obtener la entalpía de transferencia desde el agua al benceno.

## MATERIALES Y METODOS

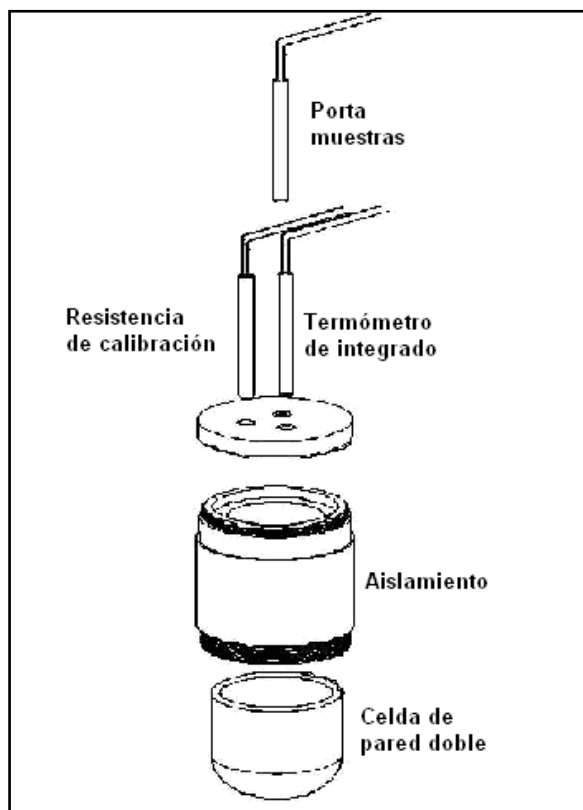


Figura 1. Esquema de la celda calorimétrica isoperibólica

El ácido acético y el benceno empleados son Merck, 99,9% y el agua es destilada. Se usa una celda calorimétrica isoperibólica a la que se acopla un termómetro electrónico de integrado que permite la lectura de temperatura a  $\pm 0,01$  C, con el uso de un multímetro Extech en la función de potencial. La celda calorimétrica se mantiene a una temperatura exterior constante de  $20,0 \pm 0,5$  °C

Un esquema de la celda se muestra en la Figura 1, en la que aparece la disposición de la resistencia que se usa para la calibración, el termómetro y el portamuestras por el que se ponen en contacto el solvente y el ácido acético.

Para realizar la determinación calorimétrica se colocan en la celda alrededor de 200 mL del solvente, que se pesan para conocer su masa. Una vez que la lectura de temperatura se estabilice, se comienza el registro de temperatura en función del tiempo y se le agrega una cantidad de ácido acético que produce un cambio de temperatura en la celda, se continúa con las lecturas de temperatura y finalmente se calibra eléctricamente. Las cantidades de ácido acético se encuentran en un rango de 0,700 a 5,000 g. para obtener soluciones en agua y en benceno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El calor que se genera al adicionar el ácido acético al agua o al benceno se calcula mediante termogramas que se llevan a cabo para cada una de las adiciones, que se hacen en la zona de baja concentración del soluto en los solventes para obtener posteriormente en función de la concentración la entalpía del ácido acético a dilución infinita,  $\Delta H^\infty$ . Las Figuras 2 y 3 muestran registros de temperatura en función del tiempo para la solución de alrededor de 0,017 moles de ácido acético en agua y benceno respectivamente; en la Figura 2, el cambio en la temperatura, luego de realizar la corrección por pérdidas térmicas<sup>(13)</sup>, es de 0,09 °C y se observa que las pendientes en los periodos anterior y posterior al efecto térmico son menores a las que se presentan en la Figura 3 en la que el solvente es benceno, la menor capacidad calorífica y la mayor vaporización del benceno hacen que los niveles de pérdidas térmicas del sistema sean mayores en este caso. Las capacidades caloríficas para el sistema con cada uno de los solventes se han determinado en experiencias independientes, para calcular las entalpías.

En la Tabla 1, se presentan los resultados obtenidos, en esta se encuentra el número de moles de ácido acético, la fracción molar de las soluciones,  $x$ , la relación de moles entre el solvente y el soluto,  $n_1/n_2$ , que permite relacionar las cantidades de éstos con la entalpía integral de solu-

