

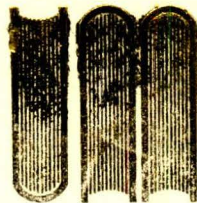
DICNE
\$500-

~~Alberts~~
V. B.

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Clasif
040.54
P381 d
1978



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

folios 801066

**LICENCIATURA EN QUIMICA CON
ESPECIALIDAD EN QUIMICA
INDUSTRIAL**

título

**DETERMINACION Y REPRESENTACION GRAFICA DE
LA SOLUBILIDAD DE ALGUNAS SALES INORGANICAS**

PROYECTO DE EVALUACION FINAL

autor

LEONEL PELAEZ HERNANDEZ

MONTERREY, N.L.

MAYO DE 1978

**BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY**

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
RESUMEN	3
TECNICA UTILIZADA	5
A) Generalidades	5
B) Descripción del material y equipo	6
C) Metodología	6
ANALISIS DE RESULTADOS	12
A) NaCl	14
B) NaNO ₃	18
C) K ₂ CrO ₄	22
D) Na ₂ CO ₃	26
E) K ₂ Cr ₂ O ₇	32
F) (NH ₄) ₂ SO ₄	37
G) Na ₂ SO ₄	41
CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFIA	55

INTRODUCCION

Al trabajar con soluciones formadas a partir de sustancias orgánicas y/o inorgánicas es importante conocer el grado de solubilidad de la sustancia a diferentes condiciones de presión, temperatura ó volumen.

El motivo principal de éste conocimiento recae en el hecho de que la presencia de un soluto en un solvente afecta notablemente algunas propiedades termodinámicas de las soluciones, tales como la energía libre de vaporización, el calor de vaporización, y algunas propiedades coligativas como son la temperatura de ebullición, la de congelación, la presión osmótica y la presión de vaporización de las soluciones. (1) (2).

De esta manera podemos observar la diferencia existente entre un solvente y una solución, o bien comparar dos soluciones donde las condiciones han sido modificadas ligeramente.

Son múltiples y muy variados los procesos industriales en donde vemos la necesidad de conocer a fondo el comportamiento de las soluciones que son empleadas para efectuar un proceso ó alguna reacción, y una de las necesidades más importantes es precisamente el conocer la solubilidad de un determinado soluto en un solvente.

Durante el desarrollo del presente trabajo, cuando se ha-

ble de solución nos referiremos a una solución líquida, formada a partir de un sólido (sólido) y un líquido (solvente).

El conocimiento de la solubilidad nos permitirá predecir cuando una solución se encuentra en el límite de saturación, y nos permitirá conocer también la posibilidad de lograr alguna precipitación (3).

R E S U M E N

El presente trabajo tiene como objetivo observar como varía la solubilidad de una substancia por efecto de la temperatura en una cantidad fija de solvente (agua).

La temperatura es el único parámetro que será modificado en nuestro trabajo, ya que la masa del solvente y la presión del sistema permanecerán constantes; la presión de trabajo será la atmosférica.

El equipo que se empleo para realizar este trabajo presenta una modificación al método empleado por Stephen A. Butter (4) y como se verá en nuestros resultados, estos guardan una estrecha relación con datos reportados por el mismo autor.

En nuestro trabajo también se propone la ecuación que gobierna cada una de las curvas obtenidas, siendo esta una extensión de nuestro estudio. Los resultados que se obtuvieron son:

Sal	Ecuación de solubilidad
NaCl	$Y = 0.03844X + 35.13$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$Y = 0.033145X + 68.294$
K_2CrO_4	$Y = 58.0172 + 0.1709X$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$Y = 3.7743 \times 10^{-3}X^2 + 0.4274X + 2.196$

$$\text{NaNO}_3 \quad Y = 10^{0.00386X + 1.8623}$$

$$\text{NaCO}_3 \quad Y = 7.1 - 1.3438X + 0.2272X^2 - 0.00524X^3$$

Para valores de X entre 0 y 30.

$$Y = 24.2034 X^{0.065}$$

Para valores de X mayores de 30.

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad Y = -7.587 + 1.6178X - 4.1288 \times 10^{-3}X^2$$
$$- 1.3894 \times 10^{-4}X^3$$

Para valores de X entre 10 y 50.

$$Y = 10^{1.7682 - 2.114 \times 10^{-3}X}$$

Para valores de X mayores de 50.

En estas ecuaciones X representa la temperatura, y Y representa la solubilidad de la sal.

TECNICA UTILIZADA

A) Generalidades

La técnica utilizada para realizar este trabajo, como se dijo antes, es la misma que Stephen A. Butter propuso en su experimento sobre la determinación de solubilidades (4). Las modificaciones introducidas se indicaran mas adelante.

La siguiente tabla muestra las siete sales inorgánicas -- con las que se trabajó, y señala sus puntos de fusión. Se puede advertir que ninguna de las sales funde ni descompone cerca del punto de ebullición del agua.

Tabla I (5)

Sal	P.F. en grados C.
NaCl	800.4 (d)*
NaNO ₃	308.0
Na ₂ CO ₃ (anhidra)	851.0
K ₂ CrO ₄	968.3
** K ₂ CrO ₇	398.0
** (NH ₄) ₂ SO ₄	513.0 (d)
** Na ₂ SO ₄	884.0

* Descompone

** Utilizada por Butter en su experimento

B) Descripción del material y equipo utilizado

1.- Baño de temperatura: es un baño de petrolato, modelo TEM-TROL, serie No. 14-AE7, marca PS; del tipo usado con los viscosímetros Oswald. El baño se calienta mediante resistencias eléctricas y la temperatura se controla por medio de recirculación de agua a través de un serpentín dentro del petrolato. Para calibrarlo se conecta la resistencia, cuando un termómetro sumergido en el petrolato señale la temperatura deseada se desconecta la resistencia y se permite el paso del agua; de esta manera la temperatura permanecerá constante.

2.- Pistola de vacío: Modelo manual, marca Mit-Yvac, de Nalgene. Debe estar provista de adecuada tubería de hule.

3.- Vasos de precipitado de 100 mls.: Marca Pyrex, previamente numerados y tarados.

4.- Pipeta volumétrica de 10 mls. Marca IVA.

5.- Pipeta de un mililitro. Marca IVA.

6.- Tubos de vidrio en forma de U, marca Kimble, sin salidas laterales. Provisto de dos tapones de hule horadados y adaptados con tubería de vidrio para ser conectados a la pistola de vacío.

C) Metodología

El experimento se realizó de esta forma: Se coloca una --

cantidad de la sal a estudiar dentro de un tubo de vidrio provisto de un filtro de vidrio poroso (la cantidad de sal debe ser adecuada a los datos sobre su solubilidad que serán señalados más adelante), a continuación se añaden 10 gramos de agua destilada. Hay que tomar en cuenta que al modificar la temperatura del agua varían su densidad y su volumen si la masa es constante. La siguiente tabla nos señala cuales son los volúmenes de 10 gramos de agua a diferentes temperaturas.

Tabla II (5)

Temperatura	Densidad grs./cm. ³	Volumen Cms. ³
10 grados C.	0.99972	10.00272
20 grados C.	0.99823	10.01770
30 grados C.	0.99567	10.04343
40 grados C.	0.99224	10.07815
50 grados C.	0.98807	10.12074
60 grados C.	0.98324	10.17045
70 grados C.	0.97781	10.22693
80 grados C.	0.97183	10.28986
90 grados C.	0.96534	10.35904

Estas serán las temperaturas con que trabajaremos.

El tubo con la sal y el agua se introduce dentro del baño de petrolato, que debe encontrarse fijo en la temperatura de -

interés. Después de esperar un tiempo razonable para que el agua alcance la temperatura del baño, se inyecta nitrógeno por el tubo delgado. Con esto se logra una buena agitación y se evita que los poros del filtro se obstruyan. (Figura 1).

El tubo de vidrio, por su parte, esta conectado a un refrigerante de rosario para evitar pérdidas de agua, debido a la evaporación.

Con el baño de petrolato no es posible fijar la temperatura de 10 grados C. Para conseguirlo se utilizó un recipiente con agua fría, y la temperatura se mantuvo constante mediante la adición de hielo molido.

De acuerdo al trabajo de Butter, la extracción de la solución formada debería realizarse mediante presión de nitrógeno, pero en nuestro caso se hizo una modificación; esta consiste en usar una pistola de vacío para extraer la solución por el tubo delgado, habiendo sustituido el refrigerante por un tapón de hule. La solución se recoge en el tubo en forma de U (que actúa como una trampa de vacío) y de ahí se traspasa a un vaso de precipitado con capacidad de 100 mls. (Figura 2). Se lavan con agua el tubo en U, la tubería recolectora y el tubo con filtro; el agua de estos lavados también se recoge en el vaso con la solución. El objeto de estos lavados es evitar que algo de la sal quede adherida en las paredes del equipo empleado, y así disminuir posibles errores.

