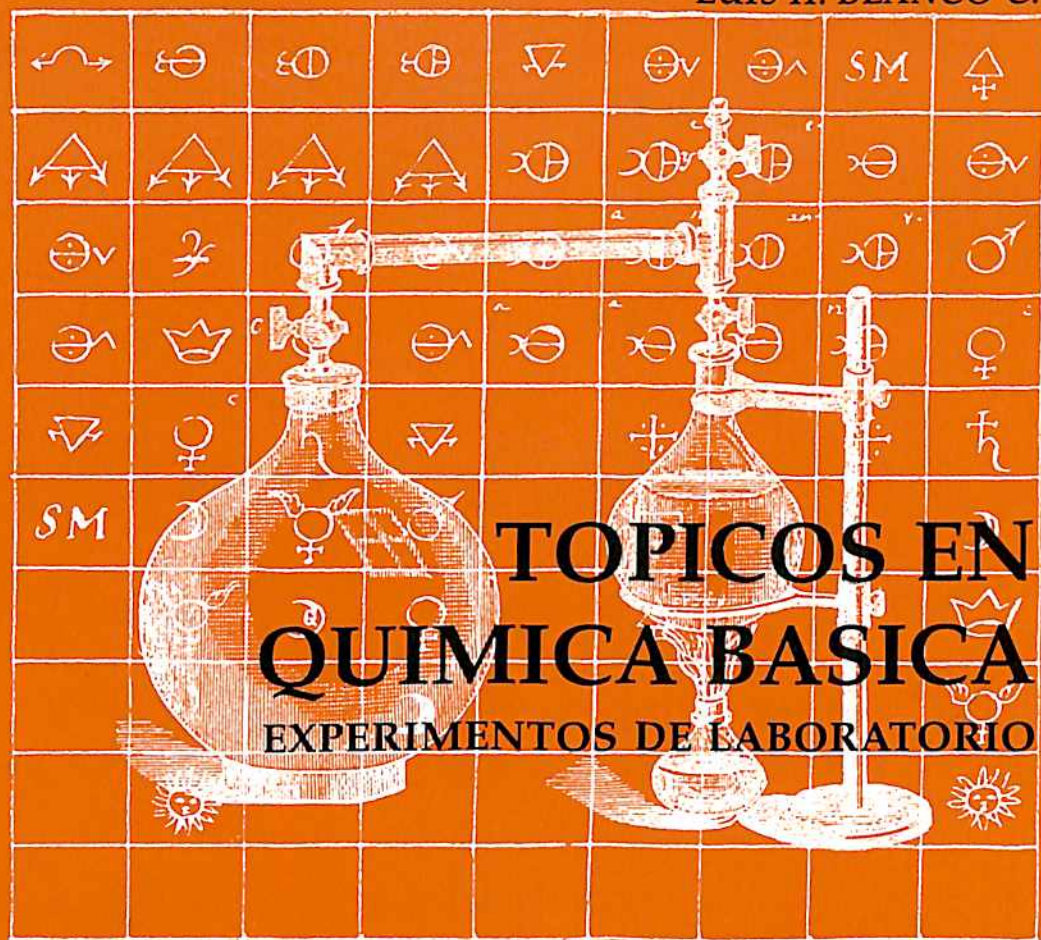


CARMEN MARIA ROMERO I.
LUIS H. BLANCO C.



TOPICOS EN QUIMICA BASICA

EXPERIMENTOS DE LABORATORIO

↔ Ácidos débiles

⊗ ácido y su sal marina

⊙ ácido nítrico

⊕ ácido nítrico

⊖ sal alcali fijo

⊕ sal alcali volátil

⊖ tierra absorbente

SM Substancias metálicas

☿ mercurio

♁ oxido de mercurio

☽ oxido de zinc

♂ a qual forma

♀ cobre verde

♂ for. maca

♁ Somo de tarne

♁ Somo de tarne

☿ zinc

♁ zinc

♁ zinc

♁ zinc

♁ zinc

♁ zinc

♁ zinc

♁ zinc

ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
COLECCION JULIO CARRIZOSA VALENZUELA No. 5

ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
COLECCION JULIO CARRIZOSA VALENZUELA No. 5



TOPICOS EN QUIMICA BASICA

EXPERIMENTOS DE LABORATORIO

CARMEN MARIA ROMERO I.
LUIS H. BLANCO C.

Profesores Asociados de la
Universidad Nacional de Colombia

SANTAFE DE BOGOTA, D. C.
1996

- © Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Cra. 3A No. 17-34, Piso 3o. - Apartado 44763 - Fax (571) 2838552
E.mail acefyn@colciencias.gov.co
Primera Edición, 1996 - Santa Fe de Bogotá, D.C. - Colombia
- © Carmen María Romero I.
Luis H. Blanco C.

Reservados todos los derechos. Este libro no puede ser reproducido total o parcialmente sin autorización.

Presidente de la Academia : Luis Eduardo Mora-Osejo
Director de Publicaciones : Santiago Díaz-Piedrahita
Comité Editorial : Eduardo Brieva Bustillo
Período 1994 - 1996 : Gonzalo Correal Urrego
: Hernando Dueñas Jiménez
: Paulina Muñoz de Hoyos
: Gerardo Pérez Gómez
: Víctor Samuel Albis González

ISBN: 958-9205-00-3 Obra completa

Clasificación Dewey: CD: 540.28

Materias: 1. Química, Física y Teórica, Manuales de Laboratorio.

Autoedición e Impresión:

EDITORA GUADALUPE LTDA

Apartado 29765 - Tel.: 269 07 88, Santa Fe de Bogotá, D.C.

Impreso en Colombia/Printed in Colombia

PRESENTACION

En esta obra se reúne una serie de experimentos de laboratorio agrupados en grandes áreas definidas de acuerdo con su importancia temática. Ellas corresponden a capítulos que se desarrollan usualmente en cursos universitarios de Química Fundamental o Básica; también puede utilizarse parte del material expuesto en cursos de Termodinámica. Sin embargo su mas grande aplicación está en el desarrollo de los cursos de Fisicoquímica Introdutoria que forman parte de los programas de las carreras de Química, Farmacia e Ingeniería Química. En todas las prácticas se da una breve introducción a los fundamentos de la misma y las instrucciones detalladas que permiten a los estudiantes realizar la experimentación necesaria. El tratamiento de datos, el cálculo de resultados y los demás productos que pueden obtenerse de la práctica son descritos también para cada una de ellas. La ampliación de la parte de fundamentos teóricos y experimentales puede conseguirla el usuario en las referencias que se citan al final de cada capítulo.

La mayoría de los montajes experimentales son sencillos y no requieren instrumentación costosa. Todos han sido ensayados y utilizados en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia por los autores. Se ha evitado, en la medida de lo posible, el uso de componentes costosos o de difícil consecución en el mercado. Esto se aplica también a los reactivos que se recomiendan para conformar los sistemas estudiados.

Cada práctica ha sido diseñada o adaptada para que una pareja de estudiantes pueda desarrollarla en un período aproximado de cuatro horas. Por ello algunos experimentos han sido divididos en dos partes, cada una de las cuales debería ser realizada por un grupo. En algunos casos para una misma práctica se sugieren varios sistemas que pueden ser estudiados por distintos grupos de estudiantes. Se pre-

tende con ello tener información suficiente para comparar comportamientos diferentes. Un ejemplo de esto es el tratamiento de las desviaciones a la idealidad de soluciones binarias. Se ha tratado de conseguir que los resultados del desarrollo de un área completa pueda ser aprovechado por la totalidad de la clase.

Los experimentos, en la medida de lo posible, se complementan dentro de un área; lo mismo puede decirse de los diferentes sistemas que se usan en una determinada práctica. La discusión de resultados en un seminario por área con participación de toda la clase, se ha utilizado como un factor de integración.

Los autores han utilizado el material presentado en cursos de Fisicoquímica para las carreras de Química y de Farmacia durante varios años. El enfoque que se ha adoptado obedece al propósito de dar al estudiante una visión integrada teórico práctica de los tópicos que se estudian. Por esta razón el número de prácticas es limitado; su escogencia ha sido estricta y su distribución por áreas no sigue los lineamientos mas convencionales.

Se han reunido varias fuentes de información como son los textos que se consiguen en el área, material que se ha desarrollado en el Departamento de Química de la Universidad Nacional a lo largo de muchos años por profesores del área de fisicoquímica y en especial los experimentos que se publican en el Journal of Chemical Education. Varias de las prácticas han sido desarrolladas por los autores de este libro y han aparecido en la literatura.

Los autores desean expresar sus agradecimientos a los grupos de estudiantes y a los auxiliares de enseñanza por su colaboración en el desarrollo de este trabajo. Así mismo a la señora Olga Niño por su paciente trabajo en la transcripción de los textos. Un reconocimiento muy especial merece la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y el Doctor Santiago Díaz-Piedrahita por el apoyo y acogida que dieron a la publicación de esta obra.

L.H.B.
C.M.R.

Santa Fe de Bogotá, D.C. Enero de 1996

CONTENIDO

	Pág.
SISTEMAS GASEOSOS	
1. Variación del volumen de un gas con la presión.....	11
2. El efecto de flotación y su relación con temperatura	13
3. Variación del volumen de un gas con la temperatura	16
4. Variación de la presión de un gas con la temperatura	19
5. Densidad y peso molecular aparente del aire	20
6. Bicarbonato en Alka-Seltzer	23
7. Peso molecular de un gas	25
8. Determinación de la constante universal de los gases	27
Referencias	29
INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA	
1. Termómetro de gases	31
2. Determinación del cero absoluto.....	34
3. Coeficiente gamma	36
4. Presión de vapor en función de temperatura.....	39
5. Presión de vapor de un sólido	43
6. Punto triple del ácido salicílico.....	46
7. Calor de reacción o solución	48
8. Calor de vaporización de acetona	53

	Pág.
9. Producción interna de entropía en un proceso cíclico	56
10. Determinación del cambio de entropía en un sistema aislado.....	60
Referencias	62
EQUILIBRIO QUIMICO	
1. Equilibrio químico en fase gaseosa, efecto de la temperatura	63
2. Determinación de la constante de estabilidad del complejo $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$	66
3. Determinación de las constantes de ionización de un aminoácido.....	72
4. Estudio calorimétrico de la reducción del hipoclorito de sodio.....	80
5. Estudio de la reacción en equilibrio entre el ion Fe^{+3} y el ion tiocianato CNS^-	83
6. Estudio de la formación del complejo $\text{H}(\text{CrO}_4)^{1-2n}$	84
7. Disociación del carbamato de amonio	85
8. Determinación del cambio en energía libre y de su dependencia en la temperatura para una reacción por un método electroquímico.....	89
9. Potencial de electrodos y de celdas electroquímica	92
10. Producto de solubilidad	96
Referencias	100
SOLUCIONES	
1. Presión de vapor de soluciones líquidas	103
2. Determinación de la constante de Henry para el CO_2 en agua	108
3. Determinación del volumen molar parcial	111
4. Calor de mezcla	117
5. Entalpía de exceso de soluciones	122
6. Entropía de mezcla	124

	Pág.
7. Solubilidad en función de temperatura	131
8. Descenso en el punto de congelación de un solvente	134
9. Aumento en el punto de ebullición	138
10. Viscosidad de soluciones.....	141
11. Conductividad de soluciones acuosas	149
Referencias	156
FASES E INTERFASES	
1. Equilibrio heterogéneo en fase líquida para un sistema binario.....	157
2. Efecto de un tercer componente sobre la temperatura crítica de solución	159
3. Equilibrio líquido-sólido en un sistema binario	160
4. Equilibrio líquido-sólido. Formación de un compuesto con punto de fusión congruente	165
5. Equilibrio líquido-vapor	169
6. Destilación fraccionada.....	175
7. Destilación por arrastre con vapor	180
8. Sistema ternario líquido	183
9. Coeficiente de reparto.....	186
10. Tensión superficial de soluciones.....	191
11. Adsorción	193
Referencias	196
CINETICA Y CATALISIS	
1. Descomposición del peróxido de hidrógeno. Método volumétrico	199
2. Descomposición del peróxido de hidrógeno. Método titrimétrico	202
3. Cinética de la reducción del ion MnO_4^-	205
4. Hidrólisis ácida del acetato de metilo	207
5. Hidrólisis básica de un éster	211
6. Oxidación de alcoholes con ácido crómico	215
7. Cinética de la enolización de la acetona	217

	Pág.
8. Una aplicación analítica de la cinética química:	
Determinación de trazas de Cu ²⁺	224
Referencias	225
Anexo 1. El Método de variación continua	227
Anexo 2. Coeficientes de actividad de electrolitos fuertes	231
Anexo 3. Propiedades físicas de algunas sustancias.....	235

SISTEMAS GASEOSOS

1. VARIACION DEL VOLUMEN DE UN GAS CON LA PRESION

La Ley de Boyle establece que cuando la temperatura y el número de moléculas de un gas permanecen constantes, el volumen ocupado por él varía en forma inversamente proporcional a la presión que se ejerce sobre el gas.

Si en un capilar que tiene un extremo abierto se introduce un poco de mercurio, una cierta cantidad de aire quedará atrapada entre el extremo cerrado del capilar y el mercurio y el volumen ocupado por el aire será función tanto de la temperatura como de la presión. Si se mantiene la temperatura constante, las variaciones en la presión producirán cambios correspondientes en el volumen ocupado por el aire, que se manifestarán como cambios en la longitud de la columna de gas, ya que el radio del capilar se supone constante ^(1,2).

Cuando el capilar se encuentra colocado horizontalmente, la presión ejercida sobre el gas será únicamente la presión atmosférica. Si se cambia la posición a una vertical por ejemplo, con el extremo abierto hacia arriba, el aire tendrá que soportar además de la presión atmosférica, la presión ejercida por la columna de mercurio. En consecuencia, el aire ocupará un volumen diferente al anterior ^(1,2).

De esta forma, variando la posición del capilar y midiendo siempre el ángulo ϕ respecto a la horizontal, puede determinarse en cada caso la presión ejercida por la columna de mercurio P_{Hg} expresada en mm de Hg mediante la ecuación:

$$P_{Hg} = L_{Hg} \text{ sen } \phi$$

en donde L_{Hg} es la longitud de la columna de mercurio.

La presión total ejercida sobre el gas será entonces la presión atmosférica más (o menos) la presión ejercida por la columna de mercurio cuando se encuentra encima (o debajo) del aire encerrado.

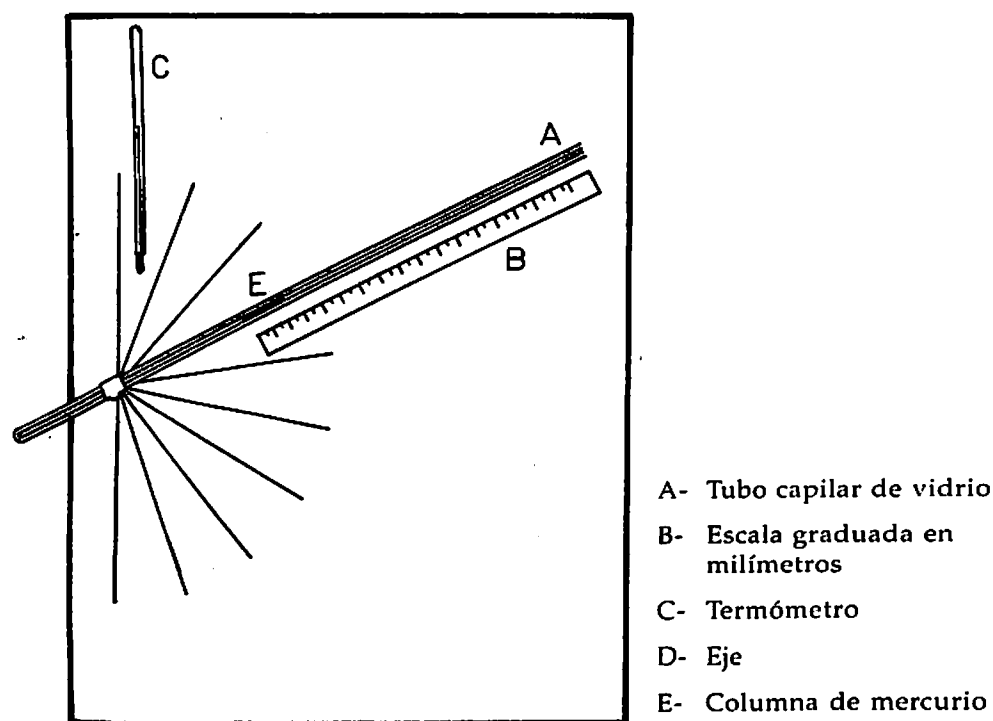


Figura 1.1
Aparato para el estudio de la Ley de Boyle.

PROCEDIMIENTO

Revisar que la columna de mercurio, la cual debe tener una longitud de 7 a 10 centímetros, no esté separada. Si esto ocurre debe unirse con la ayuda de un alambre.

Medir con una regla la longitud de la columna de mercurio y la longitud de la columna de aire cuando el capilar está en posición horizontal ($\phi = 0^\circ$). Anotar la temperatura.

Repetir el procedimiento anterior colocando el capilar en posición vertical con el extremo cerrado abajo y luego ir variando en 10° el ángulo respecto a la horizontal hasta tener el capilar en posición vertical con el extremo cerrado hacia arriba ⁽¹⁾.

Los cambios en la posición del capilar no deben ser bruscos con el fin de evitar la separación de la columna de mercurio o su salida del capilar. Además debe tenerse la precaución de no tocar el capilar en el sitio en que se encuentra el aire encerrado, para evitar cambios de temperatura que afectarían las lecturas.

CALCULOS

Determinar en cada caso la presión ejercida por la columna de mercurio en milímetros (P_{Hg}) y la presión total ejercida sobre el aire encerrado.

En una tabla registrar los valores obtenidos para ángulo del capilar (ϕ), longitud de la columna de aire en cm (L_{aire}), presión ejercida por el mercurio en mm (P_{Hg}) y presión total en mm (P_{total}). Incluir la temperatura promedio a la que se efectuaron las medidas.

Construir una gráfica de presión total ejercida sobre el aire en función del inverso de la longitud de la columna de aire.

2. EL EFECTO DE FLOTACION Y SU RELACION CON TEMPERATURA

De acuerdo con la Ley de Charles-Gay-Lussac, a presión constante, el volumen de un gas varía linealmente con la temperatura.

Si dicho gas se encierra en un medio de elasticidad constante, como podría considerarse en primera aproximación una bomba de caucho y se coloca dentro de un termostato, la fuerza boyante ejercida por el agua sobre la bomba, la cual depende del volumen ocupado por el gas, será entonces directamente proporcional a la temperatura. Adicionando pesas conocidas, el balón se sumerge en un termostato a una profundidad aproximada de 8 centímetros para que la fuerza de deformación ejercida por el agua sobre las paredes de la bomba pueda considerarse despreciable. Al aumentar la temperatura llega un momento en que la bomba sube la superficie. A esa temperatura puede

considerarse que se ha alcanzado un equilibrio entre la fuerza que empuja hacia abajo el balón debido a las pesas y la fuerza boyante que tiende a llevarlo a la superficie⁽³⁾. En consecuencia :

$$F_{\text{pesas}} = F_{\text{boyante total}}$$

El agua, además de actuar sobre el balón, lo hace también sobre las pesas adicionadas. Entonces :

$$F_{\text{boy total}} = F_{\text{boy balón}} + F_{\text{boy pesas}}$$

o lo que es equivalente :

$$\text{Peso total adicional} = V_{\text{bal}} d_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{pesas}} d_{\text{H}_2\text{O}}$$

siendo $d_{\text{H}_2\text{O}}^T$ la densidad del agua a la temperatura a la que se alcanza el equilibrio de fuerzas y V_{pesas} el volumen ocupado por las pesas e igual a :

$$V_{\text{pesas}} = \frac{W_{\text{pesas}}}{d_{\text{pesas}}}$$

Puede apreciarse entonces que empleando un gas, en este caso aire, como substancia termométrica y la fuerza boyante sobre el balón como propiedad medible directamente relacionada con el volumen de gas, es posible ilustrar el principio general de la termometría de gases a presión constante.

PROCEDIMIENTO

Pesar una bomba de caucho vacía, luego inflarla de modo que su volumen sea aproximadamente de 200 cm³ y amarrar en el extremo un trozo de alambre previamente pesado.

En un termostato a temperatura ambiente colocar la bomba e ir adicionando pesas conocidas hasta que la bomba se sumerja. Mediante una resistencia y con muy buena agitación calentar al baño hasta que la bomba suba a la superficie. Registrar la temperatura observada, el peso total adicionado, así como el material de las pesas.

Repetir el procedimiento anterior, adicionando cada vez pesas de 1 o 2 g hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 40°C.

En caso de no disponer del valor de densidad de las pesas ella puede determinarse de manera simple mediante el Principio de Arquímedes, es decir midiendo el volumen de agua desplazado por un peso conocido del material cuya densidad se desea averiguar.

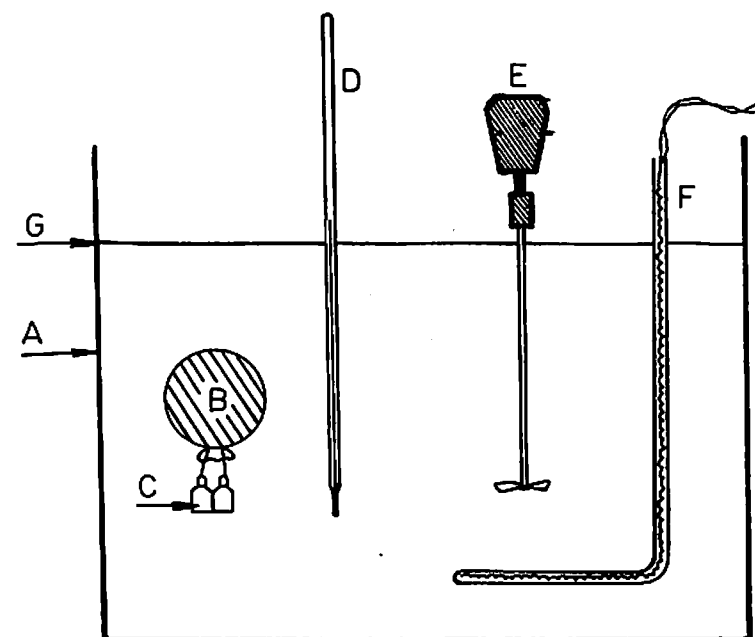


Figura 1.2
Montaje experimental para estudiar el efecto de flotación.

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| A- Recipiente de vidrio | D- Termómetro |
| B- Balón de caucho | E- Motor de agitación |
| C- Pesas | F- Resistencia eléctrica |
| | G- Nivel de agua |

CALCULOS

Determinar para cada temperatura, el peso total adicionado a la bomba incluyendo el peso del alambre al que se amarran las pesas.

Con los datos de densidad de las pesas (Tabla 1.2) y su peso real, hallado experimentalmente, así como la densidad del agua a las respectivas temperaturas, determinada por interpolación gráfica a partir de los datos que se dan en la Tabla 1.1 y el peso total adicionado a la bomba, determinar el volumen de aire a cada temperatura.

Construir una gráfica de volumen de gas en función de la temperatura.

Tabla 1.1 : Densidad del agua ⁽⁴⁾.

T (°C)	d(g/cm ³)
4.0	0.99997
10.0	0.99970
15.0	0.99910
20.0	0.99821
25.0	0.99705
30.0	0.99565
40.0	0.99222
50.0	0.98804

Tabla 1.2: Densidad de Pesas

Material	d _{Pesas} (g/cm ³)
Bronce	8.4
Acero-Cromo	8.0

Estos valores fueron determinados experimentalmente en el Laboratorio de Investigaciones Básicas, Universidad Nacional.

3. VARIACION DEL VOLUMEN DE UN GAS CON LA TEMPERATURA

Gay-Lussac encontró que el volumen ocupado por un gas varía en forma directamente proporcional con la temperatura, cuando la presión se mantiene constante.

Al colocar una pequeña cantidad de mercurio en un capilar que tiene un extremo cerrado, queda atrapada una cierta cantidad de aire que ocupará un volumen dependiente de las condiciones de presión y

temperatura. Si se mantiene en posición horizontal de modo que la columna de Hg no ejerza ninguna presión sobre el aire encerrado y se coloca el capilar en un baño termostático, se observa que al incrementar la temperatura, aumenta la longitud de la columna de aire encerrado o lo que resulta equivalente, aumenta el volumen que ocupa ya que se asume que el radio del capilar es uniforme^(2,3).

Cuando se busca analizar la variación del volumen con la temperatura a diversas presiones, puede cambiarse la posición del capilar a una misma temperatura y observar el volumen correspondiente. Si el proceso se efectúa a varias temperaturas y se emplean siempre las mismas posiciones para el capilar, es posible ver el efecto de la presión en la relación V-T.

En este caso la presión total ejercida sobre el gas deberá calcularse teniendo en cuenta la presión atmosférica y la presión ejercida por la columna de Hg. como se explica en la experiencia 1.

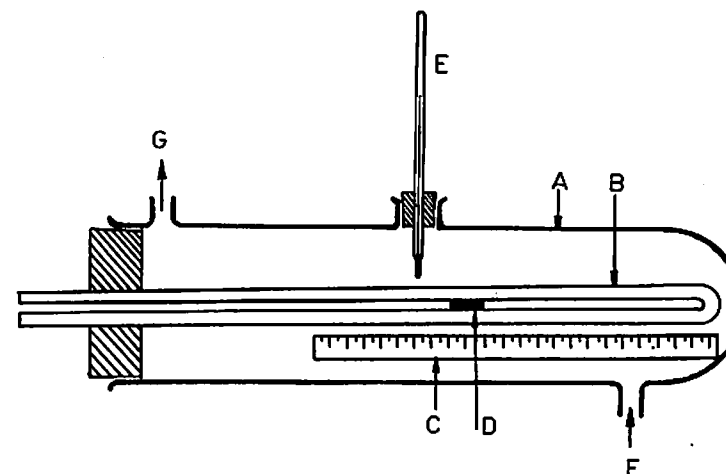


Figura 1.3
Equipo para medir la variación del volumen de un gas con la temperatura.

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| A- Chaqueta de vidrio | E- Termómetro |
| B- Tubo capilar | F- Entrada de agua |
| C- Escala graduada en milímetros | G- Salida de agua |
| D- Mercurio | |

PROCEDIMIENTO

Verificar que la columna de mercurio dentro del capilar no tenga separaciones; si las hay debe unirse con ayuda de un alambre.

Colocar el capilar dentro de una camisa termostataada a temperatura ambiente y dejar un tiempo suficiente, 5-10 minutos, para alcanzar equilibrio térmico. Registrar la temperatura y la longitud de la columna de aire, L_{aire} . Si el capilar no está en posición horizontal debe registrarse también la longitud de la columna de mercurio L_{Hg} y el ángulo ϕ que forma el capilar respecto a la horizontal.

Cuando se quiere analizar el comportamiento V-T a varias presiones, se debe variar la posición del capilar y en cada caso anotar L_{aire} y el ángulo ϕ .

Repetir el procedimiento anterior a varias temperaturas en un rango entre temperatura ambiente y 45°C , teniendo la precaución de esperar en cada caso el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio térmico.

CALCULOS

Determinar la variación del volumen en función de la temperatura a partir de una gráfica de la longitud de la columna de aire en el capilar en función de la temperatura. Si se conoce o puede medir el radio del capilar, puede calcular el volumen de aire a partir de la longitud de la columna.

Hallar la presión efectiva, (en milímetros de mercurio) que actúa sobre la columna de aire en caso que el capilar no se encuentre en posición horizontal (ver experiencia 1).

$$P_{\text{total}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{Hg}} = P_{\text{atm}} + L_{\text{Hg}} \text{ sen } \phi.$$

Si estudia la variación del volumen con la temperatura a varias presiones, dibuje las correspondientes gráficas en el mismo papel para analizar el efecto de la presión.

4. VARIACION DE LA PRESION DE UN GAS CON LA TEMPERATURA

La presión ejercida por un gas varía linealmente con la temperatura, cuando su volumen se mantiene constante y el gas presenta un comportamiento ideal.

Al introducir una pequeña cantidad de mercurio en un capilar que tiene un extremo cerrado, queda encerrada una cierta cantidad de aire cuyo volumen será función de las condiciones de presión (P_1) y temperatura (T_1) del laboratorio, como se indica en las experiencias 1 y 3⁽²⁾.

Al variar la temperatura, el volumen ocupado también cambia. Puede entonces medirse la presión que es necesario aplicar para que a la nueva temperatura (T_2), el sistema vuelva a ocupar el volumen (V_1) que tenía inicialmente ⁽²⁾.

Esta presión será igual a la presión P_2 ejercida por el gas a la temperatura T_2 , cuando el volumen se mantiene constante. Asumiendo que el radio del capilar es constante, la longitud de la columna de aire será directamente proporcional al volumen ocupado por el gas.

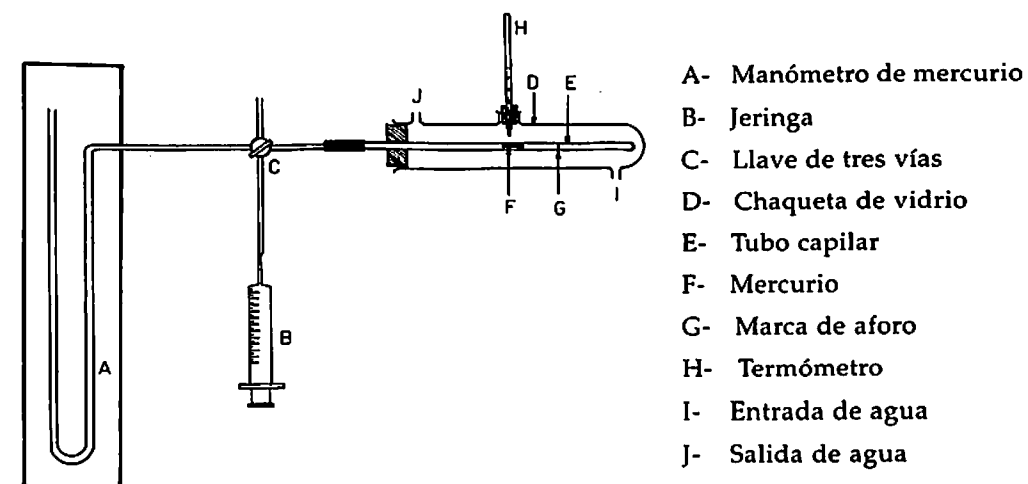


Figura 1.4
Montaje experimental para medir la variación de la presión de un gas con la temperatura.

Colocar el capilar al cual se le ha adicionado el mercurio en una camisa termostataada provista de un termómetro. El extremo abierto del capilar está conectado a una llave de tres vías, una de las cuales va a una jeringa y la otra a un manómetro de tubo abierto, como se indica en la figura 1.4.

Iniciar la experiencia a 20°C; dejar que el sistema alcance el equilibrio térmico y determinar la longitud de la columna de aire, L_{aire} a presión atmosférica.

Aumentar la temperatura en 5°C y una vez que el sistema alcance el equilibrio, ejercer mediante la jeringa, la presión necesaria para que la longitud de la columna de aire vuelva a adquirir el valor inicial. Registrar la lectura del manómetro y la del termómetro.

Continuar la experiencia efectuando variaciones de temperatura de aproximadamente 5°C, hasta llegar a 50°C.

CALCULOS

Registrar en una tabla los datos de presión en función de temperatura y anotar el valor de la longitud de la columna de aire.

Construir una gráfica de P (mm) vs temperatura (°C) y a partir de ella, analizar el comportamiento del sistema.

5. DENSIDAD Y PESO MOLECULAR APARENTE DEL AIRE

Cuando se trabaja a presiones bajas, como puede considerarse la presión atmosférica, la mayoría de los gases se ajustan al comportamiento previsto por el modelo de gases ideales y en consecuencia cumplen su ecuación de estado.

$$PV = nRT = \frac{w}{M} RT$$

Si las condiciones experimentales permiten mantener la presión y el volumen ocupado por el gas constantes, es posible hallar a varias temperaturas la cantidad de aire presente en un volumen dado y con ello determinar tanto la densidad del aire como su peso molecular promedio.

PROCEDIMIENTO

La experiencia se realiza usando una celda de vidrio de volumen conocido. Si no se dispone de la celda puede emplearse un erlenmeyer al que se le pueda ajustar herméticamente un tapón de caucho provisto de una llave que conecte el sistema con la atmósfera⁽⁹⁾.

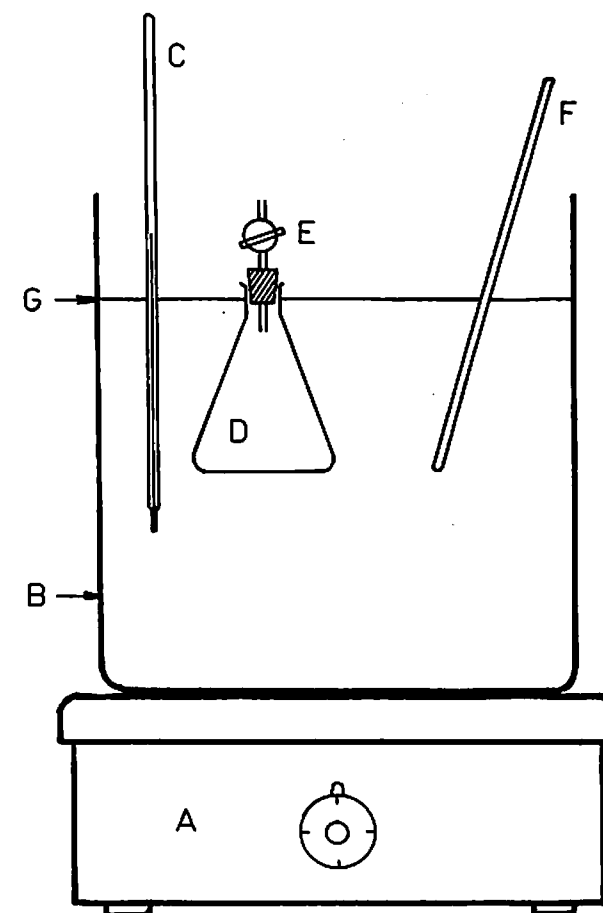


Figura 1.5

Montaje experimental para la determinación de la densidad del aire.

- | | |
|------------------------------------|-------------------|
| A- Plancha de calentamiento | E- Llave |
| B- Recipiente para el baño de agua | F- Agitador |
| C- Termómetro | G- Nivel del agua |
| D- Celda o Erlenmeyer | |

El volumen del recipiente tapado puede determinarse, pesando el recipiente vacío y lleno de agua y utilizando la densidad del agua a la temperatura de la calibración ⁽⁴⁾

La primera lectura se efectúa a temperatura ambiente, la cual se mide con precisión no inferior a 0,1°C. Cerrar la llave que conecta el sistema con la atmósfera y pesarlo en balanza analítica.

Colocar el erlenmeyer limpio y seco en un baño termostático, o en vaso de precipitados con agua a temperatura ambiente, la cual se mide con precisión no inferior a 0,1°C. Abrir la llave para permitir que salga la cantidad de aire necesaria para mantener presión constante y dejar que el sistema alcance el equilibrio térmico durante cerca de 10 minutos. Cerrar la llave y secar muy bien el recipiente para luego pesarlo.

Repetir el procedimiento a cinco temperaturas más. La última puede ser la correspondiente a la temperatura de ebullición del agua.

CALCULOS

El peso molecular promedio del aire puede calcularse directamente de la ecuación de estado de los gases ideales :

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

Para ello es necesario conocer la presión, en éste caso P_{atm} , que en Bogotá es 560 mmHg, el volumen de la celda o el erlenmeyer, la temperatura y el peso en gramos del gas confinado en la celda. Este último valor requiere conocer el peso de la celda vacía, esto es, el peso de la celda previamente evacuada, para poder restar este valor al dato experimental de peso de la celda llena de aire.

Si no se dispone del peso de la celda vacía, el peso molecular puede hallarse de manera indirecta empleando el método que se describe a continuación :

La ecuación :

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

puede transformarse así :

$$\frac{MPV}{RT} = w$$

Donde, por las condiciones del experimento, PV es constante. R es la constante de los gases y M el peso molecular del gas contenido en el volumen V. En nuestro caso se asume que la proporción de los gases que componen el aire no varía con la temperatura y que por lo tanto M es también constante.

El peso w de aire contenido en la celda es igual al peso total del sistema w_t , menos el peso del sistema evacuado (w_{vac}) esto es $w = (w_t - w_{vac})$. Así tendremos :

$$\frac{MPV}{R} \frac{1}{T} = (w_t - w_{vac})$$

o bien:

$$w_t = \frac{MPV}{R} \frac{1}{T} + w_{vac}$$

Una gráfica de peso total del sistema contra $1/T$ (T es la temperatura absoluta), tendrá como pendiente MPV/R ; conociendo PV y R se calcula M. También se puede calcular w_{vac} tomando un punto de la gráfica y despejando el valor que se desea.

Con los datos obtenidos calcular la densidad del aire a las temperaturas a las que se desarrolló la experiencia. Interpolando en la gráfica hallar el valor de la densidad a 25°C.

Calcular el valor que podría esperarse para esta densidad asumiendo la ley de los gases ideales.

6. BICARBONATO EN ALKA-SELTZER

En este experimento se produce dióxido de carbono al hacer reaccionar la mezcla sólida que constituye el Alka-Seltzer, con agua acidulada. A partir del volumen medido del gas que resulta, se puede calcular el porcentaje de bicarbonato, asumiendo que todo el dióxido de carbono proviene de esta sustancia ⁽⁶⁾.

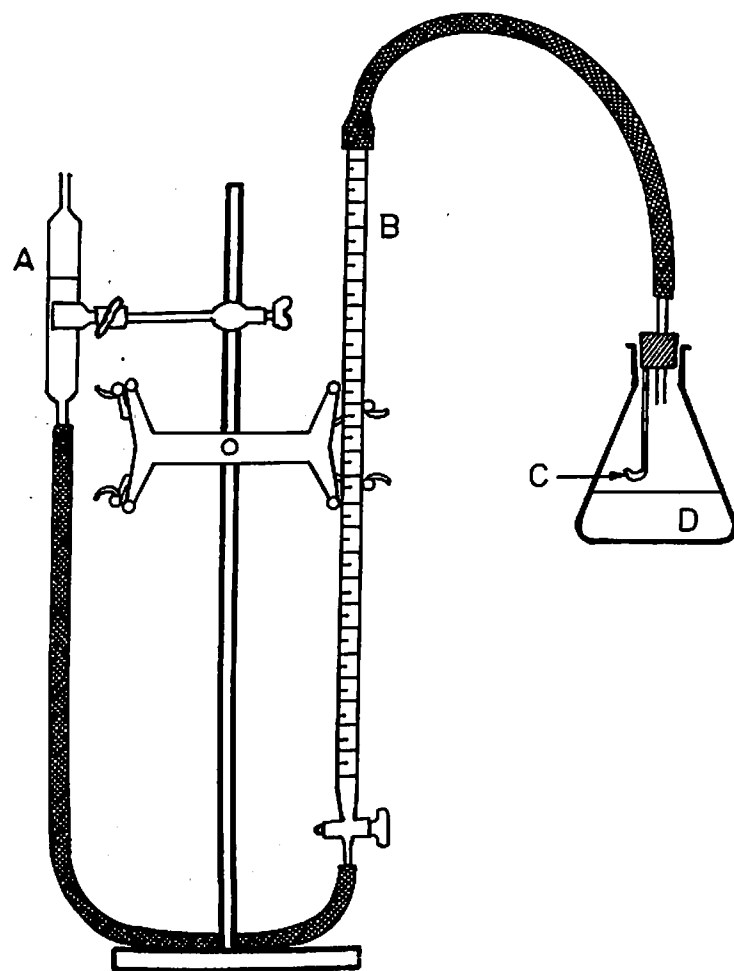


Figura 1.6
Aparato para la determinación del contenido de Bicarbonato de Sodio en el Alka-Seltzer.

- A- Bulbo nivelador
B- Bureta
C- Trozo de Alka-Seltzer
D- Agua acidulada

PROCEDIMIENTO

Se pesa una fracción de tableta de Alka-Seltzer de aproximadamente 0,3 gramos determinando su peso con precisión de $\pm 0,01$ g. En el erlenmeyer se colocan 100 mililitros de ácido clorhídrico 1,0N. El pedazo de tableta se amarra cuidadosamente con un hilo y se instala

en el aparato que se muestra en la figura 1.6. El bulbo nivelador se coloca de tal manera que en la bureta (de 100 cm³ de capacidad), el nivel del líquido esté en la última marca superior. Cuidadosamente se pone en contacto el Alka-Seltzer con el agua, ladeando el erlenmeyer. Tomar todas las precauciones para que no escape el dióxido de carbono que se produce, agitando continuamente hasta que no se observen cambios en el nivel del líquido en la bureta. Cuando la reacción se completa se mide el volumen de dióxido de carbono por medio de la bureta. Para esto se tiene que mover el bulbo nivelador a fin de igualar la presión interna con la presión atmosférica. La temperatura del laboratorio debe anotarse.

CALCULOS

Con los datos tomados: volumen de dióxido de carbono, peso de tableta usado, temperatura y presión del laboratorio, puede calcularse el porcentaje en peso de bicarbonato que contiene el Alka-Seltzer.

Deben hacerse todas las correcciones del caso para calcular la cantidad de dióxido de carbono en condiciones normales.

Use la Ley de Dalton y la presión de vapor del agua a la temperatura del laboratorio, para encontrar la presión del dióxido de carbono. La presión de vapor del agua a 20°C es 17.5 mm Hg.

En el cálculo anterior no se considera la pequeña cantidad de dióxido de carbono disuelto debido a su baja solubilidad en agua y en soluciones acuosas. Sin embargo, si se dispone del dato de solubilidad del dióxido de carbono en la solución acuosa de ácido clorhídrico de la concentración empleada, a la temperatura de la experiencia, es posible hacer la corrección pertinente.

7. PESO MOLECULAR DE UN GAS

En esta experiencia se determina el peso molecular de un gas introduciendo una cantidad conocida del mismo en un balón cuyo volumen se ha hallado previamente. Asumiendo que a las condiciones de la experiencia el gas se comporta idealmente, puede entonces aplicarse la ecuación de estado:

$$PV = nRT = \frac{w}{M} RT$$

PROCEDIMIENTO

En este caso se va a determinar el peso molecular promedio del gas utilizado para llenar encendedores de cigarrillos. El montaje experimental se muestra en la figura 1.7.

Se pesa el tanque de gas y se conecta al equipo que se encuentra con la llave cerrada y con el balón desinflado completamente. Se abre la llave lentamente y se permite la entrada de gas, hasta llenar el balón. En ese momento se cierra la llave, se lee la presión en el manómetro y se determina la temperatura. Con el balón lleno, se mide su perímetro para calcular posteriormente el volumen ^(3.7).

Una vez obtenidos los datos anteriores se pesa nuevamente el tanque de gas, para hallar la cantidad de gas transferido al balón.

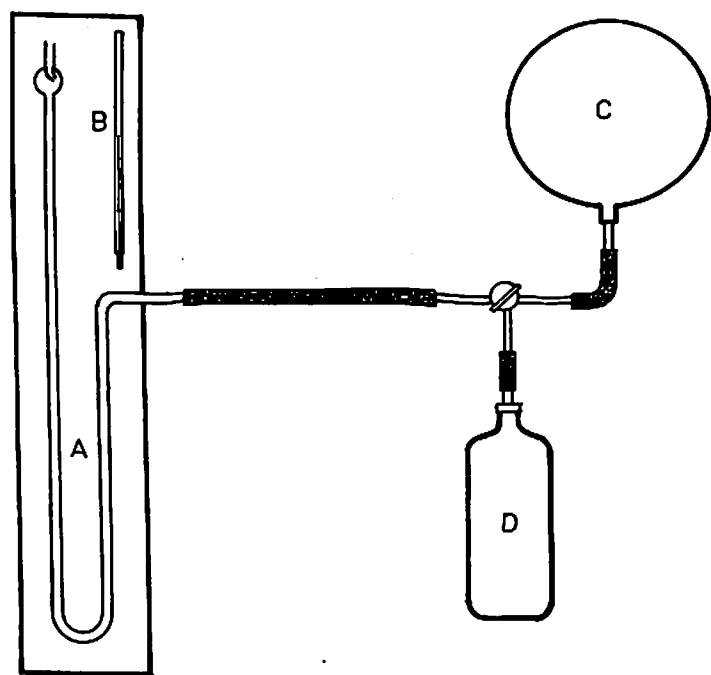


Figura 1.7

Aparato para la Determinación del Peso Molecular de un Gas.

A- Manómetro
B- Termómetro

C- Balón plástico
D- Fuente de gas

CALCULOS

El peso molecular del gas se calcula por medio de la ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT = \frac{w}{M} RT$$

8. DETERMINACION DE LA CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES

En esta experiencia se utiliza la Ley de los Gases Ideales con un gas cuyo peso molecular se conoce para encontrar el valor de la constante universal R de los gases.

PROCEDIMIENTO

El montaje es similar al descrito en la experiencia 7 "Peso Molecular de un Gas". Como fuente de gas se utiliza dióxido de carbono sólido colocado en un tubo de ensayo a cambio del tanque de gas para encendedor ^(2.7).

Inicialmente se mide el perímetro del balón para hallar su radio y calcular el volumen del mismo. Con este dato se puede hallar un estimativo de la cantidad en gramos de dióxido de carbono necesaria para llenar el balón.

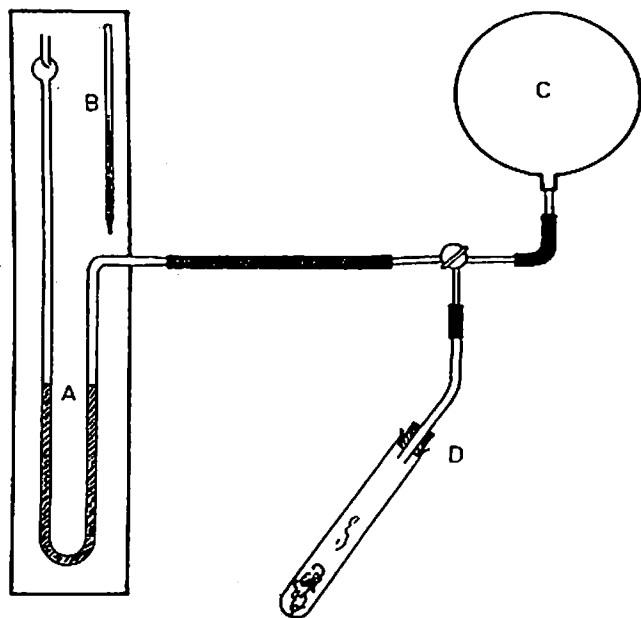


Figura 1.8

Aparato para la Determinación de la constante R.

A- Manómetro
B- Termómetro

C- Balón plástico
D- Fuente de gas.

Sobre la balanza se coloca un tubo previamente pesado y se adiciona una cantidad de dióxido de carbono sólido ligeramente mayor que la calculada. Cuando, por gasificación del dióxido de carbono, se alcanza el peso requerido se cierra el tubo y se conecta rápidamente al sistema.

Cuando todo el dióxido de carbono haya pasado a la fase gaseosa, se leen la presión del sistema y la temperatura ambiente.

CALCULOS

La constante R según la ecuación de estado de los gases ideales está dada por la expresión:

$$R = \frac{PV}{nT}$$

En esta ecuación se remplazan las cantidades determinadas en la experiencia y el peso molecular M del dióxido de carbono. La temperatura T deberá expresarse en Kelvin, el volumen V en litros y la presión P en atmósferas. Esta última se halla adicionando a la presión atmosférica, el valor leído en el manómetro, teniendo en cuenta su signo.