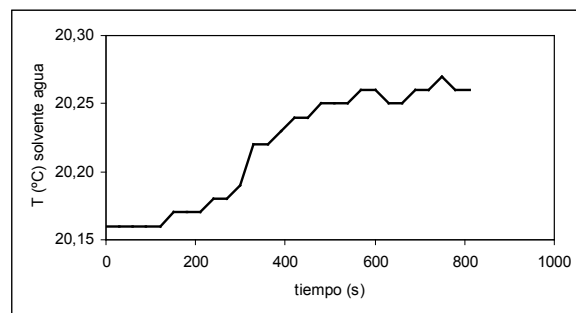


Figura 2. Termograma de la solución de 0,017 moles de ácido acético en agua

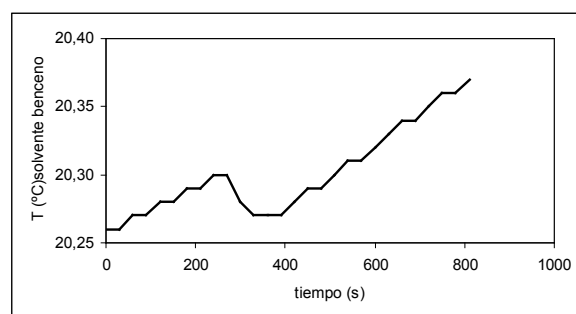


Figura 3. Termograma de la solución de 0,017 moles de ácido acético en benceno

ción y obtener la entalpía a dilución infinita, la entalpía integral de solución,  $\Delta H_{int}$ , y la entalpía de exceso,  $\Delta H^E$ . Se aprecia que las soluciones obtenidas son diluidas y se encuentran en un rango en fracción molar de  $1,06 \times 10^{-3}$  a  $7,44 \times 10^{-3}$ , y que los valores para  $\Delta H_{int}$  y  $\Delta H^E$ , de carácter exotérmico, aumentan al aumentar el número de moles del ácido acético y que el cambio es mayor cuando se expresa como la entalpía de exceso.

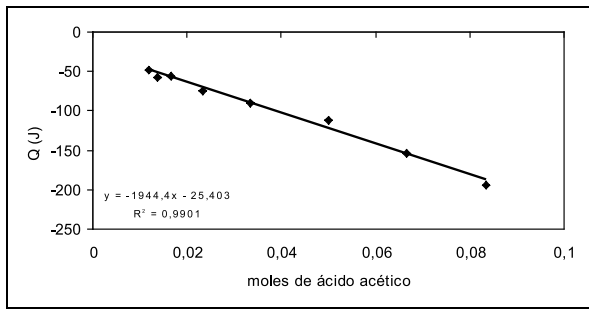
En la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos cuando la solución se hace ahora con benceno como solvente; las soluciones nuevamente están en la zona de alta dilución, aunque por las propiedades del solvente para las mismas cantidades del soluto se obtienen fracciones molares mayores, en cuanto a los valores de las entalpías para la entalpía integral de solución los valores son endotérmicos y menores que en el caso de la solución acuosa, la entalpía de exceso es mayor en todas las cantidades con respecto a las que se obtienen para el agua y se encuentran entre 4,82 a 33,0 kJmol<sup>-1</sup>.

Moles ácido acético	$x$ ( $\times 10^{-3}$ )	$n_1/n_2$	$\Delta H_{int}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^E$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,012	1,06	933,6	-2,02	-2,53
0,014	1,23	810,9	-2,06	-2,93
0,017	1,49	666,6	-2,09	-3,14
0,023	2,09	476,8	-2,10	-4,37
0,033	2,99	333,3	-2,14	-6,41
0,050	4,48	222,2	-2,25	-10,1
0,067	5,96	166,6	-2,30	-13,7
0,083	7,44	133,3	-2,33	-17,3

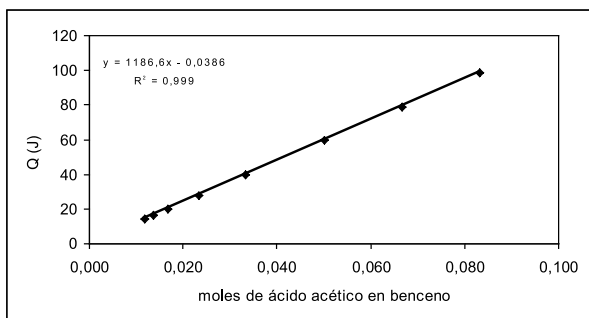
Tabla 1. Entalpías de solución de ácido acético en agua a 20 °C

Moles ácido acético	$x$ ( $\times 10^{-3}$ )	$n_1/n_2$	$\Delta H_{int}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^E$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,012	4,07	244,5	1,183	4,82
0,014	4,68	212,4	1,183	5,54
0,017	5,69	174,6	1,184	6,75
0,023	7,94	124,9	1,185	9,41
0,033	11,3	87,3	1,185	13,4
0,050	16,8	58,2	1,186	20,0
0,067	22,4	43,6	1,189	26,6
0,083	27,8	34,9	1,191	33,0