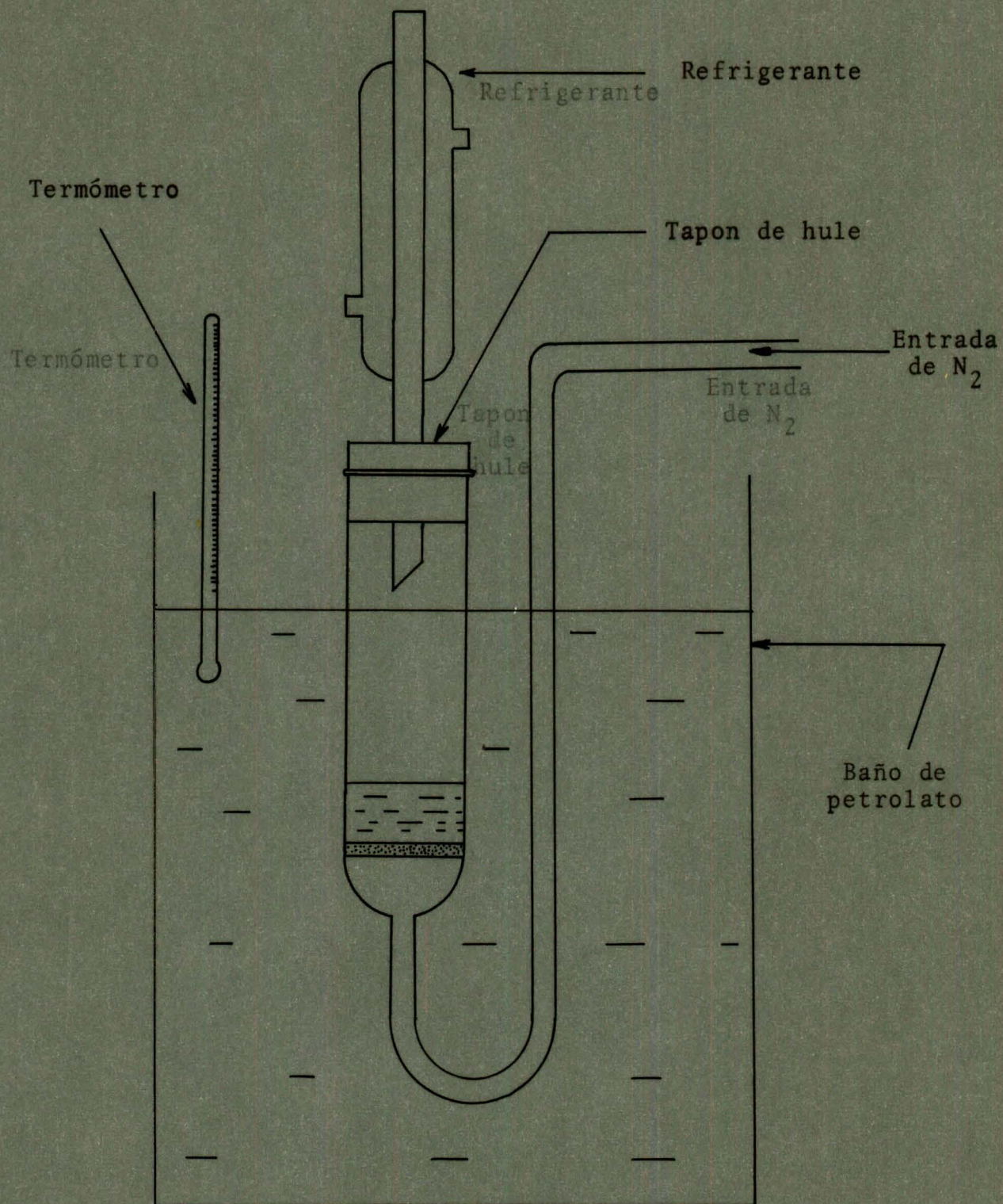


Figura 1

El siguiente paso es la evaporación de la solución y el secado de la sal en una estufa a 110 grados C. La evaporación se lleva a cabo con un mechero Bunsen con la llama suave, agitando el vaso continuamente para evitar salpicaduras. Cuando el vaso esta seco se pesa en una balanza analítica. La diferencia en peso entre el vaso con la muestra y el vaso seco representa la cantidad de sal que se disuelve en una masa constante de agua a la temperatura de trabajo. Se efectuaron mediciones a nueve temperaturas diferentes por triplicado, obteniéndose un resultado promedio para cada temperatura. Así se obtienen siete series de resultados, una para cada sal.

Los resultados obtenidos estan en función de 10 gramos de agua, pero para unificar criterios con la bibliografía extrapolamos los datos a 100 gramos de agua.

El remanente de la sal dentro del tubo con filtro, sin disolver, puede recuperarse o desecharse; lo mismo que la sal disuelta, una vez que la hayamos secado y pesado.

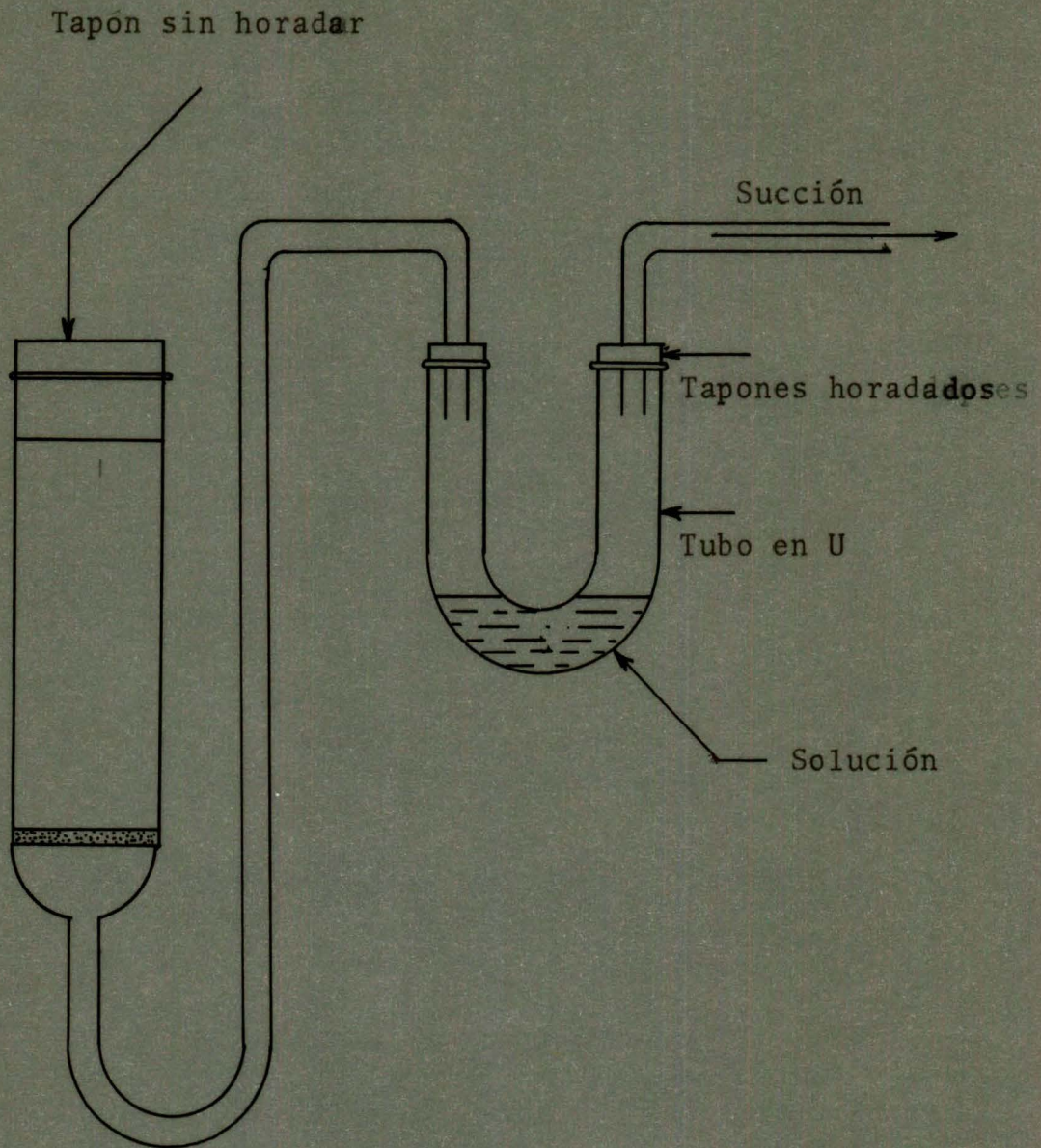


Figura 2

ANALISIS DE RESULTADOS

Antes de presentar los resultados experimentales del trabajo con cada sal, y su correspondiente tratamiento matemático es necesario hacer algunas aclaraciones.

De las siete sales, el dicromato de potasio, el sulfato de amonio y el sulfato de sodio, fueron estudiadas por Stephen Butter en su experimento. Se trabajó nuevamente con ellas para establecer comparaciones con nuestro método modificado, y partiendo de datos experimentales propios, encontrar la ecuación que establece el comportamiento de solubilidad de estas tres sales y de las demás frente a la temperatura; siendo este el objetivo principal del presente trabajo.

El cromato de potasio, el cloruro de sodio, el nitrato de sodio y el carbonato de sodio fueron seleccionadas en base a que no sufren descomposición térmica en el intervalo de temperatura que trabajamos.

Al graficar las siete series de resultados de solubilidad de la sal contra la temperatura obtenemos gráficas de diversas formas. El primer paso en el tratamiento matemático de los datos fué encontrar el coeficiente de correlación lineal para cada gráfica. Si este valor es aproximado a 1 ó -1, la línea en cuestión tiene una tendencia muy aproximada a la recta; en casos como este, se procedió a aplicar el método de mínimos cua-

drados a nuestros datos con el fin de obtener una mejor aproximación de ellos a una línea recta, logrando el menor porcentaje de desviación. En los casos de curvas que no se ajusten al modelo de línea recta es necesario ensayar varios modelos matemáticos hasta encontrar uno que satisfaga los datos experimentales y ofrezca un mínimo porcentaje de desviación. En esta exposición de resultados nos limitamos a presentar el modelo adecuado y su obtención matemática, prescindiendo por razones de espacio del desarrollo de los demás modelos.

No fué posible trabajar con las temperaturas de 0 y 100 grados centígrados por las dificultades inherentes a su manejo, como serían la evaporación del agua y el no poder mantener constante una temperatura de 10 grados por no contar con equipo adecuado en nuestro laboratorio. Con las ecuaciones calculadas se extrapolaron las curvas hasta 0 y 100 grados, tomando en cuenta, también, los datos teóricos obtenidos en la bibliografía.

A) Cloruro de sodio, NaCl

Datos teóricos de solubilidad (6):

Grs. soluto/100 grs. de H₂O a 0 grados C. = 35.7

Grs. soluto/100 grs. de H₂O a 100 grados C. = 39.8

El coeficiente de correlación lineal de esta sal y de las seis restantes se calculó con la siguiente fórmula (7):

$$r = \frac{N \sum X.Y - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[N \sum X^2 - (\sum X)^2][N \sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

Donde N es el número de datos, X es la temperatura en gra dos centígrados, y Y son los gramos de sal por 100 gramos de - agua a X temperatura. Cada valor de Y es el promedio de tres mediciones por cada temperatura. Para el NaCl resulto que "r" es 0.990054; esto indica que la gráfica experimental tiene una muy marcada tendencia a la recta. Para obtener la ecuación de esta gráfica se recurrió al método de los mínimos cuadrados.