REFERENCIAS

1. HERMENS, R.A. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 764.
2. BLANCO, L.H.; ROMERO, C.M. *J. Chem. Educ.* 1995, 72, 933.
3. CARNEY, G.D.; KERN, C.W. *J. Chem. Educ.* 1979, 56, 823
4. RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B. *Organic Solvents en Techniques of Chemistry*, Vol.II.A.; Weissberger, A. Ed., 3ª ed.; Wiley Interscience: New York, 1970.
5. HARRIS, A.D. *J Chem. Educ.* 1984, 61, 75.
6. PECK, L.; IRGOLIC, K.; O'CONNOR, R. *J. Chem. Educ.* 1980, 57, 517.
7. MURDOCK, H.D.; HAWTHORNE, R.M. *J. Chem. Educ.* 1973, 50, 528 .

INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA

1. TERMOMETRO DE GASES

El uso de los gases como fluido termométrico es de gran importancia histórica en el desarrollo de la termodinámica y también en la medida de temperatura con gran precisión y muy buena exactitud.

A presiones muy bajas y temperaturas relativamente altas los gases tienden a comportarse como gases perfectos y por lo tanto obedecen la ecuación:

$$P V = n R T$$

Si la anterior condición se cumple, se obtiene una clase de fluido termométrico con la cual se puede construir un termómetro cuyo comportamiento no depende de la substancia que se use en el caso particular. Cuando los instrumentos de medida de que se dispone en el montaje experimental de un termómetro de gases son lo suficientemente sensibles y el montaje mismo es adecuado, los datos experimentales reflejarán el hecho de que los gases reales se desvían del comportamiento ideal. Si esta situación se da, hay que proceder a hacer las correcciones necesarias.

El termómetro de gases que se recomienda con más frecuencia es el que usa el método del volumen constante. Una cantidad de gas se aísla en un volumen V , a diferentes temperaturas de interés y se miden las presiones necesarias para mantener ese volumen V constante ^(1,2).

PROCEDIMIENTO

En la Figura 2.1 se muestra el equipo usado en esta experiencia.

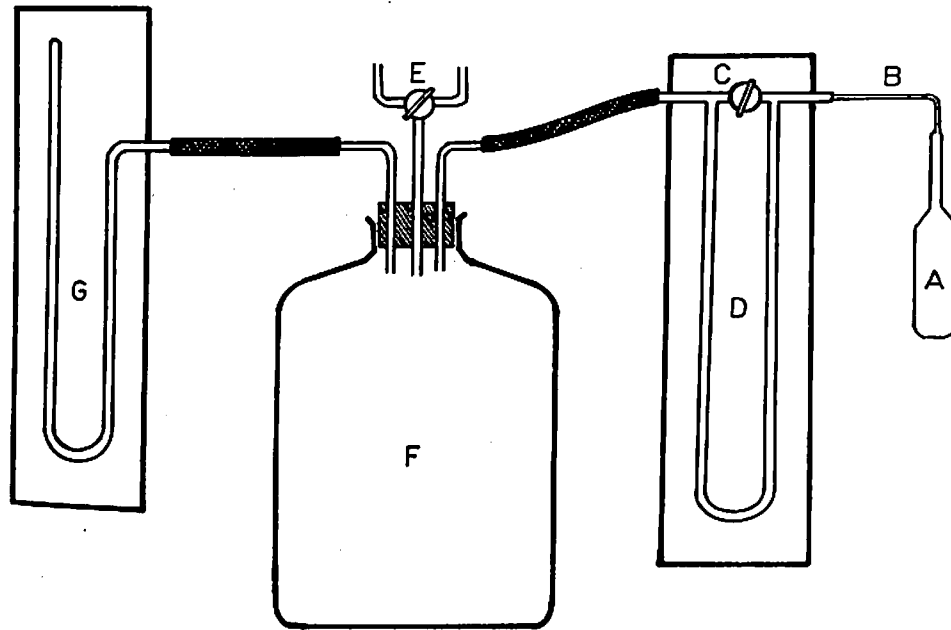


Figura 2.1
Termómetro de Gas a Volumen Constante.

- | | |
|------------------------------------|--|
| A- Bulbo que contiene el gas | E- Llave de dos vías: una conecta a la |
| B- Conexión hecha en tubo metálico | bomba de vacío, la otra al tanque de gas |
| C- Llave de vidrio | o a la atmósfera |
| D- Manómetro de cero | F- Botellón de 20 litros de capacidad |
| | G- Manómetro de lado cerrado |

El fluido manométrico para D y para G es mercurio.

Usando la llave E se conecta el sistema a la bomba de vacío manteniendo la llave C abierta; cuando se obtiene un valor estable para la altura de las columnas en el manómetro G, se cierra la llave E.

Se coloca un recipiente con una mezcla hielo-agua de tal modo que el bulbo A quede completamente sumergido. Se abre la llave E al

tanque de gas o a la atmósfera hasta que el sistema quede a una presión arbitraria, cercana a 200 mmHg. Se lee el valor de la presión en el manómetro G, que corresponde a la presión en el punto de hielo P_H .

Se coloca la llave C en la posición que aísla la rama izquierda de la rama derecha del manómetro D. De esta manera el gas contenido en el bulbo A, en la conexión B y en la rama del manómetro conectada al bulbo, queda separado del resto del aparato.

Se varía la temperatura del baño que rodea el bulbo, cambiando la mezcla hielo-agua, por agua a una temperatura conocida, se espera el tiempo suficiente para que la lectura del manómetro D se estabilice. Usando la llave E, se deja entrar aire hasta que se igualen de nuevo las ramas del manómetro D. Se lee la presión en el manómetro G. Se procede de igual manera para ocho o diez valores de la temperatura, los cuales se anotan.

Se pueden hacer las siguientes variaciones a este procedimiento:

1. Cambiar el gas usado. En este caso una rama de la llave E se conecta al tanque de gas. Se deja entrar gas cuidadosamente y a continuación se evacúa el sistema. Este procedimiento se puede repetir dos veces. A partir de este momento se procede del modo descrito para el caso del aire.

2. Usar baños frigoríficos que proporcionen temperaturas menores que la de la mezcla de hielo-agua. En este caso se obtiene la igualdad de alturas de las ramas del manómetro D, usando apropiadamente la evacuación y la entrada de aire por medio de la llave E.

CALCULOS

A bajas presiones y asumiendo que el gas se comporta idealmente se cumple la ecuación:

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} 273,15 \frac{P}{P_H}$$

La anterior relación puede escribirse de la forma:

$$P = \frac{P_H}{273,15} T + b$$

Esta es una ecuación del tipo $Y = ax + b$, donde

$$Y = P, x = T, a = \frac{P_H}{273,15} \text{ y } b = 0$$

La gráfica de P vs T es una recta que al ser extrapolada a $P = 0$, debe conducir al valor del cero absoluto de temperatura.

2. DETERMINACION DEL CERO ABSOLUTO

Esta determinación del cero absoluto es una aplicación de la Ley de Charles. Por extrapolación de resultados que se obtienen a temperaturas entre la del ambiente y una de aproximadamente $60^\circ\text{C}^{(3)}$.

PROCEDIMIENTO

El montaje experimental que se usa en esta práctica se muestra en forma esquemática en la figura 2.2.

Las partes principales del aparato son: una jeringa de 50 ml de capacidad, conectada a un erlenmeyer que tiene un termómetro y una salida a un manostato de aceite de silicona. El erlenmeyer y la jeringa están sumergidos en un baño de agua, al que puede cambiarse la temperatura por medio de una resistencia eléctrica⁽³⁾.

Al comenzar la experiencia la temperatura del baño será la temperatura ambiente, alrededor de 20°C . Se saca el émbolo de la jeringa hasta que se obtenga una lectura de aproximadamente 5 ml, manteniendo los niveles de aceite en los tubos interno y externo del manostato iguales. Se toma la lectura de temperatura. Se desplaza el émbolo 5 ml y se comienza a calentar el baño de agua. Se espera hasta que los niveles de aceite en el manostato se igualen y se lee la temperatura. Se repite este procedimiento hasta tener ocho lecturas. El volumen del erlenmeyer se mide usando agua destilada a una temperatura conocida y se determina el volumen muerto midiendo el diámetro y la longitud de las mangueras y de las conexiones entre el erlenmeyer y el nivel de aceite en el tubo interno del manostato.

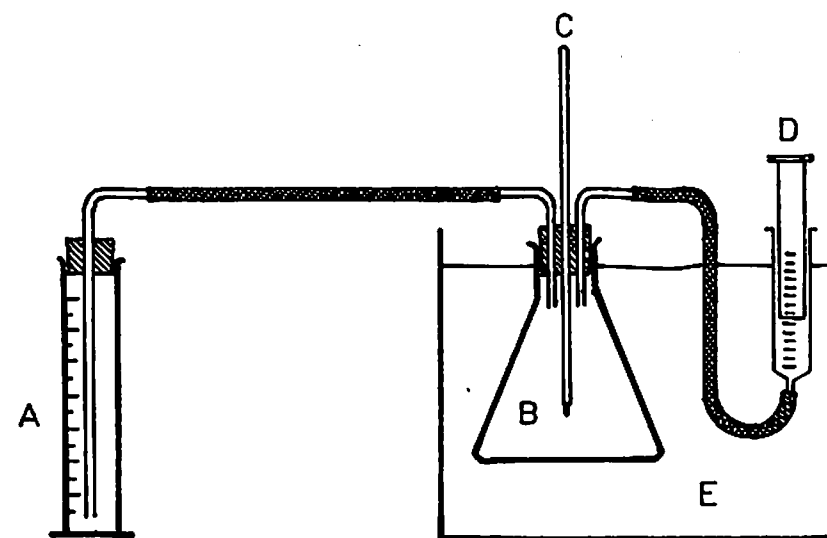


Figura 2.2
Aparato para la Determinación del cero absoluto.

- | | |
|------------------------|-----------------|
| A- Manostato de aceite | D- Jeringa |
| B- Erlenmeyer | E- Baño de agua |
| C- Termómetro | |

CALCULOS

Se hace una tabla de temperatura leídas y volumen desplazado en la jeringa. Esto sirve para confeccionar una gráfica donde el volumen desplazado es la variable independiente. Esta gráfica permite ver la consistencia interna de los datos y ajustarlos gráfica o numéricamente.

El volumen total del sistema se calcula a cada temperatura empleando el respectivo dato del volumen de la jeringa, el volumen del erlenmeyer y el volumen muerto. Se hace una nueva gráfica de temperatura en función del volumen total, que al ser ajustada permite extrapolar y determinar la temperatura que se obtendría a volumen cero.

3. COEFICIENTE GAMMA

Para una expansión reversible adiabática de un gas perfecto, el cambio en contenido de energía está relacionado con el cambio en volumen por la ecuación

$$dU = -pdV = \frac{nRT}{V} dV = -nRT d \ln V$$

Puesto que para un gas perfecto la energía interna U es función de la temperatura solamente, se puede escribir $dU = C_v dT$. Así se tiene⁽¹⁾:

$$C_v dT = -nRT d \ln V$$

Al integrar

$$C_v \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

Resulta:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

donde C_v , V_2 y V_1 son cantidades molares.

Consideremos ahora el siguiente proceso en dos pasos para un gas perfecto A:

PASO I : El gas A se expande adiabática y reversiblemente pasando de la presión P_1 a la presión P_2 .

PASO II : El gas vuelve a la temperatura T_1 a volumen constante.

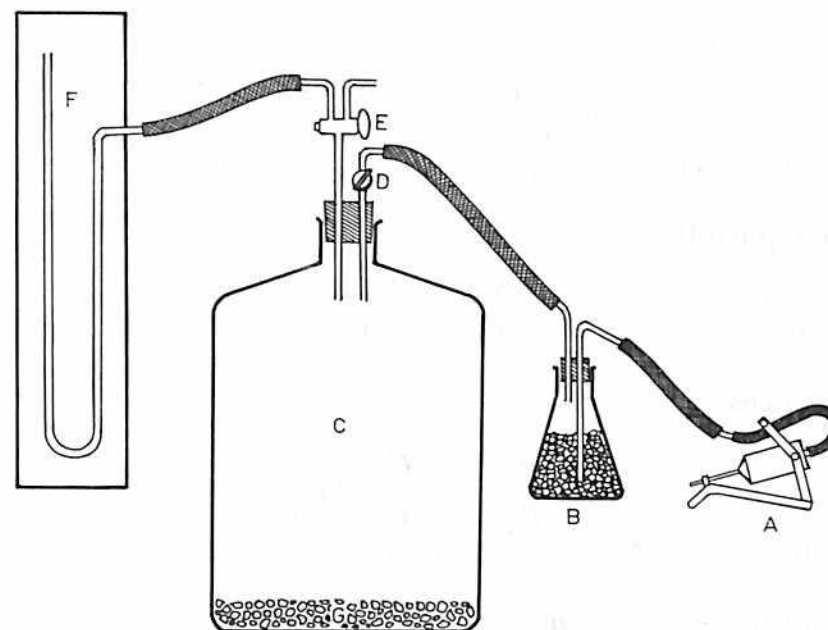


Figura 2.3
Aparato para la determinación del coeficiente γ

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| A- Bomba Mecánica | E- Llave de vidrio |
| B- Trampa para secado | F- Manómetro de aceite |
| C- Botellón de 20 litros | G- Sílica Gel |
| D- Llave de vidrio | |

En el paso I :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

Por aplicación de la ley de los gases ideales y usando el resultado obtenido para la expansión reversible adiabática, tenemos:

$$C_v \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{(C_v + R)}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{C_p}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Puesto que $C_p = C_v + R$ para un gas ideal.

En el paso II

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_3}$$

Entonces:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{C_p}{C_v} \ln \frac{P_1}{P_3}$$

$$y: \quad \frac{P_2}{P_3} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{\ln P_1 - \ln P_3} = \gamma$$

PROCEDIMIENTO

Se introduce aire en el botellón por medio del compresor mecánico, hasta obtener una presión que dé una diferencia de unos 30 centímetros entre las ramas del manómetro. Cuando se tenga una lectura estable se registra: esta es la presión P_1 . Se abre la llave que está colocada en el tapón del botellón, lo cual causa una expansión de gas hasta la presión atmosférica, P_2 . Se cierra la llave de nuevo y se deja estabilizar la lectura manométrica. Esta lectura es la presión final P_3 . Se repite este procedimiento seis veces⁽⁴⁾.

Los valores de P_1 y P_3 se calculan a partir de las lecturas que se hacen en el manómetro de aceite.

CALCULOS

Los datos que se han tomado de presión inicial y presión final se expresan como alturas de una columna de aceite en el manómetro.

$$\text{La ecuación } \frac{C_p}{C_v} = \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{\ln P_1 - \ln P_3} = \gamma \text{ puede simplificarse}$$

usando la expansión en serie del logaritmo natural y el peso de la columna de aceite, en función de su altura, para llegar a la expresión:

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$$

4. PRESION DE VAPOR EN FUNCION DE TEMPERATURA

La variación de la presión de vapor de una sustancia pura con la temperatura se expresa mediante la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Cuando la ecuación se aplica a un líquido puro en equilibrio con su vapor, la relación anterior se transforma para dar la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

En esta ecuación P representa la presión de vapor (atm o mm Hg), T la temperatura (K), ΔH , la entalpía molar de vaporización y R la constante universal de los gases.

A continuación se describen dos métodos diferentes para estudiar el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras.

El método dinámico se basa en la determinación del punto de ebullición a distintas presiones y se utiliza con líquidos de punto de ebu-

lución relativamente bajo como benceno, tetracloruro de carbono, etc. El método estático se emplea con líquidos de punto de ebullición más alto, como el agua y en él se mide el aumento en la presión generada por el líquido al aumentar la temperatura del sistema.

PROCEDIMIENTO

METODO DINAMICO

La presión se fija admitiendo una cierta cantidad de aire en el bulbo que contiene el líquido. Se calienta entonces el líquido hasta una temperatura en que su presión de vapor iguale la presión externa. En este momento el líquido entra en ebullición y la temperatura a la que ocurre el proceso se conoce como la temperatura de ebullición a esa presión externa, que es igual a la presión de vapor del líquido como ya se indicó^(3,5).

Para iniciar la experiencia, una vez se haya colocado el líquido en el balón, se evacúa totalmente el sistema. Para ello se enciende la bomba de vacío: la llave C debe estar en la posición adecuada para que conecte el aparato con la línea de vacío y se evacua durante cinco minutos. Se cierra la llave y se verifica que no haya escapes obteniendo constancia de la altura de las columnas de mercurio, h_1 y h_2 . Registrar estos valores.

Calentar el líquido suavemente, para evitar sobrecalentamiento, hasta que llegue a ebullición y leer la temperatura de equilibrio en el termómetro.

Dejar entrar una pequeña cantidad de aire, usando la llave C, de modo que se observe una variación en la altura de las columnas de mercurio de aproximadamente 10 mm. Registrar los valores de h_1 y h_2 y calentar nuevamente hasta ebullición, anotando la temperatura correspondiente. Repetir el procedimiento hasta que se igualen las ramas del manómetro (P atmosférica)

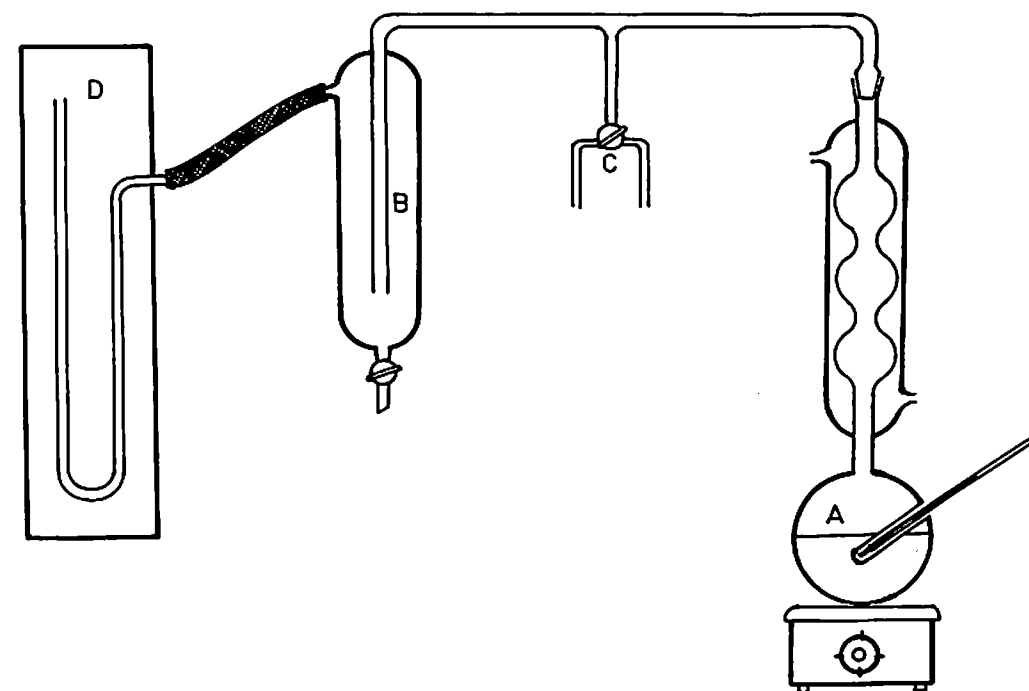


Figura 2.4
Aparato para la determinación de la presión de vapor de un líquido.
Método dinámico.

A- Ebulloscopio

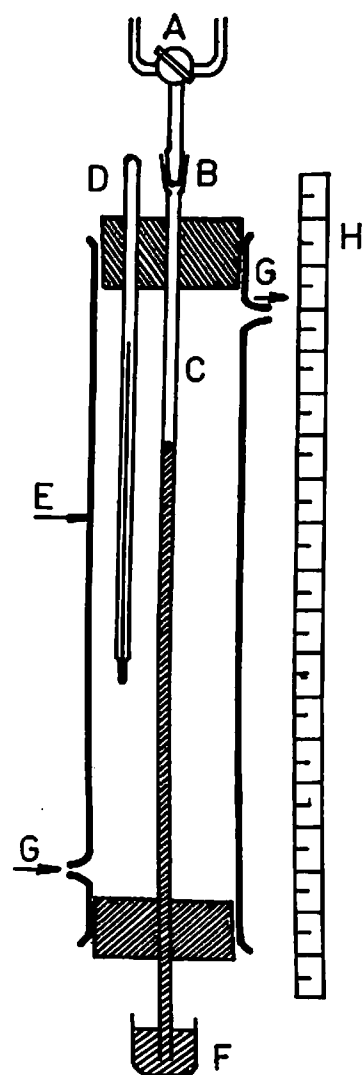
C- Llave de dos vías

B- Trampa

D- Manómetro de tubo abierto

METODO ESTATICO

En la experiencia se tiene una cámara totalmente evacuada y aislada de la atmósfera por una columna de mercurio. Esto corresponde al primer aparato diseñado para medir la presión atmosférica, es decir el primer barómetro^(6,7).



- A- Llave de vacío
- B- Unión Esmerilada
- C- Tubo de vidrio
- D- Termómetro Graduado en $1/10^{\circ}\text{C}$.
- E- Chaqueta de vidrio
- F- Recipiente con mercurio
- G- Entrada y salida de agua a temperatura controlada
- H- Escala graduada en milímetros

Figura 2.5
Aparato para la determinación de la presión de vapor de un líquido.
Método Estático.

Para iniciar la experiencia se hace vacío en el tubo C, conectando la llave A a una bomba. El mercurio del recipiente F sube por el tubo C hasta que la presión ejercida por la columna compense la presión atmosférica.

Se conectan enseguida la entrada y salida de agua a una bomba circuladora. Esta bomba sirve para pasar agua a temperatura conocida por la chaqueta E.

Usando la llave A dejar entrar aire lentamente hasta alcanzar la presión atmosférica. Introducir una pequeña cantidad de líquido en el tubo C abriendo la unión esmerilada B. Hacer nuevamente vacío. De este modo el líquido estará en la parte superior de la columna de mercurio y la presión de vapor que se genera hará variar la longitud de la misma columna. Se anota esta longitud y la temperatura leída en el termómetro D.

Se varía la temperatura del agua que circula aumentándola en 5°C . Cuando se estabilicen la presión y la temperatura se anotan los valores respectivos.

Los pasos anteriores se repiten hasta completar unos diez valores de presión y temperatura.

CALCULOS

Con los datos obtenidos empleando el método dinámico o el método estático, construir una gráfica de presión (atm) en función de temperatura (K). Analizar y discutir la forma de la curva.

Para calcular el calor de vaporización, hacer una gráfica de $\ln P$ en función del inverso de la temperatura. Determinar la pendiente de la gráfica y a partir del valor obtenido calcular el ΔH_v para el líquido estudiado.

Calcular el valor de la entropía de vaporización a la temperatura normal de ebullición. Discutir la validez de las aproximaciones efectuadas en la integración de la ecuación de Clapeyron.

Comparar el valor obtenido con el valor reportado en la literatura para la sustancia en cuestión⁽⁸⁾.

5. PRESION DE VAPOR DE UN SOLIDO

Así como los líquidos generan una presión de vapor a cualquier temperatura a la que se encuentren, las sustancias en fase sólida tienen la misma característica. Es el resultado del equilibrio sólido-vapor. Sin embargo los valores de estas presiones son usualmente muy bajos y su determinación experimental es difícil.

En esta experiencia⁽⁹⁾ se pasa un gas inerte a una temperatura conocida por una muestra pulverizada del sólido cuya presión de vapor se desea determinar. La rata de flujo del gas es relativamente baja, de tal manera que el sistema gas de arrastre-vapor del sólido está en condición de saturación. La pérdida de peso de la muestra sólida al pasar por ella una cantidad conocida de gas es función de la presión de vapor del sólido, a la temperatura que se haya escogido para la determinación. Como la temperatura se mantiene en el valor de la temperatura ambiente, la presión de vapor del sólido es baja y asumiendo la condición de saturación del gas de arrastre con el vapor del sólido, es posible aplicar la ecuación de los gases ideales así:

$$P = \omega RT(1/M)(1/V)$$

Donde P es la presión de vapor del sólido a la temperatura T, ω es la pérdida de peso de la muestra, V es el volumen total de gas de arrastre que produjo esa pérdida de peso y M el peso molecular.

PROCEDIMIENTO

El tanque A (Figura 2.6), contiene aire a una presión aproximada de 3 atm, la que se puede leer en el manómetro B. La llave C comunica por medio de una manguera flexible con una trampa que contiene cloruro de calcio o Sílica Gel para retener humedad. El aire seco llega a la celda F, interactúa con el sólido allí presente y pasa por el medidor de flujo G. (Figura 2,7).

En el experimento se usa un flujo de aire de 3 a 5 litros por hora. Para estar seguros de que se puede obtener este valor, se ajusta la llave C y se mide el flujo, conectando directamente la trampa E con el medidor de flujo G. Este aparato permite determinar la velocidad de flujo midiendo el tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer la distancia entre dos marcas en un tubo de diámetro conocido.

Pese la celda F con una cantidad cercana a un gramo del sólido cuya presión de vapor se va a medir (puede ser naftaleno o alcanfor). Conecte la celda en la posición adecuada. Deje pasar aire por una hora; durante este tiempo mida el flujo por lo menos seis veces usando el medidor G. Pese de nuevo la celda F y registre el valor de la temperatura del laboratorio.

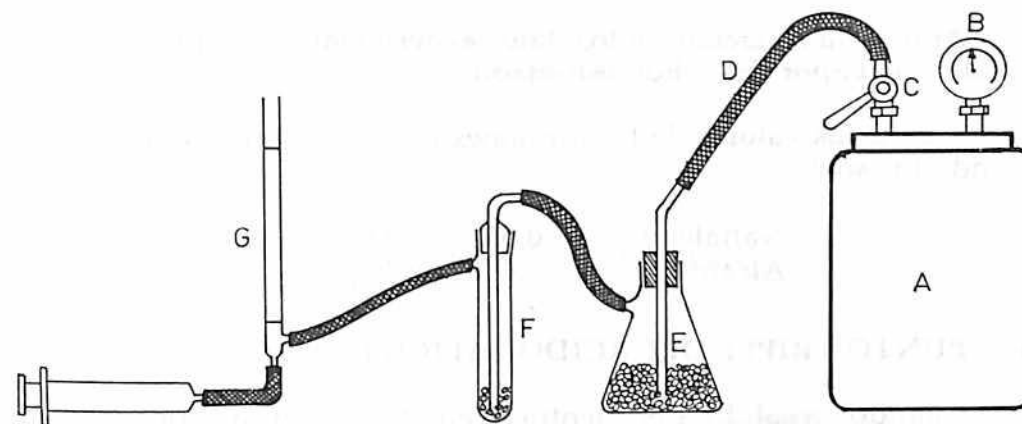


Figura 2.6

Aparato para medir la presión de vapor de un sólido.

- | | |
|----------------------|----------------------|
| A- Tanque metálico | E- Trampa de Humedad |
| B- Manómetro | F- Celda |
| C- Llave | G- Medidor de Flujo |
| D- Unión en manguera | |

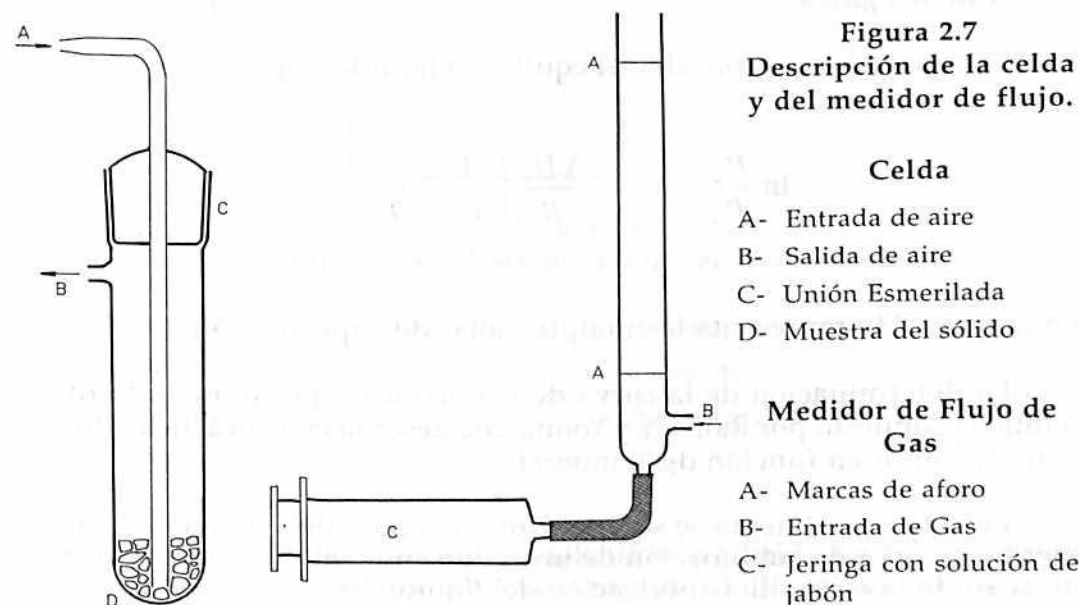


Figura 2.7
Descripción de la celda
y del medidor de flujo.

Celda

- A- Entrada de aire
- B- Salida de aire
- C- Unión Esmerilada
- D- Muestra del sólido

Medidor de Flujo de Gas

- A- Marcas de aforo
- B- Entrada de Gas
- C- Jeringa con solución de jabón

CALCULOS

Aplicar la ecuación a los datos experimentales para calcular la presión de vapor del sólido estudiado.

A 20°C los valores de las presiones de vapor de los sólidos recomendados son⁽⁸⁾:

Naftaleno :	0,052 mm Hg
Alcanfor :	0,411 mm Hg

6. PUNTO TRIPLE DEL ACIDO SALICILICO

Cuando un sólido se encuentra en equilibrio con su vapor, la ecuación integrada de Clapeyron que relaciona la presión de vapor del sólido con la temperatura se escribe:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

En donde P representa la presión de vapor (mm o atm), T la temperatura, ΔH_s la entalpía molar de sublimación y R la constante universal de los gases.

Esta ecuación es aplicable al equilibrio líquido-vapor.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

en la que ΔH_v representa la entalpía molar de vaporización.

La determinación de la curva de vaporización por el método dinámico propuesto por Ramsey y Young, fue descrita en la práctica "Presión de Vapor en función de Temperatura".

En este experimento se sigue ese método para determinar inicialmente la curva de sublimación de un sólido como el ácido salicílico y en seguida la curva de vaporización del líquido⁽¹⁰⁾.

Al llevar los resultados a una gráfica de $\ln P$ v.s. $1/T$ se obtienen dos rectas cuya intersección permite localizar el punto triple de la sustancia estudiada. Además se pueden calcular las entalpías de sublimación y de vaporización a partir de las pendientes de las rectas obtenidas.

PROCEDIMIENTO

En la figura 2.8 se describe el equipo usado.

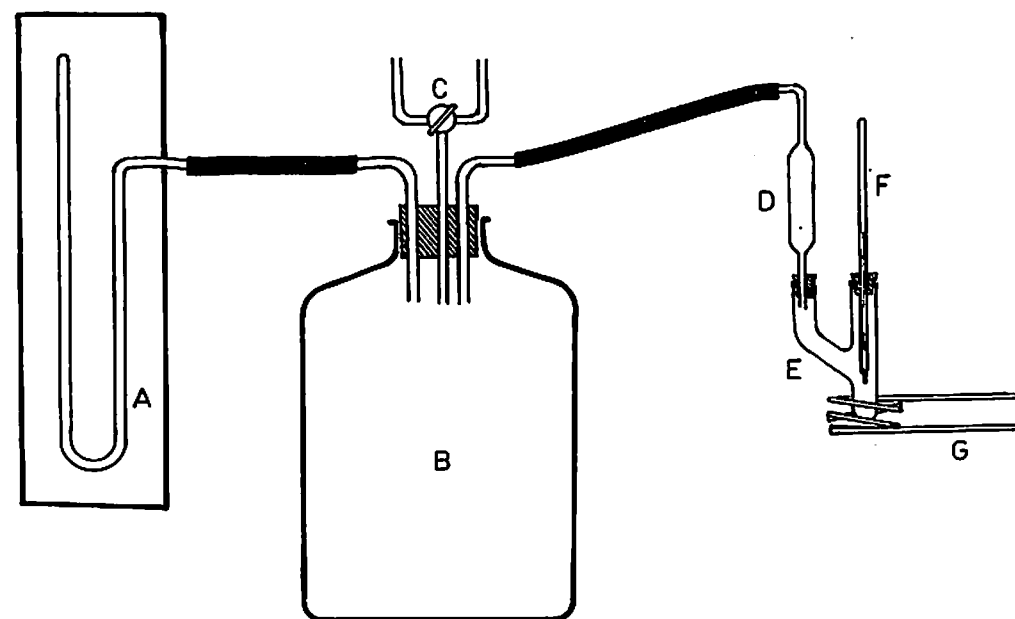


Figura 2.8
Equipo para la Determinación del Punto Triple.

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| A- Manómetro | E- Celda |
| B- Amortiguador | F- Termómetro |
| C- Llave de dos vías | G- Resistencia eléctrica |
| D- Trampa | |

En la celda E se coloca ácido salicílico en cantidad suficiente, mientras permanezca sólido, este cubra el bulbo del Termómetro F y cuan-

do funda, el nivel quede abajo del bulbo. Ajustar los tapones y conectar la celda a la línea de vacío usando la llave C.

Una vez que el sistema esté evacuado, cerrar la llave C y verificar que no hay entrada de aire. Calentar el tubo suavemente mediante la resistencia de calentamiento G hasta que el sólido empiece a sublimar y la temperatura adquiera un valor constante. Registrar la presión y la temperatura⁽¹⁰⁾.

Dejar entrar una pequeña cantidad de aire al sistema conectándolo a la atmósfera usando la llave C, de modo que la presión aumente aproximadamente 2 mm Hg. Calentar nuevamente el tubo y registrar los valores de presión y temperatura cuando se alcance el equilibrio.

Repetir el procedimiento hasta que el sólido funda lo que sucede cuando la presión está cerca de 20 mm y la temperatura se aproxima a 160°C. Continuar las lecturas con el líquido formado hasta que la temperatura de equilibrio alcance un valor de 230°C a una presión cercana a 440 mm Hg.

CALCULOS

Construir las gráficas presión (atm) v.s. temperatura (K) y de $\ln P$ v.s. $1/T$. En la segunda se deben obtener dos rectas cuya intersección corresponde al punto triple del sistema.

A partir de las pendientes de las rectas calcular las entalpías molares de vaporización y de sublimación y con esos resultados determinar la entalpía molar de fusión del ácido salicílico.

7. CALOR DE REACCION O SOLUCION

El calor absorbido o cedido por un sistema a presión constante, o lo que es equivalente, el cambio de entalpía, puede determinarse usando calorimetría adiabática.

El método adiabático, como su nombre lo indica utiliza un recipiente que aísla el sistema químico de los alrededores de modo que el calor desprendido o absorbido durante el proceso es igual, pero de signo contrario, al absorbido o desprendido por la parte interna del calorímetro que está en contacto con el sistema.

En todos los casos, el sistema está aislado de los alrededores y en consecuencia no interactúa térmicamente con ellos. Puede entonces escribirse:

$$\Delta H_{neto} = 0 = \Delta H_{proc} + \Delta H_{calor}$$

o, lo que es equivalente :

$$\Delta H_{proc} = -\Delta H_{cal}$$

en donde ΔH_{proc} indica el cambio térmico relacionado con el proceso que afecta el sistema estudiado y ΔH_{calor} el calor absorbido o desprendido por el calorímetro (partes internas). Se tiene entonces:

$$\Delta H_{proc} = - \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

En esta relación C representa la capacidad del sistema global incluyendo las partes internas del calorímetro que están en contacto con el sistema químico) y dT el cambio infinitesimal de temperatura producido durante el proceso.

Si C es constante en el intervalo de temperatura estudiado, la ecuación se puede integrar obteniéndose :

$$\Delta H_{proc} = - C \Delta T$$

donde $\Delta T = T_2 - T_1$ es el cambio de temperatura durante el proceso.

Para calcular el ΔH es necesario entonces conocer la capacidad calorífica de las especies involucradas así como la del vaso calorimétrico y demás partes constituyentes, como termómetro, agitador, etc.

La determinación de la capacidad calorífica del vaso se hace calibrando con un líquido cuya capacidad calorífica se conoce a varias temperaturas, o bien suministrando su trabajo eléctrico conocido al sistema y midiendo la diferencia de temperatura correspondiente⁽⁵⁾.

En esta experiencia se utilizará la calorimetría adiabática para determinar los cambios entálpicos asociados a:

- Reacción de un ácido fuerte y una base fuerte.
- Disolución de sales en agua.

PROCEDIMIENTO

Determinar el cambio térmico asociado a uno de los procesos^(5.11) que se citan a continuación y posteriormente medir la capacidad calorífica del sistema .

a- Reacción entre un ácido fuerte y una base fuerte.

Adicionar al calorímetro 250 ml de NaOH 0,5N a temperatura ambiente y revisar que tanto el termómetro como la resistencia de calentamiento estén sumergidos en el líquido. Leer temperaturas cada 15 segundos hasta alcanzar el equilibrio (3 minutos). Agregar entonces rápidamente 30 ml. de HCl 1N y continuar agitando y leyendo la temperatura en función del tiempo hasta que ésta permanezca constante o presente un descenso regular durante 5 minutos.

b- Disolución del Sulfato de Magnesio.

Colocar en el calorímetro 100 ml. de agua a temperatura ambiente y registrar las temperaturas cada 15 segundos durante 3-4 minutos. Adicionar una cantidad pesada de $MgSO_4$ (aproximadamente 10g) y continuar registrando el cambio de temperatura como el caso anterior.

c- Disolución de KNO_3 .

El procedimiento es el mismo solo que se adiciona 1g de KNO_3 a 100 ml de agua.

Para determinar la capacidad calorífica del sistema calorimétrico suministrando un trabajo eléctrico, debe buscarse que éste produzca un cambio de temperatura similar al del proceso estudiado a fin de compensar la pérdida por intercambio de calor entre el sistema y los alrededores. Por ello, en los procesos endotérmicos la calibración puede empezarse una vez se haya estabilizado la temperatura del sistema, mientras que en los procesos exotérmicos, el sistema debe enfriarse hasta llegar a una temperatura cercana a la inicial, antes de empezar la calibración.

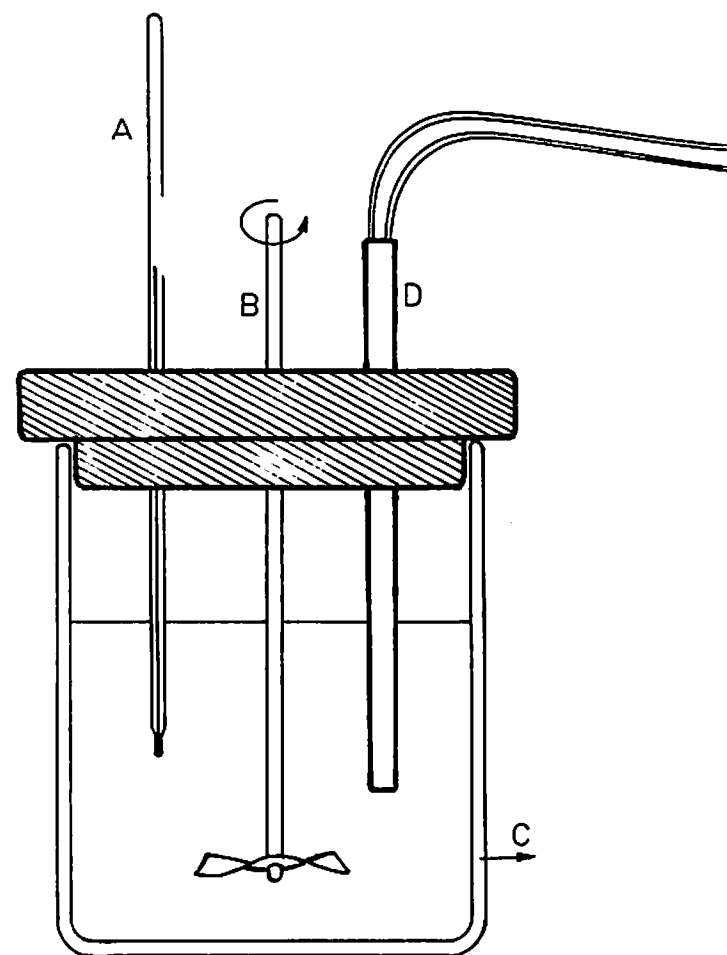


Figura 2.9
Calorímetro sencillo.

A- Termómetro
B- Agitador

C- Recipiente aislado
D- Resistencia eléctrica

Una vez que el sistema se encuentra a una temperatura inicial adecuada y estable, registrar su valor cada 30 segundos durante 4 minutos, agitando constantemente. Conectar la resistencia de calentamiento a una fuente de poder para producir un cambio de temperatura por calentamiento eléctrico similar al producido en el proceso estudiado. Además de registrar las temperaturas cada 30 segundos durante este periodo, deben anotarse los valores de voltaje, intensidad y

tiempo que dura el calentamiento. Una vez desconectada la fuente, se continúan las lecturas de temperatura en función de tiempo hasta que permanezca constante o presente un descenso regular.

CALCULOS

Puesto que en la práctica resulta imposible alcanzar una adiabaticidad total y además los procesos no son instantáneos, la determinación de los cambios de temperatura debe hacerse considerando las pérdidas del calorímetro.

Se construyen los termogramas (curvas temperatura-tiempo) para el proceso y la calibración. A fin de aplicar el método de Dickinson y compensar las pérdidas, se extrapola hasta más allá del punto medio de la curva la tendencia recta observada al principio (antes de la mezcla o del calentamiento) y al final (después de la mezcla o de apagar la fuente) de cada gráfica (ver figura 2.10).

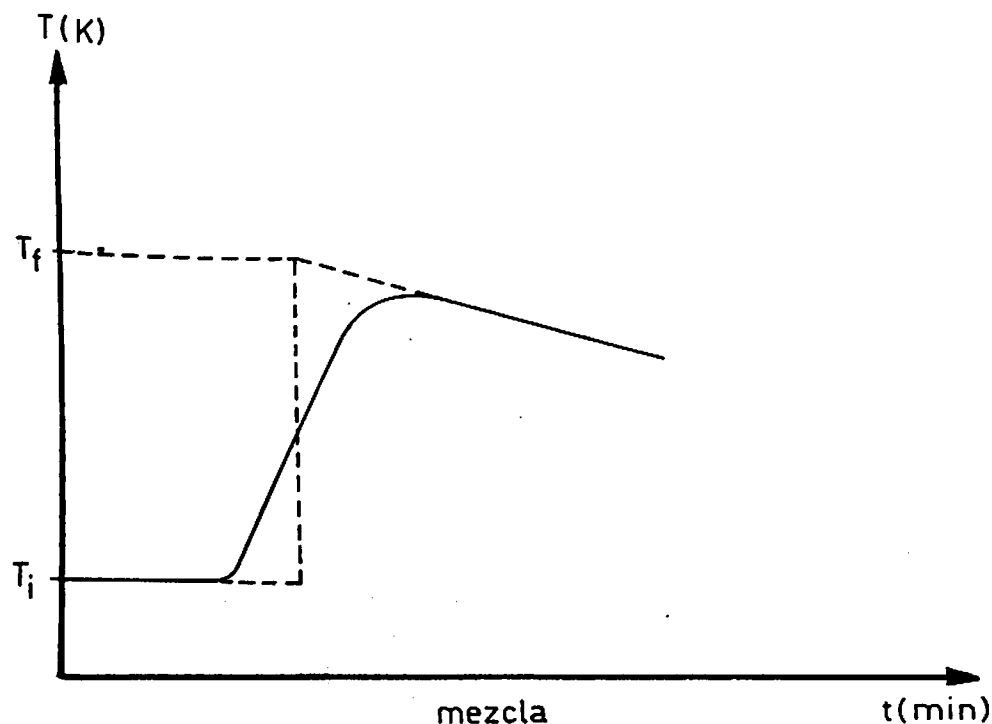


Figura 2.10

Método gráfico para la determinación de temperatura inicial y final.

Se traza luego una perpendicular al eje X buscando que las áreas que corte sean aproximadamente iguales y las intersecciones de esa perpendicular con las tangentes corresponderán a las temperaturas inicial y final del proceso.

Conociendo el ΔT_{cal} para la calibración, el voltaje, la intensidad y el tiempo de calentamiento se calcula la capacidad calorífica del sistema mediante la relación:

$$C \Delta T_{cal} = Vit$$

La determinación del cambio de entalpía para el proceso se hace con el valor calculado de capacidad y el ΔT para la reacción o la solución estudiada.

$$\Delta H = -C \Delta T$$

Este valor de ΔH debe expresarse por mol de reactivo limitante para el caso de la reacción o por mol de soluto disuelto para producir una solución de concentración conocida.

8. CALOR DE VAPORIZACION DE ACETONA

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, se tiene:

$$\Delta U = Q + W$$

En esta experiencia se busca analizar el proceso de evaporación de un líquido, bajo dos enfoques. En el primero, se escoge como sistema todo lo que está encerrado por las paredes adiabáticas del calorímetro, es decir la muestra líquida, la celda, las paredes internas del vaso Dewar, etc. En el segundo enfoque, el sistema calorimétrico es la muestra líquida, en este caso la acetona y los alrededores son los demás contenidos presentes en el calorímetro.

Cuando se escoge como sistema el calorímetro las paredes adiabáticas que lo separan de los alrededores, no permiten la interacción térmica sistema- alrededores y en consecuencia el flujo de calor es 0. El trabajo total hecho por el sistema será:

$$W = -P\Delta V + Vit$$

en donde Vit representa el trabajo eléctrico hecho sobre el sistema, razón por la que cambia el signo.

Se tiene entonces que :

$$\Delta U = W = -P\Delta V + Vit$$

O lo que es equivalente :

$$\Delta U + P\Delta V = \Delta H_v = Vit$$

Es decir, el calor de vaporización es igual al trabajo eléctrico que es necesario suministrar al sistema para producir un cambio de temperatura igual pero con signo contrario al producido por la evaporación de la cantidad de líquido considerado.

Este mismo enfoque podría desarrollarse de una manera ligeramente distinta. Si se asume que el sistema no interactúa con los alrededores, el calor absorbido por una parte del sistema (el líquido), debe ser cedido por el calorímetro.

$$\Delta H_v + C\Delta T = 0$$

En el segundo tratamiento se escoge el líquido como sistema. Está separado por una celda de vidrio de los alrededores, la cual actúa como pared diatérmica. El calor que toma el sistema durante la evaporación, ΔH_v , es cedido por los alrededores y puede determinarse a través de un experimento de calibración en el cual la capacidad del sistema se calcula midiendo el trabajo eléctrico que es necesario suministrar a los alrededores para producir un cambio de temperatura aproximadamente igual al del proceso⁽¹²⁾.

$$\Delta H_v = -C\Delta T_{vap}$$

siendo

$$C = \frac{Vit}{\Delta T_{cal}}$$

PROCEDIMIENTO

Colocar en una celda de vidrio 15 ml de acetona e introducirla en un vaso Dewar que contiene de 300 a 350 ml de agua, como se muestra en la figura 2.11. Adicionar a la celda unas perlas de ebullición para lograr una evaporación regular. La agitación se lleva a cabo con la celda y debe mantenerse a lo largo de la experiencia⁽¹²⁾.