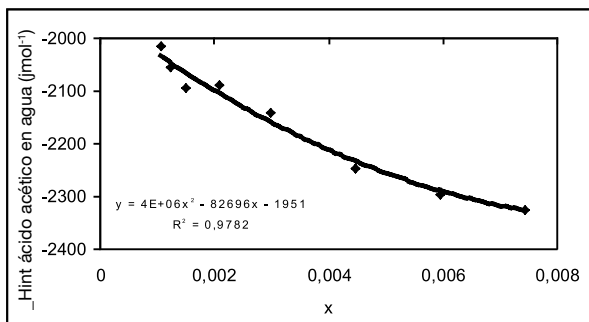
Tabla 2. Entalpías de solución de ácido acético en benceno a 20 °C



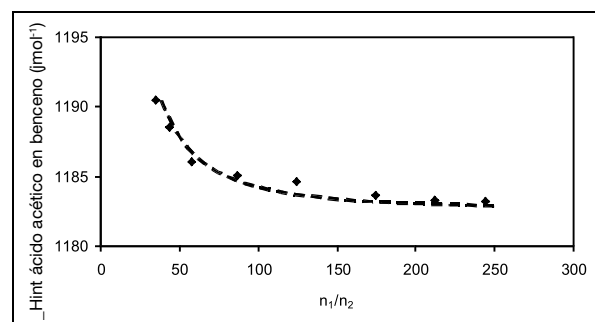
**Figura 4.** Relación entre la cantidad de calor y el número de moles de ácido acético en agua



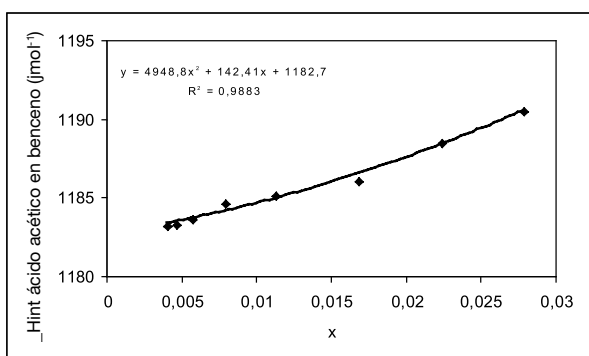
**Figura 5.** Relación entre la cantidad de calor y el número de moles de ácido acético en benceno



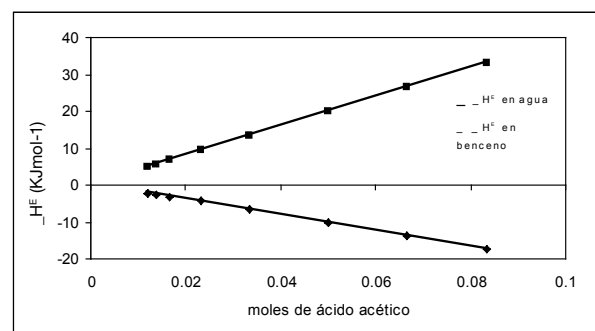
**Figura 6.** Entalpía integral de solución en función de la fracción molar en agua



**Figura 8.** Entalpía integral en función de la relación de moles de solvente y soluto



**Figura 7.** Entalpía integral de solución en función de la fracción molar en benceno



**Figura 9.** Entalpía de exceso en agua y benceno de ácido acético

Se establecen relaciones entre la cantidad de calor,  $Q$ , generado en cada mezcla con el número de moles del soluto y se obtienen las Figuras 4 y 5.

En la Figura 4, se observa como medida que aumenta el número de moles de ácido acético la cantidad de calor generado es mayor y por tanto se obtiene un comportamiento lineal con una pendiente negativa que indica el cambio de calor por mol del soluto para el conjunto de soluciones que se estudian. La Figura 4 muestra el carácter exotérmico de la interacción entre el ácido acético y el agua.

La Figura 5, en la que se muestra la relación entre el calor generado cuando se produce la solución del soluto en benceno en función del número de moles del mismo, presenta igualmente un comportamiento lineal, de sentido contrario al de la figura anterior y establece el carácter endotérmico de la interacción entre benceno y ácido acético.

Se ha calculado la entalpía integral de solución,  $\Delta H_{int}$ , que corresponde al calor medido experimentalmente por mol del soluto, esta entalpía se relaciona con la concentración del soluto expresada como fracción molar tanto para el agua como para el benceno, y se obtienen las Figuras 6 y 7.