X	Y	X ²	X.Y
10	35.758	100	357.58
20	35.902	400	718.04
30	36.233	900	1,086.99
40	36.566	1,600	1,462.64
50	36.855	2,500	1,842.75
60	37.285	3,600	2,237.10
70	37.780	4,900	2,644.60
80	38.363	6,400	3,069.04
<u>90</u>	<u>38.726</u>	<u>8,100</u>	<u>3,485.34</u>
450	333.468	28,500	16,904.08

Estos datos son substituidos en las siguientes ecuaciones:

$$\Sigma Y = Na + b \Sigma X$$

$$\Sigma X.Y = a \Sigma X + b \Sigma X^2$$

Y resulta estas dos ecuaciones.

$$I.- \quad 333.468 = 9a + 450b$$

$$II.- \quad 16,904.08 = 450a + 28,500b$$

Estas ecuaciones se resuelven por simultáneas.

$$(I \times -450) \quad -150,060.60 = -4050a - 202,500b$$

$$(II \times 9) \quad \frac{152,136.72 = 4050a + 256,500b}{2,076.12 = 54,000b}$$

$$0.03844 = b$$

Este valor se substituye indistíntamente en I ó en II.

$$I.- \quad 333.468 = 9a + 17.298$$

$$316.17 = 9a$$

$$35.13 = a$$

La ecuación resultante es:

$$Y = 0.03844X + 35.13$$

El siguiente paso es calcular los valores de Y con esta ecuación, y el porcentaje de desviación con respecto a los datos experimentales. Este valor se calcula así (8):

$$\text{Porcentaje de desviación: } \frac{(Y \text{ calc.} - Y \text{ exp.}) \times 100}{Y \text{ exp.}}$$

Y calculada	Porcentaje de desviación
35.5144	- 0.6812
35.8988	- 0.0089
36.2832	0.1385
36.6676	0.1385
37.0520	0.5345
37.4364	0.4060
37.8208	0.1079
38.2052	- 0.4113
38.5896	- 0.3522
	<u>0.3242 %</u>
Promedio	0.3242 %

Cuando X = 0 Y = 35.13
 X = 100 Y = 38.974

grs./100 grs. agua

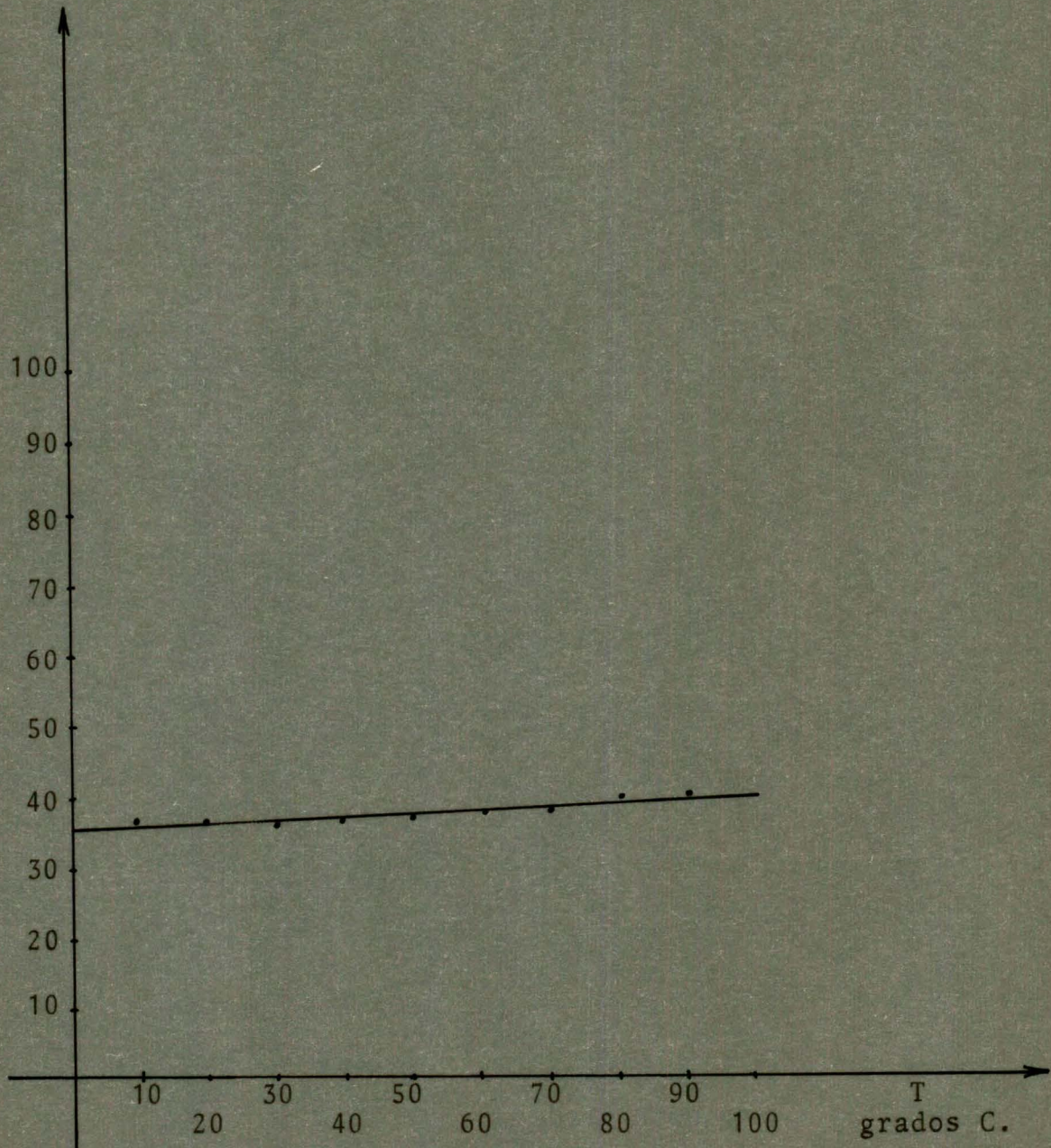


Figura 3. Gráfica de la solubilidad del NaCl vs. temperatura.

B) Nitrato de sodio. NaNO_3

Datos teóricos de solubilidad (7):

Grs. soluto/100 grs. H_2O a 0 grados C. = 73.00

Grs. soluto/100 grs. H_2O a 100 grados C. = 180.00

El coeficiente de correlación lineal de esta gráfica fué de 0.9947. Esto indicaría que se trata de una línea con tendencia a la recta; sin embargo, al examinar los puntos de la gráfica se puede apreciar una ligera curvatura. Se graficaron -- los datos en papel logarítmico y semilogarítmico, encontrándose que la gráfica en el papel semilogarítmico es una recta. Por lo tanto, la gráfica del NaNO_3 es una curva del tipo semilogarítmico, y la ecuación que la gobierna será del tipo:

$$Y = 10^{a + bX}$$

X	Y	lg Y
10	78.881	1.8969
20	87.612	1.9425
30	95.824	1.9815
40	103.417	2.0145
50	113.736	2.0558
60	123.825	2.0928
70	136.600	2.1354
80	147.343	2.1683
90	162.845	2.2117

Con estos datos formamos dos grupos de ecuaciones del tipo:

$$\lg Y = a + bX$$

Enseguida se obtienen los promedios y se resuelven por suma y resta.

Las ecuaciones que resultan son:

$$\begin{array}{r}
 1.8969 = a + 10b \\
 1.9425 = a + 20b \\
 1.9815 = a + 30b \\
 2.0145 = a + 40b \\
 \hline
 \text{I.-} \quad 7.8354 = 4a + 100b \\
 \\
 2.0558 = a + 50b \\
 2.0928 = a + 60b \\
 2.1354 = a + 70b \\
 2.1683 = a + 80b \\
 2.2117 = a + 90b \\
 \hline
 \text{II.-} \quad 10.664 = 5a + 350b \\
 \\
 (\text{I} \times -5) \quad -39.177 = -20a - 500b \\
 \\
 (\text{II} \times 4) \quad \underline{42.656 = 20a + 1,400b} \\
 \quad \quad \quad 3.479 = 900b \\
 \\
 \quad \quad \quad 0.003865 = b \\
 \quad \quad \quad - - - - -
 \end{array}$$

Sustituimos el valor de "b" en I ó en II.

$$\begin{array}{r} \text{En I} \qquad \qquad \qquad 7.8354 = 4a + 0.38655 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 7.4489 = 4a \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 1.8622 = a \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad - - - - - \end{array}$$

Resulta una ecuación del tipo:

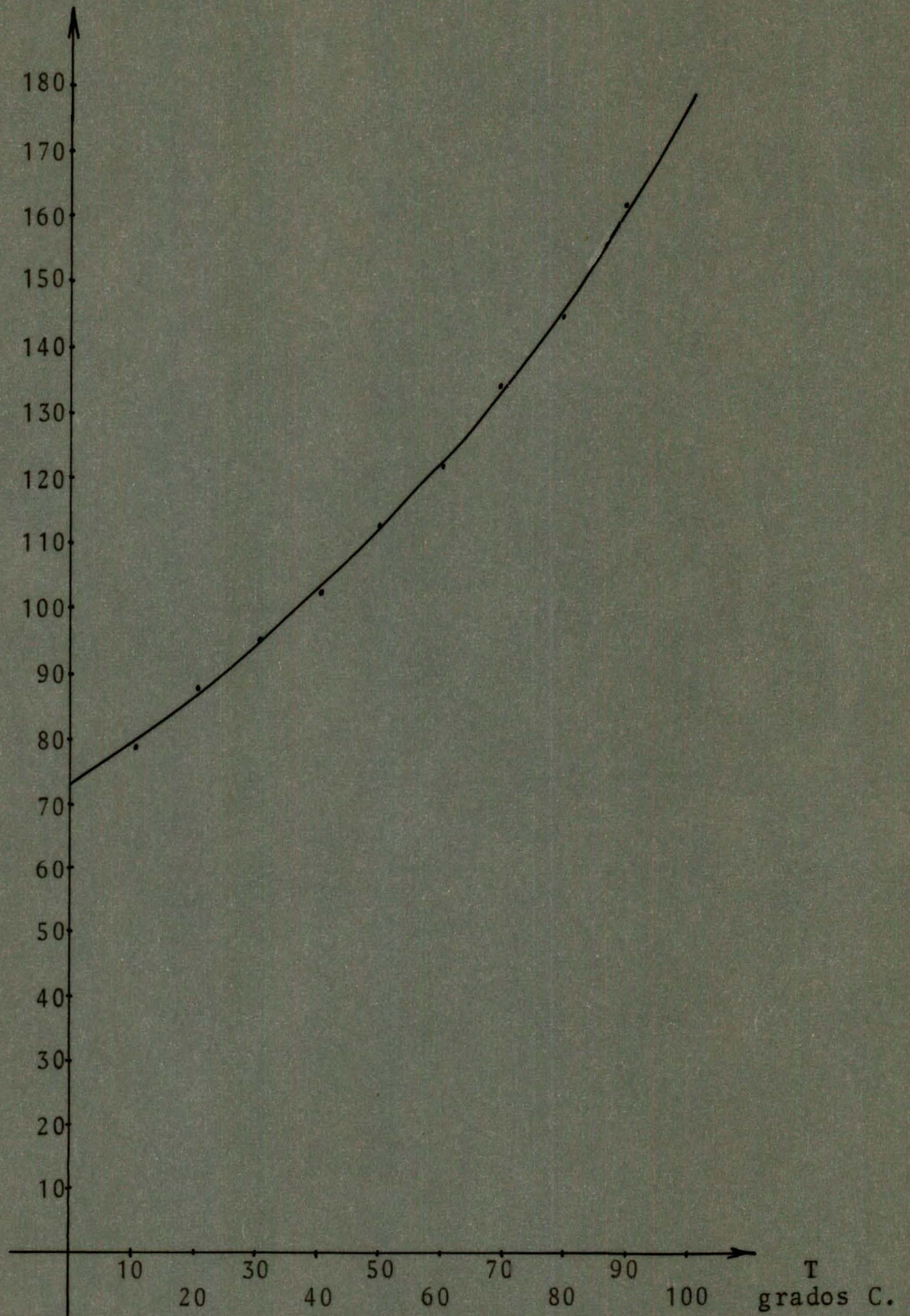
$$\log Y = 1.8622 + 0.003865X$$

Que también puede expresarse de la siguiente forma:

$$Y = 10^{1.8622 + 0.003865X}$$

Y calculada	Porcentaje de desviación
79.588	0.896
86.996	- 0.703
95.093	- 0.781
103.944	0.509
113.618	- 0.103
124.193	0.297
135.753	- 0.620
148.388	0.709
162.199	- <u>0.396</u>
	Promedio 0.557 %

$$\begin{array}{ll} \text{Cuando } X = 0 & Y = 72.811 \\ X = 100 & Y = 177.296 \end{array}$$

grs./100 grs. H₂OFigura 4. Gráfica de la solubilidad del NaNO_3 vs. temperatura.

C) Cromato de potasio K_2CrO_4

A continuación observaremos como los datos de solubilidad de algunas sales, como el cromato de potasio, difieren en la bibliografía.

Grs. soluto/100 grs. H_2O a 0 grados C.	= 58 (5)(6)
Grs. soluto/100 grs. H_2O a 100 grados C.	= 75.6
Grs. soluto/100 grs. H_2O a 0 grados C.	= 62.9 (9)
Grs. soluto/100 grs. H_2O a 100 grados C.	= 79.2

Al examinar los datos experimentales y la ecuación que se obtenga en base a ellos, se podrá deducir cuáles datos están más cercanos a la realidad.

El coeficiente de correlación lineal para esta gráfica es igual a 0.99888, o sea que la gráfica del K_2CrO_4 tiene una gran tendencia a la línea recta. Se encontró la ecuación por el método de los mínimos cuadrados.

X	Y	X^2	X.Y
10	59.825	100	598.25
20	61.635	400	1,232.70
30	63.126	900	1,893.78
40	64.692	1,600	2,587.68
50	66.455	2,500	3,322.75
60	67.792	3,600	4,067.52
70	70.182	4,900	4,912.74
80	71.853	6,400	5,748.24
<u>90</u>	<u>73.500</u>	<u>8,100</u>	<u>6,615.00</u>
450	599.06	28,500	30,978.66

Estos datos serán substituidos en las siguientes ecuaciones:

$$\Sigma Y = Na + b \Sigma X$$

$$\Sigma X.Y = a \Sigma X + b \Sigma X^2$$

Resulta:

$$I.- \quad 599.06 = 9a + 450b$$

$$II.- \quad 30,978.66 = 450a + 28,500b$$

Que resolviéndolas por el método de suma y resta nos conduce a:

$$(I \times -450) \quad -269,577 = -4,050a - 202,500b$$

$$(II \times 9) \quad \frac{278,807.94 = 4,050a + 256,500b}{9,230.94 = 54,000b}$$

$$\frac{0.1709 = b}{- - - - -}$$

Sustituyendo "b" en I.

$$599.06 = 9a + 76.905$$

$$522.155 = 9a$$

$$\frac{58.0172 = a}{- - - - -}$$

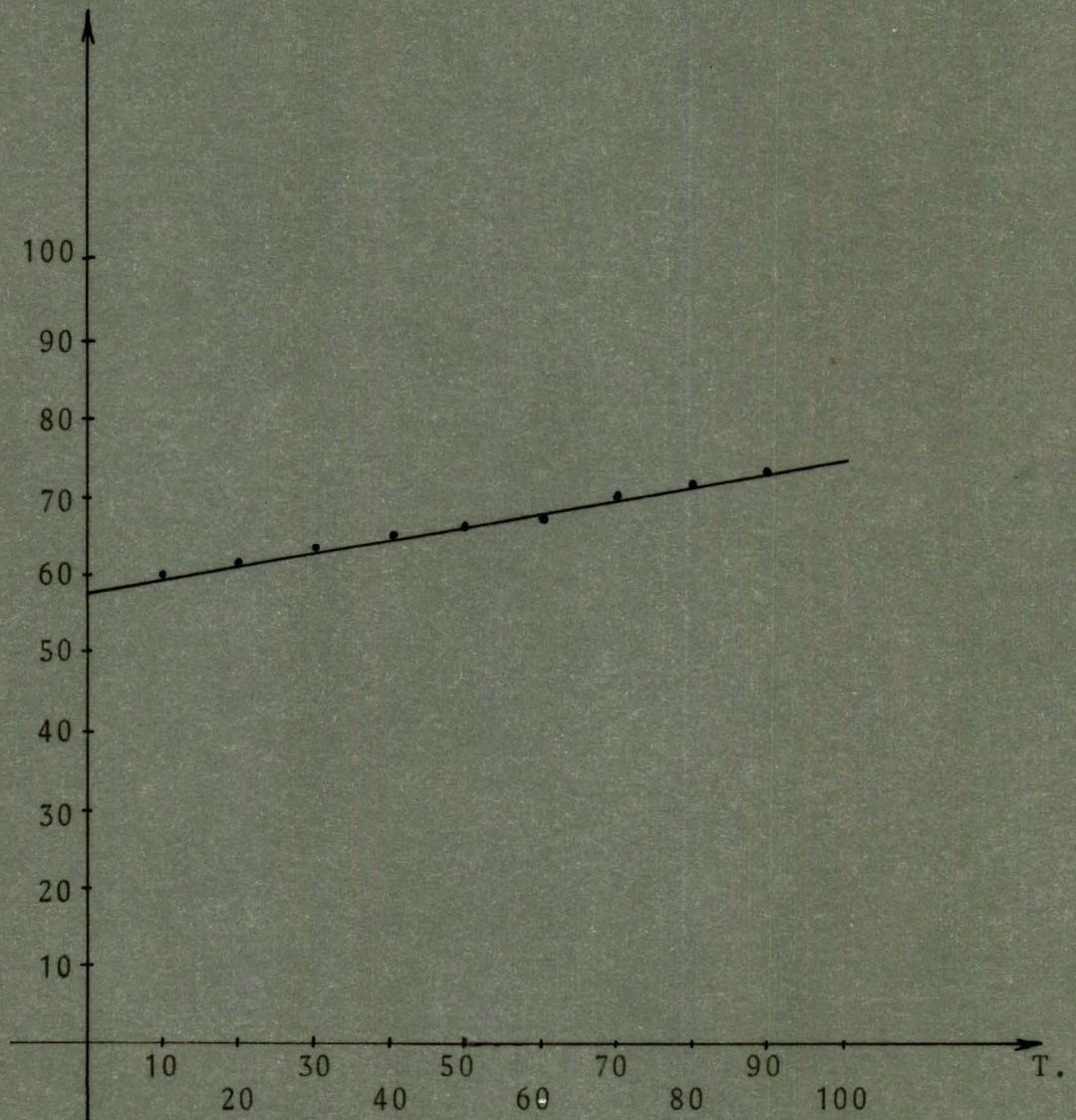
Y la ecuación final es:

$$Y = 58.0172 + 0.1709X$$

Y calculada	Porcentaje de desviación
59.726	- 0.165
61.435	- 0.324
63.144	- 0.028
64.853	- 0.248
66.562	0.161
68.271	0.706
69.980	- 0.287
71.689	- 0.228
73.398	- <u>0.138</u>
Promedio	0.226 %

Cuando $X = 0$ $Y = 58.017$

$X = 100$ $Y = 75.107$

Grs./100 grs. H₂OFigura 5. Gráfica de la solubilidad del K_2CrO_4 vs. temperatura.

D) Carbonato de sodio Na_2CO_3

La gráfica de la solubilidad de esta sal fué la más irregular en cuanto a su forma, teniendo una curva muy pronunciada en sus primeros puntos, y luego tendiendo casi a la horizontal. El experimento con esta sal se realizó dos veces para conseguir datos más confiables, pero no hubo diferencia apreciable con los resultados.

A continuación se presentan los datos teóricos de la solubilidad de esta sal; las cifras estan dadas en gramos de sal - por 100 gramos de agua (5).

Na_2CO_3 anhidro: 7.1 grs. a 0 grados C. 48.5 a 104 grados C.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: 21.5 grs. a 0 grados C. 238 grs. a 100 grados C.

Considerando que los datos experimentales no eran suficientes para apreciar la gráfica en su totalidad, se consideró el valor de 7.1 gramos como el valor de Y cuando X vale 0.

No fué obtenida alguna ecuación en la que se satisfagan todos los puntos de la gráfica, por eso dividimos los datos en dos intervalos, cada uno con su ecuación propia.

El primer intervalo comprende desde $X = 0$ hasta $X = 30$. Después de probar varios modelos matemáticos se utilizó la ecuación cúbica (8):

$$Y = a + bX + cX^2 + dX^3$$

X	Y
0	7.100
10	11.146
20	29.201
30	29.821

Con estos valores se forman ecuaciones del tipo antes señalado. Y es evidente que el valor de "a" es de 7.1, este valor también se substituye y obtenemos las siguientes ecuaciones.

$$\text{I.-} \quad 4.046 = 20b + 100c + 1,000d$$

$$\text{II.-} \quad 25.101 = 20b + 400c + 8,000d$$

$$\text{III.-} \quad 22.721 = 30b + 900c + 27,000d$$

Eliminamos "b" de I y II.

$$\text{I x -20} \quad -80.92 = -200b - 2,000c - 20,000d$$

$$\text{II x 10} \quad 221.01 = 200b + 4,000c + 80,000d$$

$$\text{IV.-} \quad 140.09 = 2,000c + 60,000d$$

De IV despejamos el valor de "c".

$$c = 7.004 \times 10^{-2} - 30d$$

Este valor lo substituímos en III.

$$22.721 = 30b + 63.036$$

$$- 40.315 = 30b$$

$$- 1.3438 = b$$

Los valores de "b" y "c" se substituyen en la ecuación I.

$$4.046 = 10(-1.3438) + 7.004 - 2,000d$$

$$-2.958 = -13.438 - 2,000d$$

$$10.48 = -2,000d$$

$$-0.00524 = d$$

Sustituyendo los valores de las constantes en I, II, ó III resulta que $c = 0.2272$

Y la ecuación que se obtiene es esta:

$$Y = 7.1 - 1.3438X + 0.2272X^2 - 0.00524X^3$$

Y calculada	Porcentaje de desviación
7.100	0.0000
11.142	- 0.0358
29.104	- 0.3320
29.606	- <u>0.7200</u>
Promedio	0.3626

Cuando X es mayor de 30, Y resulta demasiado alejado de nuestro valor experimental, por lo tanto esta ecuación solo es aceptable cuando el valor máximo de X es 30.