Dejar que el sistema adquiera una temperatura uniforme. El elemento sensor de temperatura es un termómetro con divisiones de $1/10^\circ\text{C}$. Registrar la temperatura cada 15 segundos y una vez que se tengan datos suficientes para asegurar que hay equilibrio térmico (3-4 min), conectar la celda al vacío. Continuar las lecturas de temperatura en función del tiempo hasta obtener un valor constante, lo cual indica que todo el líquido se ha evaporado. El vacío debe ajustarse para que la velocidad de evaporación no sea excesiva a fin de poder asumir que hay equilibrio líquido-vapor y que el proceso sucede bajo condiciones cuasiestáticas, es decir reversibles.

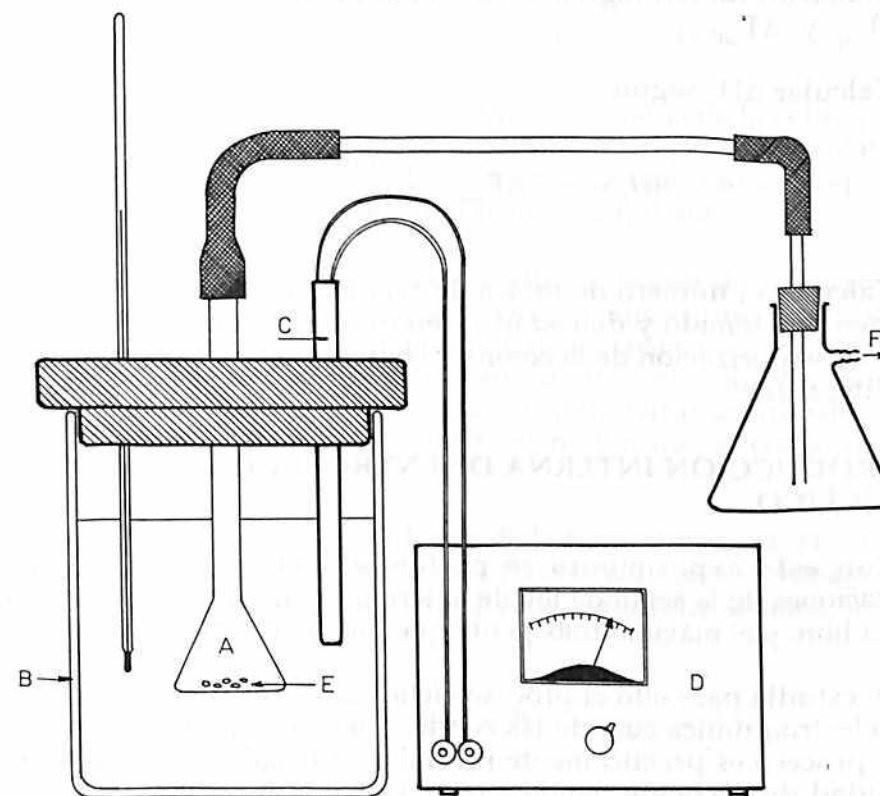


Figura 2.11

Equipo para la determinación de la entalpía de vaporización.

- | | |
|----------------|-------------------------|
| A- Celda | D- Fuente de poder |
| B- Vaso Dewar | E- Perlas de ebullición |
| C- Resistencia | F- Conexión a vacío |

Una vez se tenga temperatura constante, se desconecta la bomba de vacío y se conecta la resistencia a una fuente de poder que suministra un voltaje conocido a una intensidad dada y se continúan las lecturas temperatura-tiempo. Suspender el calentamiento cuando la temperatura vuelva a su valor inicial, anotando el tiempo respectivo y continuar las lecturas de temperatura-tiempo hasta que su valor permanezca constante o tienda a disminuir.

CALCULOS

Construir un termograma (curva temperatura-tiempo) y determinar ΔT_{vap} y ΔT_{cal} .

Calcular ΔH_v según :

$$\Delta H_v = -C\Delta T_{vap} = -\frac{V_{it}}{\Delta T_{cal}} \Delta T_{vap}$$

Calcular el número de moles de acetona a partir de los datos de volumen adicionado y densidad. Determinar finalmente la entalpía molar de vaporización de la cetona y comparar con el valor reportado en la literatura⁽⁸⁾.

9. PRODUCCION INTERNA DE ENTROPIA EN UN PROCESO CICLICO

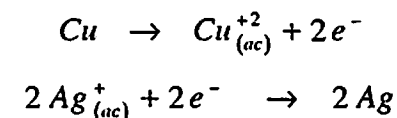
Con este experimento se pretende aclarar el significado e implicaciones de la segunda ley de la termodinámica y la relación entre energía libre y el máximo trabajo útil que puede realizar un sistema.

Se estudia para ello el proceso cíclico de carga y descarga de una celda electroquímica cuando las condiciones experimentales son tales que el proceso es prácticamente reversible, lo cual se logra cuando la intensidad de corriente tiende a cero, bajo condiciones en las que el sistema opera de manera reversible.

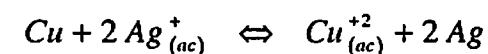
La celda seleccionada es la siguiente⁽¹²⁾



y las reacciones de las dos hemiceldas son :



Si el sistema alcanza el equilibrio termodinámico la reacción es reversible y puede representarse así:



Cuando la reacción se desplaza hacia la derecha la celda produce un trabajo útil que debido a la reversibilidad del proceso es el máximo trabajo que se puede extraer del sistema. La reacción se desplaza hacia la izquierda cuando el sistema recibe un trabajo.

Cuando el sistema no está en equilibrio la reacción ocurre espontáneamente hacia la formación de plata metálica (proceso irreversible de descarga) y la celda efectúa un trabajo eléctrico menor que el trabajo útil realizado cuando el proceso sucede reversiblemente. En el proceso irreversible de carga, es necesario suministrar un trabajo para invertir la reacción química y deberá ser mayor que el trabajo máximo que puede efectuar la celda.

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, el cambio de energía libre ΔG de un sistema está relacionado con el trabajo útil W' (distinto trabajo de expansión) que puede realizar un sistema, mediante la ecuación:

$$\Delta G \leq W'$$

La igualdad se aplica cuando el proceso es reversible y la desigualdad cuando es irreversible.

Midiendo entonces el trabajo eléctrico producido por la celda durante la descarga reversible ($w = -nF\epsilon$) y el trabajo recibido durante el proceso reversible de carga ($nF\epsilon$) es posible determinar el cambio de energía libre, para los procesos de carga y descarga reversibles y para el proceso cíclico correspondiente.

Del mismo modo puede determinarse el trabajo durante la descarga y la carga realizadas bajo condiciones irreversibles y mostrar así la validez de la desigualdad anteriormente planteada⁽¹³⁾.

Por otra parte, el estudio del trabajo realizado durante el proceso cíclico de carga-descarga permite demostrar que cuando éste se realiza reversiblemente no hay creación interna de entropía ΔS_{int} mientras que en el proceso irreversible, el trabajo que es necesario efectuar sobre la celda (carga) a una intensidad dada es mayor que el trabajo producido cuando ella se descarga bajo la misma intensidad. Esta diferencia entre el trabajo de carga y el de descarga representa la cantidad de trabajo que se convierte en calor disipado hacia los alrededores y está relacionado con la producción interna de entropía del sistema durante un proceso irreversible a través de la ecuación .

$$W_{ciclo} = W_{carga} + W_{desc} = T\Delta S_{int}$$

En la cual T representa la temperatura absoluta. Lo anterior es equivalente a escribir :

$$(nF\mathcal{E}_{desc}) + (-nF\mathcal{E}_{carga}) = T\Delta S_{int}$$

PROCEDIMIENTO

Se utiliza como celda una pila que tiene un electrodo de plata sumergido en solución 0,2N de AgNO_3 y un electrodo de cobre en solución 0,2N de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como la otra hemicelda. El contacto eléctrico en la celda se hace a través de un tabique de lana de vidrio. El circuito de medida se muestra en la figura 2.12. La fuente de poder para el proceso de carga es un par de pilas secas de 1.5V. La intensidad de la corriente se ajusta por medio de una o dos resistencias variables R_1 y R_2 . Como instrumentos de medida de voltaje y amperaje se usan dos multímetros.

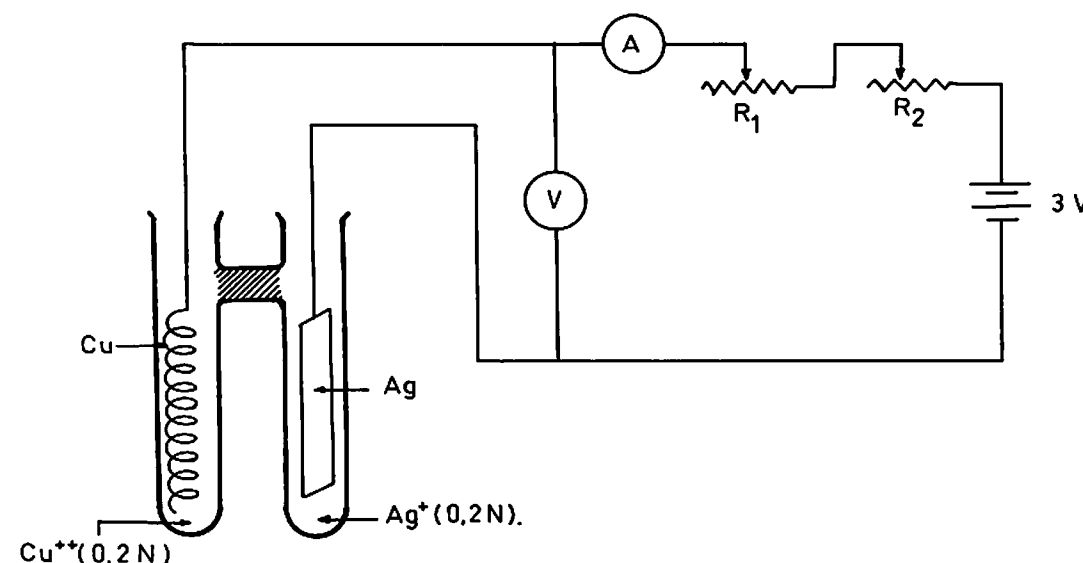


Figura 2.12
Montaje experimental para la determinación de la creación interna de entropía.

La primera serie de medidas se hace con la pila conectada como se indica en la figura 2.12. Variando las resistencias R_1 y R_2 se obtiene una serie de lecturas de intensidad y voltaje. Esta serie debe ir hasta valores muy pequeños de intensidad, es decir hasta que ésta sea casi cero lo cual ocurre cuando la resistencia es muy alta. A continuación se invierte la polaridad de la celda y se repite el procedimiento ajustando las resistencias para obtener las mismas intensidades y las correspondientes lecturas de voltaje.

CALCULOS

Se considera que no hay cambios de temperatura y presión apreciables por lo que la experiencia ocurre en forma isotérmica e isobárica.

Construir la gráfica de voltaje en función de la intensidad de corriente. Puede observarse que resultan dos líneas que corresponden al proceso de carga y descarga. Extrapolar a intensidad cero es decir cuando se alcanza la condición de reversibilidad y verificar la igualdad de potenciales de carga y descarga.

Calcular el cambio de energía libre para la celda durante el proceso reversible de descarga.

$$\Delta G_d = W' = -nF\varepsilon$$

para el proceso reversible de carga.

$$\Delta G_c = W' = nF\varepsilon$$

y para el ciclo reversible de carga-descarga.

$$\Delta G_{ciclo} = \Delta G_d + \Delta G_c$$

Para valores de intensidad de 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 mA determinar a partir de la gráfica los correspondientes valores de voltaje de carga y descarga.

Calcular en cada caso el trabajo eléctrico y compararlo con el trabajo efectuado durante los procesos de carga y descarga reversibles.

Para cada una de las intensidades anotadas y para intensidad cero, calcular el trabajo neto efectuado durante el ciclo carga-descarga y determinar en cada caso la creación interna de entropía.

10. DETERMINACION DEL CAMBIO DE ENTROPIA EN UN SISTEMA AISLADO

En este experimento se determina el cambio de entropía asociado con el proceso de mezcla, en un calorímetro adiabático, cantidades conocidas de agua inicialmente a diferentes temperaturas y que finalmente alcanzan el equilibrio térmico.

PROCEDIMIENTO

Colocar en un vaso calorimétrico de 250 cm³ de capacidad una cantidad de agua destilada (75 cm³) previamente pesada y luego llevarla aproximadamente a 50°C (T_H). Una vez tapado el vaso agitar y registrar la temperatura cada 15 segundos durante cuatro minutos o hasta que se aprecie bien una estabilización o un descenso regular, en el caso que el calorímetro registre pérdidas. Adicionar rápidamente una cantidad aproximadamente igual de agua previamente pesada, a

temperatura ambiente, (T_p) al vaso calorimétrico, taparlo y continuar agitando y leyendo temperaturas cada 15 segundos hasta que se observe una estabilización⁽¹⁴⁾.

CALCULOS

La determinación del cambio de entropía requiere conocer la capacidad calorífica del vaso calorimétrico y las capacidades caloríficas molares promedio para el agua caliente en el rango de temperatura 50°C-T_{eq} y para el agua fría en el rango T_{amb}-T_{eq}.

Tomando los valores de capacidad de 17, 989 cal/molK para el agua caliente y de 17, 980 cal/molK para el agua fría y conociendo los ΔT y el número respectivo de moles n de agua, la capacidad calorífica del calorímetro puede despejarse a partir de la relación (ver la práctica No. 6)

$$\Delta H_{neto} = 0 = C_{cal} (T_{eq} - T_H) + n_{H_2O} C_{H_2O T_H} (T_{eq} - T_H) + n_{H_2O} C_{H_2O T_A} (T_{eq} - T_f)$$

El cambio neto de entropía que sufre el sistema durante el proceso irreversible tendiente a alcanzar el equilibrio térmico, será igual a la suma de los cambios de entropía de las partes en que se ha subdividido el sistema, es decir, agua caliente, agua fría y calorímetro .

$$\Delta S = \Delta S_{(T_H)}^{H_2O} + \Delta S_{(T_f)}^{H_2O} + \Delta S_{cal}$$

El cambio de entropía de cada parte se halla a partir de la ecuación :

$$\Delta S_i = C_i \ln \frac{T_{eq}}{T_i}$$

en donde C_i representa la capacidad calorífica promedio total de la parte considerada y T_i la temperatura inicial de la parte i-ésima.

REFERENCIAS

1. SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W.; NIBLER, J.W. *Experiments in Physical Chemistry*, 5ª ed.; McGraw-Hill: New York, 1989.
2. BLANCO, L.H.; ROMERO, C.M. *Química e Industria* 1995, en prensa.
3. STRANGE, R.S.; LANG, F.T. *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 1054.
4. URQUIZA, M. *Experimentos de Fisicoquímica*; Limusa Wiley: México, 1969.
5. DANIELS, F.; WILLIAMS, J.W.; BENDER, P.; ALBERTY, R.A.; CORNWELL, C.D.; HARRIMAN, J.E. *Experimental Physical Chemistry*, 7ª ed.; McGraw-Hill: New York, 1970.
6. BLANCO, L.H.; ROMERO, C.M.; MUNAR, R. *J. Chem. Educ.* 1995, 72, 1144.
7. DRISCOLL, J.A. *J. Chem Educ.* 1980, 57, 667.
8. RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B. *Organic Solvents en Techniques of Chemistry*, Vol.II.; Weissberger, A. Ed., 3ª ed.; Wiley-Interscience: New York, 1970.
9. RAZAVI, H. *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 639.
10. SMITH, N.O.; COSTICH, C.M. *J. Chem. Educ.* 1954, 31, 421.
11. LEVITT, B.P. *Findlay's Practical Physical Chemistry*, 9ª ed.; Longman: London, 1976.
12. EBERHARDT, W.H. *J. Chem. Educ.* 1970, 47, 362.
13. PIMENTEL, G.; SPRATLEY, R.D. *Understanding Chemical Thermodynamics*, 2ª ed.; Holden Day: San Francisco, 1970.
14. JORDAN, A.D.; KALANTAR, A.H. *J. Chem. Educ.* 1978, 55, 183.

EQUILIBRIO QUIMICO

1. EQUILIBRIO QUIMICO EN FASE GASEOSA, EFECTO DE LA TEMPERATURA.

En este experimento se hacen medidas de la presión total en función de la temperatura para el sistema en equilibrio:



Los datos que se obtienen se usan junto con información tomada de la literatura, para calcular el grado de disociación α o la constante de equilibrio $K_p^{(1,2)}$.

PROCEDIMIENTO:

El aparato que se usa en este experimento corresponde al diseño que aparece en la figura 3.1.

La celda A contiene la mezcla de gases en equilibrio y está conectada por medio de un tubo de teflón, plástico inerte, a un manómetro de mercurio G. Se recomienda colocar unas gotas de un aceite que no sea atacado por el dióxido de nitrógeno sobre el mercurio para protegerlo.

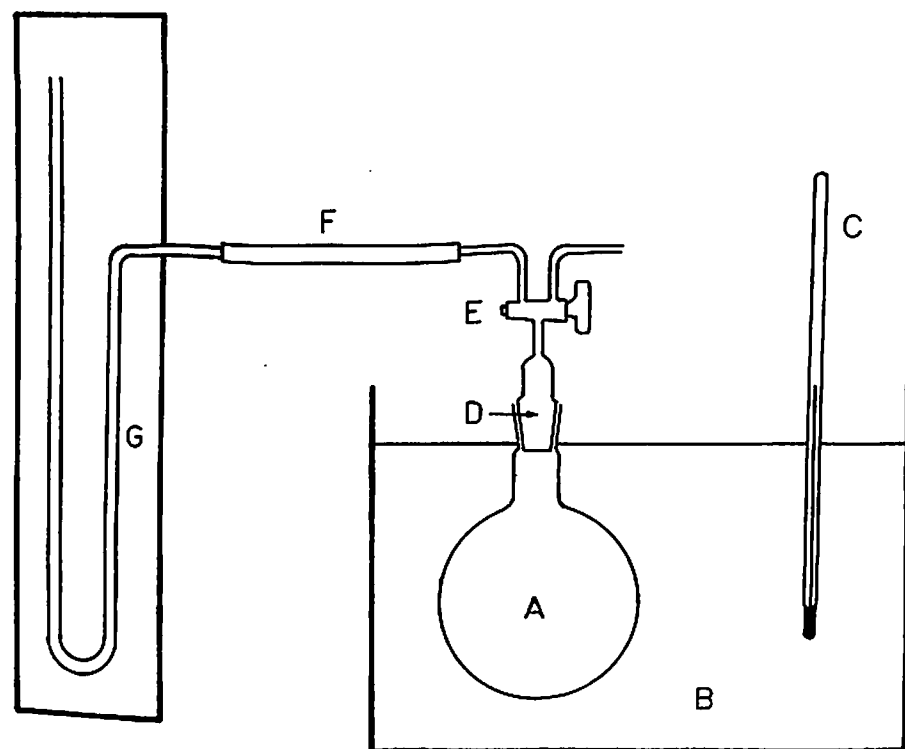


Figura 3.1.
Aparato para medir presión total.

- | | |
|--|-------------------------------|
| A- Celda de reacción (Capacidad 1 litro) | E- Llave de dos vías |
| B- Baño de agua | F- Conexión en tubo de teflón |
| C- Termómetro | G- Manómetro de Mercurio |
| D- Tapa Esmerilada | |

El balón que se usa como celda de reacción tiene una capacidad de 1 litro y se ha llenado previamente con la mezcla de N_2O_4 y NO_2 . Esto se hace con relativa facilidad recogiendo el gas que se genera al calentar en seco una cantidad apropiada de nitrato de plomo. La figura 3.2 ilustra este procedimiento. La trampa de humedad se coloca para remover las pequeñas cantidades de vapor de agua que puedan estar presentes en el sistema.

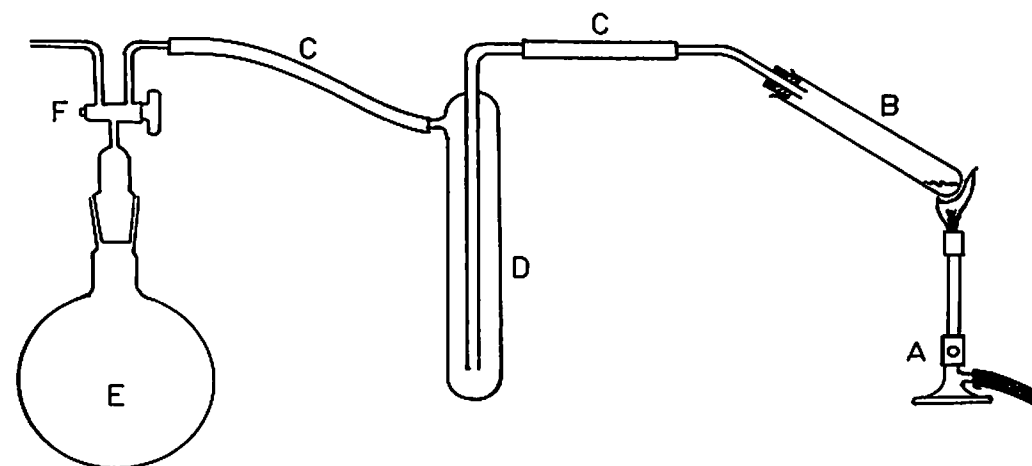


Figura 3.2.
Montaje para el llenado de la celda de reacción.

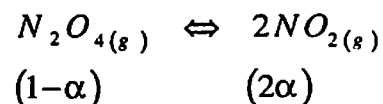
- | | |
|--|----------------------|
| A- Mechero de gas | D- Trampa |
| B- Tubo de ensayo con nitrato de plomo | E- Celda |
| C- Tubo de Teflón | F- Llave de dos vías |

El sistema se evacúa usando una bomba de vacío, a través de la llave F. Se debe recordar en todo momento que el NO_2 es un gas altamente corrosivo y por lo tanto se debe evitar el uso de materiales que puedan ser atacados por él.

Cuando la celda esté llena y conectada como aparece en la figura 3.1., tome la lectura de presión a la temperatura del baño B. Esta última debe ser cercana a la temperatura ambiente. Varíe la temperatura del baño, aumentándola aproximadamente en 5 grados. Cuando el valor de la presión se estabilice anote los datos de presión y temperatura y repita el procedimiento. Esto se hace hasta alcanzar una temperatura de $60-70^\circ C$ o unas 8 lecturas de presión. Deje enfriar el baño sin desocupar la celda de reacción. La llave E no debe moverse en ningún momento.

CALCULOS

A una determinada temperatura la reacción que se estudia está representada por la ecuación :



Si hay 1 mol inicial de N_2O_4 , en el equilibrio la cantidad será $1-\alpha$, también estarán presentes 2α moles de NO_2 siendo α el grado de disociación. La constante de equilibrio⁽³⁾ estará dada por :

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

P es la presión total del sistema.

La tabla que aparece a continuación contiene valores de K_p en función de la temperatura⁽¹⁾.

TABLA 3.1: Valores de temperatura, constante de equilibrio y presión total para la reacción $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ⁽¹⁾.

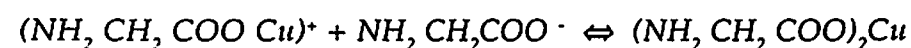
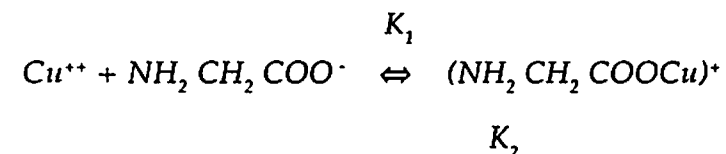
T (K)	K_p	P_{total} (atm)
337,4	2,45	0,732
325,0	1,08	0,657
313,6	0,48	0,594
302,2	0,20	0,534
295,0	0,11	0,495

Usando los datos de la tabla 3.1 haga una gráfica para determinar el valor K_p a las temperaturas trabajadas. Calcule los valores de α para cada una de las temperaturas que usted midió y compruebe la variación con la presión. Presente sus resultados en forma tabular.

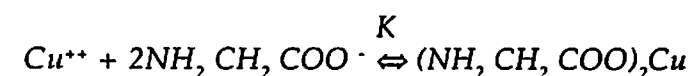
Con los datos de la tabla 3.1 calcule el cambio de entalpía de la reacción. Comente el resultado.

2. DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO $Cu(NH_2CH_2COO)_2$

La formación del complejo del ion cúprico con la glicina puede representarse por medio de reacciones consecutivas así⁽⁴⁾ :



La suma de las dos reacciones es :



Las constantes de equilibrio para las tres reacciones son :

$$K_1 = \frac{[NH_2CH_2COOCu^+]}{[Cu^{++}][NH_2CH_2COO^-]}$$

$$K_2 = \frac{[(NH_2CH_2COO)_2Cu]}{[NH_2CH_2COOCu^+][NH_2CH_2COO^-]}$$

$$K_1 K_2 = K = \frac{[(NH_2CH_2COO)_2Cu]}{[Cu^{++}][NH_2CH_2COO^-]^2}$$

Las constantes K_1 y K_2 son llamadas constantes de formación y la constante para la tercera reacción, $K = K_1 K_2$, la constante de estabilidad. Para estas reacciones, de adición paso a paso, se usa el método de evaluación de las constantes de equilibrio (formación y estabilidad) que se describe a continuación^(4,5):

Se define el número promedio de grupos ligando unidos por ion metálico (Cu^{++}) como \bar{n} de acuerdo con la expresión:

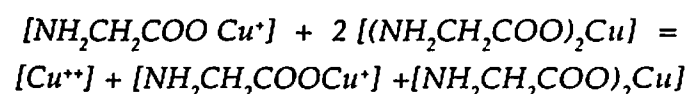
$$\bar{n} = \frac{(\text{Concentración total de ligando unido})}{(\text{Concentración total de metal})}$$

esto es :

$$\bar{n} = \frac{[NH_2CH_2COOCu^+] + 2[(NH_2CH_2COO)_2Cu]}{[Cu^{++}] + [NH_2CH_2COOCu^+] + [(NH_2CH_2COO)_2Cu]}$$

En el caso glicina-cobre el número de ligandos unidos puede ser uno o dos dependiendo de la especie compleja formada, mientras que el número promedio de ligandos, \bar{n} , puede tener valores entre 0 y 2. Algunos valores particulares de \bar{n} son de especial interés.

a) $\bar{n} = 1$ en este caso tenemos que :



o sea que $[(NH_2CH_2COO)_2Cu] = [Cu^{++}]$

Usando la relación :

$$K = K_1 K_2 = \frac{[(NH_2CH_2COO)_2Cu]}{[Cu^{++}][NH_2CH_2COO^-]^2}$$

Tenemos que:

$$K = \frac{1}{[NH_2CH_2COO^-]^2} = \frac{1}{[A]^2}$$

Siendo $A = NH_2CH_2COO^-$. Se puede escribir entonces que:

$$\log K = -2 \log[A] \quad \text{y} \quad p[A] = \frac{1}{2} \log K$$

Relación válida para $\bar{n} = 1$, con $p[A] = -\log[A]$.

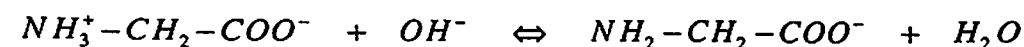
También se ha demostrado que en primera aproximación si se conoce \bar{n} como una función de $p[A]$ es posible calcular todas las constantes de equilibrio. Ver por ejemplo Martin A.L. et al (4):

$$p[A] \approx \log K_1 \quad \text{cuando} \quad \bar{n} = \frac{1}{2}$$

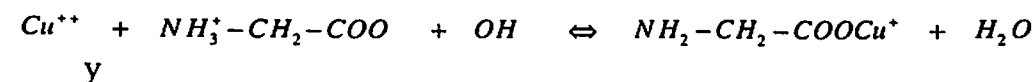
y

$$p[A] \approx \log K_2 \quad \text{cuando} \quad \bar{n} = \frac{3}{2}$$

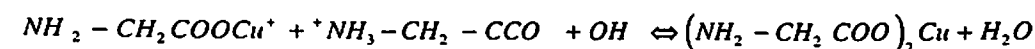
Para encontrar los valores de \bar{n} se procede a la evaluación de la concentración total de ligando unido experimentalmente. Cuando se titula con NaOH una solución de glicina en agua se lleva a cabo la reacción (ver práctica 3):



Cuando se titula una solución de glicina a la cual se le ha agregado ion cúprico, se consume una cantidad adicional de base debido a las reacciones (4,5):



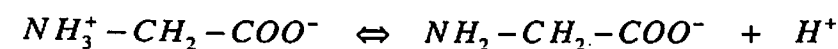
y



Las curvas de titulación tienen la apariencia que se muestra en la gráfica.(Figura 3.3).

La distancia horizontal entre la curva correspondiente a la glicina y la curva para glicina más ion cúprico a cualquier pH mide la cantidad de base adicional que se consumió en las reacciones de complejación. Esta es también una medida del número total de moles de ligando $NH_2CH_2COO^-$ unidas al metal. Este número dividido por el número total de moles de ion cúprico es \bar{n} .

El valor de la concentración de $NH_2CH_2COO^-$ a cualquier pH puede calcularse a partir de la concentración de CH_2COO^- presente y la constante de disociación Ka_2 de este último según la reacción.



$$Ka_2 = \frac{[H^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

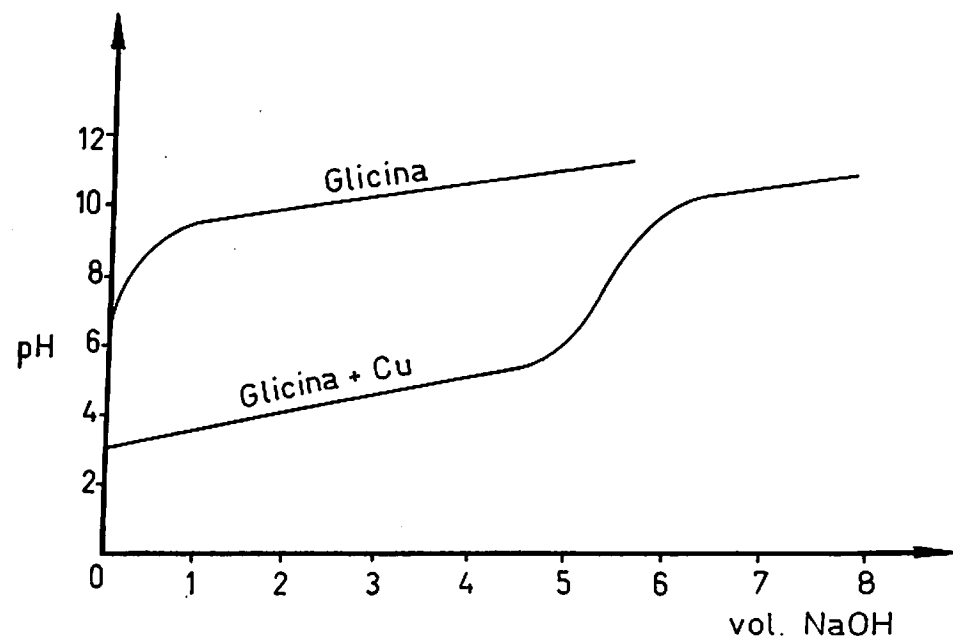


Figura 3.3
Curvas de Titulación.

A cualquier pH la concentración de la especie se toma como la diferencia entre la concentración inicial de glicina y la concentración del álcali (NaOH) agregado⁽⁴⁾. Así:

$$[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] = K_{a_2} \frac{[\text{glicina}]_{\text{inicial}} - [\text{NaOH}]_{\text{agregado}}}{[\text{H}^+]}$$

y también:

$$-\log[A] = pA = pK_{a_2} - pH - \log[\text{glicina}]_{\text{inicial}} - [\text{NaOH}]_{\text{agregado}}$$

PROCEDIMIENTO

Se toma una alícuota de 50 ml. de solución 0,03 M de glicina en agua y se mide el pH. Con una bureta que contiene NaOH 0,1N se inicia la titulación, haciendo adiciones de soda de 0,1 ml y midiendo en cada caso el pH. Se agregan cantidades cada vez mayores de soda, hasta llegar a un pH superior a 9.

Se toma una nueva alícuota de 50 ml de la solución de glicina y se añade una cantidad exactamente pesada de una sal cúprica (CuCl_2 por ejemplo), que contenga 0,5 milimoles de Cu^{+2} . Se titula la solución, con NaOH 0,1N usando el procedimiento descrito en la primera parte.

CALCULOS

Con los datos obtenidos se dibujan sobre la misma gráfica, las curvas de titulación (pH v.s. ml NaOH) para la solución de glicina y de glicina más ion cúprico.

Se calcula para distintos valores de pH (entre 3,5 y 8,5), la concentración total de ligando unido al ion metálico para determinar en cada caso \bar{n} , es decir el número promedio de moléculas de ligando unidas al ion Cu^{+2} .

La concentración total de ligando a un pH dado, será igual a la cantidad de soda que se requiere para titular 1 litro de muestra. Se obtiene entonces que para la alícuota tomada, el número de miliequivalentes de ligando unidos (glicina en complejo) es igual al número de miliequivalentes de soda empleados en la titulación $\Delta V \cdot N_{\text{NaOH}}$. ΔV se calcula a partir de las gráficas midiendo para un mismo valor de pH la diferencia entre el volumen de soda gastado para titular la solución de glicina sola y en presencia del ion Cu^{+2} .

Puede entonces hallarse el valor de \bar{n} para los valores seleccionados de pH mediante la ecuación:

$$\bar{n} = \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Cu}^{+2}]} = \frac{\Delta V \cdot N_{\text{NaOH}}}{(\text{milimoles de } \text{Cu}^{+2} \text{ en alícuota)}}$$

Es decir para cada pH

$$[HA] = \frac{[\text{Glicina}]_{\text{in}} V_{\text{alic.}} - N_{\text{NaOH}} \Delta V}{V_{\text{alic.}} + \Delta V}$$

Con los valores de la concentración de aminoácido no disociado, ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) en cada caso y sabiendo que $pK_a = 9,60$ a $25,0^\circ\text{C}$, se calcula la concentración de glicina libre $[A]$ y el $p[A]$ correspondiente a partir de la ecuación:

$$p[A] = pK_a - pH - \log [HA]$$

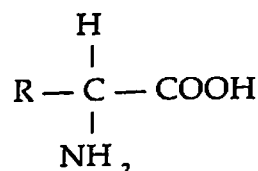
A partir de los resultados obtenidos se construye una gráfica de \bar{n} v.s. $p[A]$ para los distintos valores de pH considerados. Interpolando, determinar los valores $p[A]$ para

$\bar{n} = 0.5, 1.0, 1.5$ y así calcular K_1, K, K_2 respectivamente.

Los valores registrados en literatura ^[4] son $\log K = 15, 3$; $\log K_1 = 8,3$; $\log K_2 = 7,0$, todos a 25°C.

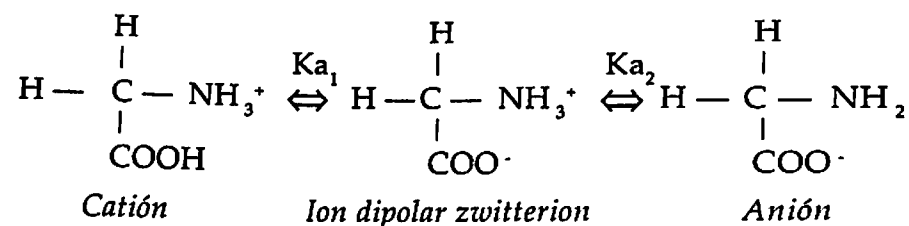
3. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION DE UN AMINOACIDO

Los α -aminoácidos tienen la fórmula general.

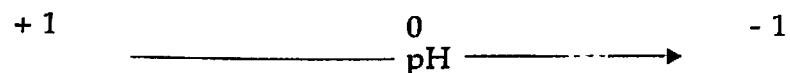


El grupo amino ($-\text{NH}_2$) es débilmente básico y puede asociarse con un ion H^+ para formar un ion cargado positivamente. El grupo carboxílico es débilmente ácido y genera un ion cargado negativamente cuando se disocia. La forma de disociación de los aminoácidos en solución acuosa dependerá por lo tanto del pH del medio⁽⁶⁾.

En el caso sencillo de la glicina ($\text{R} - \text{H}$) sus formas iónicas en solución acuosa se pueden representar así:



Carga neta:



En la región de pH 's bajos el aminoácido está en la forma de catión y tan solo el grupo carboxílico se disocia y se ioniza. Al aumentar el pH , se llega a una conformación de ión dipolar (Zwitterion) en la cual la carga neta de la especie es cero. Si el pH sigue en aumento, en la región muy alcalina la especie de aminoácido presente es aquella en la cual el grupo carboxílico se ioniza dando el anión. A un pH igual al pK_{a1} , el catión y el ion dipolar coexisten en concentraciones iguales. De modo similar a un pH igual al pK_{a2} , el anión y el ion dipolar coexisten en concentraciones iguales. Las curvas típicas de titulación con HCl y con NaOH de una solución de glicina se presentan en la Figura 3.4.

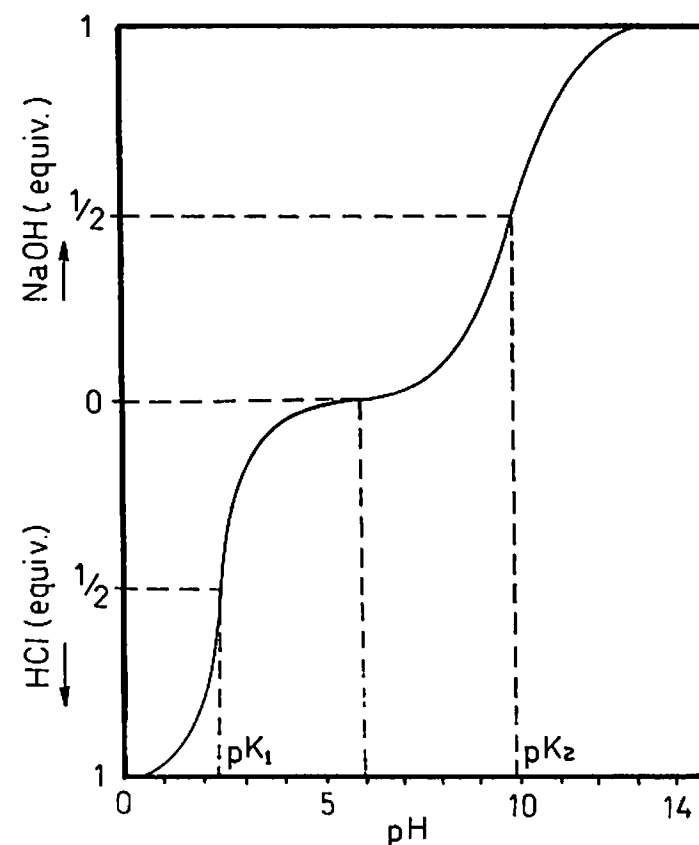
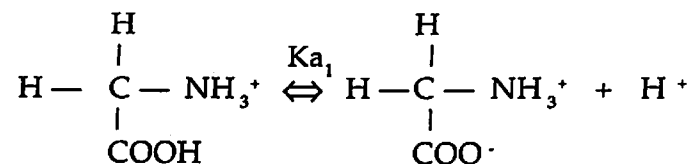


Figura 3.4
Curva de titulación de glicina 0,1M, con HCl y con NaOH .

Las reacciones de ionización son las siguientes:

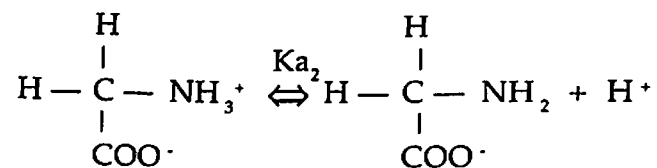


y

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}]}$$

$$K_{a_1} = 4.47 \times 10^{-3} \text{ a } 25^\circ\text{C} \text{ y } \text{p}K_{a_1} = 2.35$$

En la zona básica tenemos:



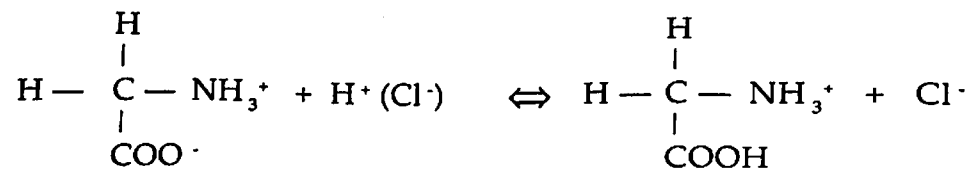
$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

$$K_{a_2} = 1.66 \times 10^{-10} \text{ a } 25^\circ\text{C} \text{ y } \text{p}K_{a_2} = 9.78$$

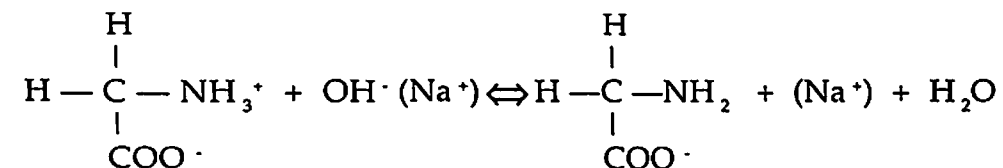
El punto isoeléctrico está definido por:

$$\frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2} = \text{pI} = \frac{2.35 + 9.78}{2} = 6.06$$

El proceso de neutralización con ácido puede representarse por la ecuación: ⁽⁶⁾



Este corresponde a la acción de un ácido fuerte (HCl), sobre una base débil. De igual manera cuando se procede a titular con una base fuerte (NaOH) el aminoácido se comporta como un ácido débil y el proceso se cumple de acuerdo con la reacción:



La gráfica que hemos usado para ilustrar las titulaciones de glicina con ácido y con base, es la que se obtiene experimentalmente en esta práctica. En realidad se hacen las dos titulaciones por separado: una con ácido (HCl) y una con base (NaOH). La titulación con base puede representarse gráficamente así:

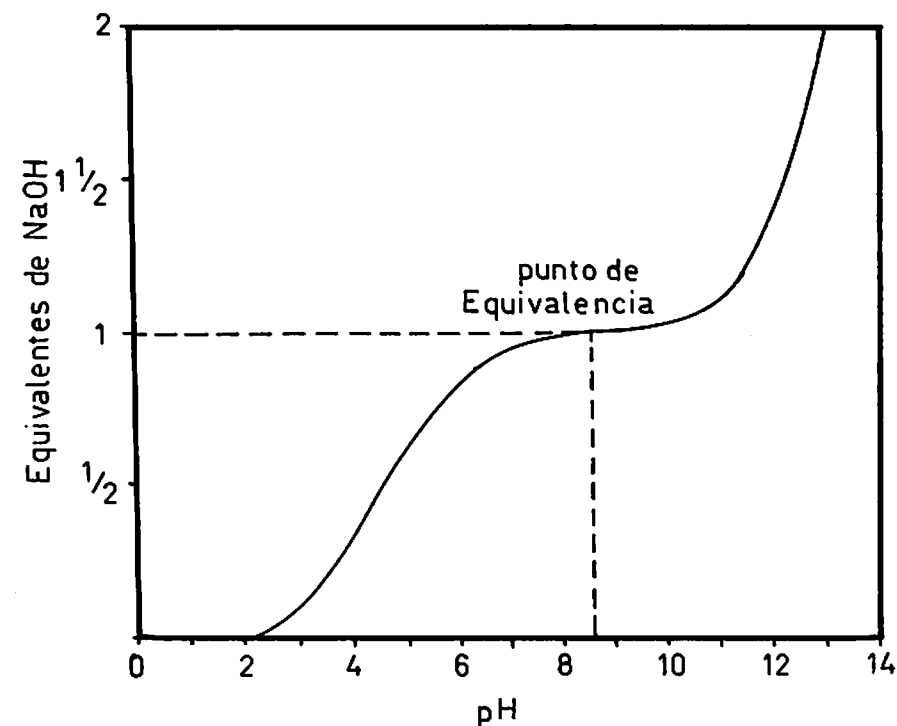
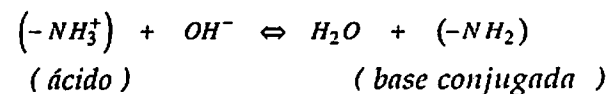


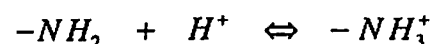
Figura 3.5
Titulación de un ácido débil con una base fuerte
(NaOH v.s. ácido acético 0,1N).

La especie ácida es el grupo $-NH_3^+$ y la base conjugada el grupo $-NH_2$; se obtiene así la reacción:



que sucede en el proceso de neutralización. Se ve que los productos son agua y la base conjugada $-NH_2$ que es apreciablemente básica porque proviene del ácido débil $-NH_3^+$.

Así tendremos:



El pH dependerá de la cantidad de $-NH_3^+$ que no ha sido neutralizada y de la cantidad de grupo $-NH_2$ presente. Cuantitativamente este resulta del equilibrio de disociación del ácido débil que está dada por:

$$K_a = \frac{[H^+][-NH_2]}{[-NH_3^+]}$$

o en la nomenclatura más completa:

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

De esta relación podemos llegar a:

$$pH = pK_{a_2} - \log \frac{[NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

La titulación con ácido es en su comportamiento, similar a la titulación con base. Así tendremos que el ácido fuerte (HCl) es el titulante de la base muy débil $-COO^-$.

Se produce el ácido conjugado $-COOH$. La curva de titulación es entonces:

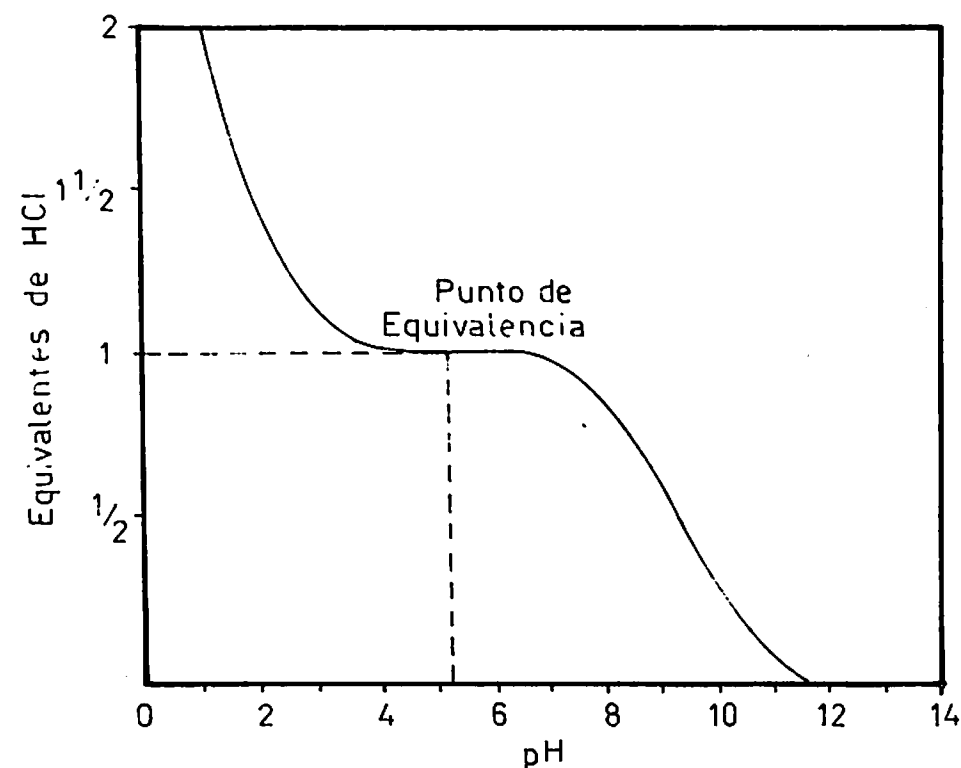
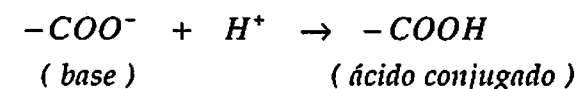


Figura 3.6

Titulación de una base débil con un ácido fuerte (NH_4OH 0, 1N vs HCl).