De estas representaciones se obtienen las entalpías integrales a dilución infinita, con valores de  $-1951 \text{ Jmol}^{-1}$  para la solución del ácido acético en el agua y de  $1182 \text{ Jmol}^{-1}$  para la solución de éste en benceno. Otra forma para obtener las entalpías integrales a dilución infinita, es relacionar las entalpías integrales con el cociente del número de moles del solvente y del soluto; en la Figura 8 se muestra el tipo de gráfica que se obtiene para el caso de la solución del ácido acético en benceno, a medida que la can-

tividad de soluto disminuye en valor de la entalpía integral de solución se hace constante y se obtiene el valor de la propiedad a dilución infinita; se observa que los resultados de las Figuras 7 y 8 son similares para la entalpía a dilución infinita.

La diferencia de los valores de las entalpías integrales a dilución infinita del ácido acético en los dos solventes conduce a la entalpía de transferencia de éste desde el agua al benceno, que presenta un valor de  $3133,7 \text{ Jmol}^{-1}$  y que es del mismo orden de magnitud que entalpías de transferencia encontradas para aminoácidos como la glicina <sup>(1,2)</sup>. El valor indica que la transferencia del ácido acético es de carácter endotérmica y por tanto requiere energía del medio para poder llevarse a cabo.

Finalmente, en la Figura 9 se muestra la relación entre la entalpía de exceso,  $\Delta H^E$ , y el número de moles de ácido acético, en la que se reafirma lo dicho para el comportamiento de las soluciones y que el efecto entálpico es mayor para la solución del ácido acético en benceno.

## CONCLUSIONES

Se determina por medio de calorimetría isoperibólica las entalpías integrales de solución de ácido acético en agua y benceno con valores que se encuentran entre  $-2,02$  y  $-2,33 \text{ KJmol}^{-1}$  y  $1,83$  y  $1,91 \text{ KJmol}^{-1}$  respectivamente. La solución del soluto en agua es de carácter exotérmico en tanto que en benceno es de naturaleza endotérmico.

Se obtienen las entalpías integrales a dilución infinita del ácido acético en los dos solventes con valores de  $-1951 \text{ Jmol}^{-1}$  y  $1182 \text{ Jmol}^{-1}$  respectivamente y a partir de éstos se obtiene la entalpía de transferencia del ácido acético desde agua a benceno de con un valor de  $3133,7 \text{ Jmol}^{-1}$ .

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido los departamentos de Química de ambas Universidades.

## BIBLIOGRAFIA

1. Liu, C.; Lin, R. Enthalpies of transfer of amino acids from water to aqueous solutions of sodium nitrate and sodium perchlorate at T 298.15 K. *Thermochim Acta*, **440**, 57-59 (2006)
2. Zhou, L.; Liu, C.; Ma, L.; Lin, R. Enthalpies of transfer of amino acids from water to aqueous solutions of N-methylformamide and N,N dimethylformamide at T 298.15 K. *Thermochim Acta*, **4xx**, xx-xx (2007)
3. Martínez, F.; Tello, M.; Gómez A. Solventes orgánicos como sistemas de reparto en modelación QSAR. *Rev. Col. Cien. Quim. Farm.*, **29**, 16-29 (2000)
4. Fujita, T.; Iwasa, I.; Hansch, C. *J.Am.Chem.Soc.*, **86**, 5175 (1964)
5. Torres, M.H. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá. (1994)
6. Riebesehl, W.; Tomlinson, E. Enthalpies of solute between alkanes and water determined directly by flow microcalorimetry. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4740-4775 (1984)
7. Fujisawa, M.; Kimura, T. Enthalpy and entropy changes on molecular inclusion of 1-heptanol into  $\alpha$  and  $\beta$  cyclodextrin cavities in aqueous solutions. *Thermochim Acta*, **416**, 51-54 (2004)
8. Giraldo, L.; Moreno J.C. Application of a heat conduction flow microcalorimetry in the determination of the transfer enthalpies of alcohols from cyclohexane to water. *Instrumentation Science & Technology*, **28** 163-169 (2000)
9. Atkins, P.; Paula J. Physical Chemistry. Oxford University Press. 7<sup>th</sup> edition. (2002)
10. Tanford, C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. John Wiley & sons. 2<sup>nd</sup> ed. New York. (1980)
11. Eftink, M.; Biltonen, R. Thermodynamics of interacting biological systems. In Biological microcalorimetry. Beezer A.E. ed. Academic Press. (1980)
12. Xu, L.; Wang, X.; Lin, R.; Sun, D. Enthalpies of dilution of glycine and l-alanine in aqueous 1-propanol solutions at T 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 371-375 (2005)
13. Giraldo, L.; Cubillos, G.I.; Moreno, J.C. Evaluación de las pérdidas térmicas en calorimetría isoperibólica. Importancia de los alrededores en la obtención de constantes instrumentales. *Rev. Colomb. Quím.* **34**, 147-159 (2005)