Para valores mayores de $X = 30$ se cumple otra ecuación, la cuál presenta un modelo logarítmico (8).

X	Y	log Y	log X
30	29.821	1.4745	1.4771
40	30.563	1.4851	1.6020
50	31.813	1.5026	1.6989
60	31.762	1.5019	1.7781
70	32.063	1.5060	1.8450
80	32.137	1.5070	1.9030
90	32.134	1.5069	1.9542

Con estos datos formamos dos grupos de ecuaciones del tipo:

$$\log Y = \log a + b \log X$$

$$1.4745 = \log a + 1.4771 b$$

$$1.4851 = \log a + 1.6020 b$$

$$1.5026 = \log a + 1.6989 b$$

$$\text{I. - } 4.4622 = 3 \log a + 4.778 b$$

$$1.5019 = \log a + 1.7781 b$$

$$1.5060 = \log a + 1.8450 b$$

$$1.5070 = \log a + 1.9030 b$$

$$1.5069 = \log a + 1.9542 b$$

$$\text{II. - } 6.0281 = 4 \log a + 7.4803 b$$

$$\text{I x - 4 } -17.8488 = -12 \log a - 19.112 b$$

$$\text{II x 3 } 18.0654 = 12 \log a + 22.4409 b$$

$$0.2166 = 3.3289 b$$

$$0.065 = b$$

- - - - -

Sustituyendo "b" en I.

$$4.4622 = 3 \log a + 0.31057$$

$$4.1516 = 3 \log a$$

$$1.38386 = \log a$$

$$24.2034 = a$$

- - - - -

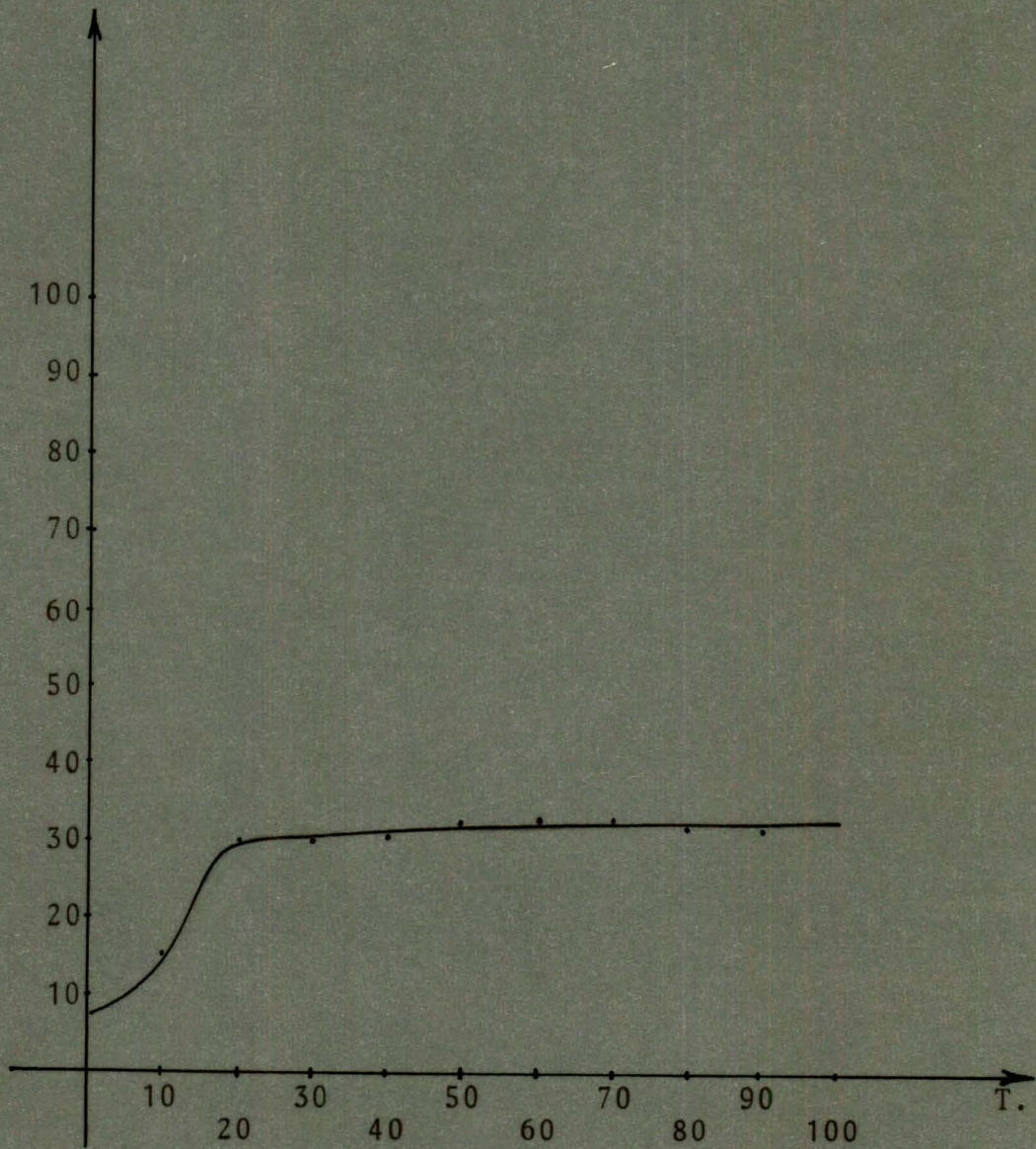
La ecuación resultante es:

$Y = 24.2034 X^{0.065}$

Y calculada	Porcentaje de desviación
30.186	1.223
30.756	0.631
31.205	- 1.909
31.577	- 0.581
31.895	- 0.523
32.173	0.112
32.420	<u>0.892</u>
Promedio	0.838 %

Cuando $X = 100$

$$Y = 32.6494$$

Grs./100 grs. H₂OFigura 6. Gráfica de la solubilidad del Na_2CO_3 vs. temperatura.

E) Dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$

Datos teóricos de solubilidad:

Grs. de soluto/100 grs. H_2O a 0 grados C.	4.9
Grs. de soluto/100 grs. H_2O a 100 grados C.	80.0 (5) (6)
Grs. de soluto/100 grs. H_2O a 0 grados C.	4.9
Grs. de soluto/100 grs. H_2O a 100 grados C.	102.00 (9)

Nuevamente observamos alguna discrepancia entre los datos bibliográficos. Al estudiar los datos experimentales veremos cuales de esos valores están más cerca de nuestra realidad.

El coeficiente de correlación lineal para esta gráfica es igual a 0.99711; aunque este valor esta cercano a 1, la línea muestra una evidente curvatura. Se probó el modelo logarítmico, resultando un porcentaje de desviación promedio del - - - 4.4677 %, pero se observó que algunos valores (como $X=10$) resultaban muy desviados; lo mismo el modelo semilogarítmico condujo a resultados demasiados desviados; el modelo hiperbólico mejoró su desviación, pues el valor promedio fué de 3.286%, y el modelo más acertado fué el parabólico, el cual brindó un - - porcentaje de desviación mas bajo, siendo este de 1.9237%.

La ecuación parabólica tiene la forma (8):

$$Y = a + bX + cX^2$$

Si tomamos cualquier punto de la gráfica (X' , Y'), obtenere

mos valores de la expresión $\frac{Y - Y'}{X - X'}$ y si graficamos contra X, obtendremos una línea recta. O sea que la expresión $\frac{Y - Y'}{X - X'}$ depende linealmente de X, y se puede establecer una ecuación del tipo:

$$\frac{Y - Y'}{X - X'} = a' + b'X$$

Y	Y' = 6.848	(Y - Y')/(X - X')
6.848	X' = 10	-
11.821		0.4973
18.938		0.6045
25.330		0.6160
33.723		0.6718
42.708		0.7172
51.232		0.7397
60.342		0.7642
68.643		0.7724

Establecemos dos grupos de ecuaciones:

$$0.4973 = a' + 20 b'$$

$$0.6045 = a' + 30 b'$$

$$0.6160 = a' + 40 b'$$

$$0.6718 = a' + 50 b'$$

I.-

$$2.3896 = 4a' + 140 b'$$

$$0.7172 = a' + 60 b'$$

$$0.7397 = a' + 70 b'$$

$$0.7642 = a' + 80 b'$$

$$0.7224 = a' + 90 b'$$

$$\text{II. - } 2.9935 = 4a' + 300 b'$$

Estas ecuaciones se resuelven por suma y resta.

$$\text{I x -1 } - 2.3896 = - 4a' - 140 b'$$

$$\begin{array}{r} 2.9935 = 4a' + 300 b' \\ \hline 0.6039 = 160 b' \end{array}$$

$$\text{---} 3.7743 \times 10^{-3} = b' \text{---}$$

Sustituimos este valor en la ecuación I.

$$2.3896 = 4 a' + 0.5284$$

$$1.8611 = 4 a'$$

$$\text{---} 0.4652 = a' \text{---}$$

$$\text{Entonces } \frac{Y - 6.848}{X - 10} = 0.4652 + 3.7743 \times 10^{-3} X$$

$$\text{Despejamos Y. } Y - 6.848 = (X-10)(0.4652 + 3.7743 \times 10^{-3} X)$$

$$\begin{aligned} Y - 6.848 &= 0.4652X + 3.7743 \times 10^{-3} X^2 - 4.652 \\ &\quad - 3.7743 \times 10^{-2} X \end{aligned}$$