Así se tiene:



El ácido conjugado $-COOH$ es verdaderamente fuerte y se disocia apreciablemente para formar $-COO^-$. El equilibrio en cualquier momento debe seguir la ecuación:

$$\frac{[-COOH]}{[-COO^-][H^+]} = \frac{1}{K_{a_1}}$$

Donde K_{a_1} es la constante de disociación del grupo $-COOH$. De este modo podemos escribir también:

$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{[-COO^-]}{[-COOH]}$$

o lo que es lo mismo:

$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{[NH_3^+ CH_2 COO^-]}{[NH_3^+ CH_2 COOH]}$$

De las ecuaciones que describen el pH en los casos de titulación ácida y de titulación básica encontramos que cuando el término logarítmico es igual a cero $pH = pK_a$. Esto a su vez quiere decir que $[NH_2 CH_2 COO^-] = [NH_3^+ CH_2 COO^-]$ y que $[NH_3^+ CH_2 COO^-] = [NH_3^+ CH_2 COOH]$. Vemos entonces que de las curvas de pH vs. volumen de titulante es posible obtener los valores de pK_{a_1} y pK_{a_2} . De igual manera si se hacen gráficas de pH vs $\log [NH_3^+ CH_2 COO^-] / [NH_3^+ CH_2 COOH]$ en un caso y de pH vs $\log [NH_2 CH_2 COO^-] / [NH_3^+ CH_2 COO^-]$ en el otro, también podemos encontrar pK_{a_1} y pK_{a_2} . Aquí es conveniente recordar que de las reacciones de neutralización tenemos $[NH_2 CH_2 COO^-] = [NaOH]$ agregado. De modo similar $[NH_3^+ CH_2 COOH] = [HCl]$ agregado y $[NH_3^+ CH_2 COO^-] = [glicina]_{inicial} - [HCl]_{agregado}$.

Para ácidos y bases moderadamente débiles (por ejemplo ácido acético) la cantidad de sal que se forma durante una titulación es proporcional al volumen del titulante que se agrega. Para ácidos y bases muy débiles, donde las sales están fuertemente hidrolizadas, esto no es correcto. En estos casos la concentración de sal puede calcularse de la cantidad de titulante agregado y del pH, ya que este pH se debe únicamente al titulante que no ha reaccionado. El volumen de titulante que no ha reaccionado se obtiene del pH de la solución y se puede calcular el volumen que reaccionó. Esto genera una corrección que es necesario aplicar en el caso de las titulaciones de la glicina⁽⁷⁾.

PROCEDIMIENTO

Una vez estandarizado el equipo para determinar pH, tomar una alícuota de 25 ml de solución acuosa de glicina 0,1M y transferirla a un vaso de precipitados. Determinar el pH y anotar la temperatura. Adicionar desde una bureta una pequeña cantidad (0,5 cm³) de HCl 0,01

N, agitar y luego registrar tanto el pH como el volumen de titulante adicionado hasta alcanzar un volumen de 10 cm³ del HCl⁽⁷⁾.

Cambiar a un ácido más concentrado, HCl 0,1N y continuar la titulación hasta alcanzar un pH de 1,3 adicionando cantidades cada vez mayores de HCl 0,1N. El volumen total de ácido agregado puede ser unos 150 ml.

Lavar los electrodos y repetir el procedimiento anterior utilizando una nueva alícuota de glicina y titulando con NaOH 0,1N hasta alcanzar un pH de 12,5. El volumen total de base agregado puede sobrepasar los 150 ml.

CALCULOS

En el caso de la glicina sucede lo mismo que con ácidos o bases débiles ya que al titular, la sal formada se hidroliza fuertemente y en consecuencia, la concentración de sal no puede calcularse directamente a partir del volumen de titulante adicionado. Para determinar entonces la concentración es necesario calcular el volumen de titulante corregido, a fin de obtener así el número de equivalentes de ácido o base que han reaccionado realmente. Para calcular el exceso de titulante debe construirse una gráfica de pH vs. volumen de ácido o base de concentración X (mol / l) que al ser adicionados al agua permitan obtener un volumen total de 100 cm³. Esta curva puede determinarse experimentalmente o bien hallando el volumen v para diversos valores de pH mediante las ecuaciones siguientes:

$$pH = -\log \frac{vX}{100} \text{ para ácidos}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log \frac{vX}{100} \text{ para bases}$$

De esta curva puede calcularse el volumen V de ácido o base de concentración X, necesario para producir un pH dado cuando el volumen total de solución es 100cm³. A este pH, el exceso de titulante para un volumen V_i estará dada por:

$$V_{exceso} = \frac{v \cdot V_i}{100}$$

V_t representa el volumen total presente: volumen de la alícuota más el volumen de titulante agregado hasta ese momento. Para ese pH se halla entonces el $V_{\text{corregido}}$ o volumen de titulante que ha reaccionado con el aminoácido. La corrección es necesaria para valores de pH menores de 3,0 o mayores que 11,0⁽⁷⁾

$$V_{\text{titulante}} - V_{\text{exceso}} = V_{\text{corregido}}$$

adicionado.

Tabular los resultados, incluyendo los siguientes datos: Volumen de titulante (señalar si es ácido o base), volumen total V_t de solución, pH, volumen de exceso de titulante V_{exceso} , volumen corregido de titulante $V_{\text{corregido}}$ y la temperatura promedio a la que se efectuaron las lecturas.

Construir las curvas de titulación de :

pH contra volumen corregido de base o ácido.

pH contra $\log [NH_3^+CH_2COO^-] / [NH_3^+CH_2COOH]$.

A partir de ellas, calcular los valores de pK_1 y pK_2 para glicina y determinar el punto isoeléctrico $pI = (pK_1 + pK_2) / 2$.

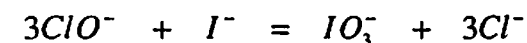
4. ESTUDIO CALORIMETRICO DE LA REDUCCION DEL HIPOCLORITO DE SODIO

En este experimento se estudia la reacción del hipoclorito de sodio en presencia de un agente reductor como ion tiosulfato o ion yoduro, siguiendo el método de variación continua para determinar la estequiometría de la reacción. Este método, también llamado método de Job, se discute en el Anexo 1.

La reacción debe llevarse a cabo en medio básico para evitar así la formación de especies protonadas. A continuación se presentan las reacciones de reducción del hipoclorito por acción del tiosulfato y del yoduro, respectivamente:



$$\Delta H_r = -330 \text{ Kcal / mol}$$

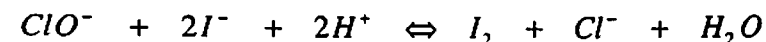


$$\Delta H_r = -84.0 \text{ Kcal / mol}$$

Las dos reacciones indicadas son fuertemente exotérmicas y ocurren rápidamente. Es por esto que se ha seleccionado la calorimetría adiabática como técnica adecuada, pues permite determinar la entalpía de la reacción y obtener además información sobre su estequiometría⁽⁸⁾.

PROCEDIMIENTO

Preparar una solución 0,5M de hipoclorito de sodio. Si no se dispone del reactivo, la solución puede prepararse a partir de algún blanqueador comercial, para lo cual es necesario hallar cuantitativamente su contenido de hipoclorito. Esta determinación puede llevarse a cabo por yodometría de acuerdo con la reacción:



Para ello se toman 10 ml de blanqueador y se diluyen con agua hasta un volumen de 250 ml. De esta solución se toma una alícuota de 20 ml y se le adicionan 4 ml de ácido acético glacial y 20 ml de solución de triyoduro 0,05M. Se valora con tiosulfato de sodio 0,05 N usando almidón al 0,5% como indicador. Siguiendo este método⁽⁹⁾ se encontró que la concentración promedio de $NaClO$ presente en Decol es 0,54M.

Para emplear el método de variación continua en el estudio de reacciones, las concentraciones deben ser iguales preferiblemente. Debe entonces prepararse una solución de $Na_2S_2O_3$ 0,5M en soda 1,1 M o si se desea emplear yoduro como reductor, preparar una solución 0,5M de yoduro de potasio en soda 0,1M.

Una vez listas las soluciones, se determinan en el calorímetro los cambios de temperatura correspondientes a las mezclas que se citan a continuación. Para efectuar las mezclas, colocar uno de los reactivos en el calorímetro y leer la temperatura cada 15 segundos hasta obtener un valor constante. Adicionar entonces de manera cuantitativa el segundo reactivo y continuar las lecturas de temperatura en función del tiempo hasta que la temperatura se estabilice o presente un descenso regular. Agitar continuamente durante este proceso.

En esta reacción los ΔT observados son bastante grandes por lo cual debe tenerse la precaución de llevar el vaso Dewar a temperatura ambiente, antes de colocar allí los reactivos que van a ser mezclados.

Las mezclas que se van a estudiar son las siguientes:

Tabla 3.2
Mezclas para el estudio calorimétrico de la reducción del Hipoclorito de Sodio

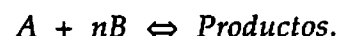
Mezcla	V_{NaOCl} (ml)	V_{reductor} (ml)
1	10	90
2	30	70
3	40	60
4	50	50
5	55	45
6	60	40
7	65	35
8	70	30
9	80	20
10	90	10

Para las mezclas 2.5 y 8 determinar la capacidad calorífica empleando el método eléctrico (Ver en Introducción a la Termodinámica: la práctica Calor de Reacción o Solución).

CALCULOS

Registrar en una tabla los volúmenes de reactivos adicionados y los ΔT medidos para cada mezcla. Con estos datos construir una gráfica de ΔT v.s. volumen de Hipoclorito en los 100 ml de mezcla.

De acuerdo con el método de variación continua, para una reacción del tipo



y si las concentraciones de reactivos son aproximadamente iguales, el coeficiente n está dado por:

$$n = \frac{X_B}{X_A} = \frac{X_B}{1 - X_B}$$

En la ecuación X_B y X_A corresponden a las fracciones volumétricas de los reactivos B y A respectivamente, para las cuales la propiedad medida, ΔT en este caso, alcanza un valor máximo o mínimo.

Utilizando la gráfica, hallar el volumen de NaOCl, la fracción $X_{\text{NaOCl}} = V_{\text{NaOCl}} / 100$ ml y el valor de n , aproximándolo al del entero más cercano. Determinar entonces la estequiometría de la reacción estudiada.

Calcular la capacidad calorífica del sistema empleando las mezclas indicadas. Puesto que se trata de soluciones acuosas y el volumen es constante, la capacidad calorífica no varía apreciablemente entre ellas y se puede tomar el valor promedio para calcular el cambio de entalpía.

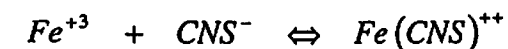
$$C = \frac{V_{it}}{\Delta T_{calib}}$$

Para cada mezcla determinar la entalpía de reacción y expresarla por mol de hipoclorito de sodio:

$$\Delta H = \frac{C \Delta T}{\text{moles NaOCl}}$$

5. ESTUDIO DE LA REACCION EN EQUILIBRIO ENTRE EL ION Fe^{+3} Y EL ION TIOCIANATO CNS

La reacción entre el ion CNS^- bajo ciertas condiciones puede escribirse así:



La especie que aparece a la derecha es fuertemente coloreada, por lo que estudio de este equilibrio puede hacerse usando el método colorimétrico^(7,10).

PROCEDIMIENTO

Se usa una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ que sea 0,002M en Fe^{+++} y 0,02M en HNO_3 . Esta es la solución que llamaremos No. 1. La solución No.2 es 0,002M en KCNS y simultáneamente 0,03M en HCl . Prepare 10 ml de mezclas de soluciones 1 y 2 usando buretas. Las proporciones deben ser las que aparecen en la tabla.

Tabla 3.3:
Composición de las Mezclas.

Mezcla de No.	1	2	3	4	5	17	18	19	20	21
ml Solc. #1.	0.0	0.5	1.0	1.5	2.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
ml Sol #2.	10.0	9.5	9.0	8.5	7.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0.0

Mida la absorbancia de cada una de las mezclas que preparó, usando un blanco de agua destilada y una longitud de onda de 460 nm.

CALCULOS

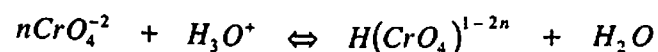
Las soluciones originales no absorben a esta longitud de onda (460 nm), o sea el valor de la absorbancia para las mezclas 1 y 21 debe ser cero. Por esta razón se puede hacer una gráfica A vs X de acuerdo con las variables que aparecen en el Anexo 1 que describe el método de Job. En este caso A reemplaza a (A-A') y X se calcula usando la tabla de composición de las mezclas.

Con los resultados del punto anterior encuentre la fórmula del complejo formado.

Comente acerca de la forma de la curva que obtuvo para la gráfica de A vs X.

6 ESTUDIO DE LA FORMACION DEL COMPLEJO $H(CrO_4)^{1-2n}$

En una solución de cromato de potasio y ácido clorhídrico en la que hay una cantidad despreciable de ácido crómico no disociado, la única reacción es la señalada en la ecuación (7):



PROCEDIMIENTO

Lleve a 25 ml con agua destilada las siguientes cantidades de una solución de cromato de potasio 0,001 molar: 20,0; 15,0; 10,0; 5,0; 3,0; 2,5; 2,0; 1,0. Mida la absorbancia de cada una de ellas a 410 nm.

Prepare 25 ml. de mezclas de la solución de cromato de potasio 0,001M y de ácido clorhídrico 0,001M que contengan 25 x ml de la solución de ácido y 25 (1-x) ml de la solución de cromato, con X= 0,1; 0,2; 0,3 ...0,9. Mida la absorbancia de cada una de las mezclas a 410 nm, usando un blanco de agua destilada.

CALCULOS

Usando los datos de la primera serie de determinaciones, haga una gráfica de absorbancia contra la concentración de cromato. A partir de ella se puede calcular el coeficiente de extinción molar e para el cromato a la longitud de onda utilizada, o bien el producto el en el cual l representa la longitud de la celda en cm.

Estos resultados permiten calcular la absorbancia A' que tendría cada una de las mezclas si no se hubiese producido reacción química. A partir del coeficiente de extinción de la solución de cromato puro y del espesor de la celda, calcule la absorbancia A' asumiendo que al mezclar con el ácido no hay reacción. Con las absorbancias A medidas para las mezclas, encuentre el valor de (A - A') para cada una de ellas.

Siga el método de Job o de la Variación Continua descrito en el Anexo 1. Usando los valores (A-A') contra X haga la gráfica correspondiente.

Determine la fórmula del compuesto formado durante la reacción y discuta la forma de la curva.

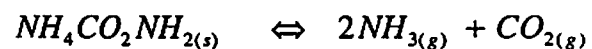
Con la información que tiene podría calcular la constante K, para este equilibrio.

$$K = \frac{C_{AB_n}}{C_A C_B^n}$$

Comente su respuesta.

7. DISOCIACION DEL CARBAMATO DE AMONIO

La disociación del carbamato de amonio representa un claro ejemplo de una reacción en la cual las especies que intervienen no se encuentran en la misma fase^(11,12).



Para este sistema, la constante de equilibrio K_p se expresa por la ecuación:

$$K_p = (P_{\text{NH}_3})^2 P_{\text{CO}_2} (T \text{cte})$$

En ella P_{NH_3} y P_{CO_2} representan la presión parcial del NH_3 y del CO_2 . Si se asume comportamiento ideal, pueden expresarse en términos de la presión total de equilibrio P de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$P_{\text{NH}_3}^2 = \left(\frac{2}{3}P\right)^2 \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3}P$$

Como consecuencia de lo anterior la constante K_p puede representarse así:

$$K_p = \frac{4}{27} P^3 \quad (T \text{cte})$$

En este experimento se mide la presión de disociación del carbamato de amonio o, lo que es lo mismo, la presión de equilibrio P a varias temperaturas para analizar el efecto de esta variable sobre la constante de equilibrio.

A partir de los resultados obtenidos se encuentra el valor de K_p a $25,0^\circ\text{C}$ y se compara con el valor calculado para la constante termodinámica K_r a la misma temperatura. También se determina la entalpía de la reacción aplicando el método de van't Hoff.

PROCEDIMIENTO

En la figura se describe el equipo utilizado en el experimento.

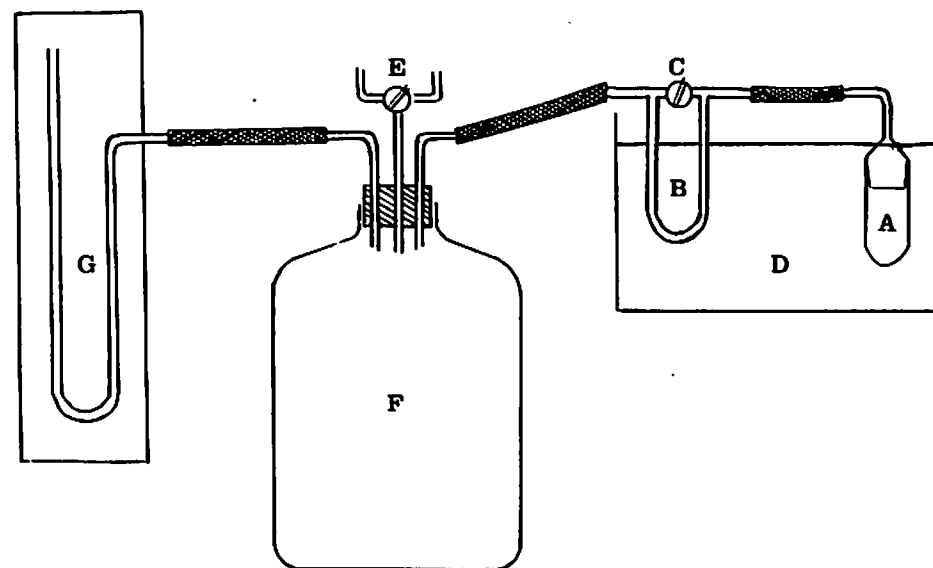


Figura 3.7

Equipo para Medir la Presión de Disociación del Carbamato de Amonio.

- | | |
|---------------------------------|--------------------------|
| A- Celda que contiene el sólido | E- Llave de vidrio |
| B- Manómetro de cero | F- Botellón de vidrio |
| C- Llave de vidrio | G- Manómetro de Mercurio |
| D- Baño termostático | |

La práctica se inicia colocando aproximadamente 2 g de carbamato de amonio en la celda de vidrio A y verificando luego que la tapa quede bien ajustada. Comuniquen las dos ramas del manómetro B usando la llave C. Por medio de la llave E conecte el sistema con la línea de vacío. Haga vacío hasta obtener una presión constante y cercana a cero. Aíse la rama del manómetro B que comunica con la celda A que contiene el carbamato de amonio. De esta manera los gases que se producen por la disociación de la sustancia quedan confinados en la celda A, la rama derecha del manómetro B y el tubo que las conecta. Manipule la llave E de tal manera que el sistema quede aislado del ambiente y de la línea de vacío. Ajuste la temperatura del termostato para que se mantenga la temperatura ambiente en el baño G. Espere 15 minutos y compruebe que las lecturas de los manómetros D y B son constantes. Iguale los niveles de las ramas del manómetro B, dejando entrar aire al botellón F por medio de la llave E. Este paso debe hacerse en forma muy cuidadosa, para no sobrepasar el valor deseado.

La lectura de presión se efectúa en el manómetro D teniendo en cuenta que por ser de lado abierto la presión está dada por :

$$P = P_{\text{atm}} - \Delta h$$

siendo P_{atm} la presión atmosférica y Δh la diferencia de altura del mercurio en las ramas del manómetro D.

El proceso se repite aumentando cada vez la temperatura del termostato en aproximadamente 3°C, hasta alcanzar una temperatura cercana a los 40°C.

CALCULOS

Registrar en forma tabular los datos de presión P(atm), temperatura T(K) y los valores calculados de K_p .

Construir las gráficas de K_p v.s. T (K) y de $\ln K_p$ v.s. $1/T$. Ajustar esta última por mínimos cuadrados y utilizando la ecuación resultante determinar el valor de K_p a 25,0°C. Comparar el resultado obtenido con el valor de K_p calculado para la reacción a partir de los datos de energía libre estándar de formación ΔG_f° (13,14) a la misma temperatura de acuerdo con la ecuación.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\text{siendo } \Delta G^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{react}} \Delta G_f^\circ$$

Para determinar el cambio de entalpía de la reacción de disociación del carbamato de amonio debe recordarse que el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio se expresa mediante la ecuación de van't Hoff.

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Al integrar, se obtiene la siguiente relación si se asume que el ΔH no varía con la temperatura.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + I$$

I es la constante de integración, R la constante universal de los gases y ΔH el cambio de entalpía asociado a la reacción.

Puesto que la ecuación resultante tiene la misma forma que la ecuación empírica obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales, la pendiente de esta última permite determinar el ΔH de reacción.

8. DETERMINACION DEL CAMBIO EN ENERGIA LIBRE Y DE SU DEPENDENCIA EN LA TEMPERATURA PARA UNA REACCION POR UN METODO ELECTROQUIMICO

En este experimento se estudia una reacción química por medio de una celda electroquímica ya que mediante este procedimiento la reacción puede llevarse a cabo en forma reversible. Se determina el comportamiento de la celda y por lo tanto el de la reacción respecto a la temperatura. Así se obtiene la información necesaria para hacer un análisis termodinámico del proceso^(3,7,15).

Cuando una celda electroquímica opera reversiblemente a presión y temperatura constantes, si no se hace trabajo distinto al trabajo eléctrico y al trabajo de expansión, el cambio en energía libre está dado por:

$$\Delta G = -nF\epsilon$$

donde ΔG es el cambio en energía libre del sistema cuando n Faradays de electricidad pasan a través de la celda, F es la constante de Faraday y ϵ es la fuerza electromotriz de la celda. Los valores de ϵ se determinan midiendo el potencial de la celda operando reversiblemente. Esto puede hacerse con propiedad usando un circuito potenciométrico (ver referencias 3 y 15); o bien tomando lecturas con un multímetro que tenga la escala adecuada.

A temperatura y presión constantes, el efecto calorífico que acompaña la reacción irreversible, en la cual tan sólo se hace trabajo PV, es igual a ΔH mientras que para la operación reversible es igual a $T\Delta S$. La diferencia entre las dos cantidades determina el trabajo eléctrico hecho en el proceso reversible ya que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

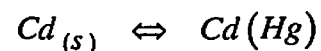
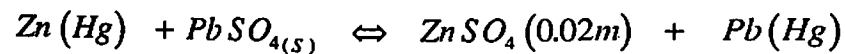
Usando la ecuación de Gibbs - Helmholtz

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

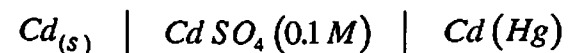
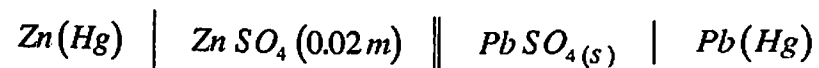
y la relación entre ΔG y trabajo máximo se obtiene:

$$\Delta S = NF \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$$

En esta experiencia se determina el valor de $(\partial \varepsilon / \partial T)_p$ para las siguientes reacciones ^(3,15,16).



Las celdas electroquímicas que se usan son:



PROCEDIMIENTO

Se han preparado para la experiencia las celdas electroquímicas que aparecen en la figura 3.8.

Medir el potencial de una de estas celdas a 15°, 20°, 25°, 30°, 35° y 40°C. Para garantizar temperatura constante, use un baño termostático ajustado previamente a los valores sugeridos.

CALCULOS

Hacer una gráfica de ε vs T , esto es de potencial (voltios) versus temperatura absoluta (Kelvin).

Determinar la pendiente de la gráfica a 25°C, o sea el valor de $(\partial \varepsilon / \partial T)_p$.

Usando las ecuaciones señaladas y la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, obtener los valores para ΔG , ΔH y ΔS a las temperaturas de trabajo. Incluir el resultado a 25°C y compararlo con el reportado en la literatura ^(3,15,16).

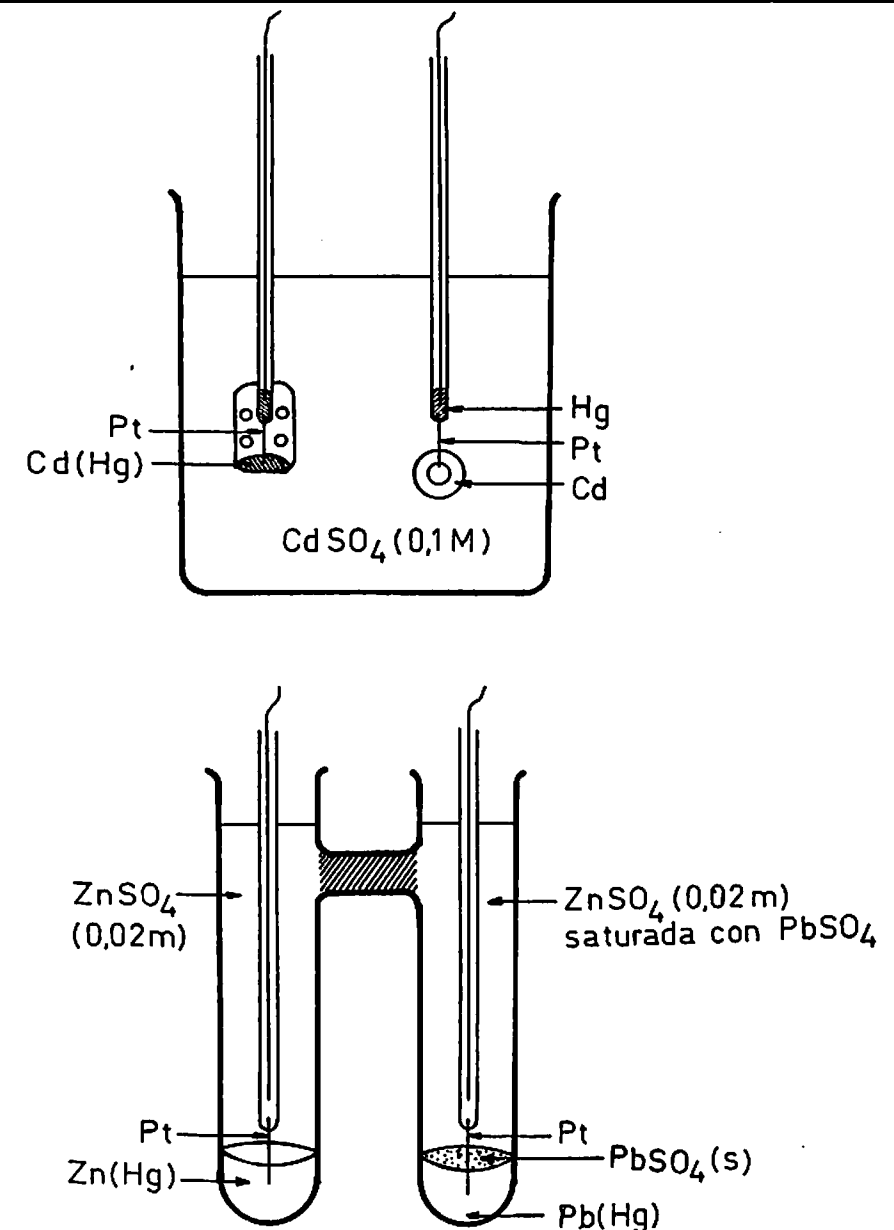


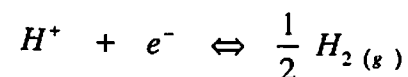
Figura 3.8
Celdas Electroquímicas.

Medir el potencial de una de estas celdas a 15°, 20°, 25°, 30°, 35° y 40°C. Para garantizar temperatura constante, use un baño termostático ajustado previamente a los valores sugeridos.

9. POTENCIAL DE ELECTRODOS Y DE CELDAS ELECTROQUÍMICA

La diferencia de potencial entre un electrodo y una solución o lo que es equivalente, de una hemicelda en la cual la reacción química que se produce involucra transferencia de electrones, no puede ser calculada de una manera absoluta y tampoco puede determinarse experimentalmente de manera aislada, es decir separada de otra hemicelda.

Para superar esta dificultad y poder establecer un criterio que permita determinar de manera reproducible el potencial de un electrodo cualquiera, se escogió como electrodo de referencia el electrodo estándar de hidrógeno al cual se le asignó una fem $\epsilon_H = 0$ a cualquier temperatura. Como su nombre lo indica, el sistema debe estar bajo condiciones estándar lo cual ocurre cuando en la reacción, la actividad del ion hidronio es unitaria y el hidrógeno gaseoso tiene fugacidad unitaria.



Para otras condiciones distintas de las del estado estándar, el potencial ϵ_H puede calcularse mediante la ecuación de Nernst.

$$\epsilon_H = \epsilon_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H^+}{(a_{H_2})^{1/2}}$$

No siempre resulta fácil utilizar un electrodo de hidrógeno. Se recurre entonces a otros electrodos que se ajusten a las condiciones de estabilidad, reversibilidad y reproducibilidad requeridas para que el sistema pueda ser considerado como referencia y se determina su potencial respecto a un electrodo de hidrógeno. Dentro de estos electrodos de referencia, los más frecuentemente usados son los de Calomel en solución acuosa de cloruro de potasio de concentración 0,1 N, 1,0 N o bien, en solución saturada de KCl.

A continuación se registran las reacciones para los electrodos considerados y las respectivas ecuaciones empíricas que permiten calcular el potencial estándar a cualquier temperatura $t(^{\circ}C)^{(17)}$.

Electrodo	Reacción	$\epsilon^{\circ}(v)$ a $t(^{\circ}C)$
Calomel en KCl 0,1N	$H_{g2}Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_g + 2Cl^-(0,1N)$	$+0,336 - 6 \times 10^{-5}(t-25)$
Calomel en KCl 1N	$H_{g2}Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_g + 2Cl^-(1N)$	$+0,283 - 2 \times 10^{-4}(t-25)$
Calomel en KCl sat	$H_{g2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_g + 2Cl^-(sat)$	$+0,244 - 7 \times 10^{-4}(t-25)$

Conociendo entonces el potencial del electrodo de referencia, el potencial de cualquier otro electrodo puede ser hallado, midiendo la diferencia de potencial de una celda electroquímica en la cual una de las hemiceldas está constituida por el electrodo de referencia, la otra por el electrodo cuyo potencial se desconoce y las dos están conectadas mediante un puente salino.

En una celda electroquímica, la reacción neta que ocurre es el resultado de una reacción de reducción en uno de los electrodos y de una oxidación en el segundo electrodo. Según la convención aquí adoptada, se consideran las reacciones como de reducción y en consecuencia, se utilizan los potenciales de reducción. El potencial ϵ_{celda} de la celda estará dado por la ecuación:

$$\epsilon_{celda} = \epsilon_{red} - \epsilon_{ox}$$

en donde ϵ_{red} y ϵ_{ox} representan los potenciales de reducción de los electrodos en los que ocurre la reducción y la oxidación respectivamente.

Cuando el potencial de la celda hallada así, resulta con signo positivo, indica que la reacción neta ocurre espontáneamente y el cambio neto de energía libre ΔG_{reac} es negativo. Esto además muestra que efectivamente el electrodo donde ocurre la reducción tiene un potencial más positivo que aquel donde ocurre la oxidación.

De este modo, conociendo el potencial del electrodo de referencia y midiendo el potencial de la celda se puede hallar el potencial de cualquier electrodo. Este último generalmente no corresponde al potencial estándar ya que ello implicaría trabajar a 1 atm y condiciones de actividad unitaria.

Ahora bien, si la presión a que está sometido el sistema no difiere mucho de 1 atm, este efecto es despreciable cuando se trata de fases condensadas. El efecto de concentración, si es muy importante como lo muestra la ecuación de Nernst. A partir de ella y aprovechando la depen-

dencia del potencial con la actividad puede calcularse el potencial estándar del electrodo de interés a la temperatura de la experiencia.

Finalmente el efecto de la temperatura sobre el potencial puede hallarse a partir de la relación ⁽¹⁷⁾.

$$\left(\frac{\partial \varepsilon^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\varepsilon_{T_1}^0}{T_1} + \frac{\Delta H_{T_1}^0}{nFT_1}$$

en la cual ΔH^0 representa la entalpía estándar para la reacción considerada. El coeficiente $(\partial \varepsilon^0 / \partial T)_p$ así hallado es aplicable en rangos de temperatura cercanos a T_1 , para los cuales pueda considerarse que el ΔH^0 permanece constante.

Tabla 3.4
Potencial Estándar de Reducción a 25°C y Entalpías Estándar de reacción.

Semireacción	ε^0 (v)	ΔH^0 (kcal/mol)
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,7995	-252,2
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,340	15,0
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,521	-
$\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,763	36,3
$\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,44	20,6
$\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0,126	0,2
$\text{PbI}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb(s)} + 2\text{I}^-_{(\text{ac})}$	0,358	

PROCEDIMIENTO^(10,12,16)

Preparar 100 ml. de solución saturada de KNO_3 , 100 ml de solución saturada de KCl y 50 ml de cada una de las siguientes soluciones:

CuSO_4 0,100M; 0,050M; 0,010M; 0,005M; 0,001M

$\text{Zn(NO}_3)_2$ 0,100M; 0,050M; 0,010M; 0,005M; 0,001M

Lavar los electrodos con ácido nítrico y luego con agua destilada.

Determinación del potencial estándar de los electrodos de Cu y Zn.

Colocar en un vaso 50 ml de la solución de CuSO_4 0,100M y sumergir en ella el electrodo de cobre. En el segundo vaso agregar 50 ml de solución saturada de $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ e introducir el electrodo de Calomel. Conectar las dos hemiceldas mediante una tira de papel de filtro o algodón humedecido en la solución de KNO_3 que actúa como puente salino.

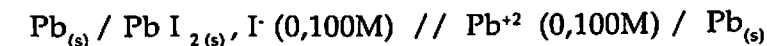
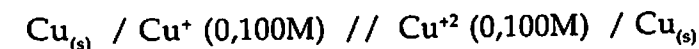
Las celdas también pueden ser construidas usando una micropipeta en cuyo extremo inferior se ha colocado un tapón de algodón humedecido en KNO_3 saturado. A la micropipeta se le agrega la solución de interés en el momento de hacer la medida y se le introduce el electrodo metálico correspondiente. La hemicelda así formada se introduce en un vaso o tubo que contiene KCl saturado y en el cual se encuentra también el electrodo de Calomel.

Mediante un potenciómetro o un multímetro conectado a los electrodos determinar la diferencia de potencial y anotar la temperatura a la cual se realiza la medida.

Siguiendo el procedimiento anterior determinar el potencial de las celdas que resultan al poner en contacto el electrodo de Cu en las distintas soluciones de CuSO_4 y el Zn en las soluciones de $\text{Zn(NO}_3)_2$ usando siempre como referencia el electrodo de Calomel sumergido en KCl y puente salino de KNO_3 saturado. Guardar todas las soluciones.

Determinación de la diferencia de potencial de celdas electroquímicas.

Construir las celdas que se indican a continuación empleando puente salino de KNO_3 saturado.



CALCULOS

Determinar el potencial del electrodo de Calomel a la temperatura de trabajo utilizando la ecuación empírica correspondiente. Con este valor y el potencial leído para las celdas formadas en la primera parte de la experiencia, calcular el potencial ϵ_M para cada una de las hemiceldas estudiadas.

Utilizando los valores reportados en el Anexo II para el coeficiente medio de actividad de electrolitos, calcular la actividad para las soluciones iónicas empleadas, utilizando para ello la escala molar de concentración.

Construir las gráficas de potencial ϵ_M en función del logaritmo natural de la actividad a_M para las soluciones de CuSO_4 y de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. De acuerdo con la ecuación de Nernst, el valor del intercepto corresponde al potencial estándar ϵ° respectivo a la temperatura de la experiencia. Calcular en cada caso el ΔG° .

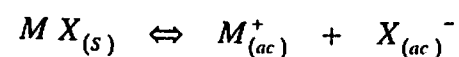
Con los valores reportados en la Tabla para ϵ° a 25°C y los ΔH° para la reacción correspondiente, calcular los coeficientes de temperatura del potencial $(\partial\epsilon^\circ / \partial T)_p$ y el ϵ° a la temperatura de trabajo. Comparar con los valores obtenidos a partir de las gráficas.

Para la segunda parte de la práctica, describir el proceso que ocurre en cada celda, señalando en cada caso el ánodo y el cátodo.

Calcular el potencial de cada celda mediante la ecuación de Nernst empleando las actividades y los potenciales estándar corregidos a la temperatura de trabajo. Comparar el valor así obtenido con el determinado experimentalmente.

10. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

La solubilidad de una sal ligeramente soluble está regida por el equilibrio:



La correspondiente constante de equilibrio, denominada en este caso, constante de producto de solubilidad está dada:

$$K_{ps} = \frac{a_{M^+} \cdot a_M}{a_{MX}} = a_{M^+} \cdot a_X$$

pues se toma la actividad del sólido puro igual a la unidad.

Esta constante puede ser determinada por diversos métodos entre ellos por el método electroquímico seleccionado para esta práctica. En él, se busca construir una celda electroquímica cuya reacción neta corresponde a la reacción de interés y utilizar la relación existente entre la energía libre estándar para la reacción, la constante de equilibrio y el potencial estándar de la celda electroquímica correspondiente.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nF \epsilon_{celda}^\circ$$

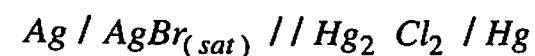
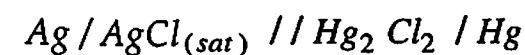
De este modo, la constante de equilibrio puede expresarse en términos del potencial estándar de la celda o lo que es equivalente, de los potenciales estándar de reducción de los electrodos correspondientes.

En este experimento se calculan las constantes de producto de solubilidad de haluros de plata (AgX) determinando la actividad de los iones plata a_{Ag^+} a partir de medidas de potencial y calculando la actividad de los iones haluro a_X usando los coeficientes de actividad correspondientes.

$$\ln K = \frac{nF \epsilon_{celda}^\circ}{RT} = \frac{nF}{RT} (\epsilon_{red}^\circ - \epsilon_{oxid}^\circ)$$

PROCEDIMIENTO^(17,20)

La práctica consta de dos partes. En la primera se determina el potencial estándar del electrodo de plata a la temperatura de trabajo y en la segunda parte se determina la actividad del ion plata midiendo el potencial de las siguientes celdas.



Determinación del potencial estándar del electrodo de plata.

Preparar 250 ml de solución de AgNO_3 , 0,1N, y a partir de ella obtener por dilución 50 ml de soluciones de concentración : 0,05N, 0,01N, 0,005N y 0,001N.

Preparar además 100 ml de soluciones saturadas de KNO_3 y KCl . En un vaso pequeño colocar 50 ml de la solución más diluida de AgNO_3 y sumergir en ella el electrodo de plata. En el segundo vaso colocar 50 ml de solución saturada de KCl y sumergir en ella el electrodo de Calomel. Conectar las hemiceldas entre sí mediante un puente salino lo cual se logra uniendo los dos vasos mediante una tira de papel de filtro humedecida con solución saturada de KNO_3 .

Efectuar la lectura de potencial con un potenciómetro o un multímetro y registrar la temperatura a la que se hace la determinación (Ver la práctica Potencial de Electrodo y de Celdas Electroquímicas).

Repetir el procedimiento anterior con las distintas soluciones de AgNO_3 empleando en cada caso como puente salino una nueva tira de papel humedecido en KNO_3 . Guardar las soluciones para la segunda parte.

Determinación de la actividad del ion plata.

Preparar 50 ml de cada una de las siguientes soluciones y colocarlas en un vaso pequeño : NaCl 0,1M; KBr 0,1M y KI 0,1M.

Adicionar unas gotas de la solución de AgNO_3 0,1M a las soluciones de NaCl , KBr KI . Se obtienen así soluciones saturadas de haluros de plata en equilibrio con el respectivo haluro sólido, lo que se manifiesta por la aparición de una marcada turbidez.

Introducir el electrodo de plata previamente lavado con agua destilada en la solución saturada de AgCl obteniendo así la primera hemicelda. La segunda estará constituida por una solución saturada de KCl y un electrodo de Calomel saturado.

Para cerrar el circuito se humedece una tira de papel de filtro en una solución saturada de KNO_3 y se coloca cada extremo en una de las hemiceldas.

Determinar el potencial de la celda y registrar la temperatura a la que se efectúa la determinación.

Repetir la medida de potencial con los dos haluros restantes. (AgBr y AgI) usando siempre el electrodo de calomel como referencia y empleando en cada caso una nueva tira de papel humedecida en KNO_3 para cerrar el circuito.

CALCULOS*Determinación del potencial estándar del electrodo de plata.*

De la tabla de potenciales de reducción se observa que ϵ_{Ag}^0 es más positivo que el de calomel en KCl saturado, en consecuencia en el primero ocurre la reducción y en el de calomel la oxidación. De aquí se desprende que el potencial del electrodo de plata se calcula así:

$$\epsilon_{\text{celda}} = \epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_{\text{calomel}}$$

Siendo ϵ_{celda} el valor medido experimentalmente y $\epsilon_{\text{calomel}}$ se calcula a la temperatura de trabajo mediante la ecuación empírica⁽²⁰⁾.

$$\epsilon_{\text{calomel sat}} = 0,244 - 7 \times 10^{-4} (t - 25)$$

Repetir el cálculo de ϵ_{Ag} para cada una de las soluciones de AgNO_3 utilizadas. Con base en el coeficiente medio de actividad reportado en el Anexo II, calcular la actividad de los iones Ag^+ en cada solución.

De acuerdo con la ecuación de Nernst, para la hemicelda Ag-Ag^+ se obtiene:

$$\epsilon_{\text{Ag}} = \epsilon_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}$$

Puesto que la actividad del metal puro puede tomarse igual a la unidad, la ecuación queda:

$$\epsilon_{\text{Ag}} = \epsilon_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

En esta ecuación $a_{Ag^+} = \gamma_{\pm} C_{Ag^+}$. La concentración C se expresa en unidades de molaridad.

Construir una gráfica del potencial del electrodo de plata ϵ_{Ag} en función del logaritmo natural de la actividad del ion plata y hallar el intercepto que corresponde al potencial estándar del electrodo de plata ϵ_{Ag}^0 . La pendiente de la recta debe corresponder al término RT/nF de la ecuación de Nernst.

Con el valor de ϵ_{Ag}^0 calculado en el paso anterior y con el ϵ^0 del electrodo de calomel hallar el ΔG^0 para cada una de las semireacciones y el ΔG de la celda. Discutir la espontaneidad del proceso.

Determinación de la actividad del ion plata en algunas soluciones saturadas de haluros de plata y cálculo de constantes de producto de solubilidad.

A partir del potencial del electrodo de calomel y del potencial de cada una de las celdas, determinar el potencial del electrodo de plata en las soluciones saturadas de haluros de plata mediante la ecuación:

$$\epsilon_{Ag} = \epsilon_{celda} + \epsilon_{calomel}.$$

Con el potencial del electrodo de plata en la solución saturada y su potencial estándar ϵ_{Ag}^0 (calculado en la primera parte), determinar la actividad de ion plata en las soluciones, empleando la ecuación de Nernst.

Calcular la actividad de los iones cloruro, bromuro y yoduro a partir de sus concentraciones analíticas respectivas y los coeficientes de actividad reportados en el Anexo II.

Determinar las constantes de producto de solubilidad para los tres haluros estudiados y comparar los resultados con los reportados en literatura.⁽²⁰⁾

REFERENCIAS

1. NELSON, D.L.; GINNS, E.I.; RICHTOL, H.H.; REEVES, R.R. *J. Chem. Educ.* 1973, 50, 721.
2. WETTACK, F.S. *J. Chem. Educ.* 1972, 49, 556
3. DANIELS, F.; WILLIAMS, J.W.; BENDER, P.; ALBERTY, R.A.; CORNWELL, C.D.; HARRIMAN, J.E. *Experimental Physical Chemistry*, 7ª ed.; McGraw-Hill : New York, 1970.

4. MARTIN, A.N.; SWARBRICK, J.; CAMMARATA, A. *Physical Pharmacy*, 2ª ed.; Lea-Febiger : Philadelphia, 1969.
5. CALVIN, M.; MELCHIOR, N.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 3270.
6. MORRIS, J.G. *A Biologist's Physical Chemistry*; Addison Wesley : Reading, 1969.
7. JAMES, A.M.; PRICHARD, F.E. *Practical Physical Chemistry*, 3ª ed.; Longman: London, 1981.
8. BIGELOW, M.J. *J. Chem. Educ.* 1969, 46, 378.
9. KOLTHOFF, J.M.; SANDELL, E.B. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3ª ed.; Collier-Macmillan : Minneapolis, 1959.
10. RAMMETTE, R.W. *J. Chem. Educ.* 1963, 40, 71.
11. EGAN, E.P.; POTTS, J.D. *Ind. Eng. Chem.* 1946, 38, 434.
12. BLANCO, L.H.; ROMERO, C.M.; VARGAS, E. *J. Chem. Educ.* Aceptado para publicación.
13. DEAN, J.A.; *Lange's Handbook of Chemistry*, 11ª ed.; McGraw-Hill : New York, 1973.
14. LIDE, D.R., Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 73ª ed.; C.R.C. : Boca ' Ratón, 1993.
15. SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W.; NIBLER, J.W. *Experiments in Physical Chemistry*, 5ª ed.; Mc Graw-Hill: New York, 1989.
16. PARS, W.G.; LA MER, V.K. *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 56, 90.
17. LEVITT, B.P. *Findlay's Practical Physical Chemistry*, 9ª ed.; Longman: London, 1976.
18. OELKE, W.C. *Laboratory Physical Chemistry*; Van Nostrand : New York, 1969.
19. BOCA, G.; LEWIS, D. *J. Chem. Educ.* 1978, 55, 804.
20. TACKETT, S.L. *J. Chem. Educ.* 1969, 46, 857.
21. GLASSTONE, S. *Tratado de Química Física*, 2ª ed.; Aguilar: Madrid, 1972.

SOLUCIONES

1. PRESION DE VAPOR DE SOLUCIONES LIQUIDAS

Así como los líquidos y sólidos puros tienen una presión de vapor a cualquier temperatura, resultado de la coexistencia de la fase vapor y la fase condensada, las soluciones también generan presiones de vapor sobre ellas. En el caso de soluciones binarias de líquidos, una de sus características importantes es la manera como se relacionan la presión de vapor de los componentes puros con las de las soluciones que ellos puedan formar.

El caso más sencillo es aquel en el que los componentes de la solución son líquidos similares en sus características fisicoquímicas. Se puede llegar al extremo de tener un comportamiento que se aproxime al ideal, para el cual se cumplen las relaciones:

$$P_1 = X_1 P_1^*$$

$$P_2 = X_2 P_2^*$$

$$P_T = P_1 + P_2$$

donde P_1 y P_2 son las presiones parciales de cada uno de los componentes en la solución, X_1 y X_2 son sus fracciones molares y P_1^* y P_2^* son las presiones de vapor de los componentes puros. El comportamiento de la presión de vapor de la solución en función de la composición en forma de gráfica sería el siguiente:

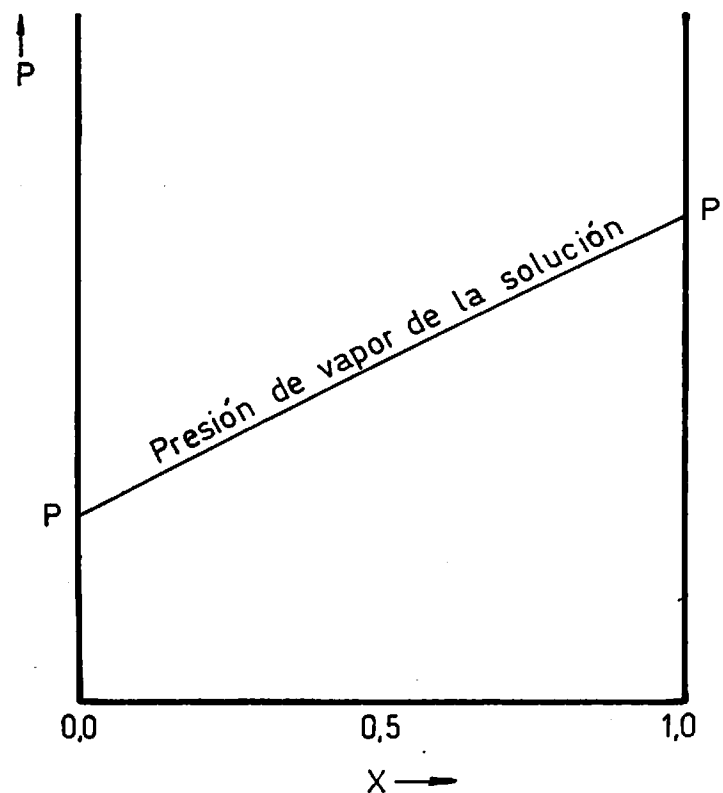


Figura 4.1
Comportamiento ideal de soluciones.