Y la ecuación resulta así:

$$Y = 3.7743 \times 10^{-3} X^2 + 0.4274X + 2.196$$

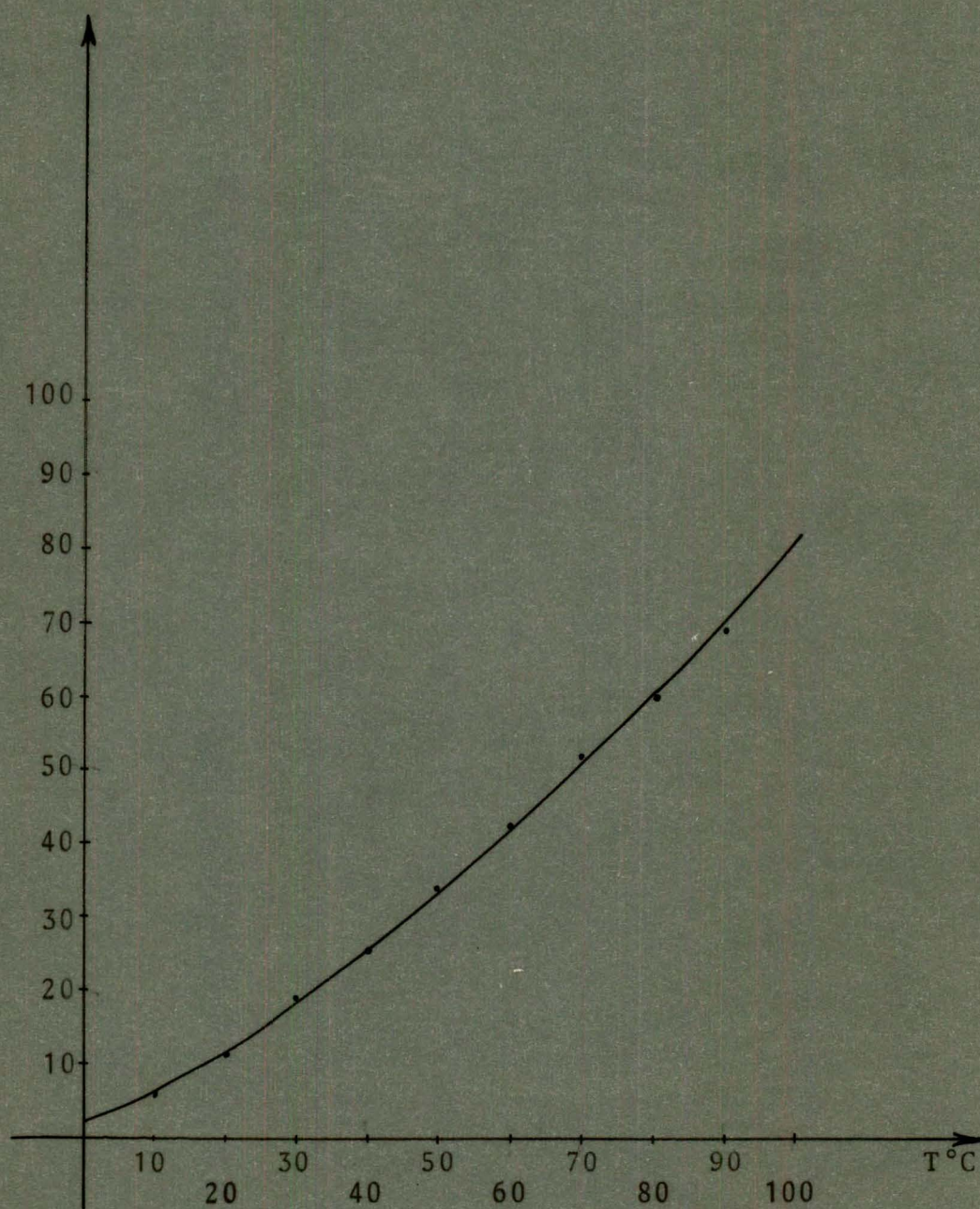
Y calculada	Porcentaje de desviación
6.8474	0.429
12.2537	3.660
18.4148	- 2.762
25.3308	0.003
33.0017	- 2.138
41.4274	- 2.998
50.6080	- 1.217
60.5435	0.333
71.2338	<u>3.774</u>
Promedio	1.92378%

Cuando $X = 0$ $Y = 2.196$

$X = 100$ $Y = 82.679$

Esta ecuación no se acerca mucho al valor teórico de la solubilidad cuando la temperatura es de 0 grados. Pero los demás valores sí son aceptables.

La gráfica de la solubilidad de esta sal se ajusta a la que reporta Stephen A. Butter (4).

Grs./100 grs. H₂OFigura 7. Gráfica de la solubilidad del $K_2Cr_2O_7$ vs. temperatura.

F) Sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Datos teóricos de solubilidad (6):

Grs. soluto/100 grs. H_2O a 0 grados C. 70.6

Grs. soluto/100 grs. H_2O a 100 grados C. 103.3

El coeficiente de correlación lineal para esta sal es - - igual a 0.99682, o sea que la gráfica presenta gran tendencia a la línea recta. Para encontrar su ecuación se empleó nuevamente el método de los mínimos cuadrados.

X	Y	X^2	X.Y
10	72.808	100	728.08
20	75.325	400	1,506.50
30	77.813	900	2,334.39
40	80.597	1,600	3,223.88
50	83.884	2,500	4,194.20
60	87.842	3,600	5,270.52
70	91.251	4,900	6,387.57
80	95.175	6,400	7,614.00
<u>90</u>	<u>99.109</u>	<u>8,100</u>	<u>8,919.81</u>
450	763.804	28,500	40,178.95

Estos datos se substituyen en las ya conocidas ecuaciones:

$$\Sigma Y = Na + b \Sigma X$$

$$\Sigma X.Y = a \Sigma X + b \Sigma X^2$$

Obteniendo:

$$I.- \quad 763.804 = 9a + 450b$$

$$II.- \quad 40,178.95 = 450a + 28,500b$$

Estas ecuaciones se resuelven por simultáneas:

$$I \times -450 \quad - 343,711.800 = - 4,050a - 202,500b$$

$$II \times 9 \quad \frac{361,610.550 = 4,050a + 256,500b}{17,898.75 = 54,000b}$$

$$0.33145 = b$$

- - - - -

Sustituyendo este valor en la ecuación I.

$$763.804 = 9a + 149.1562$$

$$614.647 = 9a$$

$$68.2941 = a$$

- - - - -

La ecuación resultante es

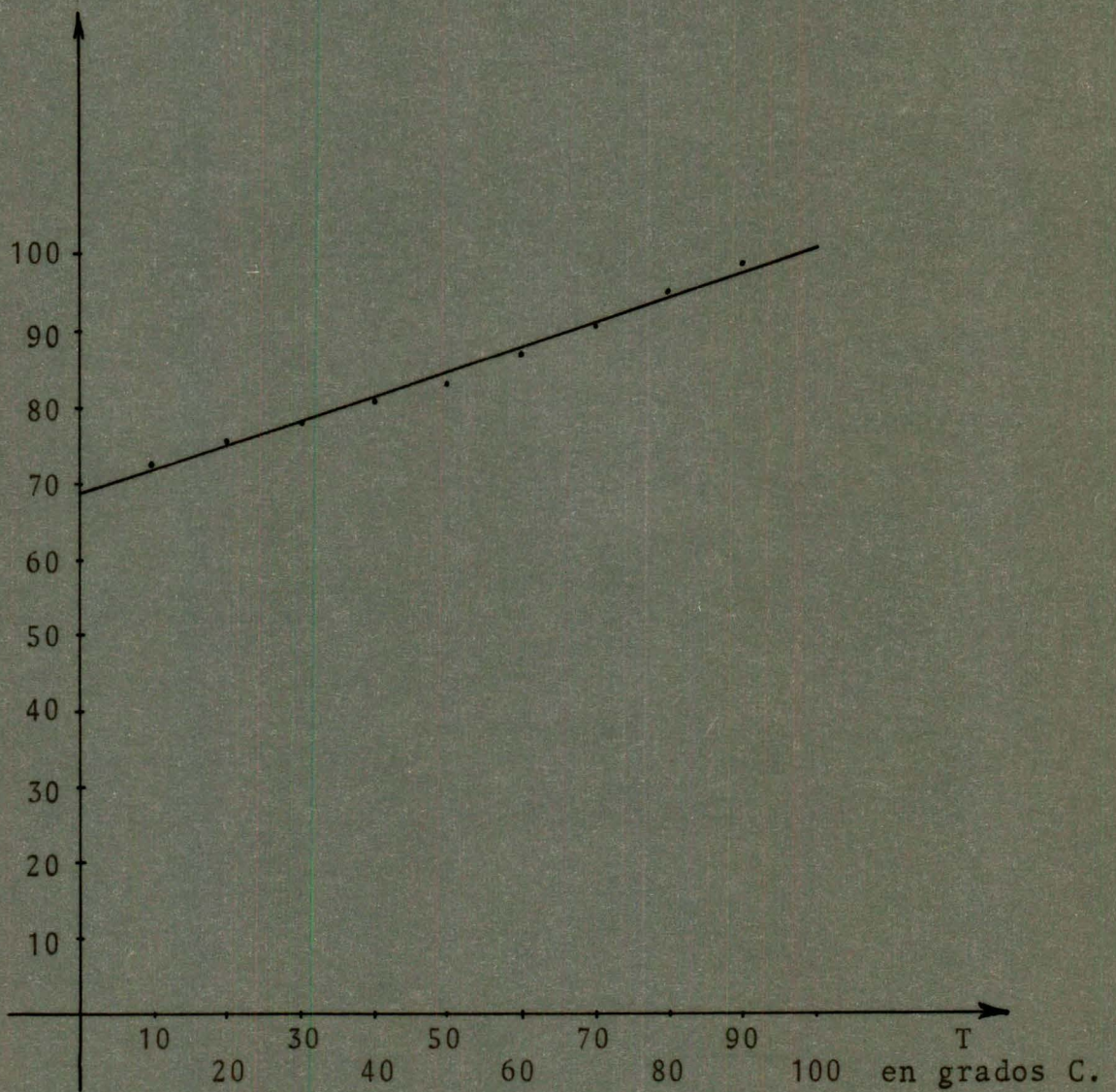
$Y = 0.33145X + 68.294$

Y calculada	Porcentaje de desviación
71.608	- 1.648
74.923	- 0.533
78.237	0.545
81.552	1.184
84.866	1.165
88.181	0.385
91.495	0.267
94.810	- 0.383
98.124	- 0.993
	<hr/>
Promedio	0.789 %

Cuando $X = 0$ $Y = 68.294$

$X = 100$ $Y = 101.43$

Grs./100 grs. de agua

Figura 8. Gráfica de la solubilidad del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vs. temperatura.

G) Sulfato de sodio Na_2SO_4

La gráfica de los datos de solubilidad de esta sal muestra una curva que no pudo ser corregida en su totalidad por ninguno de los modelos matemáticos más comunes, como el logarítmico, semilogarítmico, parabólico, etc. Se decidió dividir la curva en dos secciones, para que cada sección estuviera gobernada por una ecuación donde se satisfagan la mayor parte de los puntos experimentales.

Los siguientes son los datos teóricos de la solubilidad de esta sal. Los valores están dados en gramos de sulfato por 100 gramos de agua (5).

Na_2SO_4	: 48.8 a 40 grados C.	42.5 a 100 grados C.
Na_2SO_4	: 19.4 a 20 grados C.	45.3 a 60 grados C.
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$: 44.9 a 0 grados C.	202.6 a 26 grados C.
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: 36.0 a 15 grados C.	412.0 a 34 grados C.

La primera sección de la curva está comprendida dentro de los valores $X = 0$ a $X = 50$.

$X_1 = 10$	$Y_1 = 9.662$
$X_2 = 20$	$Y_2 = 18.467$
$X_3 = 30$	$Y_3 = 35.520$
$X_4 = 40$	$Y_4 = 41.672$
$X_5 = 50$	$Y_5 = 45.444$

Después de intentar obtener una ecuación de la forma cúbica ó del tipo de la ecuación de Gompertz (8), se aplicó el método de corrección de curvas por mínimos cuadrados polinomiales (10).

El método requiere la formación del siguiente sistema de ecuaciones.

$$\begin{bmatrix} n+1 & \Sigma X_i & \Sigma X_i^2 & \dots & \Sigma X_i^m \\ \Sigma X_i & \Sigma X_i^2 & \Sigma X_i^3 & \dots & \Sigma X_i^{m+1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Sigma X_i^m & \Sigma X_i^{m+1} & \Sigma X_i^{m+2} & \dots & \Sigma X_i^{2m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ a_{m+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Sigma Y_i \\ \Sigma Y_i X_i \\ \cdot \\ \Sigma Y_i X_i^m \end{bmatrix}$$

$n+1$ = Número de pares de datos

m = Grado del polinomio.

Consideramos $m = 3$ pues la curva experimental parece ser del tipo gobernado por una ecuación cúbica. El subíndice "i" toma valores desde 1 hasta $n+1$.

$$\Sigma Y_i = 150.765$$

$$\Sigma Y_i X_i = 5,470.640$$

$$\Sigma Y_i X_i^2 = 220,605.200$$

$$\Sigma Y_i X_i^3 = 9,463,945.999$$

Por conveniencia, a_1 , a_2 , a_3 y a_4 se convierten respectivamente en a , b , c y d .

Los valores que van al lado izquierdo son:

$$\begin{array}{ll} n + 1 = 5 & \Sigma X_i^{m+1} = 9,790,000 \\ \Sigma X_i = 150 & \Sigma X_i^{m+2} = 442,500,500 \\ \Sigma X_i^2 = 5,500 & \Sigma X_i^{2m} = 2.0515 \times 10^{10} \\ \Sigma X_i^3 = 225,000 & \end{array}$$

Con todos estos valores formamos estas cuatro ecuaciones:

$$\begin{array}{l} \text{I. } 5a + 150b + 5.5 \times 10^3 c + 2.25 \times 10^5 d = 150.765 \\ \text{II. } 150a + 5.5 \times 10^3 b + 2.25 \times 10^5 c + 9.79 \times 10^6 d = 5,470.64 \\ \text{III. } 5.5 \times 10^3 a + 2.25 \times 10^5 b + 9.79 \times 10^6 c + 4.425 \times 10^8 d = \\ \qquad \qquad \qquad 220,605.2 \\ \text{IV. } 2.25 \times 10^5 a + 9.79 \times 10^6 b + 4.425 \times 10^8 c + 2.0515 \times 10^{10} \\ \qquad \qquad \qquad d = 9,463,945.99 \end{array}$$

Estas ecuaciones se resuelven por el método de suma y resta, y substitución.

Como primer paso eliminamos una incógnita de todas las --
ecuaciones.

I x -150

$$-750a - 22,500b - 8.25 \times 10^5 c - 3.375 \times 10^7 d = -22,614.75$$

II x 5

$$750a + 2.75 \times 10^4 b + 1.125 \times 10^6 c + 4.895 \times 10^7 d = 27,353.20$$

Las "a" se eliminan y queda una nueva ecuación.

$$V. \quad 5,000b + 3 \times 10^5 c + 1.52 \times 10^7 d = 4,738.45$$

III x -2.25 x 10⁵

$$-1.2375 \times 10^9 a - 5.062 \times 10^{10} b - 2.2 \times 10^{12} c - 9.956 \times 10^{13} d - 4.963 \times 10^{10} =$$

IV x 5,000

$$1.2375 \times 10^9 + 5.3845 \times 10^{10} b + 2.43375 \times 10^{12} c + 1.128 \times 10^{14} d = 5.205 \times 10^{10}$$

Las "a" se eliminan y obtenemos otra ecuación:

$$VI. \quad 3.225 \times 10^9 b + 2.3175 \times 10^{11} c + 1.324 \times 10^{13} d =$$

$$2.421 \times 10^9$$

Ahora eliminamos "b" de V y VI.

$$V \times 3.225 \times 10^9$$

$$1.6125 \times 10^{13}b + 9.675 \times 10^{14}c + 4.902 \times 10^{16}d = 1.528 \times 10^{13}$$

$$\text{VI} \times -5,000$$

$$-1.6125 \times 10^{13}b - 1.158 \times 10^{15}c - 6.62 \times 10^{16}d = -1.2105 \times 10^{13}$$

Se eliminan las "b" y obtenemos:

$$\text{VII.} \quad \begin{array}{r} -1.905 \times 10^{14}c - 1.718 \times 10^{16}d = 3.175 \times 10^{12} \\ \hline \end{array}$$

De VII despejamos "c" en función de "d".

$$c = \frac{3.175 \times 10^{12}}{-1.905 \times 10^{14}} + \frac{1.718 \times 10^{16}d}{-1.905 \times 10^{14}}$$

$$c = -1.666 \times 10^{-2} - 90.1837 d$$

Sustituyendo "c" en V y VI se obtienen otras dos ecuaciones:

$$\text{VIII.} \quad 5,000b - 1.1855 \times 10^7 d = 9.736$$

$$\text{IX.} \quad 3.225 \times 10^9 b - 7.66 \times 10^{12} d = 6.28 \times 10^9$$

Eliminamos "b" de ambas ecuaciones.

$$\text{VIII} \times -3.335 \times 10^9$$

$$-1.6125 \times 10^{13}b + 3.8232 \times 10^{16}d = -3.14005 \times 10^{13}$$

$$\text{IX} \times 5,000$$

$$1.6125 \times 10^{13}b - 3.83 \times 10^{16}d = 3.14095 \times 10^{13}$$

$$- 6.8 \times 10^{13}d = 9.448 \times 10^9$$

$$d = - 1.3894 \times 10^{-4}$$

Este valor se substituye en VIII.

$$5,000b + 1,647.1337 = 9,736$$

$$5,000b = 8,088.87$$

$$b = 1.6178$$

Sustituimos estos dos valores en la ecuación V.

$$8,089 + 3 \times 10^5c - 2,111.88 = 4,738.45$$

$$3 \times 10^5c = - 1,238.662$$

$$c = - 4.1288 \times 10^{-3}$$

Todos los valores se substituyen en I.

$$5a + 242.67 - 22.7084 - 31.2615 = 150.765$$

$$a = - 7.5870$$

La ecuación resulta:

$$Y = -7.587 + 1.6178X - 4.1288 \times 10^{-3}X^2 - 1.3894 \times 10^{-4}X^3$$

Y calculada	Porcentaje de desviación
8.0391	- 16.7967
22.0050	19.1584
33.4797	- 5.7440
41.6260	- 0.1103
45.6130	0.3718
	<hr/>
Promedio	8.4362 %

Cuando X es 0, obtenemos un valor negativo de Y. Esto indica que la ecuación no es válida para ese valor de X.

Esta ecuación tampoco es satisfactoria cuando los valores de X son muy grandes (como 80 ó 90), por lo tanto, como se dijo antes, se ensayó otra ecuación que gobierne la gráfica para valores de X superiores a 50.

X	Y	log Y
50	45.444	1.6574
60	45.004	1.6532
70	41.086	1.6136
80	39.261	1.5939
90	38.307	1.5832

Se utilizaron los modelos logarítmico y semilogarítmico, y ambos métodos resultaron aceptables, pues su porcentaje promedio de desviación es casi el mismo (1.5131% para el logarítmico, 1.5589% para el semilogarítmico). Se optó por el modelo semilogarítmico, pues es el que nos proporciona un valor de Y más aproximado al valor logrado con la otra ecuación cuando X toma el valor de 50.

$$\begin{array}{r}
 1.6574 = a + 50b \\
 1.6532 = a + 60b \\
 1.6136 = a + 70b \\
 \hline
 \text{I.} \quad 4.9242 = 3a + 180b \\
 \\
 1.5939 = a + 80b \\
 1.5832 = a + 90b \\
 \hline
 \text{II.} \quad 3.1771 = 2a + 170b
 \end{array}$$

Esas ecuaciones se resuelven por suma y resta.

$$\begin{array}{r}
 \text{I} \times -2 \quad - 9.8484 = -6a - 360b \\
 \\
 \text{II} \times 3 \quad \underline{9.5313 = 6a + 510b} \\
 - 0.3171 = 150b \\
 \\
 - 2.114 \times 10^{-3} = b \\
 - - - - -
 \end{array}$$

Sustituimos este valor en I.