Cuando las parejas de líquidos que forman las soluciones binarias no son similares entre sí, se presentan comportamientos que difieren del ideal. Se les denomina comportamientos desviados. Las desviaciones pueden ser positivas, es decir que las curvas de presión versus composición están por encima de la recta que representa el comportamiento ideal. Así mismo se pueden presentar desviaciones negativas cuando el comportamiento de las curvas de presión es el contrario, esto es que estén por debajo de la línea recta que representa el comportamiento ideal. Las figuras siguientes ilustran estas situaciones.

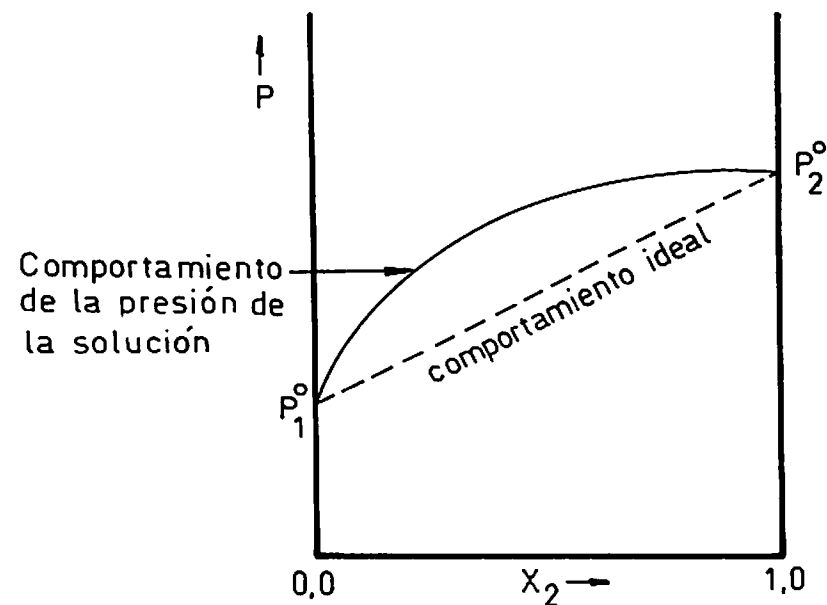


Figura 4.2
Desviación positiva a la idealidad.

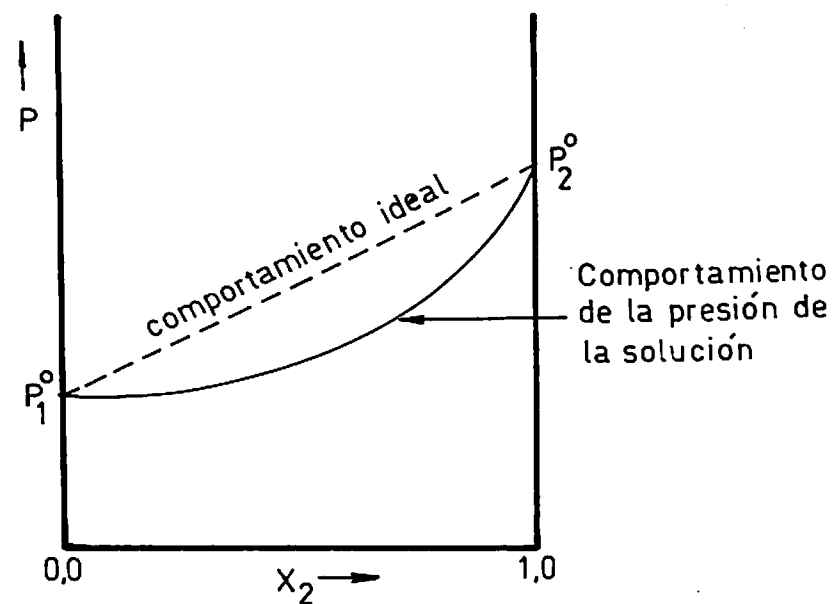


Figura 4.3.
Desviación negativa a la idealidad.

En este experimento de laboratorio se estudian sistemas típicos que tienen comportamientos que ilustran los tres casos descritos.

PROCEDIMIENTO

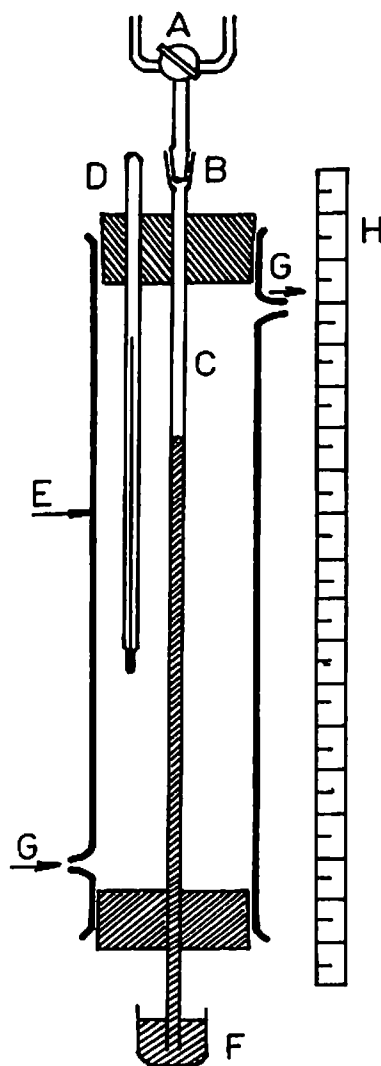
Para este experimento se usa un aparato similar al que se emplea en la determinación de la presión de vapor de un líquido puro por el método estático, (ver por ejemplo las referencias 1,2), el cual se muestra en la figura 4.4.

Al comenzar la experiencia se hace circular agua termostataada a la temperatura de la determinación, por los terminales G. Se lee la temperatura en el termómetro D. Si es necesario se ajusta la temperatura del agua circulante hasta obtener el valor deseado en D. Se recomienda hacer las determinaciones a 25°C.

Se hace vacío conectando la llave A, a la bomba de vacío, la cual está protegida por una trampa fría. Este paso debe hacerse con cuidado y habiendo marcado previamente el nivel de mercurio en el recipiente F. El nivel debe ser suficiente para obtener una columna de mercurio de longitud tal que compense la presión atmosférica. Se anota este valor.

Figura 4.4
Aparato para la determinación de presión de vapor.

- A- Llave de vacío
- B- Unión Esmerilada
- C- Tubo de vidrio
- D- Termómetro Graduado en 1/10°C
- E- Chaqueta de vidrio
- F- Recipiente con mercurio
- G- Entrada y salida de agua a temperatura controlada
- H- Escala graduada en milímetros



En una sesión de laboratorio se alcanza a trabajar uno de los sistemas que aparecen en la tabla 4.1. Se requieren aproximadamente 5 ml de cada una de las mezclas indicadas.

Se desconecta la llave A del sistema de vacío y se deja entrar aire lentamente al tubo C. Utilizando una jeringa de vidrio se introduce un mililitro de una de las mezclas que aparecen en la tabla 4.1. Para lo anterior se destapa el tubo C por medio de la unión esmerilada B. Se repite el procedimiento de evacuación con las mismas precauciones.

Tabla 4.1 : Fracción molar de las mezclas utilizadas.

Mezcla líquida	Fracción molar soluto
1	0,0
2	0,1
3	0,2
4	0,3
5	0,4
6	0,5
7	0,6
8	0,7
9	0,8
10	0,9
11	1,0

Sistemas: Hexano - Heptano o Benceno - Tolueno

Acetona - Cloroformo

Propanol - (o Isopropanol) - Tetracloruro de carbono

Dioxano - Agua

La apertura de la llave A debe hacerse y debe verificarse que no hay entrada de aire por la llave o por la unión esmerilada. Después de haber evacuado por uno o dos minutos se cierra la llave A y se espera hasta que la lectura de presión sea estable. Se anota la longitud de la columna de mercurio y la temperatura.

De nuevo se permite la entrada de aire al tubo C, se retira el recipiente F y se limpia el mercurio eliminando la mezcla utilizada en el paso anterior. Para este propósito se usa papel de filtro.

Se coloca el recipiente F en su posición original con el mercurio limpio. Se evacúa el sistema y se deja operar la bomba por dos o tres minutos para eliminar residuos de líquidos volátiles.

Se coloca en el tubo C una muestra más de líquido. Se repite todo el procedimiento hasta tener una nueva lectura de longitud de la columna de mercurio.

El experimento se completa cuando se tengan valores para las 11 mezclas que aparecen en la Tabla 4.1 para uno de los sistemas recomendados

CALCULOS

Los valores de la presión de vapor de las mezclas líquidas se calculan y se expresan en milímetros de mercurio. La presión de vapor del líquido que está sobre el mercurio es la presión atmosférica menos la longitud de la columna de mercurio que se genera cuando se hace vacío y se deja equilibrar el sistema.

Se hace una gráfica de presión de vapor de la solución contra fracción molar de uno de los componentes. Se adicionan las líneas de comportamiento ideal para la presión total y para las presiones parciales de los dos componentes.

2. DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE HENRY PARA EL CO₂ EN AGUA

En esta práctica se determina la constante de la ley de Henry para un soluto gaseoso (CO₂) en un líquido (agua) a temperaturas seleccionadas.

La ley de Henry establece la proporcionalidad de la presión de equilibrio de un gas con su concentración en una solución. Usualmente se expresa esta relación de la siguiente manera:

$$P = KM$$

Donde P es la presión de equilibrio, M la molaridad del gas disuelto y K la constante de la ley de Henry.

PROCEDIMIENTO

Para obtener la concentración de equilibrio en una solución se procede de una de estas maneras:

- a- A partir de los componentes puros, sin mezclar, se adiciona uno de ellos al otro hasta que se llegue a la saturación.
- b- A partir de una solución sobresaturada se elimina el exceso de soluto.

En este experimento se aprovecha la disponibilidad de una solución sobresaturada a temperatura ambiente y presión atmosférica, de CO₂ en agua. Esta solución es simplemente una soda común: cualquier bebida carbonatada tiene una presión de CO₂ superior a la atmosférica en el espacio reducido de gas que se deja en el recipiente que la contiene⁽³⁾.

Para obtener soluciones saturadas a diferentes presiones se procede del modo siguiente: Usando una botella de soda se elimina una porción de aproximadamente una tercera parte del líquido para crear espacio para el gas y mediante la llave C se deja salir CO₂ a la atmósfera. Se cierra la llave y se agita la botella de tal manera que salga más CO₂ de la fase líquida. De nuevo se expulsa este gas por medio de la llave. En este momento no debe haber gas distinto al CO₂ en el aparato y la presión se debe poder medir en el manómetro de lado abierto A. Se conecta el sistema al manómetro y se lee la presión. Si fuese necesario se procedería a expulsar más gas para lograr una presión que pueda ser medida en A.

Se deja en reposo el sistema durante 2 ó 3 minutos y luego se permite que el gas escape por medio de la llave C. Se agita vigorosamente la botella D, manteniendo la llave cerrada. Se conecta el manómetro y se lee la presión. Se supone que esta es una nueva presión de equilibrio. Se deja escapar otra vez el gas y se repite el proceso de agitación y lectura de presión. Se obtienen de este modo de seis a ocho lecturas.

Se repite el proceso descrito a una nueva temperatura hasta completar 4 de ellas. Se recomiendan 0°C, 20°C, 25°C y 35°C.

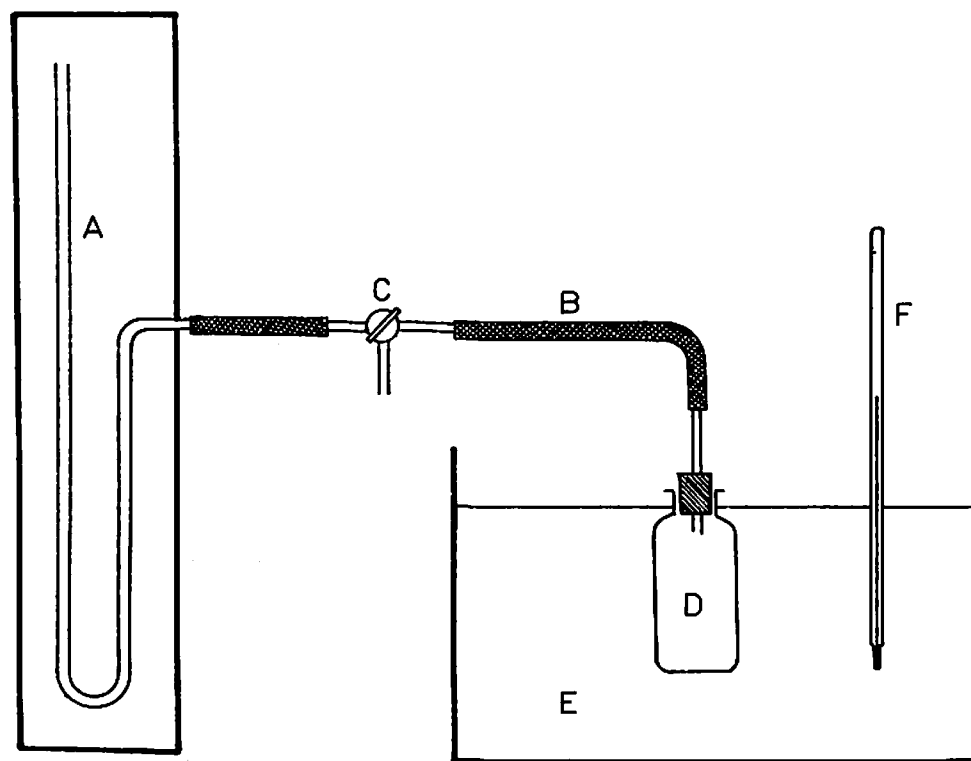


Figura 4.5

Aparato para la determinación de la constante de la Ley de Henry.

- | | |
|------------------------------|--|
| A- Manómetro de lado abierto | D- Botella de aproximadamente 250 ml de capacidad. |
| B- Manguera muy flexible | E- Baño termostático |
| C- Llave de tres vías | F- Termómetro graduado en 1/10°C |

CALCULOS

La cantidad n de moles de CO_2 que salen de la solución al agitar llevando al sistema a una presión de equilibrio P está dada por :

$$n = (P - P_a) V_G / RT$$

donde P_a es la presión atmosférica, de tal manera que la cantidad $P - P_a$ es la lectura manométrica. El volumen de gas V_G se obtiene midien-

do el volumen del líquido y luego el volumen total del aparato incluido el del tubo flexible.

La ecuación :

$$P = K M$$

se puede transformar sumando y restando $P_0 = K M_0$ para obtener:

$$P = K \Delta M + P_0$$

P_0 es la primera presión de equilibrio leída, ΔM es el cambio acumulado en la molaridad de la solución, P es la presión de equilibrio correspondiente, K es la constante de la Ley de Henry y sus unidades son las necesarias para hacer las ecuaciones dimensionalmente consistentes. Las presiones se expresan en atmósferas. M y ΔM están en unidades de molaridad.

Las cantidades anteriores y las lecturas de presión hechas permiten obtener los datos necesarios para hacer una gráfica de P vs ΔM . A partir de la recta obtenida se calcula el valor de la pendiente que corresponde a la constante K a cada una de las temperaturas de la experiencia.

Debe tenerse en cuenta que en este experimento el cambio de molaridad ΔM es negativo pues se está sacando cada vez más gas de la solución.

3. DETERMINACION DEL VOLUMEN MOLAR PARCIAL

En este experimento se determina el volumen molar parcial de un soluto en solución por medio de medidas de densidad.

En una solución binaria, si Y es una propiedad extensiva de la solución y se mantienen la temperatura y la presión constantes, Y será función de la composición de la solución. Una forma de expresar lo anterior es diciendo que Y es función de las variables independientes n_1 y n_2 que representan los números de moles de los componentes 1 y 2. La propiedad molar parcial es, por definición^(4,5):

$$\bar{Y}_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

Para el componente 1

y

$$\bar{Y}_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad \text{Para el componente 2}$$

y se puede demostrar que:

$$Y_{(n_1, n_2)} = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 \quad (T, P \text{ ctes})$$

Cuando los resultados anteriores se aplican al caso del volumen se obtiene que el volumen total real de solución V obtenido al mezclar n_1 y n_2 moles de los componentes 1 y 2 respectivamente, se expresa:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (T, P \text{ ctes})$$

y el volumen molar de mezcla V_m está dado por:

$$V_m = \frac{V}{(n_1 + n_2)} = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 \quad (T, P \text{ ctes})$$

Por otra parte, la aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem permite demostrar que las propiedades molares parciales de los componentes de una mezcla no cambian independientemente entre sí:

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0 \quad (T, P \text{ ctes})$$

o lo que es equivalente:

$$X_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial X_1} \right)_{T,P} + X_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial X_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (T, P \text{ ctes})$$

La determinación de propiedades molares parciales puede llevarse a cabo mediante diversos métodos. Para esta experiencia se escogió el método de los interceptos o de las ordenadas ya que permite obtener las propiedades molares parciales de los dos componentes de la mezcla para cualquier composición de la misma con base en la ecuación ^(4,5):

$$V_m = \bar{V}_2 + X_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial X_1} \right)_{T,P}$$

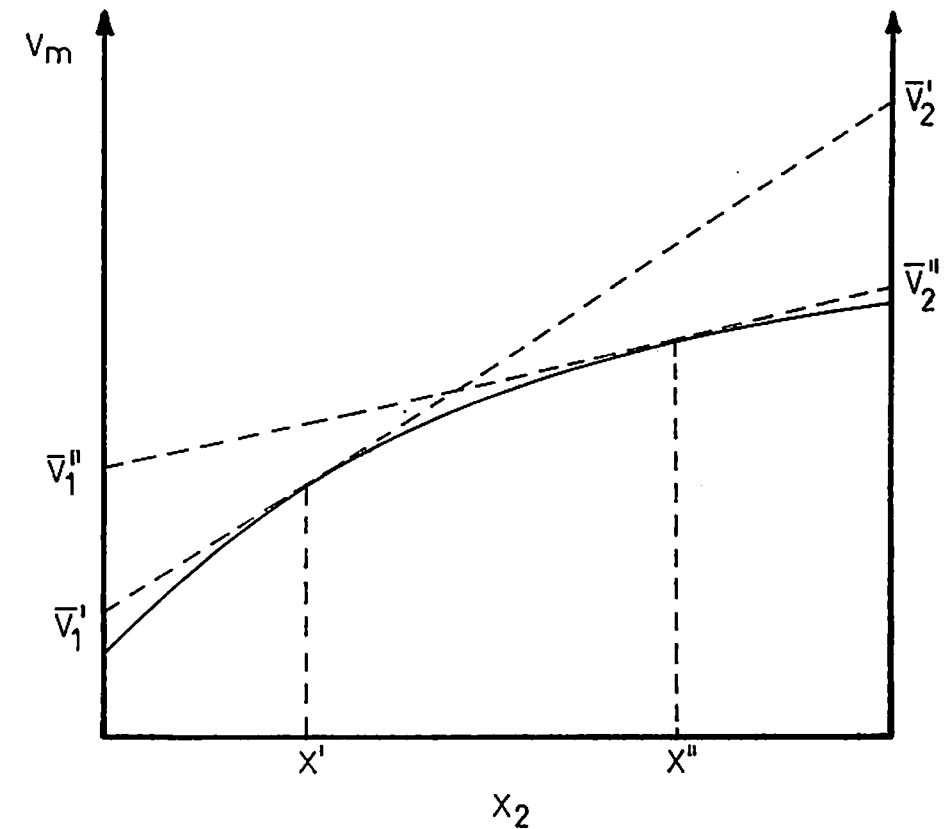


Figura 4.6

Ilustración del Método de los Interceptos o de las Ordenadas para la determinación de Volúmenes Molares Parciales.

Se puede ver que si se construye una gráfica de volumen molar de mezcla V_m en función de la fracción molar del componente 1 y se traza la tangente a la curva en el punto de composición X_i , el intercepto de la tangente en el eje del volumen da el volumen molar parcial del componente 2, (\bar{V}_2) en $X_1 = 0$ y el volumen molar parcial del componente 1, en $X_1 = 1$. De este modo se hallan los volúmenes molares parciales \bar{V}_1 y \bar{V}_2 para cualquier composición. En la Figura 4.6 se ilustra la aplicación del método descrito.

Cuando se quiere comparar el comportamiento real de la solución con el que tendría si fuese ideal, resulta conveniente emplear las propiedades de exceso, definidas como la diferencia entre la propiedad molar real y la propiedad molar que tendría la mezcla si fuese ideal. Según esto, el volumen molar de exceso se expresa:

$$\Delta V_m^E = V_m - V_{m, id}$$

$$\Delta V_m^E = V_m - (X_1 V_1^* + X_2 V_2^*)$$

Siendo V_1^* y V_2^* los volúmenes molares de los componentes puros y V_m el volumen molar de la solución, el cual se puede hallar a partir de medidas de densidad o bien, si se conocen los volúmenes molares parciales \bar{V}_1 y \bar{V}_2 para la composición de la mezcla considerada.

PROCEDIMIENTO

Las densidades se determinan con un picnómetro cuyo volumen es aproximadamente 20 ml a 25°C. En este caso el modelo usado es el de Weld.

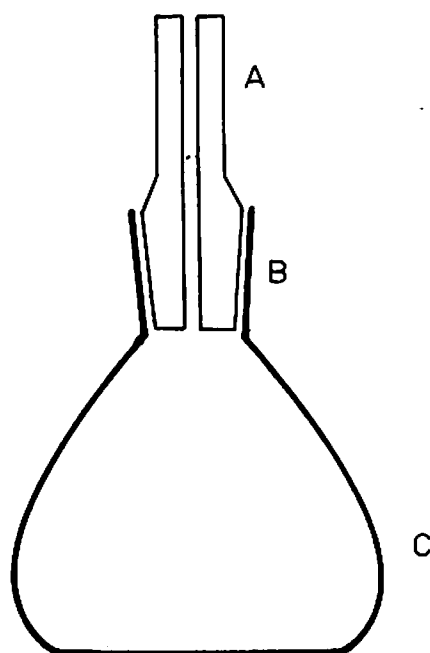


Figura 4.7
Picnómetro de Weld.

- A- Tapa esmerilada
- C- Cuerpo del picnómetro
- B- Cuello esmerilado.

Es necesario calibrar el picnómetro, esto es determinar su volumen a la temperatura de trabajo. Para ello, el aparato limpio y seco se pesa vacío. Luego se llena con el líquido de calibración, agua destilada, y se coloca en un termostato a la temperatura seleccionada. (25°C en esta práctica). Se coloca la tapa esmerilada A de modo que quede bien ajustada y se deja en el termostato por diez minutos, tiempo que se considera suficiente para alcanzar el equilibrio térmico. Se seca el exterior del picnómetro completamente y se pesa en una balanza analítica hasta obtener peso constante⁽⁶⁾.

Una vez calibrado el picnómetro, se repite el procedimiento anterior para la serie de soluciones correspondiente al sistema seleccionado y para los componentes puros respectivos. Cada grupo de estudiantes trabaja uno de los sistemas descritos a continuación:

- Benceno - Tolueno
- n-Hexano - n-Heptano
- Acetona - Cloroformo
- Propanol (o isopropanol) - Tetracloruro de Carbono
- Etanol - Agua
- Dioxano - Agua

Para el sistema escogido se preparan por pesada 50 gramos de mezclas que contengan respectivamente 10, 30, 40, 50, 60, 70 y 90% en peso de uno de los constituyentes del sistema. Cada reactivo se adiciona mediante una jeringa de vidrio a un frasco previamente pesado, hasta obtener la cantidad requerida.

CALCULOS

El volumen del picnómetro se determina a partir de la densidad del agua reportada en la literatura a la temperatura de la experiencia y que a 25,0°C puede tomarse como 0,99705 g/cm³ y del peso del agua dentro del picnómetro.

Calcular la densidad d_s de cada solución dividiendo el peso de la solución contenida en el picnómetro por el volumen que se ha determinado para el mismo. Del mismo modo determinar la densidad de las sustancias puras.

Todos los pesos deberían corregirse para obtener pesos en el vacío, pero para los propósitos de esta práctica puede omitirse esta corrección⁽⁶⁾ ya que su magnitud es pequeña.

Calcular las fracciones molares X_1 y X_2 para cada una de las mezclas y con los datos de densidad d_s , determinar en cada caso el volumen molar V_m de mezcla a partir de la ecuación:

$$V_m = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{d_s}$$

en donde M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los componentes 1 y 2. Determinar también el volumen molar de los componentes puros.

Los datos de fracción molar, densidad y volumen molar deben presentarse de manera tabular.

Construir una gráfica de volumen molar de mezcla V_m en función de la fracción molar X_1 . Usando el método de los interceptos, determinar los volúmenes molares parciales \bar{V}_1 y \bar{V}_2 para los valores de X_1 correspondientes a la composición de todas las soluciones estudiadas. Con estos resultados verificar si se cumple la relación:

$$V_m = X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2$$

para dos o tres de las mezclas estudiadas.

En un mismo papel hacer las gráficas de \bar{V}_1 y \bar{V}_2 v.s. X_1 . Para tres valores distintos de X_1 tomar las pendientes.

$$\left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial X_1}\right)_{T,P}$$

Con los resultados obtenidos verificar el cumplimiento de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$X_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} + X_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial X_1}\right)_{T,P} = 0$$

Para cada una de las mezclas estudiadas determinar el volumen molar de exceso ΔV^E y construir la gráfica de ΔV^E en función de X_1 . Analizar el comportamiento observado en términos de la desviación que presenta el sistema con respecto al comportamiento esperado según el modelo de la solución ideal.

4. CALOR DE MEZCLA

Cuando se mezclan dos sustancias para formar una solución, usualmente se produce un cambio en la entalpía del sistema. Este cambio está dado por:

$$\Delta H = H - (n_1 H_{1m}^* + n_2 H_{2m}^*)$$

El significado de los símbolos en la ecuación es el corriente: H_{1m}^* y H_{2m}^* son las entalpías molares de los componentes puros 1 y 2 respectivamente, n_1 y n_2 los números de moles, ΔH se denomina el calor integral o total de mezcla y H es la entalpía de la solución formada que se expresa en términos de las entalpías molares parciales \bar{H}_1 y \bar{H}_2 de los componentes de acuerdo con la ecuación:

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2$$

Tal como se define, el calor de mezcla es una propiedad extensiva que corresponde a la formación de $n_1 + n_2$ moles de solución a partir de n_1 moles del componente 1 y n_2 moles del componente 2. Siguiendo la práctica usual se puede referir el calor de mezcla a una mol de solución, obteniéndose así el calor integral por mol de mezcla ΔH_m , también llamado entalpía de exceso ΔH^E .

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2} = \Delta H^E$$

Los procesos que hemos seguido deben ser isobáricos e isotérmicos, es decir se deben efectuar a presión y a temperatura constantes.

Es frecuente expresar el calor integral por mol de un componente de acuerdo con lo cual:

$$\Delta H_{\text{int } i} = \frac{\Delta H}{n_i} = \frac{\Delta H^E}{X_i}$$

De la definición de ΔH se puede ver que los calores integrales $\Delta H_{\text{int } 1}$ y $\Delta H_{\text{int } 2}$ se expresan así:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{int } 1} &= (\bar{H}_1 - H_1^*) + \frac{n_2}{n_1} (\bar{H}_2 - H_2^*) \\ \Delta H_{\text{int } 2} &= \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^*) + (\bar{H}_2 - H_2^*) \end{aligned}$$

Los términos que resultan $(\bar{H}_1 - H_1^0)$ y $(\bar{H}_2 - H_2^0)$ se denominan respectivamente calor diferencial del componente 1, ΔH_{DIF1} y calor diferencial del componente 2, ΔH_{DIF2} . En general, el calor diferencial de solución representa el cambio en el contenido calorífico de la solución expresado por mol de componente, cuando un mol del mismo se disuelve a temperatura y presión constantes en una cantidad tan grande de solución que su concentración no cambia. Se puede entonces escribir:

$$\Delta H_{DIF1} = \left(\frac{\partial \Delta H^M}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \bar{H}_1 - H_1^0$$

$$y \quad \Delta H_{DIF2} = \left(\frac{\partial \Delta H^M}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \bar{H}_2 - H_2^0$$

Cuando se trabajan soluciones muy diluídas tales que la concentración de soluto tiende a cero se obtiene el calor de mezcla a dilución infinita para el soluto ΔH_2^0

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \Delta H_{DIF2} = \bar{H}_2^0 - H_2^0 = \Delta H_2^0$$

Puede verse que bajo estas condiciones:

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \Delta H_{int2} = \bar{H}_2^0 - H_2^0 = \Delta H_2^0$$

Pues $\bar{H}_1 \approx H_1^0$

Es decir a dilución infinita, el cambio entálpico asociado a la disolución de una mol de soluto para dar una solución infinitamente diluída puede expresarse así:

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \Delta H_{DIF2} = \lim_{X_2 \rightarrow 0} \Delta H_{int2} = \Delta H_2^0$$

y en consecuencia puede obtenerse por extrapolación a $X_2 = 0$ en la gráfica ΔH_{DIF2} v.s. X_2 o lo que resulta más conveniente, en la gráfica de ΔH_{int2} v.s. X_2 .

La determinación de los calores diferenciales puede llevarse a cabo utilizando el método generalizado de las ordenadas o interceptos para determinación de propiedades molares parciales^(4,5), con base en la ecuación:

$$\Delta H_{DIF1} = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0 = \Delta H^E - X_2 \left(\frac{\partial \Delta H^E}{\partial X_1} \right)_{T,P}$$

Entonces al hacer una gráfica de la entalpía de exceso ΔH^E contra la fracción molar del componente 2 X_2 y trazar la tangente a la curva resultante para cualquier composición, el intercepto en $X_2 = 0$ da ΔH_{DIF1} y del mismo modo, el intercepto en $X_2 = 1$ da ΔH_{DIF2} , a la composición escogida.

PROCEDIMIENTO

Algunos de los sistemas recomendados para esta experiencia son:

n-Hexano - n - Heptano
 Acetona - Cloroformo
 Propanol (o isopropanol) - Tetracloruro de Carbono
 Dioxano - Agua

Cada grupo de estudiantes trabaja un sistema. En cada caso se estudian las siguientes mezclas:

Mezcla	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)
1	50	10
2	50	30
3	50	40
4	50	50
5	10	50
6	30	50
7	40	50

En esta práctica se utiliza el equipo que aparece en la figura 4.8.

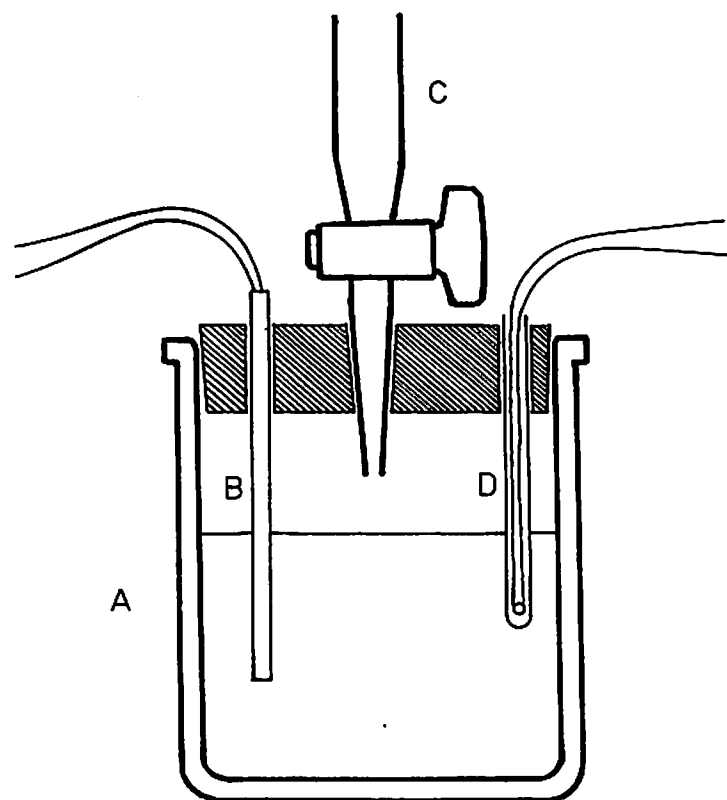


Figura 4.8
Calorímetro Adiabático.

- A- Vaso Dewar
B- Resistencia eléctrica
C- Bureta
D- Termistor

Para la determinación del ΔT de mezcla se colocan 50 mililitros del reactivo 1 en el calorímetro y se lee la temperatura cada 30 segundos durante 4 minutos o hasta obtener un valor constante. Se agregan 10 ml del reactivo 2 mediante una bureta cuya punta se introduce por el orificio central del tapón. Se agita el contenido del vaso y se sigue leyendo la temperatura cada 30 segundos hasta que ésta comience a descender o permanezca constante.

La capacidad calorífica del sistema se mide una vez éste se encuentre a una temperatura cercana a la inicial. Cuando la temperatura

adquiera un valor constante se hacen lecturas cada 30 segundos durante 3 minutos. Se conecta la fuente de poder a la resistencia y se ajusta el voltaje para que de un valor cercano a 10 voltios y se continúan las lecturas de temperatura, cada 30 segundos durante tres minutos anotando el valor del voltaje y el de la intensidad. Se apaga la fuente y se siguen tomando lecturas de temperatura hasta que ésta comience a descender o permanezca constante ^(1,7,8).

Siguiendo el procedimiento descrito se determina el ΔT para las mezclas 2, 3 y 4, haciendo adiciones sucesivas del reactivo 2 a las soluciones resultantes. Hallar la capacidad calorífica en cada caso, determinando el ΔT_{cal} de calibración.

Desocupar el calorímetro y repetir el procedimiento indicado para las mezclas 5, 6 y 7.

Otros sistemas que pueden resultar interesantes son hidróxido de sodio-agua y ácido sulfúrico-agua. En el primer caso a 50 ml de agua se adicionan inicialmente 0,5 g de NaOH y el proceso se repite 5 veces haciendo adiciones de 0,5 g, cada vez a la solución previamente estudiada. En el segundo caso, se hacen adiciones sucesivas de 0,2ml de H_2SO_4 hasta completar 1 ml.

CALCULOS

Construir los termogramas y para cada mezcla determinar el ΔT y el ΔT_{cal} , de acuerdo con el método descrito.

La capacidad calorífica del sistema se calcula en cada caso por medio de los datos que se tomaron durante la calibración y utilizando la ecuación :

$$V i t = C_p \Delta T_{cal}$$

Es importante recordar que el resultado de la ecuación anterior da en Julios cuando V está en voltios, i en amperios y t en segundos. Para pasar a calorías se usa la equivalencia 1 cal = 4,184 julios.

Para calcular el ΔH se utiliza la expresión :

$$\Delta H = - C_p \Delta T$$

En una tabla presentar para cada una de las mezclas estudiadas el ΔH , el número de moles de los componentes n_1 y n_2 y la fracción molar

X_2 . Esta última se determina a partir de los volúmenes de los reactivos y sus densidades a la temperatura de trabajo.

Calcular para cada mezcla ΔH , ΔH_{int1} y ΔH_{int2} y presentar los resultados en forma tabular en función de X_2 .

Construir una gráfica de ΔH^E vs. X_2 y siguiendo el método generalizado de las ordenadas o interceptos, determinar ΔH_{DIF1} y ΔH_{DIF2} para las concentraciones de las mezclas estudiadas y a cualquier otra de interés.

Hacer una gráfica de ΔH_{int2} vs. X_2 . A partir de ella obtener por extrapolación a $X_2 = 0$ el valor del calor a dilución infinita ΔH^0_2 .

5. ENTALPIA DE EXCESO DE SOLUCIONES

En este experimento se determina la entalpía de exceso de mezclas equimolares de distintos sistemas que permitan ilustrar el comportamiento de soluciones reales que presentan desviaciones notorias al modelo de la solución perfecta y el comportamiento de sistemas cuyos componentes son química y físicamente muy similares y por ello casi no se desvían de los resultados esperados para una solución ideal⁽⁵⁾.

La entalpía de exceso ΔH^E se define como:

$$\Delta H^E = \Delta H_m - (\Delta H_m)_{ideal}$$

Siendo ΔH_m el calor integral molar de mezcla e igual a $\Delta H_{(n1+n2)}$ y ΔH el calor integral total observado experimentalmente e igual a $-C_p\Delta T$ y $(\Delta H_m)_{ideal}$ el cambio entálpico por mol de mezcla asociado a la formación de una solución ideal y que es igual a cero. Se tiene entonces:

$$\Delta H^E = \Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2}$$

y si la solución se comporta idealmente $\Delta H^E = 0$.

La comparación entre las entalpías de exceso de diversos sistemas y la utilización de información complementaria como volúmenes de exceso (ver práctica 3) y presiones parciales y totales (práctica 1), permite obtener apreciable información sobre el sistema estudiado, y en

algunos casos, sobre la naturaleza de las interacciones responsables de las desviaciones al comportamiento ideal.

PROCEDIMIENTO

El equipo⁽¹⁾ y el método experimental que se emplea están descritos en la Práctica 4 Calor de Mezcla, de esta área y los sistemas que se van a estudiar son los siguientes:

n-Hexano - n-Heptano (o Benceno - Tolueno)

Acetona - Cloroformo

Propanol (o isopropanol) - Tetracloruro de Carbono

Dioxano - Agua

Calcular para cada sistema, la cantidad de los reactivos 1 y 2 que es necesaria para obtener 100 g de una mezcla equimolar, es decir de fracción molar 0.5. Utilizando las densidades a la temperatura de trabajo, determinar los volúmenes correspondientes. Las cantidades pueden variar dependiendo de la capacidad del recipiente calorimétrico utilizado.

Para cada sistema, colocar en el vaso calorimétrico el reactivo que presente el mayor volumen y determinar el ΔT producido cuando se adiciona el segundo reactivo. Siguiendo el procedimiento indicado en la práctica anterior, determinar la capacidad calorífica del sistema.

CALCULOS

Determinar la capacidad calorífica para cada uno de los sistemas estudiados.

$$C_p = \frac{V i t}{\Delta T_{cal}}$$

Con este valor y el ΔT calcular $\Delta H = -C_p\Delta T$ y $\Delta H^E = \Delta H_{(n1+n2)}$ para cada una de las mezclas estudiadas.

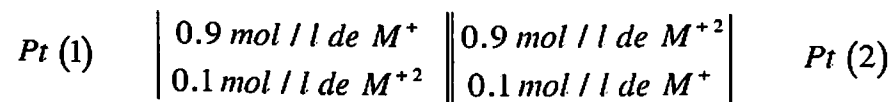
Con los resultados obtenidos en este experimento, los de volumen de exceso y los de presión total para estos sistemas, analizar su comportamiento.

6. ENTROPIA DE MEZCLA

En esta experiencia se determina por medio de una medida electroquímica el cambio en energía libre que ocurre al mezclar iones Fe^{3+} con iones Fe^{2+} . Los iones que se mezclan están en solución acuosa. Se hace la suposición aparentemente razonable que el proceso es ideal^(9,10).

La Celda Electroquímica

Si se consiguen sales de un metal en las que éste actúa en diferentes estados de oxidación por ejemplo M^+ y M^{+2} o M^{+2} y M^{+3} , se podrían preparar soluciones en las que los dos iones metálicos se mezclaran en cualquier proporción, dependiendo claro está de su solubilidad en el solvente seleccionado. No habría tendencia a la reacción química en una de estas mezclas. Se puede hacer una celda electroquímica en la cual las hemiceldas sean soluciones de M^+ y M^{+2} en diferentes proporciones. Por sencillez se puede hacer que las concentraciones de los iones metálicos sean complementarias. Un ejemplo de este tipo de celda está representado por:



El electrodo de platino (1) sería más negativo debido a la tendencia del proceso:



a ocurrir en la hemicelda donde M^+ está en mayor proporción que M^{+2} . De modo similar, en la otra hemicelda ocurriría el proceso inverso. El potencial de la celda se debe a la tendencia de los dos iones a llegar a una concentración igual lo que puede hacerse posible por transferencia de electrones. Esto se puede explicar si se considera el proceso simplificado que se representa en la siguiente figura.

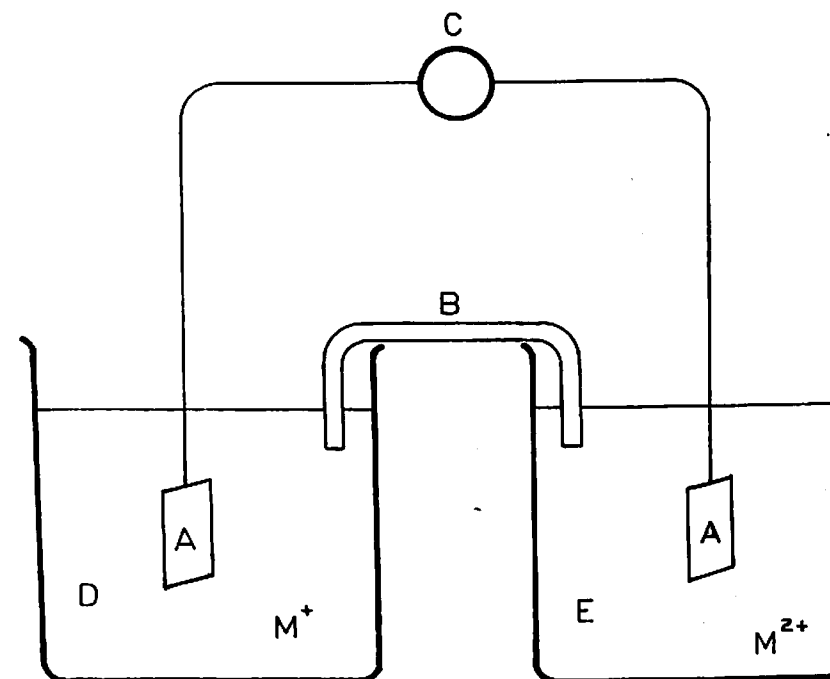
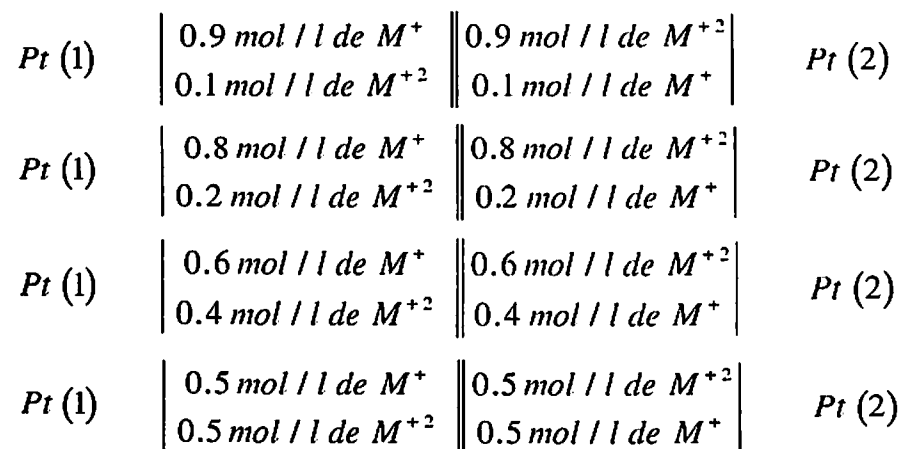


Figura 4.9
El experimento idealizado.

- A- Electrodo
- B- Puente salino
- C- Motor reversible.
- D- Solución de concentración m del ion M^+
- E- Solución de concentración m del ion M^{+2}

Al pasar electrones de manera reversible de una a otra hemicelda a través de un circuito eléctrico, se remplazan iones M^{+2} por iones M^+ en una hemicelda y iones M^+ por iones M^{+2} en la otra. El proceso terminará cuando se obtengan mezclas de igual concentración en las dos hemiceldas.

El trabajo disipado por el motor es una medida directa del trabajo reversible efectuado. El proceso descrito tomaría un tiempo infinito para completarse debido a la condición de reversibilidad. Por esta razón no es posible desarrollar una técnica experimental que use una celda como la esquematizada en la figura 4.9. Es necesario buscar una solución distinta al problema. Consideremos la siguiente serie de celdas.



Vemos que ellas difieren en la proporción $M^{+2} : M^{+1}$ en las hemiceldas. Se puede suponer, siguiendo el argumento expuesto anteriormente, que los potenciales entre los electrodos Pt(1) y Pt(2) serán diferentes para las cuatro celdas. También es razonable suponer que el valor absoluto del potencial será más grande para la celda A e irá disminuyendo hasta ser cero para la celda D. Podemos decir que las celdas varían en la extensión de mezcla, esto es en la relación M^+ / M^{+2} .

Habíamos visto que el potencial de la celda refleja la tendencia de los dos iones a igualar sus concentraciones (es decir a mezclarse) y que la transferencia de electrones provee la posibilidad de hacerlo. En condiciones de reversibilidad, podemos calcular el trabajo eléctrico máximo y relacionarlo con el cambio de energía libre para el proceso (mezcla completa) así:

$$W_{\max} = \Delta G = -n F \varepsilon$$

donde n es el coeficiente estequiométrico de los electrones en el proceso. La ecuación puede derivarse con respecto a la cantidad de electricidad, C , que pasa para dar:

$$\varepsilon = -\frac{d(\Delta G)}{dC}$$

Cuando la celda opera, el paso de n_1 moles de electrones está acompañado por la disminución de n_1 moles de M^+ y un aumento de n_1 moles de M^{+2} en la hemicelda 1, lo propio sucede en la hemicelda 2. Esto quiere decir que $\frac{1}{2}$ mol de electrones ($F/2$ coulombio) es suficien-

te para llevar a cabo la mezcla completa en las hemiceldas. Así tendríamos que:

$$\Delta G = -\int_{C=0}^{C=\frac{1}{2}F} \varepsilon dC$$

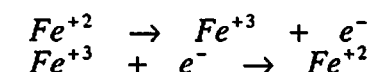
Si hemos medido celdas del tipo A,B,C,D descritas antes, en número suficiente, tendríamos una forma de obtener la integral que aparece en la ecuación así:

$$\Delta G = -F \int_{n=0}^{n=\frac{1}{2}} \varepsilon dn$$

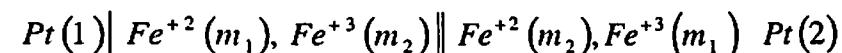
En esta expresión n , es la variable que representa la extensión de mezcla.

El Potencial de la Celda

Las reacciones de oxidación - reducción que ocurren son:



así, la celda estará representada por:



La convención usual indica que el símbolo $||$ representa un puente salino, que permite migración interna de carga.