$$9.8484 = 6a - 0.761$$

$$10.6094 = 6a$$

$$\begin{array}{r} 1.7682 = a \\ - - - - - \end{array}$$

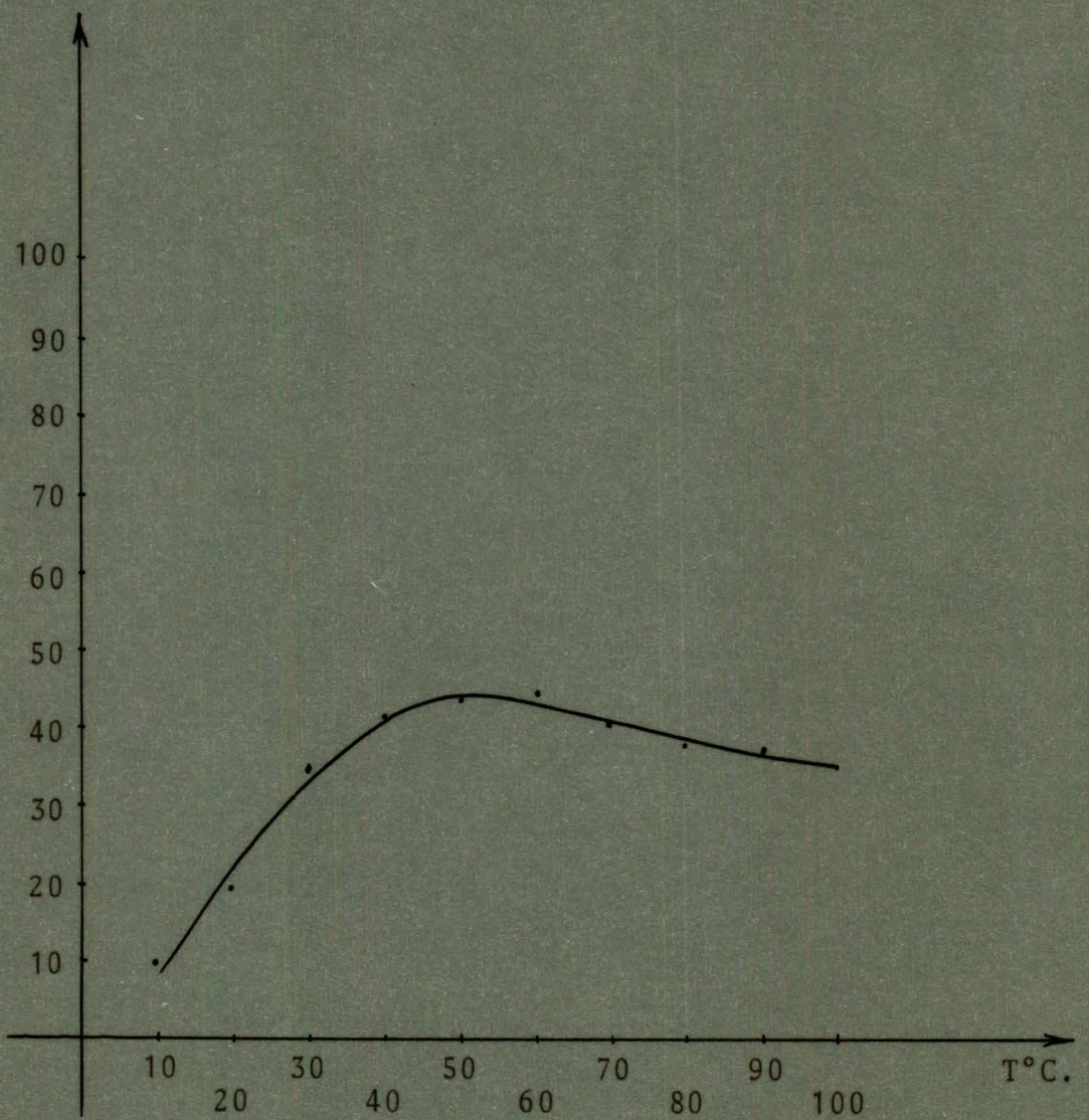
La ecuación resulta:

$$Y = 10 \ 1.7682 - 2.114 \times 10^{-3} X$$

Y calculada	Porcentaje de desviación
45.972	1.1618
43.788	- 2.7019
41.708	1.5138
39.726	1.1843
37.839	- 1.2217
	<hr/>
	1.5567

Cuando $X = 100$ $Y = 36.041$

La gráfica de esta sal es muy similar a la que fué reportada por Stephen Butter (4) y también tiene una gran semejanza con la gráfica reportada en la Chemical and Process Technology Enciclopedia (11).

Grs./100 grs. H₂OFigura 9. Gráfica de la solubilidad del Na_2SO_4 vs. temperatura.

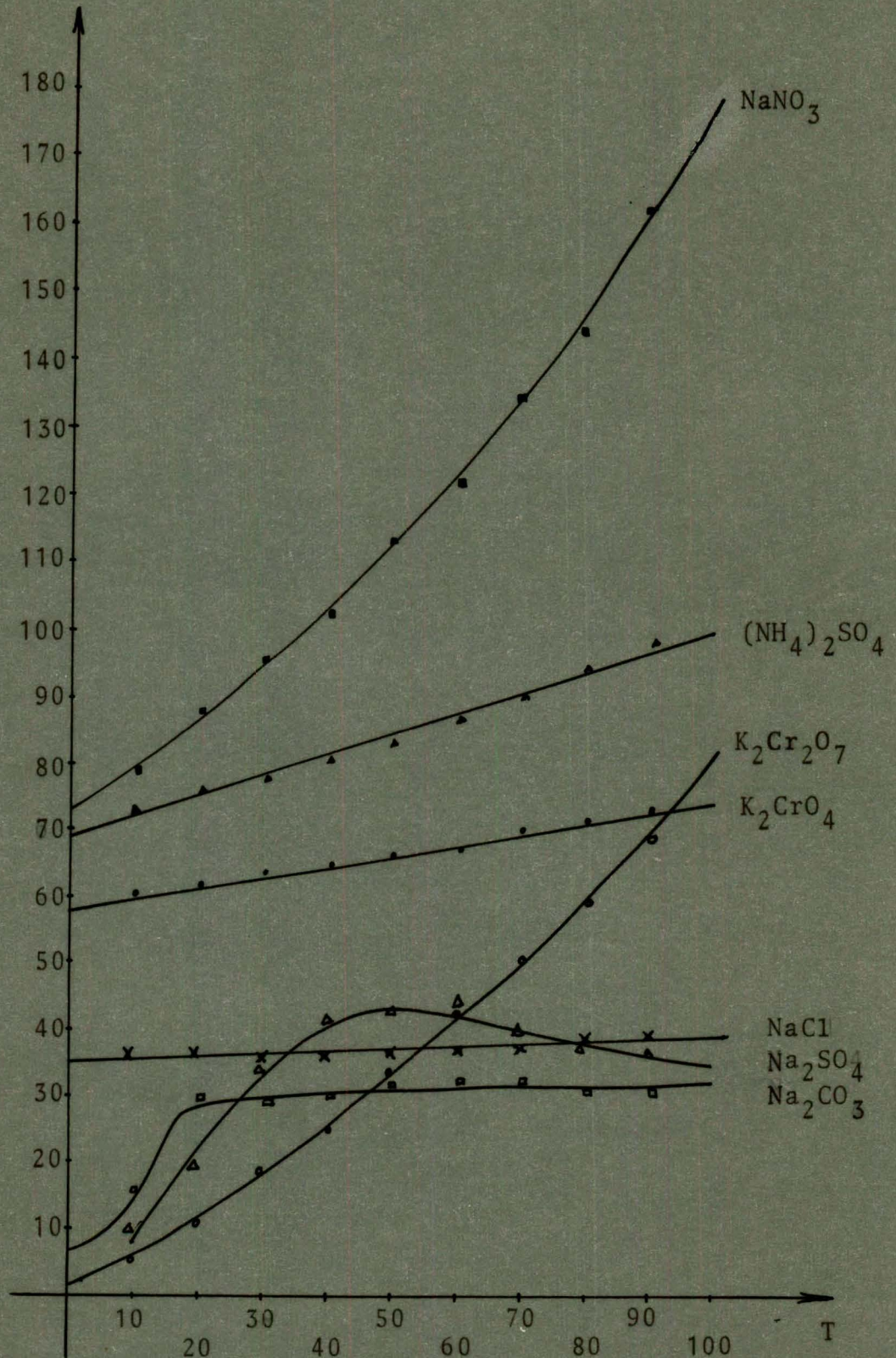
Grs./100 grs. H₂O

Figura 10. Gráficas de la solubilidad.

CONCLUSIONES

Observando los resultados experimentales de las tres ultimas sales (dicromato de potasio, sulfato de amonio, sulfato de sodio) nos damos cuenta que son muy semejantes a los resultados obtenidos y reportados por Stephen A. Butter en su trabajo, por lo cuál se demuestra que nuestro método es aceptable, pues hay reproducibilidad de resultados. Y también podemos considerar como dignos de confianza los resultados de las otras cuatro sales.

Debemos observar también que este procedimiento para determinar solubilidades es muy sencillo en su manejo y bastante rápido. Su uso no se limita solamente al trabajo con sales -- inorgánicas y agua, pudiendo ser empleado con sustancias orgánicas en diversos solventes.

Tomando esto en consideración, hubiera sido nuestro deseo estudiar el comportamiento de algunas sales orgánicas en sol--ventes no polares; lamentablemente el tiempo para realizar este trabajo fué corto, por lo que el tema esta sujeto a estudios posteriores.

Algunas ventajas que observamos en la modificación del método son:

- a) Se evita el consumo innecesario de nitrógeno para la -
expulsión de la solución.
- b) Las extracciones de las soluciones son mucho más rápi-
das mediante el empleo de la pistola de vacío que con
el uso de la presión de nitrógeno.
- c) Y considerando el ahorro de nitrógeno, el método modi-
ficado es más económico.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Castellan, Gilbert W.
Physical Chemistry.
Addison Wesley Publishing Company. (1971)
Second Edition.
- 2.- Maron, Samuel H. & Prutton, Carl F.
Fundamentos de Fisicoquímica.
Editorial Limusa. (1974)
Primera edición.
- 3.- Kolthoff, Isaac M. & Sandell, Ernest B.
Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.
MacMillan Company. (1967)
Third Edition.
- 4.- Butter, Stephen Allan
Journal of Chemical Education, 51, 70, (1974)
- 5.- Manual del Ingeniero Químico
U.T.H.E.A. (1976)
- 6.- Chemical Engineers' Handbook
McGraw-Hill Book Company. (1973)

- 7.- Spiegel, Murray R.
Estadística
Schaum McGraw-Hill. (1970)
Primera Edición.
- 8.- Davis, Dale S.
Nomografía y Ecuaciones Empíricas.
Compañía Editorial Continental, S.A. (1965)
Primera Edición.
- 9.- Handbook of Chemistry and Physics
C.R.C. Press. (1974)
- 10.- McCalla, Thomas Richard
Introduction to Numerical Methods and FORTRAN
Programming.
John Wiley & Sons, Inc. (1967)
First Edition.
- 11.- Chemical and Process Technology Encyclopedia
McGraw-Hill Book Company. (1974)

801066