Si se aplica la ecuación de Nernst a cada una de las hemiceldas tendremos:

$$\begin{array}{l}
 \varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a Fe^{+2}(m_2)}{a Fe^{+3}(m_1)} \right] \\
 \varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a Fe^{+2}(m_1)}{a Fe^{+3}(m_2)} \right]
 \end{array}$$

como el potencial total de la celda es:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

o sea

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{Fe^{+2}}(m_1) \cdot a_{Fe^{+3}}(m_1)}{a_{Fe^{+3}}(m_2) \cdot a_{Fe^{+2}}(m_2)} \right]$$

En este experimento las condiciones son tales que las actividades pueden ser reemplazadas por las concentraciones para llegar a:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_1^2}{m_2^2} \right) = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right)$$

El procedimiento que se sigue experimentalmente forma mezclas complementarias a partir de soluciones de Fe^{+2} y Fe^{+3} de igual concentración y siempre se preparan volúmenes iguales. En estas condiciones la relación $m_1/m_2 = V_1/V_2$ se cumple, si no hay cambios apreciables de volumen al mezclar. El signo del potencial dependerá del valor que sea mayor V_1 o $(V_T - V_1)$

$$\varepsilon = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

De esta expresión se pueden calcular valores teóricos para cada par de mezclas complementarias y compararlos con los valores experimentales.

PROCEDIMIENTO

A partir de soluciones 0,1 M de $K_4Fe(CN)_6$ y 0,1M de $K_3Fe(CN)_6$, usando buretas se preparan mezclas de acuerdo con la tabla siguiente^(9,10).

Volumen (ml) Solución de $K_4Fe(CN)_6$	Volumen (ml) Solución de $K_3Fe(CN)_6$
0,25	24,75
0,5	24,5
1,0	24,0
2,0	23,0
2,5	22,5
5,0	20,0
10,0	15,0
12,0	13,0
12,5	12,5

Por separado se prepara la serie de soluciones complementaria: La primera solución de la tabla tiene como complementaria una mezcla que contiene 24,75 ml de solución de $K_4Fe(CN)_6$ y 0,25 ml de solución de $K_3Fe(CN)_6$, las demás siguen este modelo.

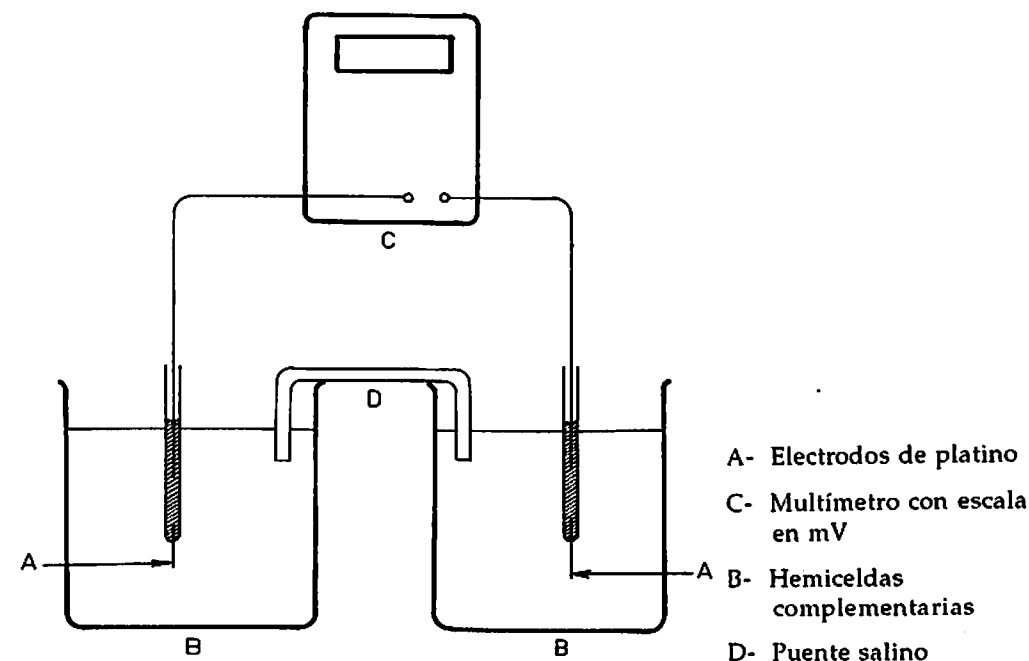


Figura 4.10
El Montaje Experimental.

Se instala una celda que tenga hemiceldas complementarias y se mide su potencial usando un multímetro o un potenciómetro. Se debe leer el potencial a 1mV. El puente salino puede hacerse usando tiras de papel poroso impregnadas con solución de KCl. Se procede de forma similar a la descrita hasta completar toda la serie de celdas.

CALCULOS

Obtenga el valor del potencial para cada una de las relaciones de concentración de iones que determinó experimentalmente. Para la ecuación use $V_2 > V_1$.

La variación n , que se ha llamado extensión de mezcla debe cubrir desde iones sin mezclar, $n = 0$, hasta mezcla completa $n = 0,5$. Esta variable n , está relacionada con la proporción de iones presentes en una mezcla y por lo tanto con los volúmenes que utilizamos para fijarla. La relación, V_1 / V_T ($V_2 > V_1$) bajo las condiciones de este experimento es equivalente a la variable n . Calcular n , para cada una de las mezclas que se usaron como hemiceldas complementarias y tabular sus resultados con los potenciales medidos,

Con los datos del paso anterior haga una gráfica cuantitativa de ϵ .vs. n . Determine el área bajo la misma usando un método gráfico. Debido a que la curva se comporta asintóticamente respecto al eje Y , es difícil encontrar el área en esta región. Si lo cree necesario utilice el método de cálculo que se describe a continuación:

Evalue la integral:

$$\int_n^{0.5} \epsilon dn.$$

Para $n = 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05$ y $0,01$.

Las áreas representan el trabajo disponible de los sistemas parcialmente mezclados. Una gráfica de las áreas vs n , tiene la siguiente forma:

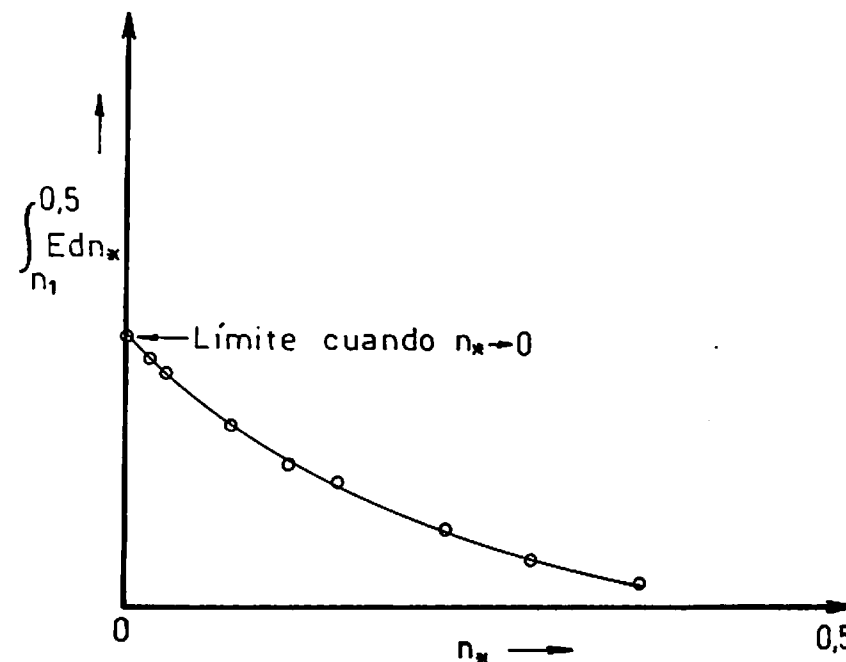


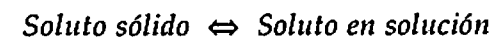
Figura 4.11
Determinación de la gráfica del área $\int_n^{0.5} \epsilon dn$.

Usando las ecuaciones necesarias calcule los valores de: ΔG y ΔS para el proceso total a partir de los datos experimentales.

Obtenga los valores teóricos para los potenciales, ΔG y ΔS estos últimos para el proceso total. Compárelos con los valores medidos de potencial y los calculados a partir de los datos experimentales, para ΔG y ΔS .

7. SOLUBILIDAD EN FUNCION DE TEMPERATURA

El equilibrio entre el soluto y el solvente en una solución binaria se obtiene cuando el último se satura con el soluto. Esto sucede en sistemas que tienen miscibilidad parcial y dentro de grandes rangos de concentración se presenta en sistemas en los que el soluto es un sólido y el solvente es un líquido. En esta práctica de laboratorio se estudia la influencia de la temperatura en el equilibrio:



Por facilidad experimental se usa el agua como solvente y como solutos se emplean algunos ácidos sólidos de baja solubilidad como ácido benzoico, ácido oxálico y ácido bórico.

PROCEDIMIENTO

A continuación se describe el método para determinar la solubilidad del ácido benzoico a varias temperaturas⁽⁶⁾. Los detalles particulares del método para los otros sistemas, se indican al final del procedimiento.

Agregar a un tubo de ensayo 120 ml. de agua destilada y aproximadamente 1,0 g de benzoico. Disolver los cristales a una temperatura superior a la que se va a efectuar la determinación, para lo cual el tubo se coloca en un vaso con agua que se encuentra a una temperatura aproximada de 70°C y se deja allí 10 minutos agitando vigorosamente.

Pasar el tubo a un termostato previamente ajustado a una temperatura cercana a 20°C y continuar agitando durante 15-20 minutos, a fin de alcanzar el equilibrio térmico. Durante ese tiempo, el exceso de sólido disuelto cristaliza obteniéndose una solución saturada a la temperatura del termostato, en equilibrio con ácido benzoico sólido. Registrar la temperatura a la que se encuentra el sistema.

Tomar una alícuota de 10 ml de la solución saturada. Con el fin de prevenir el paso de cristales hacia la pipeta, se coloca en su punta un pequeño filtro (un pedazo de manguera lleno de lana de vidrio o algodón), el cual, una vez tomada la alícuota, se retira antes de transferirla a un pesasubstancias previamente pesado. Hacer un duplicado de la determinación. Pesar la alícuota con precisión de 0,1 mg y luego titularla con NaOH 0,02 N, usando fenolftaleína como indicador.

Repetir el procedimiento a 25°, 30°, 35°, 40°C, asegurándose que en el tubo de ensayo siempre exista un exceso de sólido no disuelto.

Otros sistemas de interés como los que se describen a continuación pueden ser trabajados por distintos grupos de estudiantes.

Para el sistema ácido oxálico-agua disolver 1 g de ácido en 100 ml de agua y efectuar las determinaciones en el rango de 5° a 25°C. Las medidas a temperatura inferior a la temperatura ambiente requieren el empleo de un baño frío el cual se puede preparar con mezclas agua-

hielo. La titulación se hace con soda 0,2N usando fenolftaleína y con alícuotas de 5 ml.

El sistema ácido bórico-agua requiere disolver 1 g de ácido en 100 ml de agua y las determinaciones pueden efectuarse en el rango de 0° - 40°C usando NaOH 0,2N y fenolftaleína como indicador. Se pueden añadir 15 ml de glicerina para hacer el viraje más nítido.

CALCULOS

Con los datos de peso de alícuota y miliequivalentes de ácido correspondientes, calcular la solubilidad del ácido en agua expresándola en molalidad (moles de soluto por 1000 gr. de solvente), a cada una de las temperaturas consideradas (en escala Kelvin).

A cada temperatura se tiene el siguiente equilibrio:



y en consecuencia las fugacidades del soluto disuelto f_s y del soluto sólido puro f_s^* serán iguales. El efecto de la temperatura sobre este equilibrio se expresa mediante la relación:

$$\left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_{\text{DIF}}}{RT^2}$$

en la que a_s representa la actividad del sólido disuelto, ΔH_{DIF} el calor diferencial de solución, T la temperatura absoluta y R la constante universal de los gases. Asumiendo que a bajas concentraciones de soluto el coeficiente de actividad tiende a la unidad y si se emplea la escala molal de concentración, la ecuación anterior se convierte en:

$$\left(\frac{\partial \ln m_s}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_{\text{DIF}}}{RT^2}$$

Asumiendo que ΔH_{DIF} no varía con la temperatura, la ecuación anterior puede integrarse directamente y se obtiene la relación:

$$\ln m_s = -\frac{\Delta H_{\text{DIF}}}{RT} + I$$

siendo I la constante de integración.

Construir gráficas de m_s vs. T (K) y de $\ln m_s$ vs. $1/T$. Con la última calcular el calor diferencial de solución. Si no se obtiene una recta esto indica que ΔH_{DIF} depende de la temperatura y puede determinarse trazando tangentes a la curva y hallando las respectivas pendientes en los puntos correspondientes a las temperaturas de interés.

Comparar los datos de solubilidad y ΔH_{DIF} obtenidos con los reportados en la literatura⁽¹¹⁾.

8. DESCENSO EN EL PUNTO DE CONGELACION DE UN SOLVENTE

Las propiedades coligativas son aquellas que dependen de la cantidad de soluto y no de su naturaleza y se definen para soluciones diluidas de solutos no volátiles. Una de estas propiedades es la conocida como descenso crioscópico o bien, descenso en el punto de congelación del solvente, ΔT_c .

Cuando a un solvente se le agrega una cantidad conocida de un soluto no volátil que no se disuelve en el solvente sólido, se observa que el punto de congelación de la solución es menor. Al desarrollar este planteamiento se observa que el descenso crioscópico ΔT_c en soluciones diluidas es proporcional a la concentración molal m del soluto en la solución y que la constante de proporcionalidad, denominada constante crioscópica K_c sólo depende de las propiedades del solvente puro⁽⁴⁾.

$$\Delta T_c = (T_o - T) = K_c m$$

La constante K_c está dada por la ecuación:

$$K_c = \frac{RT_o^2 M}{1000 \Delta H_f}$$

En ella T_o representa el punto de congelación del solvente, M su peso molecular y ΔH_f su entalpía molar de fusión expresada en unidades consistentes con las unidades empleadas para la constante R de los gases.

Si se analiza la primera ecuación puede apreciarse la importancia de las medidas de descenso crioscópico. Pueden ser usadas para determinar pesos moleculares de solutos no volátiles si se conoce K_c , o bien para determinar la constante crioscópica de un solvente cuando se emplean soluciones de molalidad conocida. Estas medidas además dan información valiosa acerca del comportamiento del sistema y pueden ser utilizadas para calcular coeficientes de actividad y grado de asociación o disociación de un soluto.

PROCEDIMIENTO

- Determinación del Punto de Congelación del Solvente

Llenar la camisa de enfriamiento con una mezcla frigorífica adecuada de modo que su temperatura sea inferior en 2 ó 3°C a la del punto de congelación del solvente. Para los sistemas que utilizan agua como solvente, puede emplearse hielo-agua-sal y para aquellos que usan benceno o ciclohexano la mezcla hielo-agua resulta adecuada. En el tubo de vidrio añadir una cantidad pesada de solvente, suficiente para que todo el bulbo del termómetro quede sumergido. Tapar el tubo y agitar de manera uniforme. Una vez que la temperatura esté aproximadamente 0,5° por encima del punto de congelación del solvente, el cual se conoce ya sea por literatura o por ensayo previo, empezar a tomar lecturas de temperatura en función de tiempo cada 30 segundos, hasta que la temperatura se estabilice durante 3-4 minutos. Es muy importante que la agitación sea uniforme para disminuir el sobreenfriamiento que generalmente se presenta y que la temperatura de la mezcla frigorífica no difiera del punto de congelación en más de 2 - 3°C.

Sacar el tubo de la camisa de enfriamiento de modo que el solvente funda o alcance una temperatura 0,5° por encima de su punto de congelación. Colocarlo nuevamente en la mezcla fría y repetir la medida.

- Determinación del descenso en el punto de congelación

Añadir al tubo que contiene el solvente una cantidad exactamente pesada de soluto y siguiendo el procedimiento señalado, determinar la temperatura de congelación de la mezcla. Repetir la determinación, adicionando cantidades sucesivas de soluto previamente pesadas, a fin de calcular luego en cada caso, la concentración en escala molal.

En general, el rango de concentraciones en el cual se efectúan las determinaciones está alrededor de 0,01 moles de soluto por kilogramo de solvente. La razón es que las leyes que se emplean para la determinación de propiedades crioscópicas son aplicables únicamente a soluciones diluidas.

Puesto que en esta práctica la determinación de temperaturas se debe realizar con gran precisión, se emplea generalmente un termómetro Beckmann que es un termómetro diferencial, es decir que no mide temperaturas absolutas sino diferencias de temperatura. Tiene una escala total que puede ser de 1° o 5° dependiendo del instrumento y está graduado en 0,01° lo que permite obtener una precisión de $\pm 2 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$. Puede ser utilizado a distintas temperaturas ya que la cantidad de mercurio en el bulbo puede cambiarse, dependiendo del rango de temperatura que se requiera.

Cada grupo de estudiantes trabajará uno de los sistemas que se presentan a continuación. Las mezclas se preparan por medio de adiciones sucesivas del soluto hasta obtener las cantidades indicadas.

-Determinación de constante crioscópica^(6,12).

Benceno (ml)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Naftaleno (g)	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25

-Determinación de peso molecular del soluto^(6,12).

Benceno (ml)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Acido Benzoico (g)	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Ciclohexano (ml)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Naftaleno (g)	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25

CALCULOS

Construir las curvas de enfriamiento a fin de determinar la temperatura de congelación del solvente y de las soluciones. Para hallar esta temperatura es necesario efectuar una extrapolación para lo cual deben tenerse en cuenta las características del sistema: solvente puro o solución y presencia o no de sobreenfriamiento. A continuación se muestran algunos comportamientos típicos y la manera más adecuada de hacer la extrapolación.

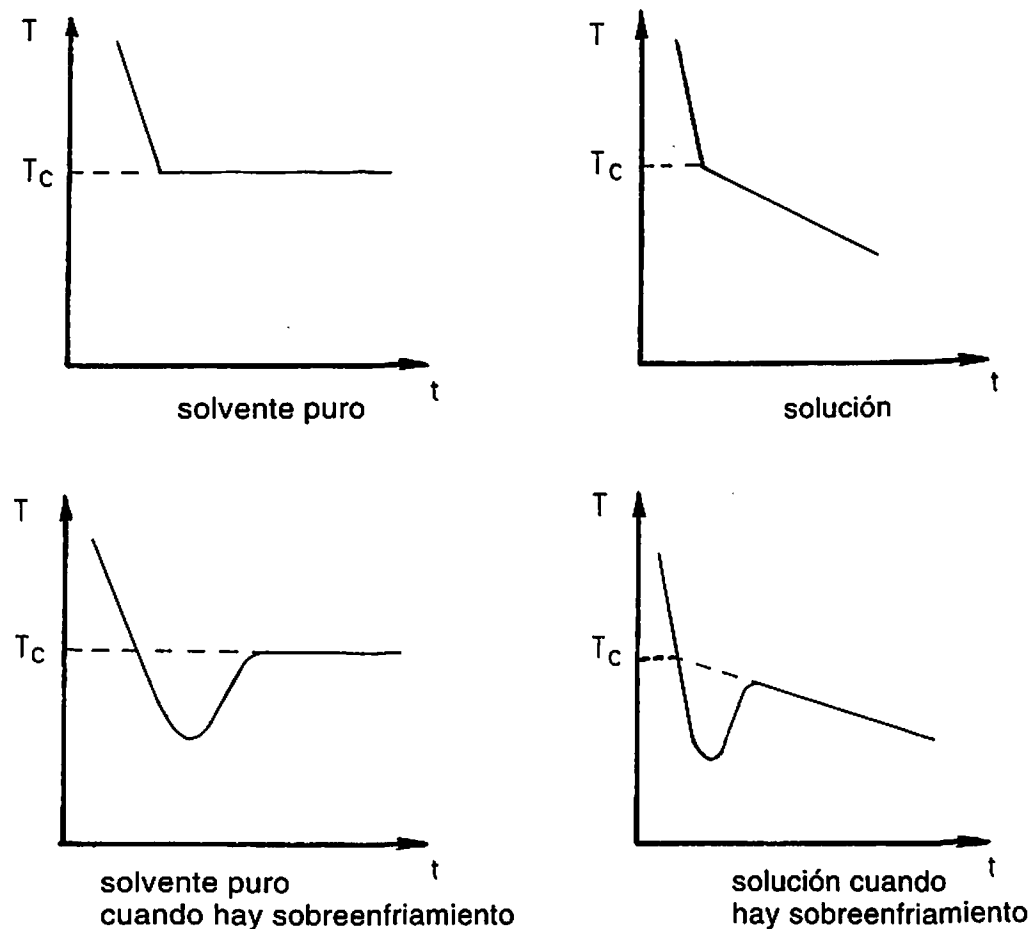


Figura 4.12
Curvas de enfriamiento.

Una vez halladas las temperaturas T_0 y T_c del solvente y de las soluciones, respectivamente calcular el descenso crioscópico para cada mezcla.

De acuerdo con el sistema estudiado y el objetivo indicado, efectuar el cálculo correspondiente, según las indicaciones dadas a continuación.

- Cálculo de la constante crioscópica del solvente.

Construir una gráfica de ΔT_c en función de la concentración expresada en escala molal y a partir de la pendiente tomada en la región diluida, donde el comportamiento debe asimilarse al de una recta, calcular K_c . Comparar con el valor reportado en la literatura.

-Cálculo de pesos moleculares.

Construir una gráfica de ΔT_c en función del peso de soluto en 1000g de solvente. Si el soluto no se asocia ni se disocia, la línea debe corresponder a una recta de pendiente dada por la ecuación:

$$\text{Pendiente} = \frac{K_c}{M_{\text{solute}}}$$

a partir de la cual puede calcularse el peso molecular M del soluto.

9. AUMENTO EN EL PUNTO DE EBULLICION

Una de las propiedades coligativas de las soluciones es el ascenso en el punto de ebullición. Estas propiedades dependen del número de partículas de soluto presentes en una solución y no de la clase o naturaleza de las mismas.

Una serie de suposiciones simplifican las relaciones termodinámicas aplicables al caso del ascenso ebulloscópico. Por medio de métodos relativamente sencillos se llega a la ecuación ⁽⁴⁾.

$$\Delta T_b = K_b m$$

En ella ΔT_b es el aumento en el punto de ebullición. K_b la constante ebulloscópica, que depende únicamente del solvente y se considera

una de sus propiedades y m es la molalidad del soluto disuelto. Las condiciones para que la ecuación se cumpla son entre otras: una muy baja concentración del soluto, esto es soluciones diluidas y ausencia de fenómenos que alteren el número de partículas de soluto tales como asociación o disociación en solución.

Esta propiedad coligativa tiene gran aplicación en la determinación de pesos moleculares de solutos, en el estudio del comportamiento en solución de sustancias que presentan asociación o disociación y en el establecimiento de grado de pureza de solventes^(4,12).

PROCEDIMIENTO

El sistema estudiado es úrea (solute) en alcohol etílico (solvente)⁽¹³⁾. Las mezclas usadas son las siguientes:

Urea (g)	Alcohol Etilico (g)
1,50	25,0
1,25	25,0
1,00	25,0
0,75	25,0
0,50	25,0
0,00	25,0

Aunque las primeras mezclas no podrían llamarse muy diluidas, se ha encontrado que no se desvían demasiado del comportamiento descrito por la ecuación anotada.

El aparato utilizado es el que aparece en la Figura 4.13. El etanol previamente pesado se coloca en el tubo de ensayo A. Se introduce un capilar que tiene un lado cerrado. Se coloca el tapón que tiene el termómetro B y el tubo de reflujo C, de tal modo que no haya escapes de vapor. Se introduce el tubo en un baño de agua y se procede a calentar este último. Cuando se desprenda del capilar un rosario continuo de burbujas se habrá alcanzado el punto de ebullición del líquido que está en el tubo de ensayo. Se anota la temperatura con la máxima precisión que de el termómetro, que debe ser por lo menos 1/10°C. Se deja enfriar un poco el baño y se agrega al tubo 0,5 g de úrea y se repite el procedimiento. De este modo se determina el punto de ebullición para todas las mezclas anotadas. Como todos los incrementos ebulloscópicos (ΔT_b) se calculan usando el punto de ebullición del solvente puro, es conveniente tener por lo menos tres lecturas de este último.

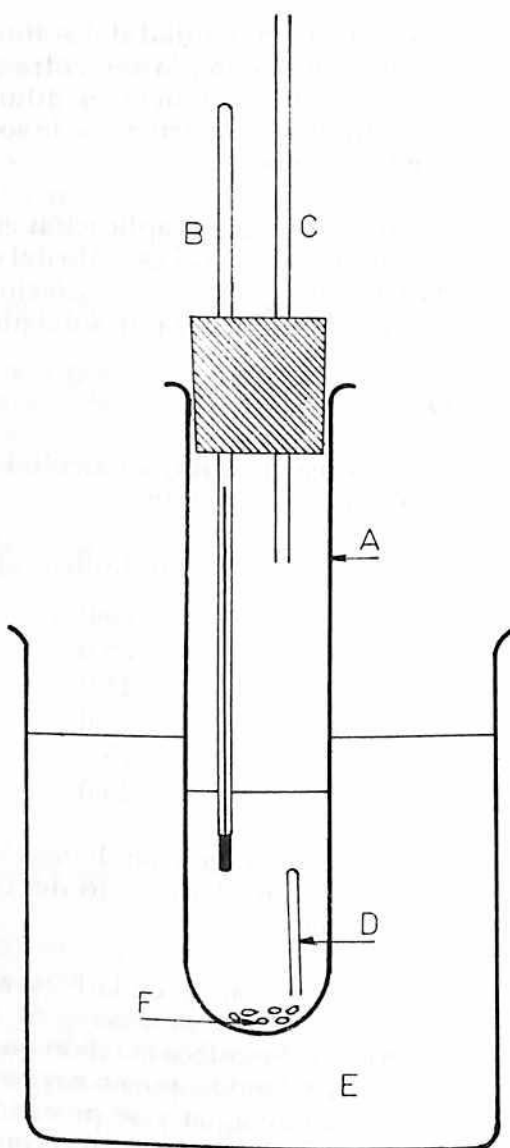


Figura 4.13

Aparato para la determinación del punto de ebullición.

- | | |
|-----------------------------------|---|
| A- Tubo de ensayo | D- Tubo capilar con el extremo superior cerrado |
| B- Termómetro graduado en 1/10°C. | E- Baño de agua caliente |
| C- Tubo de reflujo | F- Perlas o sillitas de ebullición |

CALCULOS

Para calcular el peso molecular M de la úrea debe determinarse el $\Delta T_b = (T - T_o)$ para cada una de las mezclas estudiadas.

Hacer una gráfica de ΔT_b en función de los gramos de soluto por Kg de solvente y hallar la pendiente que en este caso sería igual a K_b/M .

Usando el valor de $K_b = 1,169 \text{ K Kg} / \text{mol}$ para etanol (valor corregido a 560 mmHg) determinar el peso molecular de la úrea.

Otra forma de trabajar los resultados experimentales es la siguiente:

Haga una gráfica ΔT_b vs m y de su pendiente encuentre el valor de K_b para el alcohol etílico. Para este cálculo asuma el peso molecular que se obtiene a partir de la fórmula química de la úrea. Compare este resultado con valores típicos que se encuentran en la literatura^(13,14).

10. VISCOSIDAD DE SOLUCIONES

La viscosidad es una propiedad de transporte que mide la resistencia de un líquido o gas a fluir y que depende del transporte de momento en el sistema considerado.

El método para determinar viscosidades, así como la selección del viscosímetro más adecuado, dependen del sistema y de la presión requerida en la determinación. Los métodos generales que se describen a continuación son aplicables a líquidos newtonianos, es decir a líquidos que cuando están sujetos a flujo laminar (no turbulento), tienen un coeficiente de viscosidad, independiente del gradiente de velocidad.

Los métodos más empleados para la determinación de viscosidades se basan en la medida de la velocidad de flujo de un líquido a través de un capilar. Pueden utilizarse viscosímetros de tipo Ubbelohde o de Ostwald o una bureta con salida capilar^(6,8,15-17).

En estos casos, si la temperatura permanece constante, la viscosidad puede calcularse, a partir de la ecuación de Poiseuille, según la cual:

$$\eta = \frac{\pi r^4 gh}{8 VL} dt$$

- En ella: r es el radio del capilar (cm)
 g es la aceleración de la gravedad (cm/seg²)
 h es la diferencia de altura entre los niveles que determinan la lectura de tiempo de flujo (cm).
 V es el volumen de líquido que atraviesa por el capilar (cm³)
 L es la longitud del capilar (cm)
 d es la densidad (g/cm³)
 t es el tiempo de flujo (seg)
 η es la viscosidad (poise)

Para líquidos muy viscosos el paso a través de un capilar se dificulta y se emplea un método basado en la medida de la velocidad con que una esfera de radio y densidad conocidos desciende a lo largo de un cilindro que contiene el líquido de viscosidad desconocida. Se utiliza entonces el equipo conocido como viscosímetro de esfera descendente ⁽⁶⁾

En este caso, la determinación de la viscosidad se lleva a cabo empleando la ley de Stokes, según la cual, la velocidad v con que cae la esfera a lo largo de un tubo cilíndrico que contiene un líquido es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido.

$$v = \frac{2}{9} \frac{(d_e - d) r_e^2 g}{\eta}$$

En esta ecuación d_e y r_e representan la densidad y el radio de la esfera usada, d y η la densidad y la viscosidad del líquido y g la aceleración de la gravedad.

PROCEDIMIENTO

Como puede apreciarse en las ecuaciones anotadas, la determinación de viscosidades bien sea por el método de flujo a través de un capilar (viscosímetro Ubbelohde o bureta) o por el método de esfera descendente, requiere por una parte conocer la densidad del líquido considerado y los valores de algunas constantes características del equipo utilizado. Estas últimas se determinan por calibración con uno o más líquidos de viscosidad y densidad conocidas a la temperatura de la experiencia⁽¹⁶⁾.

A continuación se describe el procedimiento para la determinación de viscosidades mediante los tres métodos mencionados y se in-

cluyen en cada caso, algunos sistemas de particular interés. Cada grupo de dos estudiantes trabajará uno de los sistemas establecidos, lo cual requiere además de las medidas de tiempo de flujo, la determinación de las densidades respectivas. (En la práctica "Volumen Molar Parcial", se presenta de modo detallado el método picnométrico para la determinación de densidades).

-Determinación de Viscosidades usando el Viscosímetro de Ubbelohde.

El viscosímetro usado es de nivel suspendido que trabaja bajo el mismo principio del viscosímetro de Ostwald, pero tiene la ventaja de ser independiente del volumen de líquido empleado, y además permite obtener muy buena precisión.

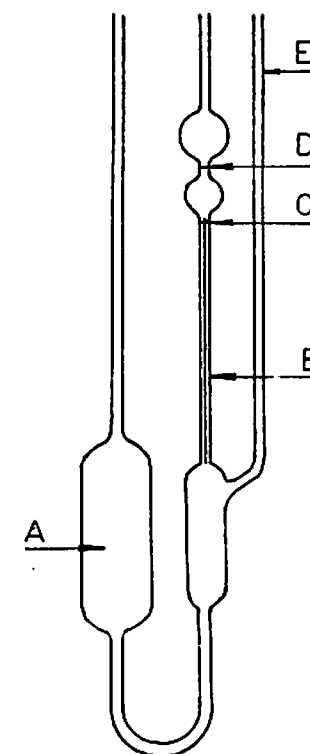


Figura 4.14
Viscosímetro de nivel suspendido tipo Ubbelohde

De ser posible se trabaja a 25,0°C para lo cual se coloca el viscosímetro dentro de un termostado a dicha temperatura.

El líquido se adiciona al tubo A. Mediante una pera de caucho y teniendo el tubo E tapado, se hace subir hasta que el menisco quede por encima del nivel D. En ese momento se abre el tubo E con el cual el líquido empieza a fluir libremente. Al pasar el menisco por el nivel D, se empieza a medir el tiempo empleando un cronómetro y se registra hasta que el menisco pase por el nivel C. La lectura se efectúa por duplicado en el caso de las mezclas y por triplicado en la calibración con agua. De esta forma se obtiene el tiempo que tarda en fluir el volumen de líquido localizado entre las marcas C y D, a través del capilar B a la temperatura de la experiencia.

La determinación de la viscosidad requiere conocer muy precisamente las constantes del viscosímetro, esto es, longitud y radio del capilar, o bien emplear un líquido de calibración. Debido a que sus propiedades se conocen muy bien, uno de los líquidos más recomendados es el agua. Se efectúa entonces la determinación de tiempo de flujo por triplicado como ya se indicó, o hasta obtener un valor reproducible. Para asegurar la limpieza del equipo debe guardarse con mezcla crómica y enjuagarlo con agua destilada antes de ser usado.

Una vez calibrado el equipo se determina el tiempo de flujo de los líquidos puros y de las mezclas las cuales deben prepararse de modo que cubran todo el rango de fracción molar a intervalos de 0,1. Los sistemas que se estudian son etanol - agua o propanol - agua.

- Determinación de la Viscosidad empleando una bureta

Se utiliza en este caso una bureta de punta fina que actúa como capilar. Debido al volumen tan grande de la bureta (50 ml), es necesario efectuar la calibración con diversas sustancias de viscosidad y densidad conocidas a la temperatura de interés y que cubran todo el rango de tiempos de flujo de los sistemas (puros o soluciones) de viscosidad desconocida⁽¹⁷⁾.

La calibración puede hacerse con líquidos puros como agua, etanol, propanol, tetracloruro de carbono, tolueno y cloroformo. Una vez limpia y seca la bureta se determinan los tiempos de flujo entre las marcas de 5 y 45 ml, de las sustancias que se indiquen. En la tabla que se incluye se dan la densidad y la viscosidad de algunos líquidos que pueden ser empleados.

Una vez efectuada la calibración se determina en las mismas condiciones (temperatura y volumen entre marcas) el tiempo de flujo de las mezclas de viscosidad desconocida y su densidad se mide si ella no se conoce. Se estudian mezclas de propanol - tetracloruro de carbono que cubran el rango de fracción molar de propanol de 0,0 a 1,0 a intervalos de 0,1.

-Determinación de viscosidad por el método de la esfera descendente

Este viscosímetro se utiliza generalmente para la determinación de la viscosidad de fluidos muy viscosos, para los cuales no resultan apropiados los métodos en que el líquido fluye a través de un capilar.

Se considera que si un cuerpo esférico de un material que no se solubilice ni reaccione con el líquido a medir, se deja descender lentamente a lo largo de un cilindro que contiene el fluido en cuestión, el flujo que se logra es de naturaleza laminar.

Se coloca el líquido en un cilindro graduado que posee una tapa en la que se ha colocado un tubo a través del cual se hace pasar la esfera a fin de que caiga verticalmente y un termómetro para registrar la temperatura⁽⁶⁾.

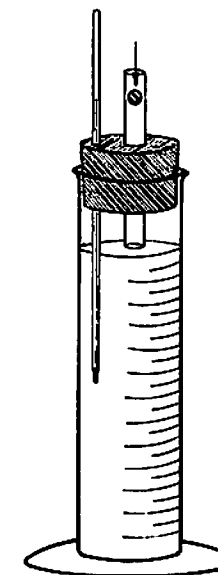


Figura 4.15
Viscosímetro de esfera descendente

La esfera que se utiliza puede ser de vidrio o de acero y su radio se escoge de modo que la velocidad de descenso sea lenta. Es necesario conocer tanto el radio de la esfera como su densidad. La esfera se deja caer y se lee el tiempo que tarda en pasar entre dos marcas previamente realizadas. La experiencia se repite dos veces más a fin de obtener datos reproducibles.

Como en los casos anteriores, es necesario conocer las constantes del viscosímetro, o bien efectuar una experiencia de calibración. Esta última se lleva a cabo usando líquidos de densidad y viscosidad conocidas y midiendo el tiempo que tarda la esfera en atravesar las marcas. La temperatura debe ser igual a la del experimento anterior. Se deben emplear líquidos de calibración que tengan viscosidades próximas a la del líquido o líquidos estudiados.

En esta experiencia para la calibración se emplean una o dos mezclas de glicerina y agua cuya concentración se indicará teniendo en cuenta las características de la esfera usada. El sistema a estudiar será sacarosa-agua.

Tabla 4.2. Viscosidad y densidad de algunos líquidos adecuados para calibración.

LIQUIDOS PUROS ^(14,18)	t (°C)	η(cps)	d (g/ cm ³)
Agua	20	1,0020	0,9982
Agua	25	0,8903	0,9970
Etanol	20	1,190	0,7894
Etanol	25	1,078	0,7850
CCl ₄	20	0,971	1,5940
CCl ₄	25	0,917	1,5844
Propanol	20	2,261	0,8038
Propanol	25	1,972	0,7998
Cloroformo	25	0,542	1,4799
Acetona	25	0,304	0,7844
Tolueno	20	0,587	0,8670
Tolueno	25	0,552	0,8623

MEZCLAS ⁽¹⁹⁾		
Glicerina - Agua(20°C) % w/w	η(cps)	d (g/cm ³)
0	1,00	0,9982
10	1,60	1,0233
20	1,80	1,0478
30	2,40	1,0735
40	3,65	1,0993
50	6,00	1,1258
60	9,50	1,1543
70	16,75	1,1806
80	48,00	1,2082
90	195,00	1,2352
100	1125,00	

Jarabe simple (Sacarosa 65% w/w en agua) - H ₂ O a 20°C.		
% Jarabe w/w	η(cps)	d (g/cm ³)
0	1,00	0,9982
10	1,50	1,0256
20	1,65	1,0521
30	1,75	1,0804
40	2,60	1,1093
50	3,80	1,1389
60	6,00	1,1729
70	9,75	1,2056
80	16,70	1,2411
90	44,50	1,2773
100	159,50	1,3159

CALCULOS

- Determinación de viscosidades con el viscosímetro Ubbelohde

La ecuación de Poiseuille puede simplificarse escribiendo:

$$\eta = K dt$$

en la cual K representa la constante del viscosímetro, llamada así puesto que su valor sólo depende de las características del equipo. Tomando entonces como referencia el líquido de calibración usado, agua en este caso, la anterior ecuación puede representarse así:

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{dt}{d_{H_2O} t_{H_2O}}$$

Con base en el tiempo promedio de flujo medido para el agua, el valor de su densidad y su viscosidad a la temperatura de trabajo y el valor de tiempo de flujo y densidad medidos para cada uno de los líquidos puros y las mezclas estudiadas, calcular su viscosidad. Comparar los valores obtenidos para las sustancias puras con los reportados en la literatura.

Construir una gráfica de viscosidad en función de concentración y analizar su comportamiento en términos de las características del sistema considerado.

- Determinación de viscosidad con una bureta

Las medidas que se efectúan con la bureta, requieren una calibración un poco diferente. Esta se realiza con varios líquidos puros. Se usa uno de ellos como referencia, en este caso el agua, y a partir de los datos de viscosidad y densidad se hallan los tiempos calculados t_c para los líquidos restantes:

$$t_c = \frac{\eta d_{H_2O} t_{H_2O}}{\eta_{H_2O} d}$$

En esta ecuación η y d son la viscosidad y densidad de cada líquido puro y η_{H_2O} , d_{H_2O} las correspondientes al agua a la misma temperatura, que debe ser además la de la experiencia: t_{H_2O} representa el tiempo de flujo observado para el agua.

Con los valores calculados y observados de tiempo de flujo para los líquidos puros, construir una curva de calibración (t_c v.s. t_{obs}). En ella interpolar los tiempos observados para las mezclas, a fin de obtener el tiempo corregido o calculado t_c para las mezclas.

Con los valores así hallados determinar las viscosidades de las mezclas empleando el agua como líquido de referencia.

Construir la gráfica de viscosidad en función de la concentración y analizar su comportamiento.

- Determinación de viscosidad por el método de la esfera descendente.

La ecuación de Stokes, usada en este caso, puede simplificarse reuniendo todas las características del viscosímetro en una constante K. De este modo se obtiene:

$$\eta = K (d_e - d) t$$

Siendo t el tiempo en que desciende la esfera entre las marcas establecidas, d_e la densidad de la esfera y d la del líquido usado.

Al emplear un líquido de calibración puede obviarse la determinación de la constante, ya que la viscosidad puede calcularse entonces a partir de la ecuación.

$$\frac{\eta}{\eta_r} = \frac{(d_e - d) t}{(d_e - d_r) t_r}$$

En donde el subíndice r se refiere al líquido de referencia usado en la calibración. La densidad de la esfera puede hallarse conociendo su peso y el volumen respectivo. Este último puede determinarse a partir del diámetro de la esfera.

Calcular la viscosidad de las mezclas estudiadas y comparar su valor con los datos de literatura.

11. CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS

Una de las características más importantes de las soluciones iónicas es que al aplicar una diferencia de potencial se presenta conducción

electrolítica, esto es, un proceso de transporte caracterizado por la migración de los iones en solución.

Las soluciones de electrolitos obedecen la ley de Ohm, de modo que una forma de estudiar el proceso de conducción es midiendo la resistencia R al paso de corriente del conductor electrolítico o bien la conductancia K dada por el inverso de la resistencia R . La conductancia se expresa en siemens (S) en el sistema SI de unidades y $1S = 1\text{mho}$. ($1\text{mho} = 1\Omega^{-1}$).

La resistencia medida al colocar una celda que contiene dos electrodos de área A (cm^2) y separados una distancia L (cm) es proporcional a la resistencia específica r_s del electrolito. Puesto que la resistencia específica ($\text{ohm} \cdot \text{cm}$)¹ es el inverso de la conductancia específica también llamada conductividad k se obtiene finalmente⁽⁶⁾

$$k = \frac{L}{A} K = C K$$

en donde C es la constante de la celda, la cual se determina experimentalmente y las unidades de conductividad serán $\text{mhos} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), o lo que es equivalente, S cm^{-1} .

La conductancia depende del número de iones presentes en la solución y en consecuencia puede expresarse en términos de la concentración. Se define entonces la conductividad equivalente L que se expresa en $\text{mhos}\cdot\text{cm}^2/\text{equiv}$.

$$\Lambda = \frac{k \times 10^3}{N} \left(\frac{\text{mhos}\cdot\text{cm}^2}{\text{equiv}} \right)$$

y la conductividad molar L_m que se expresa en $\text{mhos}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$.

$$\Lambda_m = \frac{k \times 10^3}{M} \left(\frac{\text{mhos}\cdot\text{cm}^2}{\text{mol}} \right)$$

Siendo N la concentración normal en equivalentes por litro, M la concentración molar en moles por litro y el factor 1000 se incluye para convertir la normalidad (o molaridad) a equivalentes (o moles) por cm^3 .

Se observa en general que la conductividad equivalente (o molar) disminuye al aumentar la concentración. El comportamiento sin embargo, depende de que el electrolito sea fuerte o débil, como se indica cualitativamente en la figura 4.16. La razón es que en el caso de electrolitos débiles, la disociación no es completa en solución acuosa, sino que está regida por el equilibrio.

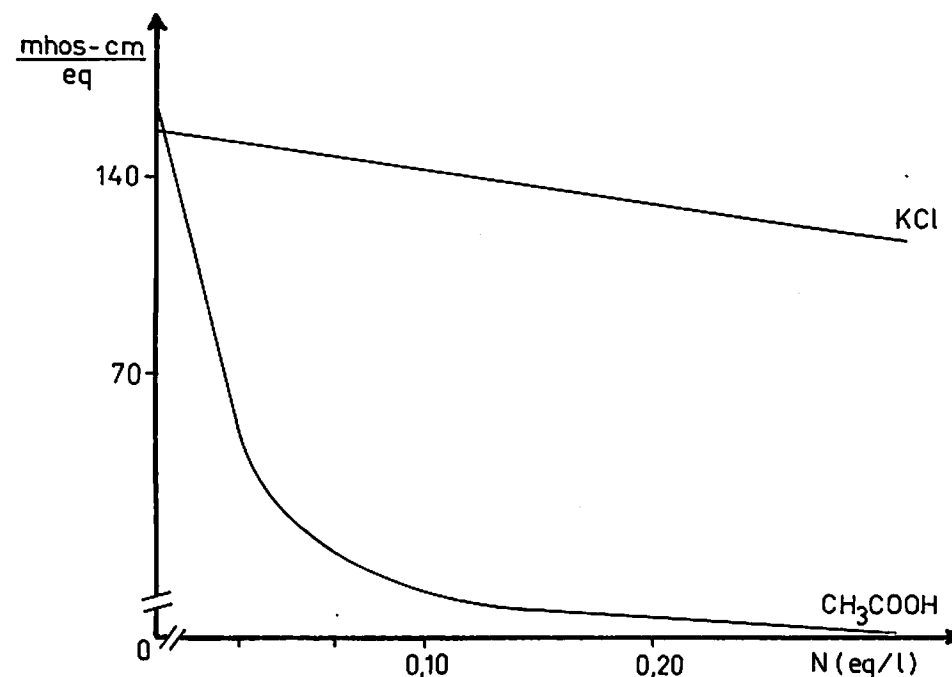
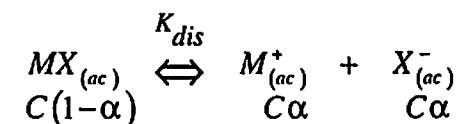


Figura 4.16
Conductividad de soluciones.

Puesto que la conductividad equivalente L depende del número de iones portadores de carga en la solución, en el caso de electrolitos débiles estará afectada por el grado de disociación α . Esta relación se expresa:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

en donde Λ^0 representa el valor de la conductividad a dilución infinita.

Al aumentar la dilución el equilibrio se desplaza hacia la derecha es decir hacia la mayor formación de las especies ionizadas. A concentraciones muy bajas, la conductividad aumenta considerablemente, alcanzando valores comparables a los observados en electrolitos fuertes.

Para electrolitos fuertes Kohlrausch encontró que la conductividad de soluciones diluídas, varía con la concentración según la relación.

$$\Lambda = \Lambda^0 - b(C_e)^{-1/2}$$

Siendo Λ^0 la conductividad equivalente a dilución infinita que se obtiene por extrapolación gráfica y C_e la concentración en equivalentes por litro.

Kohlrausch demostró además que a dilución infinita Λ^0 puede expresarse como la suma de las contribuciones iónicas individuales. Esta relación que se expresa como:

$$\Lambda^0 = \nu_+ \Lambda_+^0 + \nu_- \Lambda_-^0$$

es aplicable a cualquier electrolito y se conoce como la ley de Migración de Kohlrausch. En ella n representa el número de moles de cationes y de aniones requeridos para formar un mol de electrolito.

PROCEDIMIENTO

Calibración^(6,8)

En esta experiencia la calibración se efectúa para determinar con precisión la constante de la celda del conductímetro. Para ello se mide la conductividad de soluciones de KCl de concentración conocida, a 25,0°C.

Es necesario preparar 250 ml de solución 0,100N de KCl usando agua de conductividad y luego por dilución cuantitativa se obtienen 100 ml de soluciones de concentración 0,010N y 0,001N.

Enjuagar la celda con agua de conductividad teniendo cuidado de no tocar los electrodos. Cuando la celda no está en uso debe permanecer entre agua de modo que los electrodos queden completamente sumergidos y debe lavarse después de cada lectura.

Determinar la conductividad del agua empleada y de las soluciones de KCl señaladas, colocando la celda en un baño termostático a 25,0°C. La lectura se efectúa cuando el sistema haya alcanzado el equilibrio térmico y se anota la temperatura. Cuando se trabaja a una temperatura diferente a 25° y que esté entre 0 y 50°C, el equipo efectúa la compensación si se ajusta el botón de control a la temperatura de la experiencia y registra el valor de conductividad a 25,0°C.

- Determinación de la conductividad de soluciones^(6,12).

Con la celda empleada en la parte anterior y trabajando a la misma temperatura, determinar la conductividad de dos de los sistemas que se indican a continuación, seleccionando un electrolito débil y uno fuerte.

En todos los casos debe disponerse de 250 ml de la solución más concentrada para luego preparar por dilución 100 ml de cada una de las soluciones acuosas de la concentración indicada.

Substancia	Concentración (eq/l)					
Acido Benzoico	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0,0005
Acido acético	0,005	0,004	0,004	0,002	0,001	0,0005
Acetato de Sodio	0,01	0,008	0,006	0,004	0,002	0,0001
Acido Clorhídrico	0,01	0,008	0,006	0,004	0,002	0,0001
Cloruro de Sodio	0,01	0,008	0,006	0,004	0,002	0,0001
Lauril Sulfato de Sodio*	1,0	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1

* Concentraciones en porcentaje en peso del lauril sulfato de sodio.

CALCULOS

Calibración

Cuando la conductividad del agua utilizada sea considerable, debe restarse del valor leído en el conductímetro obteniendo así el valor de la conductividad k correspondiente a cada una de las soluciones de

KCl. Tenga en cuenta la escala utilizada en el conductímetro y exprese los resultados de k en siemens (o mhos) $\cdot\text{cm}^{-1}$.

Para la calibración debe conocerse la conductividad molar o equivalente de las soluciones de KCl a sus respectivas concentraciones⁽¹⁷⁾ y puede determinarse a partir de la siguiente ecuación⁽¹²⁾ en la cual las concentraciones C deben expresarse en moles o equivalentes por litro.

$$\Lambda_{(KCl, 298K)} = 149.93 - 2.992 (C)^{1/2} + 58.74 \times 10^{-3} C \log C + 22.18 \times 10^{-3} C$$

Calcular con la ecuación, la conductividad molar Λ de las soluciones de KCl utilizadas y a partir de estos resultados la conductividad k usando la relación:

$$k = \frac{\Lambda M}{1000} (\text{mhos cm}^{-1})$$

La constante de la celda C , se determina a partir de los valores calculados de conductividad específica k y los datos tomados en el laboratorio para la conductividad k_{obs} de las tres soluciones de KCl usadas en la calibración.

$$C = \frac{k \times 1 \text{cm}^{-1}}{k_{\text{obs}}} = \frac{k \times 1 \text{cm}^{-1}}{k_{\text{sol}} - k_{\text{agua}}}$$

Registrar los 3 valores obtenidos para la constante C y anotar su valor promedio expresándolo en cm^{-1} .

-Determinación de la Conductividad de Soluciones

Mediante la ecuación anterior, corregir la conductividad específica k_{obs} de las soluciones estudiadas para obtener k empleando los valores leídos en el laboratorio y el valor de la constante C de la celda hallado. Si el agua muestra una conductividad apreciable, debe restarse el valor leído con las soluciones ($k_{\text{obs}} = k_{\text{sol}} - k_{\text{agua}}$).

Calcular la conductividad molar Λ_m para las soluciones estudiadas y construir las gráficas de conductividad molar en función de concentración y en función de la raíz de la concentración. A partir de la segunda gráfica extrapolar y obtener el dato de la conductividad molar a dilución infinita. Comparar con los valores reportados en la literatura.

Para el sistema lauril sulfato de sodio-agua determinar a partir de la gráfica de conductividad en función de concentración, su concentración micelar crítica. Si el mismo sistema ha sido estudiado utilizando otras propiedades como viscosidad, tensión superficial, etc., consulte el valor obtenido en cada una de ellas para la concentración micelar crítica y compare con los valores reportados en literatura.

Cuando el sistema estudiado es un electrólito débil como el ácido acético o benzoico, los datos pueden aprovecharse para calcular la constante de disociación correspondiente. Con el valor de Λ° determinado a partir de las gráficas o datos de literatura hallar el grado de disociación $\alpha = \Lambda_m / \Lambda^\circ$ para cada una de las mezclas estudiadas.

Calcular en cada caso el valor de la constante de disociación K_{dis} a partir de la relación de Ostwald, que para un ácido de tipo HA se expresa.

$$K_{\text{dis}} = \frac{M \alpha^2}{1 - \alpha}$$

en donde M representa la concentración molar.

El valor obtenido para K_{dis} debe ser aproximadamente constante en el rango de concentración estudiado, por lo cual se puede tomar el valor promedio.

A continuación se dan los valores de conductividad molar a dilución infinita a 25,0°C reportados en literatura^(8,20), para algunos de los sistemas sugeridos.

$$\Lambda^\circ \left(\text{mhos} \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \right)$$

Acido Clorhídrico	426,16
Acido Acético	390,8
Acido Benzoico	383,0
Cloruro de sodio	126,5
Acetato de sodio	91,0

REFERENCIAS

1. BLANCO, L.H.; ROMERO, C.M.; MUNAR, R. *J.Chem. Educ.* 1995, 72, 1144.
2. DRISCOLL, J. A. *J. Chem. Educ.* 1980, 57 667.
3. LEVY, J. B.; HORNACK, F; LEVY, M. A. *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 260.
4. ATKINS P.W. *Physical Chemistry*, 4ª ed.; W.H. Freeman: San Francisco, 1990
5. GLASSTONE S. *Termodinámica para Químicos*, 4ª ed. Aguilar: Madrid, 1963.
6. DANIELS, F.; WILLIAMS, J. W.; BENDER, P.; ALBERTY, R.A.; CORNWELL, C.D.; HARRIMAN, J.E. *Experimental Physical Chemistry*, 7ª ed.; McGraw-Hill: New York, 1970.
7. BETTELHEIM F.A. *Experimental Physical Chemistry*; W.A. Saunders: Philadelphia, 1971.
8. SHOEMAKER D.P.; GARLAND, C.W.; NIBLER, J.W. *Experiments in Physical Chemistry*; 5ª ed.; McGraw-Hill: New York, 1981.
9. SELLEY, N.J. *J. Chem. Educ.*, 1972, 49, 212.
10. HALPERN, A.M.; REEVES, J.H. *Experimental Physical Chemistry*; Scott, Foresman: Boston, 1988.
11. SEIDELL, A. *Solubilities of Organic Compounds*. Vol. II., 3ª ed.; Van Nostrand: New York, 1941.
12. JAMES, A.M.; PRICHARD, F.E. *Practical Physical Chemistry*, 3ª ed.; Longman: London, 1981.
13. THOMAS, N.C.; SAISUWAN, P. *J. Chem. Educ.*, 1990, 67, 971.
14. RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B. *Organic Solvents, en Techniques of Chemistry*, Vol.II.; Weissberger, A. Ed., 3ª ed.; Wiley - Interscience: New York, 1970
15. SMITH, D.; RAYMONDA, J.W. *J. Chem Educ.* 1972, 49, 577.
16. WEISSBERGER, A., Ed., *Techniques of Chemistry*, vol. 1, parte IV, Wiley Interscience: New York, 1949.
17. SORRELL, C. A. *J. Chem. Educ.* 1971, 48, 252
18. LIDE, D.R., Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 73ª ed.; C.R.C.: Boca Ratón, 1993
19. NIÑO, L.A.; RAMÍREZ, J.J. *Determinación de algunas constantes fisicoquímicas en vehículos solventes acuomiscibles de uso Farmacéutico*, Trabajo de Grado; Carrera de Farmacia; Universidad Nacional de Colombia: Bogotá, 1982.
20. CHANG, R. *Physical Chemistry with Applications to Biological Systems*; Macmillan: New York, 1977.

FASES E INTERFASES

1. EQUILIBRIO HETEROGENEO EN FASE LIQUIDA PARA UN SISTEMA BINARIO

En esta experiencia se estudia el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de un sistema binario líquido que presenta miscibilidad parcial como es la mezcla fenol-agua. A temperatura ambiente y dependiendo de la composición, el sistema puede formar una sola fase o bien, dos fases líquidas o soluciones conjugadas de las cuales una es rica en agua y la otra en fenol.

Cuando se eleva la temperatura, la solubilidad en este caso va aumentando y en consecuencia aumenta la concentración de fenol en la fase acuosa y del mismo modo la concentración de agua en la fase fenólica, hasta una temperatura en que la composición de las dos fases líquidas se hace idéntica. Esta temperatura se conoce como la temperatura crítica de solución y por encima de ella la mezcla fenol-agua es homogénea en todo el rango de concentración.

PROCEDIMIENTO

Debido a que el diagrama de fases líquido-líquido presenta una temperatura máxima de solución, si a temperatura ambiente la mezcla preparada es homogénea, esto indica que el sistema deberá enfriarse para hallar la temperatura de equilibrio de dos fases, lo que se manifiesta por la aparición de turbidez. Si por el contrario, la mezcla preparada presenta miscibilidad parcial, la temperatura de equilibrio se encuentra por encima de la temperatura ambiente y para determinarla es necesario calentar el sistema^(1,2).

Se estudian las mezclas que aparecen a continuación.

Tabla 5.1 : Mezclas Fenol-Agua.

Mezcla No.	Fenol(g)	H ₂ O (ml)
1	5,0	2,0
2	5,0	3,0
3	5,0	4,0
4	5,0	5,0
5	5,0	6,0
6	5,0	7,0
7	5,0	8,0
8	5,0	9,0
9	5,0	10,0
10	5,0	12,0
11	5,0	15,0
12	5,0	20,0
13	5,0	30,0
14	5,0	40,0
15	5,0	50,0

Pesar 5,0 g de fenol, colocarlos en un tubo de ensayo y mediante una bureta agregar el agua indicada para la primera mezcla, teniendo la precaución de registrar la temperatura ambiente. Colocar dentro del tubo un termómetro y agitar cuidadosamente.

Si la mezcla no es totalmente homogénea, el tubo se coloca en un baño de agua caliente, se sigue agitando y se anota la temperatura a la que desaparece la turbidez. Para verificar este valor, se saca el tubo del baño y se registra la temperatura a la que se vuelve a observar turbidez. Si las dos temperaturas son cercanas puede tomarse el promedio como la temperatura de equilibrio.

Las mezclas que forman una solución homogénea a temperatura ambiente se enfrían mediante un baño de hielo-agua-sal, hasta alcanzar la temperatura de equilibrio de las dos fases.

Seguir el procedimiento señalado con las demás mezclas, las cuales deberán prepararse por adiciones sucesivas de agua.

CALCULOS

Construir una gráfica de temperatura de equilibrio en función del porcentaje en peso de fenol y determinar la temperatura crítica de solución.

Con base en el diagrama anterior, determinar los porcentajes de fenol P_1 y P_2 para las soluciones conjugadas en equilibrio que se obtienen para cada mezcla, trazando líneas de unión (paralelas al eje X), a la respectiva temperatura de equilibrio.

Para hallar la composición crítica en este caso, es aplicable la ley del diámetro rectilíneo. Según ella, una gráfica del promedio de los porcentajes de fenol en las fases en equilibrio $(P_1 + P_2)/2$ en función de la temperatura de equilibrio es una línea recta en la cual se puede interpolar el valor de la temperatura crítica y determinar así la composición correspondiente.

2. EFECTO DE UN TERCER COMPONENTE SOBRE LA TEMPERATURA CRÍTICA DE SOLUCION

Se considera aquí el efecto que tienen sobre la temperatura y la composición crítica de una mezcla binaria heterogénea, cantidades lo suficientemente pequeñas de un tercer componente como para ser considerado impureza en vez de constituyente de un sistema ternario (Ver la práctica 1: Equilibrio Heterogéneo en Fase Líquida para un sistema Binario).

Cuando la tercera sustancia se disuelve en sólo uno de los dos líquidos puros de la mezcla binaria, la solubilidad mutua disminuye y en consecuencia la temperatura crítica de solución aumenta para los sistemas que presentan un máximo en la curva de solubilidad y disminuye para el caso de sistemas que presentan un mínimo.

Si el tercer componente se disuelve en los dos líquidos de la mezcla, el efecto que produzca dependerá de la solubilidad relativa de la sustancia adicionada en los dos líquidos. Si su solubilidad en los dos líquidos es similar, produce un incremento en la solubilidad mutua de ambos disminuyendo la temperatura crítica si es máxima o lo contrario si es mínima. Cuando el tercer componente presenta diferente solubilidad en los dos líquidos el efecto es similar, aunque de menor magnitud al observado cuando sólo es soluble en uno de los líquidos de la mezcla⁽²⁾.

PROCEDIMIENTO

Se preparan en tubos diferentes tres mezclas de fenol y agua cuya composición corresponde a la composición crítica de la mezcla binaria, esto es 34,5% de fenol en peso (5.00g fenol + 9,5 ml agua).

En cada tubo de ensayo adicionar las cantidades del tercer componente indicadas a continuación y seguir el procedimiento indicado en la experiencia No.1.

Tubo No. 1 Gramos Naftaleno	Tubo 2. Gramos NaCl	Tubo 3 Gramos Acido Succínico
0,05	0,03	0,10
0,10	0,05	0,20
0,15	0,10	0,30
0,20	0,15	0,40

CALCULOS

Con base en la temperatura crítica de solución determinada para el sistema fenol-agua en el laboratorio, analizar el efecto de la adición de un componente soluble sólo en fenol (naftaleno), un componente soluble sólo en agua (cloruro de sodio) y un componente soluble en ambos líquidos (ácido succínico).

Mediante gráficas mostrar que el cambio en la temperatura de equilibrio es proporcional a la cantidad de tercer componente adicionado.

3. EQUILIBRIO LIQUIDO-SOLIDO EN UN SISTEMA BINARIO

El equilibrio entre una fase sólida y una fase líquida para un sistema de dos componentes presenta características especiales dependiendo de la naturaleza de los constituyentes, lo que permite establecer una clasificación muy general en componentes completamente miscibles en la fase líquida y componentes parcialmente miscibles en la fase líquida ^(2,3).

En este experimento se estudia el comportamiento del sistema fenol-agua el cual, como se indica en la Práctica 1., presenta miscibilidad parcial en la fase líquida. En la Figura 5.1., se ilustra el diagrama de fases para el sistema fenol-agua ⁽²⁾.

Como puede observarse en el diagrama, los puntos situados en los extremos de la curva corresponden a los puntos de congelación de los componentes puros. Los puntos ubicados sobre la curva en donde se presenta el equilibrio líquido-sólido representan la temperatura de congelación a la respectiva composición de las soluciones. Si las soluciones son lo suficientemente diluidas como para ser consideradas ideales, es aplicable la ecuación de van't Hoff, mediante la cual puede calcularse la solubilidad ideal, es decir, la composición que a una temperatura dada debería tener la mezcla si su comportamiento fuese ideal. Esta ecuación, que es aplicable a los dos componentes de la mezcla se expresa así:

$$\ln X_i = -\frac{\Delta H_{i, fus}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0i}} \right]$$

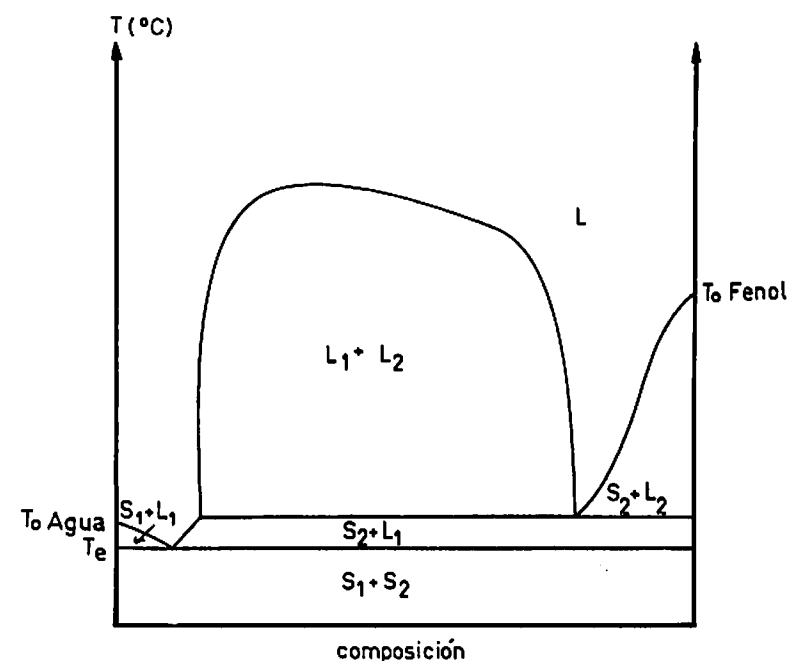


Figura 5.1.
Sistema Fenol-Agua.

En ella X_i representa la fracción molar del componente i , ΔH_{ifus} , su entalpía molar de fusión. T la temperatura de equilibrio correspondiente a la composición X_i y T_{0i} la temperatura de fusión del componente i puro.

Desarrollando esta ecuación se encuentra para una mezcla binaria que en el límite, cuando las soluciones son infinitamente diluidas la ecuación se transforma para dar:

$$\frac{(T - T_{0i})}{X_2} = -\frac{RT_{0i}^2}{\Delta H_{fus,i}}$$

pues:

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \cong -X_2$$

$$y \quad T_{0X_1} \approx T_{0X_1}^2$$

Para el sistema fenol-agua se tiene:

$$\frac{(T - T_{0\text{fenol}})}{X_{H_2O}} = -\frac{RT_{0\text{fenol}}^2}{\Delta H_{fus\text{fenol}}}$$

y

$$\frac{(T - T_{0H_2O})}{X_{\text{fenol}}} = -\frac{RT_{0H_2O}^2}{\Delta H_{fusH_2O}}$$

Como puede apreciarse los términos de la izquierda corresponden a las pendientes límites del diagrama de equilibrio en la región infinitamente diluida de agua en fenol y de fenol en agua respectivamente. A partir de ellas se pueden calcular las entalpías molares de fusión del fenol y del agua.

PROCEDIMIENTO

En este experimento un grupo de estudiantes trabaja la región rica en agua mientras que un segundo grupo estudia la región rica en fenol.

Para desarrollar la primera parte, colocar la cantidad de agua indicada en un tubo de ensayo. Registrar la temperatura ambiente y después usar la densidad a dicha temperatura para el cálculo de la cantidad del agua en gramos.

Colocar el tubo en un baño frío (agua-hielo-sal) y determinar el punto de congelación del agua mediante la curva de enfriamiento (temperatura-tiempo)⁽⁴⁾.

Determinar las curvas de enfriamiento para las mezclas de fenol en agua, las cuales deben prepararse por adiciones sucesivas de fenol. Las adiciones deben efectuarse cuando el solvente o la mezcla en el tubo estén en fase líquida.

Para estudiar el otro extremo de la curva se parte de fenol puro. Puesto que es sólido a temperatura ambiente debe fundirse primero en un baño de agua caliente (70°C) para luego determinar la respectiva curva de enfriamiento colocándolo en un baño de agua a temperatura ambiente.

Del mismo modo se procede con las mezclas de agua en fenol disminuyendo progresivamente la temperatura del baño por adición de hielo y sal.

En el caso del sistema fenol-agua se llega a un punto eutéctico, en consecuencia la curva de enfriamiento presenta el comportamiento típico, que se ilustra en la Figura 5.2

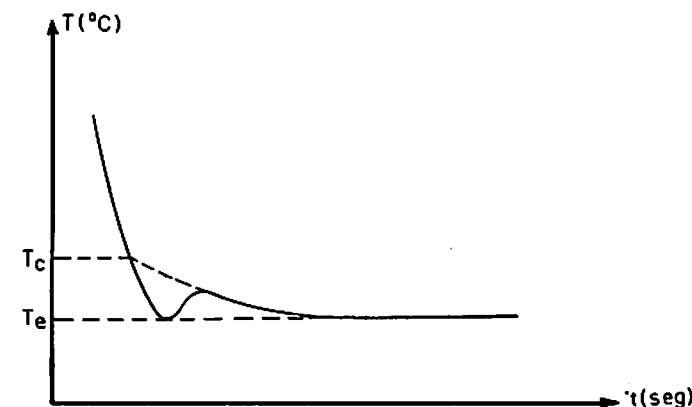


Figura 5.2
Ejemplo de una curva de enfriamiento para una mezcla binaria que forma un eutéctico⁽³⁾

Las mezclas que serán estudiadas, se señalan a continuación.

Fenol (g)	H ₂ O(ml)
0,00	20
0,40	20
0,80	20
1,20	20
1,24	20
1,28	20
1,32	20
1,40	20
1,45	20
5,00	0,0
5,00	0,2
5,00	0,4
5,00	0,7
5,00	1,0
5,00	1,2
5,00	1,5
5,00	1,6

CALCULOS

A partir de las curvas de enfriamiento determinar las temperaturas de equilibrio líquido-sólido para los componentes puros y para las mezclas estudiadas.

Con estos resultados y los obtenidos en el estudio del equilibrio líquido-líquido para el sistema fenol-agua, construir el diagrama de fases completo para este sistema. Aplicando la Regla de las Fases, analizar los equilibrios que se presentan en cada una de las regiones del diagrama.

Aplicar el método de pendientes límites para calcular las entalpías molares de fusión del fenol y del agua. Si los valores obtenidos son comparables con los reportados en la literatura pueden utilizarse para aplicar la ecuación de van't Hoff y así hallar las curvas de solubilidad ideal de fenol en agua y de agua en fenol. Comparar las curvas calculadas con las obtenidas experimentalmente.

4. EQUILIBRIO LIQUIDO-SOLIDO. FORMACION DE UN COMPUESTO CON PUNTO DE FUSION CONGRUENTE.

Un caso que se presenta con alguna frecuencia en sistemas binarios, cuando se considera el equilibrio líquido-sólido, es la formación de compuestos con punto de fusión congruente, esto es compuestos que existen en fase sólida en equilibrio con un líquido de la misma composición. El más sencillo de estos comportamientos es el que tan solo muestra uno de tales compuestos en todo el rango de composición. El diagrama de fases, temperatura de fusión - composición tiene el siguiente aspecto ⁽⁵⁾.

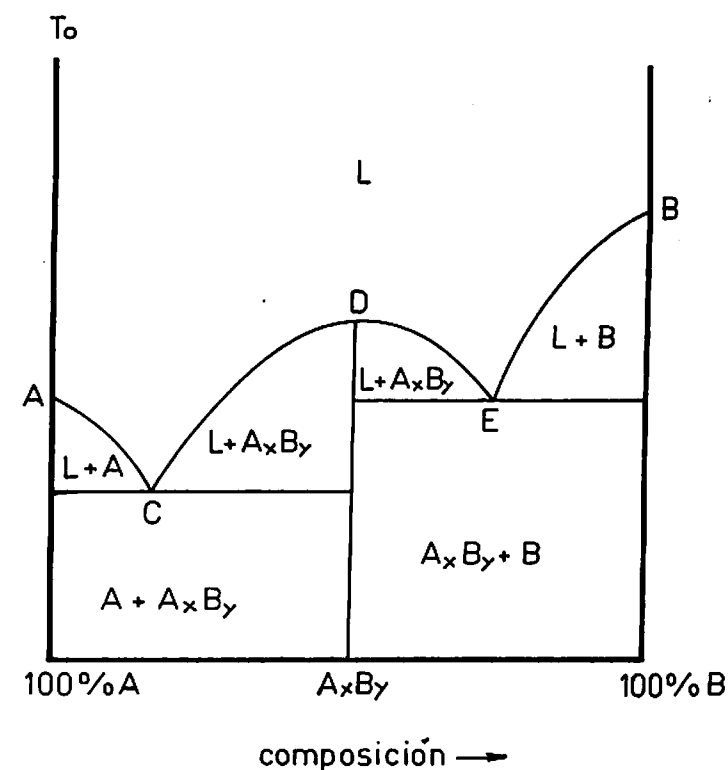


Figura 5.3.

Diagrama de fases de un sistema que presenta formación de un compuesto con punto de fusión congruente.

Los puntos A, B son las temperaturas de fusión de los compuestos puros A y B. D es el punto de fusión congruente del compuesto de

fórmula $AxBy$. C y E son los puntos eutécticos de los sistemas en que están presentes A, AxBy y $AxBy$, B. El resto del diagrama sigue las convenciones usuales.

En este experimento de laboratorio se estudia el sistema dioxano-tetracloruro de carbono^(5,6) en el que hay formación de un compuesto con punto de fusión congruente.

PROCEDIMIENTO

Se determinan las curvas de enfriamiento (temperatura - tiempo) para una serie de mezclas de dioxano y tetracloruro de carbono. Debido a que los puntos de mayor interés están a temperaturas bajas, es necesario utilizar mezclas frigoríficas que permitan descender por debajo de 0°C . En este caso se usa una mezcla etanol - dióxido de carbono que permite llegar hasta -72°C ⁽⁷⁾, para alcanzar las temperaturas más bajas.

El instrumento para medir la temperatura debe ser adecuado para este rango temperaturas. Se recomiendan termómetros de tolueno, termopares o termistores debidamente calibrados y provistos de instrumentos lectores apropiados.

La figura muestra el montaje experimental recomendado.

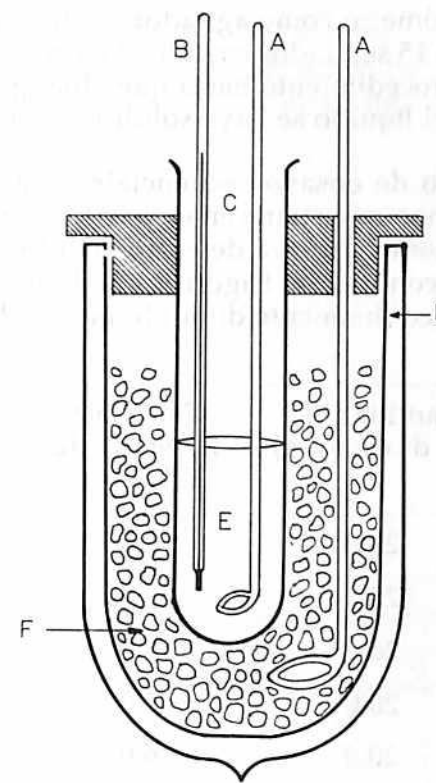


Figura 5.4

Montaje experimental para la determinación del diagrama líquido-sólido.

- | | |
|-------------------|---|
| A- Agitador | D- Frasco Dewar |
| B- Termómetro | E- Mezcla Dioxano-Tetracloruro de Carbono |
| C- Tubo de ensayo | F- Mezcla de etanol- CO_2 sólido |

El experimento se puede realizar en una sesión de laboratorio si un grupo de estudiantes trabaja la región rica en dioxano y otro grupo la región rica en tetracloruro de carbono.

Coloque hielo finamente dividido en un frasco Dewar y añada agua y cloruro de sodio. En un tubo de ensayo de aproximadamente 100 ml. de capacidad, coloque 20 g de dioxano. Lleve el tubo al baño refrigerante y fije un termómetro que tenga al menos -25°C como límite inferior de medida. Con una varilla de vidrio agite el contenido del

tubo; no use el termómetro como agitador. Empiece a tomar lecturas de temperatura cada 15 segundos cuando el termómetro marque 15°C. Continúe con este procedimiento hasta que obtenga una temperatura estable o hasta que el líquido se haya solidificado totalmente.

Agregue al tubo de ensayo secuencialmente las cantidades de tetracloruro de carbono que aparecen en la tabla siguiente. Para cada una de las mezclas tome la curva de enfriamiento. Las dos primeras mezclas se trabajan con mezcla frigorífica de hielo-agua-sal. Las demás utilizan hielo seco finamente dividido mezclado con etanol.

Mezcla	Cantidad fija de dioxano (g)	Cantidad agregada de CCl ₄ (g)	Cantidad acumulada de CCl ₄ (g)
1	20,0	9,0	9,0
2	20,0	6,0	15,0
3	20,0	8,0	23,0
4	20,0	6,0	29,0
5	20,0	6,0	35,0
6	20,0	8,0	43,0
7	20,0	9,0	52,0
8	20,0	13,0	65,0

Las cantidades pesadas de CCl₄ se agregan, usando una jeringa de vidrio. El contenido del tubo debe estar en fase líquida cuando se hace la adición. Se puede usar una balanza que mida la centésima de gramo.

Para trabajar la región rica en tetracloruro prepare el baño frigorífico de etanol-hielo seco y los demás instrumentos mencionados en los párrafos anteriores. Ponga 60 gramos de Cl₄ en el tubo y siga el procedimiento para tomar la curva de enfriamiento. En este caso empiece a tomar lecturas cuando el termómetro marque -20°C.

Agregue secuencialmente las cantidades de dioxano que aparecen en la tabla; tome para cada mezcla la curva de enfriamiento.

Mezcla	Cantidad fija CCl ₄ (g)	Cantidad agregada de Dioxano(g)	Cantidad acumulada de Dioxano(g)
1	60,0	0,90	0,90
2	60,0	0,30	1,20
3	60,0	0,50	1,70
4	60,0	0,50	2,20
5	60,0	0,60	2,80
6	60,0	1,50	4,30
7	60,0	2,20	6,50
8	60,0	5,00	11,50
9	60,0	7,50	19,00

Las cantidades de dioxano se agregan por medio de una jeringa de vidrio. Para pesar se usa una balanza en la que se pueda leer hasta 0,01g. Las mezclas se deben fundir antes de hacer la adición de dioxano.

CALCULOS

Para cada una de las curvas de enfriamiento, haga la gráfica temperatura versus tiempo y a partir de ella determine el punto de congelación.

Con los datos anteriores elabore el diagrama de fases t(°C) vs composición, en porcentaje molar.

Establezca la fórmula estequiométrica AxBy del compuesto de punto de fusión congruente, si éste existe según su diagrama.

5. EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR

Cuando se mezclan dos líquidos totalmente miscibles y la presión se mantiene constante, el punto de ebullición de la solución depende de la composición⁽²⁾.

Se presentan a continuación tres casos típicos que presenta el comportamiento de los sistemas reales^(2,3).

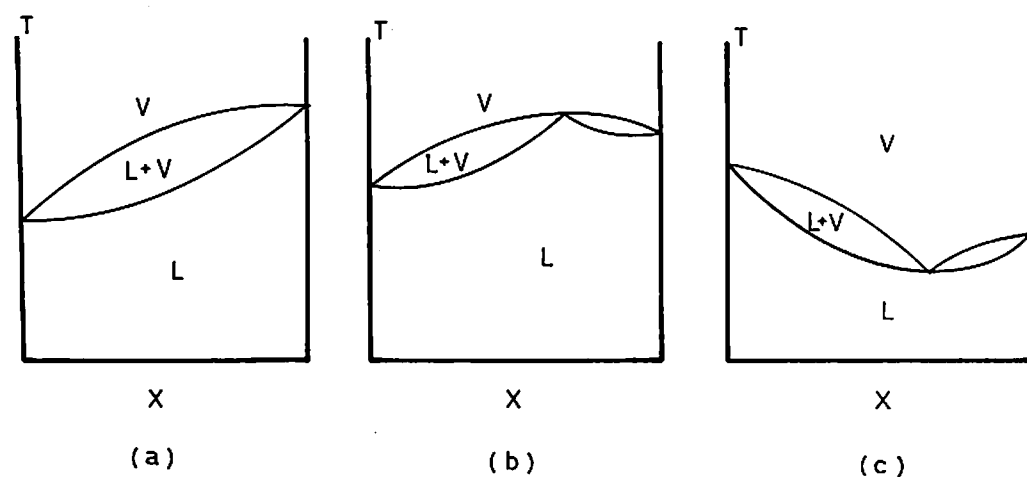


Figura 5.5.
Ejemplo de curvas Temperatura-Composición
para el equilibrio líquido-vapor.

El diagrama (a) representa un sistema cuyo comportamiento se acerca al ideal. Las temperaturas de equilibrio de todas las mezclas están dentro del rango establecido por las temperaturas de ebullición de los componentes puros, lo que indica que la mezcla puede ser separada por destilación para dar los componentes puros.

En los diagramas (b) y (c) se observan puntos extremos en las curvas, debido a la presencia de mezclas azeotrópicas en las que la composición de la fase líquida es igual a la composición de la fase de vapor. Este punto puede aparecer como un máximo (b) en el diagrama T-X y se presenta en sistemas que muestran desviación negativa marcada al comportamiento previsto por la Ley de Raoult, es decir en sistemas que presentan un mínimo en el diagrama isotérmico P-X. La presencia de un mínimo (c) en el diagrama T-X, se observa en sistemas que muestran desviación positiva a la Ley de Raoult, lo que se manifiesta por un máximo en el diagrama isotérmico correspondiente.

Cuando en los sistemas hay máximo o mínimo en los diagramas temperatura - composición, la separación por destilación isobárica para dar los dos componentes puros no es posible a esa presión y sólo se pueden separar la mezcla azeotrópica y el componente puro que esté en exceso.

Es esta práctica, se estudian sistemas que ilustran los comportamientos generales descritos, midiendo el punto de ebullición de mezclas de composición variable y determinando las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio a partir de medidas de índice de refracción^(3,8,9).

PROCEDIMIENTO

Una vez seleccionado el sistema, se procede a construir la curva de calibración esto es la curva de índice de refracción para una serie de mezclas de composición conocida. Pida instrucciones sobre el manejo del refractómetro y ajuste la temperatura a 25,0°C. Para el sistema escogido prepare por pesada, en frascos pequeños con tapa, las mezclas que se indican a continuación. Utilice una balanza que tenga una precisión igual o superior a 0,01g y adicione los líquidos con jeringas de vidrio. Mida además el índice de refracción de los líquidos puros.

Benceno -Tolueno		Benceno - Isopropanol		Acetona-Cloroformo	
$W_{B(g)}$	$W_{T(g)}$	$W_{B(g)}$	$W_{I(g)}$	$W_{A(g)}$	$W_{C(g)}$
9,0	1,0	9,0	1,0	8,0	2,0
8,0	2,0	8,0	2,0	6,0	4,0
7,0	3,0	7,0	3,0	5,0	5,0
6,0	4,0	6,0	4,0	4,0	6,0
5,0	5,0	5,0	5,0	3,0	7,0
4,0	6,0	4,0	6,0	2,0	8,0
3,0	7,0	3,0	7,0	1,5	8,5
2,0	8,0	2,0	8,0	1,0	9,0
1,0	9,0	1,0	9,0	0,5	9,5

El equipo que se usa para la determinación del punto de ebullición, se muestra en la figura 5.6.

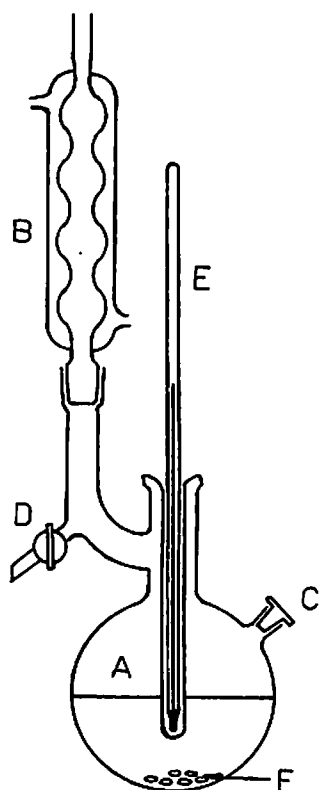


Figura 5.6

Aparato para la determinación del equilibrio líquido-vapor.

- | | |
|---------------------|------------------------------|
| A- Bulloscopio | D- Llave para tomar muestras |
| B- Condensador | E- Termómetro |
| C- Tapón esmerilado | F- Perlas de ebullición |

Colocar 50 ml de uno de los componentes puros en el bulloscopio A junto con unas perlas de ebullición. Verificar que las llaves estén bien cerradas y que esté pasando agua fría a través del condensador.

Calentar suavemente hasta que el sistema llegue al equilibrio, lo que se manifiesta en una ebullición regular y una temperatura constante. Registrar entonces la temperatura que señala el termómetro. Tomar una muestra de aproximadamente 2 ml de la fase líquida que está en el bulloscopio, retirando la tapa C. Del mismo modo tomar inmediatamente después una muestra de vapor condensado, usando la llave D. Recoger los líquidos en frascos pequeños con tapa.

Si el calentamiento se está realizando con mechero de gas, éste debe retirarse antes de tomar las muestras pues se trabaja con líquidos inflamables.

Determinar el índice de refracción de las muestras tomadas y adicionar al bulloscopio que contiene el líquido puro, 10 ml del segundo componente. Siguiendo el procedimiento indicado medir la temperatura de ebullición de la mezcla y recoger muestras de la fase líquida y del condensado para leer posteriormente su índice de refracción. De este modo tomar datos para las mezclas que se obtienen por adiciones sucesivas de 10 ml del segundo componente, hasta que el volumen agregado sea de 60 ml.

Desocupar el bulloscopio y secarlo perfectamente. Adicionar 50 ml del segundo componente y repetir todo el procedimiento anotado hasta que el volumen agregado del primer componente sea de 60 ml.

CALCULOS

En una tabla registrar las fracciones molares de las mezclas preparadas por pesada para efectuar la calibración y los índices de refracción leídos a 25,0°C (n_D^{25}). Construir la curva de índice de refracción en función de la fracción molar de uno de los componentes.

Utilizar la curva de calibración para interpolar los índices de refracción de las muestras de fase líquida y de las de vapor correspondientes a cada temperatura de equilibrio y determinar así la composición de las respectivas fases en equilibrio. Registrar en una tabla los resultados de temperatura de ebullición, índice de refracción del líquido, índice de refracción del condensado, composición de la fase líquida (X_2^L) y composición de la fase de vapor (X_2^V). Escoger como componente 2, el de mayor volatilidad. Construir con estos datos el digrama de punto de ebullición (curva T-X) para el sistema estudiado.

Construir el diagrama ideal L-V para el sistema escogido. Usar para ello los valores de la presión de vapor de los líquidos puros a dos temperaturas intermedias entre los puntos de ebullición a la presión atmosférica (560 mm en Bogotá) de los líquidos puros⁽⁸⁾.

Para una mezcla en su punto de ebullición la presión total de vapor ($P_T = P_1 + P_2$) será igual a la presión atmosférica. Puesto que se va a asumir comportamiento ideal, las presiones parciales pueden expre-

sarse en términos de las presiones de vapor de los componentes puros P_1^* y P_2^* mediante la ley de Raoult. Se obtiene entonces:

$$P_T = P_{am} = X_1 P_1^* + X_2 P_2^*$$

De este modo la fracción molar del componente 2 en la fase líquida a la temperatura (T_1) seleccionada estará dada por:

$$X_2^L = \frac{P_{am} - P_1^*}{P_2^* - P_1^*}$$

en donde P_1^* y P_2^* son las presiones de vapor de los líquidos puros a la temperatura T_1 . Del mismo modo se procede para hallar la fracción molar del componente 2 en la fase líquida a la temperatura T_2 , usando los valores de P_1^* y P_2^* respectivos.

Para determinar la fracción molar X_2^V correspondiente a la fase de vapor que se encuentra en equilibrio con la fase líquida a la temperatura T_1 , se aprovechan nuevamente la ley de Raoult y la ley de Dalton:

$$X_2^V = \frac{P_2}{P_T} \quad (T)$$

Se obtiene así la ecuación siguiente:

$$X_2^V = \frac{P_2^* X_2^L}{(P_2^* - P_1^*) X_2^L + P_1^*} \quad (T)$$

Usando entonces la fracción molar X_2^L calculada y las presiones de vapor de los componentes puros a las temperaturas T_1 y T_2 , obtener la fracción molar X_2^V de la fase de vapor en equilibrio, para las temperaturas señaladas.

Las presiones de vapor de los líquidos puros a las temperaturas seleccionadas se calculan utilizando la ecuación de Antoine. Los valores de las constantes para algunas sustancias de interés se presentan en el anexo III.

Construya con base en los datos experimentales, una gráfica de X_2^V v.s. X_2^L . Discuta los resultados obtenidos y si el sistema forma una azeótropo, determine su composición mediante la gráfica.

6. DESTILACION FRACCIONADA

Al calentar una mezcla líquida y recuperar por condensación el vapor producido, los componentes de la mezcla se pueden separar totalmente si el sistema no forma un azeótropo o parcialmente en caso contrario. El proceso de separación se conoce como destilación y es uno de los métodos de purificación de líquidos más empleado. Cuando el proceso se lleva a cabo usando una columna de fraccionamiento se establece un gradiente de temperatura a lo largo de la columna. De este modo, a medida que el vapor sube, se hace cada vez más rico en el componente más volátil, pues los componentes menos volátiles se van condensando debido al íntimo contacto entre el vapor y el líquido devuelto y a que el empaquetamiento de la columna (o las placas de burbujeo) permite que se efectúe el intercambio de calor. La separación obtenida será mejor a medida que aumenta la relación de reflujo es decir, la relación del volumen de líquido devuelto a la columna al volumen de líquido recogido como destilado^(1,8).

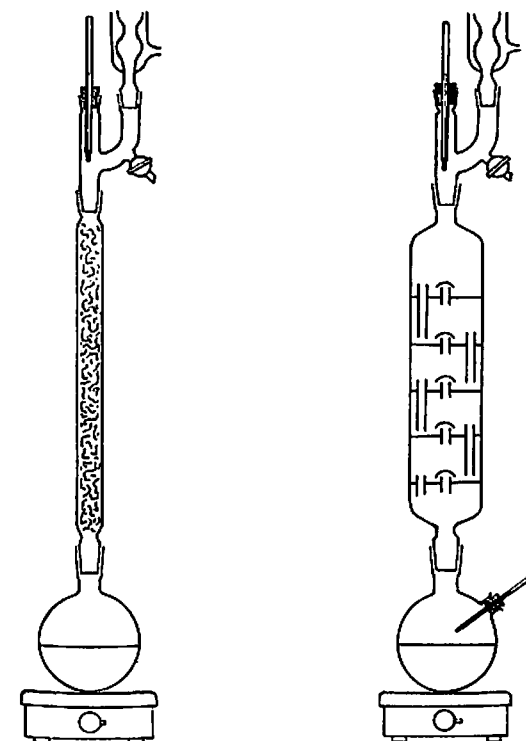


Figura 5.7
Columnas de Destilación ⁽¹⁾.

Puede considerarse que una columna ideal está constituida por platos teóricos, o secciones hipotéticas, en cada una de las cuales el vapor y el líquido están en equilibrio. El número de platos teóricos no puede determinarse directamente a partir de la geometría de la columna pues depende del tipo de columna usada, de la relación de reflujo trabajada y si es empacada, del material empleado. En general, el número de platos requeridos para efectuar una separación aumenta cuando disminuye la relación de reflujo.

Para determinar entonces el número de platos teóricos se trabaja la columna como un sistema para el cual se conoce el diagrama de equilibrio líquido-vapor y de ser posible, bajo condiciones de reflujo total para simplificar los cálculos. Se toman datos de composición del destilado X_D y del residuo X_r y se aplica el método gráfico de McCabe-Thiele que se describe a continuación y se ilustra en la figura 5.8⁽¹⁵⁾. La construcción del diagrama de equilibrio se explica en la práctica de "Equilibrio Líquido-Vapor".

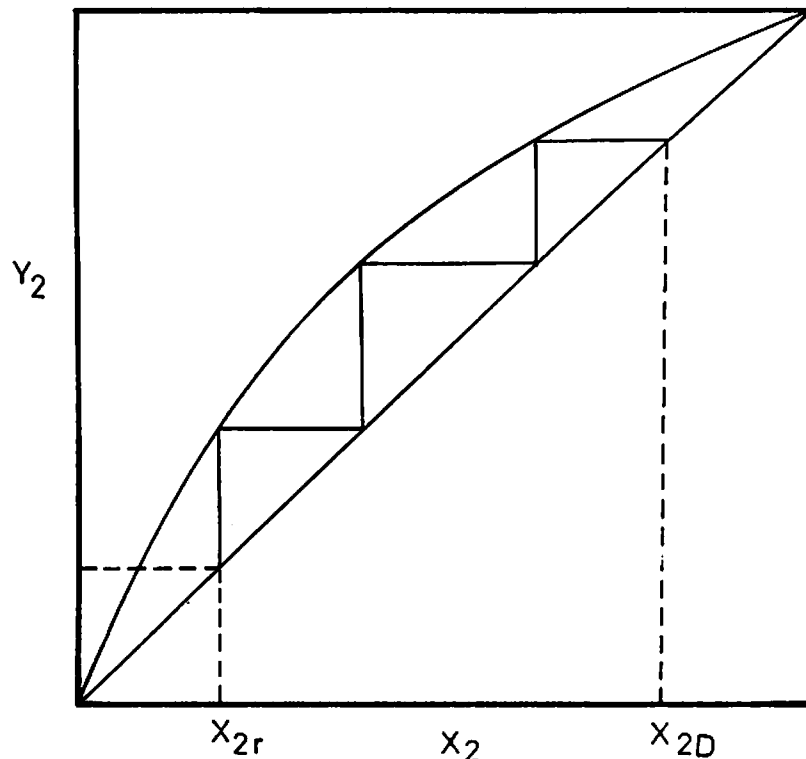


Figura 5.8
Diagrama de Equilibrio Líquido-Vapor.

Sobre el diagrama de equilibrio o sea en la gráfica de composición del componente más volátil en la fase de vapor Y_2 , también simbolizada X_2^v en función de la composición del componente más volátil en la fase líquida X_2 , se traza una diagonal a 45° pues se trabaja a reflujo total. Mediante líneas verticales punteadas se señala la composición del destilado X_{2D} y del residuo X_{2r} , en términos del componente más volátil en este caso el componente 2. Partiendo de la intersección de X_{2D} con la diagonal se trazan líneas horizontales y verticales hasta alcanzar la composición del residuo X_{2r} . Cada línea vertical representa una etapa de destilación en la cual el intercepto superior de la vertical con la curva representa la composición del vapor que está en equilibrio con un líquido de composición indicada por el intercepto inferior de la vertical con la diagonal o línea de operación. Cada línea horizontal representa la condensación total del vapor para dar un líquido de igual composición al vapor y que se somete a una nueva etapa de destilación.

El número total de líneas verticales o pasos representa el número total $n + 1$ de platos teóricos de la columna (n) y del ebullición, pues se asume que la superficie líquido-vapor que allí se encuentra actúa como un plato teórico.

Cuando el número de platos teóricos n en una columna es muy grande, el método gráfico puede resultar inconveniente y se prefiere utilizar métodos algebraicos como el de Fenske, según el cual se llega a la siguiente ecuación cuando el reflujo es total⁽¹⁵⁾.

$$\frac{X_{2D}}{1 - X_{2D}} = (\alpha^{n+1}) \frac{X_{2r}}{1 - X_{2r}}$$

En ella X_{2D} es la fracción molar del componente más volátil en el destilado X_{2r} la del componente más volátil en el residuo, n es el número de platos teóricos de la columna y α es la volatilidad relativa del componente más volátil respecto al menos volátil, y se define a una temperatura T , en términos de las presiones de vapor de los componentes puros⁽¹⁶⁾.

$$\alpha_T = \frac{P_2^*}{P_1^*} = \frac{Y_2 / X_2}{Y_1 / X_1} = \frac{Y_2 X_1}{Y_1 X_2}$$

Puesto que la volatilidad cambia con la temperatura y esta no es constante a lo largo de la columna, se toma generalmente la volatilidad relativa promedio.

$$\alpha = \frac{\alpha_{T_1} + \alpha_{T_2}}{2}$$

que representa el promedio aritmético de la volatilidad de la mezcla a la temperatura de la cabeza de la columna y la volatilidad a la temperatura del ebullición. La determinación de las presiones de vapor de los componentes puros a las dos temperaturas puede hacerse utilizando la ecuación de Antoine o la ecuación de Clapeyron ⁽¹⁰⁾.

Al desarrollar la ecuación de Fenske se obtiene:

$$n + 1 = \frac{1}{\ln \alpha} \ln \left[\left(\frac{X_{2D}}{X_{1D}} \right) \left(\frac{X_{1r}}{X_{2r}} \right) \right]$$

de donde se puede determinar el número de platos teóricos de la columna, n .

Cuando se trabajan columnas de platos de burbujeo, el número de platos reales de la columna, difiere el número de platos teóricos calculado por cualquiera de los dos métodos, pues la eficiencia de la columna no es el 100%. Para determinar entonces la eficiencia E de una columna de platos de burbujeo, se halla la relación:

$$E = \frac{\text{Número de platos teóricos}}{\text{Número de platos reales}} \times 100$$

En columnas empacadas donde no hay platos reales, la eficiencia de la columna puede establecerse en términos de la altura equivalente a un Plato Teórico HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate), que se define como la altura de columna (empacada) que se requiere para realizar una separación equivalente a la que se efectuaría en un plato teórico ⁽¹¹⁾.

Es decir:

$$\text{HETP} = \frac{\text{Altura de la columna}}{\text{Número de platos teóricos reales de la columna}}$$

La altura de la columna es la correspondiente a la sección empacada y no a la longitud total del tubo.

PROCEDIMIENTO

Preparar una mezcla de Tetracloruro de Carbono-Tolueno que contenga 50% en volumen de CCl_4 en suficiente cantidad para que al colocarla en el balón de destilación ocupe las dos terceras partes del volumen del recipiente. Conectar el balón a la columna que puede ser de tipo Vigreux, empacada o de platos de burbujeo y colocar la cabeza en la posición que permita obtener reflujo total. Cuando se emplean columna de Vigreux o empacadas, determinar su longitud ⁽¹⁾. Calentar el sistema hasta que el líquido empiece a ebullición y los vapores se condensan en la parte superior de la columna. Evitar el sobrecalentamiento para prevenir la inundación de la columna. Una vez que la columna alcance el equilibrio se manifiesta en que la temperatura permanece constante tanto en la cabeza como en el balón, manipular el equipo a fin de recoger una muestra de 1 a 2 ml del destilado. Suspender el calentamiento y tomar una muestra de 1 a 2 ml del líquido que permanece en el ebullición ⁽⁸⁾.

Determinar el índice de refracción a 25,0°C de las dos muestras recogidas y solicitar al instructor la curva de calibración (n v.s. x) y el diagrama de equilibrio (X^v_2 o Y_2 v.s. X^l_2 siendo 2 el componente más volátil) para el sistema estudiado. Si no se dispone de la curva de calibración, ésta deberá determinarse midiendo a 25°C los índices de refracción para mezclas de Tolueno - Tetracloruro de composición conocida ($X_T = 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6$ y $0,8$) y para los componentes puros. La curva de equilibrio se construye de acuerdo con las informaciones dadas en la práctica "Equilibrio Líquido-Vapor".

Para desarrollar la segunda parte de la experiencia se vuelve a conectar el calentamiento y cuando el vapor llegue a la cabeza de la columna se ajusta la relación de reflujo entre 5:1 y 10:1 manipulando la llave que permite la salida del destilado y el flujo de agua que pasa por el condensador. Recoger el destilado en una probeta graduada y tomar una muestra de 1-2 ml después de cada 5 ml de destilado, teniendo la precaución de registrar cada vez la temperatura y el volumen total destilado hasta el momento. Anotar también el volumen final de destilado y medir el índice de refracción de las muestras recogidas ⁽¹⁾.

CALCULOS

Con los datos de equilibrio-líquido-vapor a presión atmosférica para el sistema Tolueno-Tetracloruro de Carbono (2), construir el diagrama de equilibrio de fracción molar del componente más volátil (2) en

la fase de vapor Y_2 en función de la fracción molar del componente más volátil en el líquido X_2 . Sobre el diagrama indicar la composición del destilado X_{2D} y del líquido residual X_{2r} y conectar trazando líneas horizontales y verticales, siguiendo el método indicado en la Figura 5.8. Determinar el número de platos teóricos en la columna. Repetir la determinación de platos teóricos usando la ecuación de Fenske y comparar los resultados obtenidos.

Si se trabaja una columna empacada o de Vigreux hallar la altura equivalente a un plato teórico, HETP, pero si se trata de una columna de platos de burbujeo determinar la eficiencia de la misma a partir del número de platos reales y del número de platos teóricos determinados en el diagrama de equilibrio.

Con los datos obtenidos en la segunda parte de la experiencia construir una gráfica de temperatura de destilación v.s. porcentaje del volumen total del líquido destilado. Sobre los mismos ejes construya la gráfica de composición del componente más volátil en función de porcentaje del volumen total del líquido destilado.

7. DESTILACION POR ARRASTRE CON VAPOR

Una de las técnicas de purificación que se usa con frecuencia es la llamada destilación por arrastre con vapor. El nombre es completamente descriptivo de lo que se hace en el laboratorio: usando vapor de agua se arrastra en fase gaseosa el vapor de una sustancia de alto punto de ebullición y baja volatilidad.

El fundamento fisicoquímico de la técnica es una aplicación de la regla de fases⁽²⁾. Cuando se tiene un sistema compuesto de dos líquidos inmiscibles en equilibrio con su vapor, de acuerdo con la regla de las fases, el sistema es invariante isotérmicamente; la presión de vapor es función únicamente de la temperatura. El valor de esa presión será la suma de las presiones de vapor de los componentes del sistema, esto es las presiones parciales de los líquidos serán las presiones de vapor de los componentes puros a la temperatura de interés.

De acuerdo con lo anterior cuando se destila una mezcla de las características descritas, el producto tendrá una composición constante, si la presión y la temperatura son constantes. Se puede también deducir que la composición de la fase vapor y por tanto del destilado dependerá de los valores de las presiones de vapor de los componentes puros. La proporción de estas últimas será la relación de los

volúmenes en fase vapor de los componentes. La proporción de los pesos de las sustancias en el destilado se obtiene multiplicando la relación de las presiones de vapor por la de los pesos moleculares⁽²⁾.

PROCEDIMIENTO

El montaje experimental se ilustra en la figura 5.9.

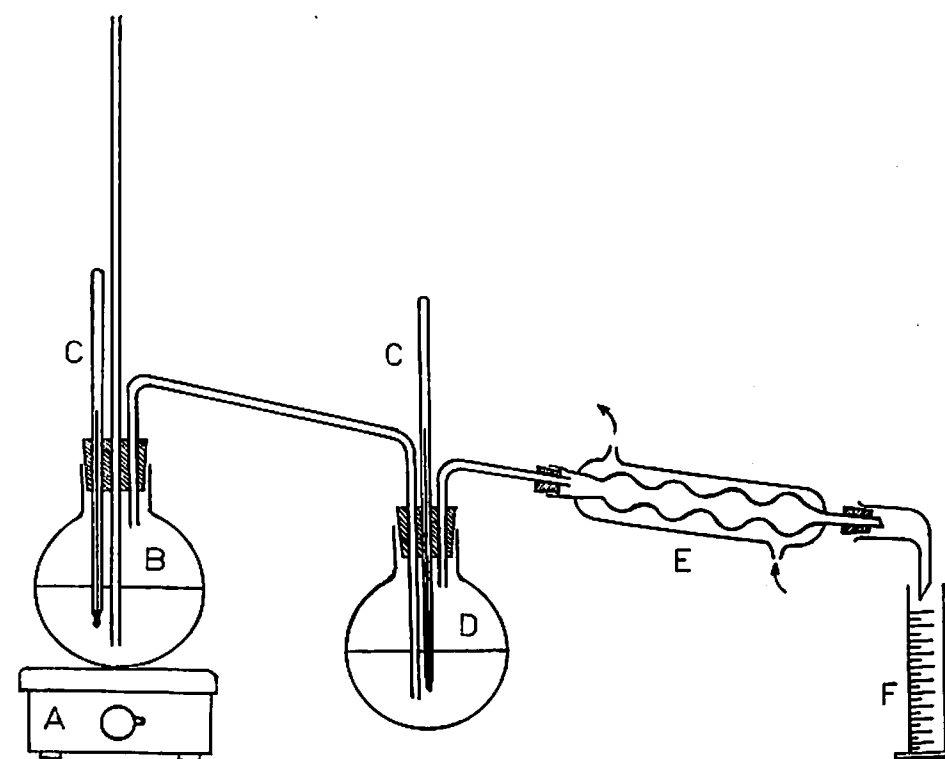


Figura 5.9
Aparato para destilación por arrastre con vapor.

- | | |
|-----------------------------------|---|
| A- Plancha de calentamiento | D- Balón que sirve como cámara de vapor |
| B- Balón generador de vapor | E- Condensador |
| C- Termómetro graduado en 1/10°C. | F- Probeta |

En el balón B se coloca agua hasta llenarlo a mitad de capacidad y se agregan unas perlas de ebullición. Se pone el tapón que tiene un tubo de seguridad y un termómetro. El recipiente D se utiliza como cámara de vapor y en él se coloca la sustancia que se quiere arrastrar con el vapor de agua. Si los volúmenes de los recipientes B y D son 1000 ml y 500 ml respectivamente, la cantidad de sustancia en D puede ser aproximadamente 100 ml. Si los volúmenes son distintos, pida instrucciones. Pese la probeta F. Comience por conectar el agua de refrigeración al condensador E. El calentamiento del balón B puede hacerse con un manto eléctrico o con un mechero de gas. En cualquier caso se debe obtener una ebullición enérgica que produzca vapor de agua en abundancia. Cuando esto suceda anote la temperatura de ebullición del agua. El vapor de agua que pasa a la cámara D arrastra el vapor de la segunda sustancia, pasa por E y se condensa. Cuando la temperatura se estabilice, anótela. Continúe pasando vapor hasta obtener un volumen de destilado en la probeta F de aproximadamente 60 ml totales, si comenzó con 100 ml de líquido en D. Deje separar completamente las dos fases líquidas y anote el volumen de cada una de ellas, así como su temperatura. Pese la probeta con el destilado.

CALCULOS

Busque en una tabla de presiones de vapor de agua los valores correspondientes a las temperaturas leídas en los termómetros C durante la destilación.

La diferencia entre la presión atmosférica y la presión de vapor del agua líquida a la temperatura de la cámara D, es la presión de vapor del segundo líquido. La relación de volúmenes de las sustancias en la fase gaseosa es igual a la relación entre las presiones de vapor. Obtenga este número.

Usando el valor de la densidad del agua a la temperatura a la que midió su volumen en el destilado, obtenga la relación en peso de las dos sustancias en el destilado. Con el peso molecular del agua, el valor anterior y la relación entre las presiones de vapor, calcule el peso molecular del segundo componente del sistema según la siguiente relación:

$$\frac{P_x^* M_x}{P_{H_2O}^* M_{H_2O}} = \frac{\% X (g_x / 100 g sol)}{\% H_2O (g_{H_2O} / 100 g sol)}$$

En ella P_{H_2O} es la presión de vapor del agua a la temperatura de la destilación, P_x es la presión de vapor de la sustancia desconocida ($P_x = P_{atm} - P_{H_2O}$), M_x y M_{H_2O} representan los pesos moleculares de X y del agua respectivamente. El porcentaje en peso % H_2O del agua se calcula según las indicaciones dadas y el porcentaje de X, se obtiene por la diferencia: $\%X = 100 - \%H_2O$.

8. SISTEMA TERNAKIO LIQUIDO

En este experimento se determina la solubilidad mutua de un sistema de tres componentes líquidos y se establece la composición de algunos de los pares de fases líquidas que se encuentran en equilibrio, en la región apropiada^(2,8).

Las condiciones se fijan de tal modo que la presión sea la atmosférica y la temperatura la ambiente o cualquiera prefijada y mantenida constante por medio de un termostato. De esta manera las variables quedan reducidas a las composiciones y si se aplica la regla de las fases se encuentra que el sistema tiene una varianza igual a dos cuando hay sólo una fase presente e igual a uno si coexisten dos fases.

El diagrama de fases correspondiente debe mostrar el comportamiento de tres componentes. Por esta razón el papel de coordenadas rectangulares no es el adecuado y se debe apelar al papel de coordenadas triangulares⁽¹¹⁾.

El sistema que se ha escogido es agua-cloroformo-ácido acético. En este hay dos parejas (sistemas binarios) que son completamente miscibles: ácido acético-cloroformo y ácido acético-agua, mientras que la tercera, agua-cloroformo, presenta solubilidad parcial. El comportamiento del sistema se describe esquemáticamente en la figura 5.10.

La región que está bajo la curva corresponde a la zona de composiciones donde hay dos fases líquidas presentes. Si una composición D se establece, se separan dos fases que tendrán composiciones E y F. La recta que las une se llama línea de unión. El resto de la superficie del triángulo muestra la zona donde existe una sola fase. Una parte del experimento sirve para encontrar las composiciones que están sobre la curva. Para esto se aprovecha que al aparecer una segunda fase, lo que era un líquido homogéneo claro a la vista se torna turbio. La segunda parte tiene como objeto determinar la composición de parejas de fases líquidas en equilibrio haciendo uso de los resultados obtenidos en la primera parte.

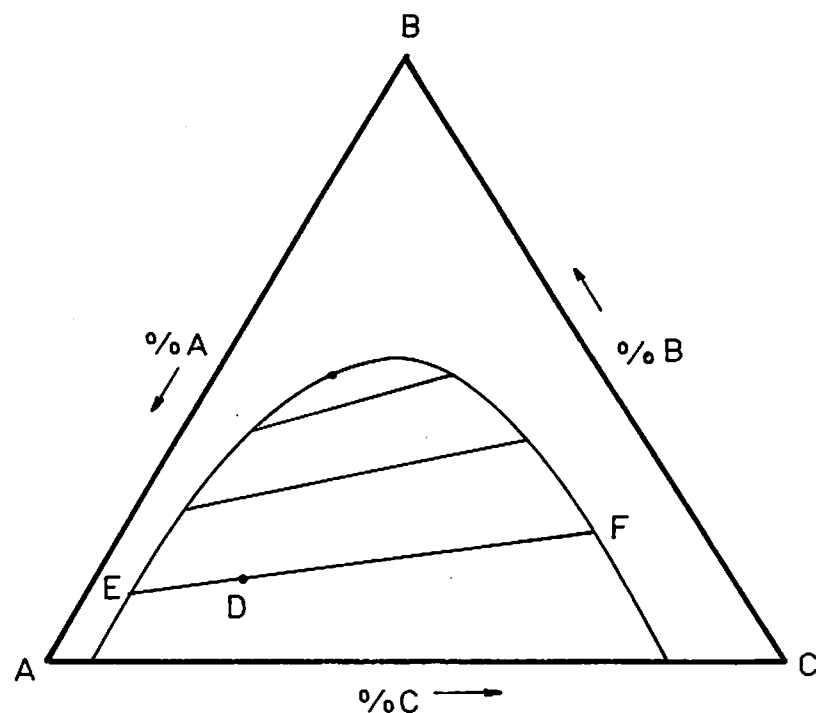


Figura 5.10
Un sistema Ternario Líquido.

PROCEDIMIENTO

Para determinar las solubilidades mutuas se procede de la siguiente manera⁽¹²⁾.

En un erlenmeyer o cualquier otro recipiente de vidrio claro y con una capacidad aproximada de 250 ml, se prepara una mezcla de 10 ml de cloroformo y 1 ml de agua. A continuación se titula esta mezcla con ácido acético hasta obtener una sola fase. A esta solución se le agrega 1 ml de agua y se procede a titular nuevamente. Se repite todo lo anterior agregando 1, 2, 5, 10 y 20 ml de agua.

De modo similar se procede a la titulación de una mezcla de 2 ml de cloroformo y 5 ml de agua. Se obtiene una solución clara agregando ácido acético. A continuación se agrega una porción de agua de 5

ml y se hace la titulación. Esta se repite agregando sucesivamente 3 porciones de 5 ml de agua.

Líneas de Unión. Se preparan aproximadamente 50g de mezclas que tengan la siguiente composición en peso:

Cloroformo %	Acido Acético %	Agua %
45	10	45
45	20	35
45	30	25
45	40	15

Las mezclas se obtienen adicionando cada reactivo con una jeringa de vidrio y pesando en una balanza de $\pm 0,01$ g de precisión. Se agitan fuertemente las mezclas. Se dejan en reposo hasta que se separan claramente dos fases líquidas. Se toma una alícuota de 10 ml de cada fase, se pesa y se titula con hidróxido de sodio 1N la fase orgánica e hidróxido de sodio 2N la acuosa. El indicador es fenolftaleína.

CALCULOS

A partir de los datos de las titulaciones y las densidades de los líquidos puros a 20,0°C se obtienen los resultados de composición en porcentaje en peso. Llevar estos puntos a un sistema de coordenadas triangulares⁽¹¹⁾. La curva que se obtiene al unir todos los puntos separa las regiones de dos fases líquidas y de una fase líquida.

Las densidades necesarias pueden obtenerse de la siguiente relación⁽¹³⁾.

$$d_t = d_0 + 10^{-3}\alpha t + 10^{-6}\beta t^2 + 10^{-9}\gamma t^3$$

d_0 es la densidad (g/ml a 0°C y t la temperatura de interés expresada en grados centígrados.

Los valores usados son:

	d_o	α	β	γ
Cloroformo	1.52643	-1.8563	-0.5309	-8.81
Acido Acético	1.0724	-1.1229	0.0058	-2.

Usando los resultados de las determinaciones de concentración de ácido acético en las fases en equilibrio y los de composición inicial de cada mezcla se trazan las cuatro líneas de unión.

9. COEFICIENTE DE REPARTO

En este experimento se estudia la distribución de un soluto entre dos líquidos inmiscibles y se utilizan los resultados para verificar si hay autoasociación del soluto en una de las fases^(8,12).

Si hay dos fases líquidas en equilibrio y se agrega al sistema un tercer componente manteniendo la temperatura constante, este se distribuirá en las dos fases de acuerdo con un equilibrio definido. En las dos soluciones así obtenidas o al menos en una de ellas el soluto no cumple la ley de Raoult pues se encuentra a baja concentración pero puede considerarse en primera aproximación que si cumple la ley de Henry.

Una vez alcanzado el equilibrio, el potencial químico del soluto es igual en las dos fases líquidas α y β .

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^\beta$$

Teniendo en cuenta que para un soluto que sigue la Ley de Henry su actividad es proporcional a su concentración y si se quiere trabajar en escala molar (o molal) el estado estándar recomendado es aquél a molaridad (o molalidad) unitaria en el cual el soluto se comporta como en una solución infinitamente diluida.

$$(\mu_s^0)^\alpha + RT \ln \gamma_s^\alpha C_s^\alpha = (\mu_s^0)^\beta + RT \ln \gamma_s^\beta C_s^\beta$$

En esta ecuación μ^0 representa el potencial del soluto en el estado estándar mencionado y el coeficiente de actividad γ mide la desviación del comportamiento previsto por la ley de Henry a la concentración C (mol/l).

Se obtiene entonces:

$$\frac{(\mu_s^0)^\beta - (\mu_s^0)^\alpha}{RT} = \ln \frac{\gamma_s^\beta C_s^\beta}{\gamma_s^\alpha C_s^\alpha}$$

Puede verse que a temperatura y presión constantes el término de la izquierda no varía y por lo tanto:

$$\ln \frac{\gamma_s^\beta C_s^\beta}{\gamma_s^\alpha C_s^\alpha} = cte \quad T, P \text{ ctes}$$

Si las soluciones son muy diluidas $\gamma_s^\alpha \cong \gamma_s^\beta \cong 1$

En este caso, la relación de la concentración de soluto en las dos fases C_s^β / C_s^α debe ser una constante independiente de la concentración total. Esta relación se conoce como coeficiente de reparto (o distribución) de Nernst y se expresa así:

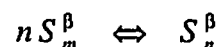
$$K_c = \frac{C_s^\beta}{C_s^\alpha} \quad T, P \text{ ctes}$$

Se observa que la relación se debe cumplir cuando las soluciones son muy diluidas ($\gamma = 1$) y que al aumentar la concentración y con ello la desviación del comportamiento que predice la ley de Henry, la relación C_s^β / C_s^α deja de ser constante e independiente de la concentración. Es por ello que el coeficiente de distribución debe determinarse extrapolando a dilución infinita los resultados experimentales para la concentración de soluto en las dos fases.

Cuando se presentan fenómenos de asociación o disociación del soluto, que dependen de la concentración total, debe buscarse una expresión adecuada que relacione la concentración de soluto en las dos fases y que pueda expresarse en términos de las especies formadas.

Se considera aquí el caso en que el soluto S se asocia en la fase líquida b (fase orgánica), dando un solo tipo de asociado S_n^β , siendo n el grado de asociación y se encuentra total o casi totalmente en forma monomérica en la fase α (acuosa).

De acuerdo con lo anterior, la asociación que ocurre en la fase β puede representarse por el equilibrio.



o sea:

$$K_n = \frac{[C_{s_n}^\beta]}{[C_{s_m}^\beta]^n}$$

En esta expresión $C_{s_n}^\beta$ representa la concentración de la especie asociada y $C_{s_m}^\beta$ la concentración de la especie monomérica, estando ambas especies en la fase β , n el grado de asociación y K_n la constante de asociación correspondiente.

La concentración del soluto asociado en β estará entonces dada por:

$$C_{s_n}^\beta = K_n (C_{s_m}^\beta)^n$$

Si además se considera que la asociación es prácticamente completa, su concentración deberá ser aproximadamente igual a su concentración analítica C_s^β

Es decir:

$$C_{s_n}^\beta = K_n (C_{s_m}^\beta)^n = C_s^\beta$$

Teniendo en cuenta la relación anterior puede despejarse la concentración de monómero $C_{s_m}^\beta$ y recordando que el coeficiente de reparto K_c hace referencia a la distribución de la especie monomérica, puede plantearse la siguiente igualdad.

$$C_{s_m}^\beta = \left(\frac{C_s^\beta}{K_n} \right)^{1/n} = C_s^\alpha K_c$$

o lo que es equivalente:

$$C_s^\alpha = \frac{1}{K_c K_n^{1/n}} (C_s^\beta)^{1/n}$$

De este modo al hacer una gráfica de $\ln C_s^\alpha$ en función $\ln C_s^\beta$ debe obtenerse una recta a partir de la cual se puede determinar el grado de asociación n y usando el valor de K_c calcular el valor de la constante de asociación K_n .

Aunque el modelo considerado representa el tratamiento más simple que se puede dar a la distribución de un soluto que se asocia en una de las fases en equilibrio, resulta bastante adecuado para estudiar la distribución de ácidos orgánicos como el benzoico en un solvente acuoso y en un solvente orgánico en el cual pueden presentar autoasociación.

PROCEDIMIENTO

A- Sistema Agua-Cloroformo-Acido Acético.

Prepare las siguientes mezclas:

# Mezcla	Agua (ml)	Cloroformo (ml)	Acido Acético (ml)
1	15	15	0,3
2	15	15	0,5
3	15	15	0,8
4	15	15	1,0
5	15	15	1,2
6	15	15	1,5

Use recipientes de vidrio con tapa esmerilada. Para medir los volúmenes puede usar probetas para el agua y el cloroformo y bureta para el ácido acético. Agite fuertemente cada una de las mezclas manualmente y por aproximadamente diez minutos. Deje en reposo a temperatura ambiente por unos quince minutos. Tome alícuotas de 5 ml de cada una de las fases y determine por titulación con NaOH la cantidad de ácido acético presente.

Como las concentraciones de ácido varían considerablemente de una muestra a otra es conveniente usar las siguientes concentraciones de NaOH:

Mezcla No.	Fase orgánica	Fase acuosa
1	0,002	0,04
2	0,002	0,4
3	0,004	0,4
4	0,004	0,4
5	0,004	0,4
6	0,004	0,4

Si no se suministra una solución de soda de concentración conocida, proceda a preparar 250 ml de soda 0,4 N aproximadamente; valórela contra biftalato de potasio o contra un ácido de normalidad conocida. A partir de la soda valorada prepare las soluciones de concentraciones menores. En todos los casos el indicador usado es fenolftaleína.

B. Sistema Agua-Benceno-Acido Benzoico.

Prepare las siguientes mezclas:

# Mezcla	Agua (ml)	Benceno (ml)	Acido Benzoico (g)
1	25	25	0,5
2	25	25	0,8
3	25	25	1,0
4	25	25	1,2
5	25	25	1,4
6	25	25	1,8

Se coloca cada mezcla en un embudo de decantación y se agita fuertemente por unos diez minutos. Se deja en reposo hasta que se separen en dos capas líquidas.

De cada embudo se toma una alícuota de 5 ml de la fase bencénica y se recibe en 40 ml de agua destilada. Luego de agitar se titula con soda 0,10N. Se sigue un procedimiento similar para la fase acuosa utilizando alícuotas de 5 ml y titulando con soda 0,01N.

CALCULOS

Determinar las concentraciones del ácido en las dos fases y expresarlas en moles por litro.

Para cada una de las mezclas estudiadas obtener la relación $C_s^{\beta} / C_s^{\alpha}$ y con estos datos hacer una gráfica en función de la concentración de ácido en la fase orgánica (C_s^{β}). Por extrapolación obtener el valor del coeficiente de reparto, K_c .

Para determinar el grado de asociación n y la constante K_n se construye una gráfica de $\ln C_s^{\alpha}$ en función de $\ln C_s^{\beta}$. Los valores requeri-

dos se obtienen a partir de la pendiente, del intercepto y del coeficiente de reparto obtenido.

10. TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES

En este experimento se utiliza el método de ascenso capilar para la determinación de la tensión superficial de soluciones.

Al sumergir un capilar en un líquido, éste asciende por el capilar hasta una altura que permanece invariable debido al equilibrio que se establece entre la fuerza que empuja el líquido hacia arriba y el peso de la columna líquida en el capilar. Este equilibrio puede representarse por la relación: $2 \pi r \cos \phi = \pi r^2 d g h$

en la cual

- r = radio del capilar
- g = Tensión superficial del líquido
- f = ángulo de contacto
- d = Densidad del líquido
- g = aceleración de la gravedad
- h = altura relativa respecto al nivel de la solución

Para una mayor precisión puede emplearse la ecuación de Poisson-Rayleigh la cual corrige el efecto de curvatura del menisco, incluyendo el peso del líquido contenido en el mismo, asumiendo que tiene forma hemisférica. La altura real que resulta al efectuar esta consideración es:

$$H_{real} = h + \frac{r}{3} - 0.1288 \frac{r^2}{h} + 0.1312 \frac{r^3}{h^2}$$

que para la mayoría de los casos puede aproximarse a:

$$H_{real} \approx h + \frac{r}{3}$$

De acuerdo con lo anterior, el equilibrio puede representarse entonces por la ecuación:

$$2 \pi r \gamma \cos \phi = \pi r^2 d g \left(h + \frac{r}{3} \right)$$

Si se asume además que para el agua y soluciones acuosas el ángulo de contacto es cero, la relación que finalmente se obtiene luego de simplificar es la siguiente:

$$\gamma = \frac{r}{2} g d \left(h + \frac{r}{3} \right)$$

PROCEDIMIENTO

Lavar con mezcla crómica el capilar y el tubo ancho y enjuagar muy bien con agua destilada. Una vez limpio el equipo, colocar en el tubo 100 ml de agua destilada, poner el tapón con el capilar cuidando que estos queden en posición vertical y termostatar el sistema a 25°C[3,8].

Determinar con ayuda de una regla o de un catetómetro si es posible, la altura relativa h en el capilar con respecto al nivel de la solución en el tubo. Las medidas deben efectuarse siempre respecto a la parte inferior del menisco. Además deben repetirse, haciendo subir y bajar el nivel del líquido con ayuda de una jeringa colocada en el tapón, de modo que las paredes del capilar se humedezcan para asegurar que el ángulo de contacto sea cero. Si las alturas así determinadas no son reproducibles, esto indica que los capilares no están limpios y en consecuencia debe repetirse la operación de limpieza y la determinación con agua.

Una vez calibrado el equipo y seleccionado el sistema entre los que se indican más adelante, preparar 500 ml. de la solución más concentrada y por dilución obtener 100 ml de cada solución de la concentración señalada.

Determinar a la misma temperatura de la calibración y siguiendo el procedimiento antes anotado, la altura relativa de cada solución en el capilar, teniendo siempre la precaución de enjuagar el tubo con una pequeña cantidad del líquido a estudiar antes de efectuar la lectura. Medir la densidad de cada una de las soluciones empleadas utilizando un picnómetro de 20 ml previamente calibrado con agua a la temperatura de la experiencia.

Se indican a continuación para cada sistema las concentraciones de las soluciones que serán estudiadas.

Sistema	C(mol/l)							
Etanol-Agua	1,0	0,7	0,5	0,3	0,1	0,05	0,01	
Propanol-Agua	1,0	0,7	0,5	0,3	0,1	0,05	0,01	
NaCl-Agua	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,0	0,5	

CALCULOS

Empleando la ecuación y los datos reportados en literatura para la densidad y la tensión superficial del agua a la temperatura de calibración, determinar el radio del capilar usado en las medidas. A 25,0°C la densidad del agua es 0,99705 g/cm³ y su tensión superficial es 71,97 dinas/cm⁽¹⁰⁾.

Con el radio del capilar (cm), la altura h (cm) medida y la densidad (g/cm³) de las soluciones, determinar en cada caso la tensión superficial.

A partir de los resultados obtenidos construir las gráficas de g v.s. C y g v.s. $\ln C$ para el sistema estudiado y analizar su comportamiento⁽¹³⁾.

Empleando la isoterma de Gibbs, calcular la concentración superficial dada por la ecuación⁽¹⁴⁾.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right)$$

Dependiendo del signo resultante discutir la acción del soluto empleado y de los otros solutos cuya tensión superficial se determinó en el laboratorio.

11. ADSORCION

El objeto de esta práctica es estudiar el fenómeno denominado adsorción. El sistema bajo consideración es ácido acético (u oxálico) en solución acuosa y carbón activado.

Adsorción es la acumulación de una sustancia en una interfase. Se encuentran dos tipos de adsorción: la denominada adsorción física que no es específica, es relativamente rápida y es reversible: el segundo tipo es la quimiadsorción o adsorción química que se realiza por medio de enlace iónicos o covalentes. Las interfases en las que se presenta el fenómeno pueden ser gas-sólido, sólido-solución, solución-gas etc. En este caso se estudiará la adsorción física en la interfase sólido-solución.

La presencia de una interfase implica que la adsorción suceda. Sin embargo, para que sea notorio el fenómeno se requiere que la

interfase tenga un tamaño considerable. En el caso de un sólido esto se logra cuando la relación área/masa es grande, por ejemplo en sólidos finamente divididos o muy porosos.

La cantidad de sustancia adsorbida depende de la temperatura y disminuye al aumentar esta última ya que todos los procesos de adsorción son exotérmicos. A temperatura constante la cantidad que se adsorbe aumenta con la concentración disponible del adsorbato, ésta es con la concentración de la solución original; la relación entre la cantidad adsorbida X_a y la concentración C de un soluto en la solución a una temperatura determinada, se llama la isoterma de adsorción. Solamente cuando la concentración C es pequeña, la cantidad X_a es proporcional a ella. Generalmente la cantidad adsorbida no aumenta tanto como implicaría la proporcionalidad directa, debido a que la superficie se va saturando. Empíricamente se ha encontrado que muchas isotermas de adsorción siguen ecuaciones de la forma:

$$X_a = KC^n$$

donde K y n son constantes y $n < 1$, X_a es el número de moles de soluto adsorbidas por gramo de adsorbente y C es la concentración molar de soluto en solución en equilibrio con el soluto adsorbido. Esta es la llamada isoterma de adsorción de Freundlich.

Langmuir desarrolló el primer modelo teórico de la adsorción y encontró la ecuación más sencilla para el mismo. Sus consideraciones principales fueron las siguientes: la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares donde se puede llevar a cabo la adsorción y cada uno de ellos puede acomodar sólo una molécula. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas. El calor de adsorción es igual para todos los lugares y no depende de la superficie cubierta.

Para llegar a la ecuación de Langmuir se consideran dos tendencias opuestas: la condensación de moléculas de soluto en la superficie del sólido y la desorción de las mismas a la solución. Si θ es la fracción de superficie cubierta, se puede considerar que:

$$\text{Velocidad de condensación} = K_a (1 - \theta) C$$

$$\text{Velocidad de desorción} = K_d \theta$$

siendo C la concentración de soluto en solución.

Cuando el sistema llega al equilibrio

$$K_a (1 - \theta) = K_d \theta$$

$$\theta = \frac{b C}{1 + b C} \quad \text{y} \quad b = K_a / K_d$$

La cantidad b se conoce como el coeficiente de adsorción.

Si se denomina X_a el número de moles de soluto adsorbido por gramos de adsorbente y N el número de moles de soluto necesarios para cubrir totalmente la superficie disponible en un gramo de adsorbente se puede reescribir la ecuación de θ , para obtener:

$$\frac{C}{X_a} = \frac{1}{N b} + \frac{C}{N}$$

siendo b una constante.

Si se conoce el área de soluto adsorbido y se supone que sus moléculas forman una monocapa, se puede calcular el área específica de adsorbente (A) así:

$$A = (N A_a) 10^{-20}$$

$A_a = N_a \sigma$, donde s es el área del adsorbato y N_a el número de Avogadro. σ está dada en Å^2 y A en m^2/g .

PROCEDIMIENTO

Prepare soluciones de ácido acético por dilución de una solución 1N llevando a 100 ml con agua, porciones de 30, 20, 10, 7, 5, 2, 5 y 1 ml. En siete frascos u otros recipientes de vidrio coloque porciones de 1,0 g de carbón activado pesado a la centésima de gramo. A estos frascos agregue 100 ml de cada una de las soluciones de ácido acético, una por frasco y agite fuertemente por quince minutos. Deje en reposo por lo menos una hora. Entre tanto prepare 250 ml de una solución 0,1N de hidróxido de sodio y por dilución 250 ml de NaOH 0,05N y 250 ml de NaOH 0,02N^(3,8,9,12).

Si el carbón se ha sedimentado dejando una solución clara sobre él, tome alícuotas de 10 ml. De lo contrario filtre la solución. Titule con la soda que considere apropiada, usando fenolftaleína como indicador.

CALCULOS

Calcule la concentración C moles/litro de ácido acético no adsorbido que está en equilibrio con el soluto adsorbido.

Calcule el número de moles de ácido adsorbido por gramo de adsorbente X_a . Este se determina a partir del número de moles de ácido iniciales en los 100 ml de solución y del número de moles de ácido que quedan en la solución cuando se alcanza el equilibrio.

Con los datos obtenidos construya las gráficas de $\ln X_a$ v.s. $\ln C$ y de C/X_a v.s. C , correspondientes a las isothermas de Freundlich y de Langmuir. Si el sistema se ajusta a una o ambas isothermas determine las constantes respectivas.

El área del ácido acético es 21 \AA^2 . Use este dato para calcular el área específica del adsorbente si el sistema sigue el comportamiento descrito por la ecuación de Langmuir.

REFERENCIAS

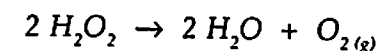
1. OELKE, W.C. *Laboratory Physical Chemistry*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1969.
2. FINDLAY, A. *The Phase Rule*, 9ª ed.; Dover Publications: New York, 1951.
3. LEVITT, B.P. *Findlay's Practical Physical Chemistry*, 9ª ed.; Longman: New York, 1981.
4. BLANCO, L. H.; ROMERO, C. M. *Química e Industria* 1995, en prensa.
5. SCHOLASTICA KENARD, S.M; MCCUSKER, P.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1375.
6. BLANCO, L.H.; ROMERO C.M.; AMADO, E., publicación en preparación.
7. GORDON J.A.; FORD R.A., *The Chemist's Companion*; John Wiley and Sons: New York, 1972.
8. DANIELS, F.; WILLIAMS, W.J.; BENDER, P.; ALBERTY, R.A.; CORNWELL, HARRIMAN, J.E. *Experimental Physical Chemistry*; 7ª de.; McGraw-Hill: New York, 1970.
9. JAMES, A.M.; PRICHARD, F.E. *Practical Physical Chemistry*, 3ª ed.; Longman: London, 1981.
10. RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B. *Organic Solvents*, en *Techniques of Chemistry*, Vol. II; Weissberger, A. Ed., 3ª ed.; Wiley - Interscience: New York, 1970.

11. ROMERO, C.M.; BLANCO, L.H. *Tópicos en Química Básica: Generación y tratamiento de Información Numérica*, publicación en preparación.
12. URQUIZA, M. *Experimentos de Físicoquímica*; Limusa-Wiley: México, 1969.
13. WASHBURN, E. W., ed. *International Critical Tables*, Vol 3; McGraw-Hill: New York, 1928.
14. GLASSTONE, S., *Tratado de Química Física*, 2ª ed.; Aguilar: Madrid, 1972.
15. ZIMMERMAN, O. T.; LAVINE, Y., *Chemical Engineering Laboratory Equipment*, Industrial Research Service: Dover, 1943.
16. HENLEY, E. J.; STAFFIN H. K., *Stagewise Process Design*, John Wiley and Sons: New York, 1963.

CINETICA Y CATALISIS

1. DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO. METODO VOLUMETRICO

La descomposición del peróxido de hidrógeno ocurre de acuerdo con la reacción siguiente⁽¹⁾ :



La reacción es bimolecular pero se comporta como una reacción de orden uno. En presencia de yoduro de potasio, la velocidad de la reacción aumenta y aunque esta substancia no aparece en la ecuación neta para la descomposición del H_2O_2 , si interviene en el paso lento que define la velocidad de la reacción.

El método escogido en este experimento para estudiar la cinética de la descomposición del H_2O_2 es un método volumétrico mediante el cual se determina la cantidad de oxígeno producido durante la reacción.

De acuerdo con lo anterior, puede plantearse una ecuación general para la velocidad de la reacción expresada en términos del gas producido.

$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]^m [I^-]^n$$

y determinar experimentalmente los órdenes m y n respecto a peróxido y yoduro, el orden total de la reacción y la constante de velocidad k.

PROCEDIMIENTO

El equipo que se va a emplear para la determinación del oxígeno es el que aparece en la Figura 6.1.

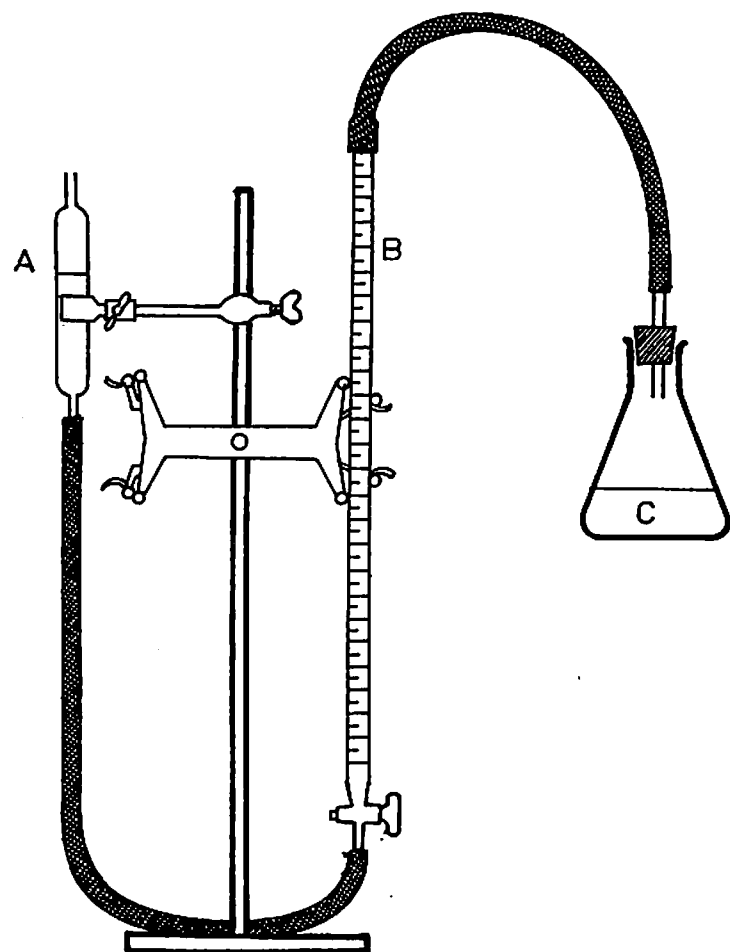


Figura 6.1

Equipo para la determinación de oxígeno por volumetría.

A- Bulbo nivelador

B- Bureta

C- Mezcla reaccionante

Agregar agua al bulbo nivelador y a la bureta hasta que ésta quede llena. Los niveles de agua en el bulbo y la bureta deben ser iguales.

En el erlenmeyer colocar 15 ml de agua destilada y 10 ml de solución de yoduro de potasio 0.1 M, agitar bien la mezcla y termostatar a la temperatura de interés ⁽²⁾.

Adicionar a la mezcla 5 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 3%, tomando como tiempo cero el momento en que se ha desocupado la mitad de la pipeta. Tapar, agitar vigorosamente y simultáneamente ajustar los niveles del líquido en el bulbo y en la bureta. Se puede utilizar como reactivo agua oxigenada comercial de 12 volúmenes la cual tiene una composición de 3,6% en peso (o de 13,5 volúmenes que corresponde a 3,75% en peso) haciendo en cada caso las diluciones necesarias para obtener la concentración requerida.

Registrar el tiempo en función del volumen del gas producido, tomando lecturas a intervalos de 2 ml hasta que el volumen total del oxígeno sea 14 ml. Durante toda la experiencia se deben mantener niveles iguales en la bureta y el bulbo lo cual se logra desplazando con cuidado ese último.

Repetir el experimento a la misma temperatura, con las siguientes mezclas:

Mezcla	H ₂ O (ml)	KI 0,1M (ml)	H ₂ O ₂ 3% (ml)
1	15	10	5
2	20	5	5
3	10	15	5
4	5	20	5
5	10	10	10
6	5	10	15

CALCULOS

Determinar para cada mezcla las cantidades iniciales, en moles, de H₂O₂ y de KI y sus respectivas concentraciones.

Con los volúmenes de gas producido y de acuerdo con la estequiometría de la reacción determinar a la temperatura de la experiencia, las moles de gas producidas, las moles de H₂O₂ consumidas y la concentración de H₂O₂ remanente expresada en moles por litro. Tabular los resultados en función del tiempo.

Asumiendo que la reacción es de orden uno respecto al peróxido, construir una gráfica de $\ln [H_2O_2]$ vs. tiempo para cada una de las mezclas. Si se obtienen rectas calcular en cada caso la constante aparente k_{ap} .

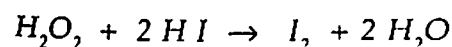
Con los resultados obtenidos para las mezclas 1; 5 y 6, verificar si la reacción es de primer orden respecto al H_2O_2 .

Si como podría suponerse, la reacción es de primer orden respecto al ion I^- , constante k de velocidad estará dada por $k_{ap} / [KI]$. Con los datos para las mezclas 1, 2, 3 y 4 verificar el orden respecto a I^- y calcular la constante k para la reacción estudiada.

Utilizar para los cálculos, la concentración inicial de yoduro en la mezcla.

2. DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO. METODO TITRIMETRICO

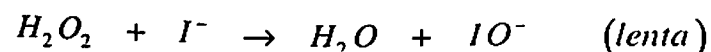
La descomposición del peróxido de hidrógeno por acción del yoduro de hidrógeno es una reacción de orden dos, en la que intervienen tres moléculas de reactivos y que puede representarse por:



Siendo su ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]^m [HI]^n$$

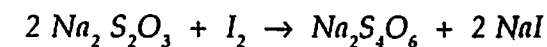
El mecanismo de reacción más probable es el siguiente ⁽³⁾.



Puede esperarse entonces que los órdenes respecto al peróxido y al yoduro sean $m=1$ y $n=1$ y el orden global ($m+n$) de la reacción, sea dos.

La determinación del orden global de la reacción se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, se ajustan las condiciones experimentales para trabajar con un exceso de yoduro de hidrógeno de modo que

su concentración no varíe apreciablemente durante el proceso. Esto último se logra adicionando continuamente pequeñas cantidades de tiosulfato de sodio, a fin de que a medida que se produce yodo éste se convierta en yoduro nuevamente ^(3,4).



En estas condiciones, si la reacción es de primer orden respecto al peróxido de hidrógeno, debe comportarse de acuerdo con la siguiente ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{ap}[H_2O_2]$$

En la segunda parte, se sigue la cinética de la reacción con distintas concentraciones de HI lo que permite hallar el orden respecto a este reactivo y la constante k para la reacción.

Trabajando a varias temperaturas se puede determinar la energía de activación empleando la ecuación de Arrhenius (ver experimento No.3 a continuación).

PROCEDIMIENTO

Las soluciones requeridas en esta práctica son las siguientes: H_2O_2 , de 2 vol., lo que corresponde a 0,6% en peso, H_2SO_4 diluido (1 volumen de ácido concentrado + 2 volúmenes de agua), solución estándar de $Na_2S_2O_3$, 0,5 M y solución fresca de almidón (0,2%).

Para desarrollar la primera parte de la experiencia se mezclan en un erlenmeyer de 500 ml de capacidad, 250 ml de H_2O , 1 g de KI , 15 ml de ácido sulfúrico diluido y 10 ml de solución de almidón. Termostatar a una temperatura entre 0° y $25^\circ C$, 25 ml de la solución de peróxido. Con una pipeta tomar una alícuota de 10 ml de solución de peróxido y transferirla al erlenmeyer que contiene la mezcla. Poner en marcha un cronómetro tomando como tiempo cero el momento en que se ha desocupado la mitad de la pipeta. Agitar de manera continua y agregar de inmediato mediante una bureta 0,5 ml de solución de tiosulfato, de modo que desaparezca el color azul que aparece inicialmente indicando la formación de yodo. Si la decoloración no se produce debe adicionarse más solución de tiosulfato, anotando el volumen V_T requerido para obtener el cambio de color.

Sin parar el cronómetro anotar el tiempo cuando reaparece el color azul y rápidamente agregar 0,5 ml (V_T) de tiosulfato para convertir en yoduro el yodo producido. Determinar nuevamente el tiempo requerido para la reaparición del color y continuar adicionando alícuotas de 0,5 ml de tiosulfato, agitando y determinando tiempos según el procedimiento señalado hasta que el tiempo requerido para la reaparición del color sea aproximadamente seis veces mayor que el inicial.

Para determinar el orden de la reacción con respecto al HI repetir la práctica a la misma temperatura con las siguientes mezclas manteniendo constante el volumen total. En la tabla se indica también el volumen inicial V_0 de solución de tiosulfato 0,5 M que debe agregarse a la mezcla reaccionante y el volumen V_T requerido para efectuar las adiciones sucesivas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente.

KI (g)	H ₂ O(ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	Almidón (ml)	H ₂ O ₂ (ml)	V ₀ (ml)	V _T (ml)
1,50	242,5	22,5	10,0	10,0	1,2	0,5
0,70	254,5	10,5	10,0	10,0	0,3	0,3
0,50	257,5	7,5	10,0	10,0	0,2	0,2

CALCULOS

Conociendo la concentración inicial de H_2O_2 , determinar la concentración molar de peróxido de hidrógeno remanente en función de tiempo. Para ello debe tenerse en cuenta que, para cada tiempo, los equivalentes de tiosulfato adicionados son iguales a los equivalentes de yodo producidos; hallando entonces las moles de yodo que se forman, se puede determinar el número de moles de peróxido de hidrógeno consumido. Puesto que los volúmenes de tiosulfato son pequeños, la concentración (en moles por litro) puede calcularse usando el volumen inicial de la mezcla.

Construir una gráfica de $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ vs. tiempo y hallar la constante aparente de velocidad k_{ap} para cada una de las concentraciones de HI utilizadas.

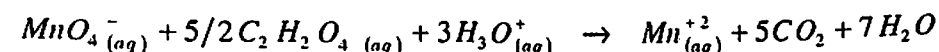
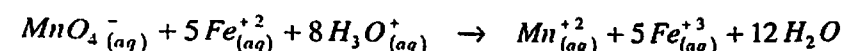
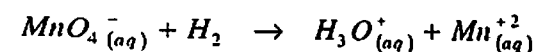
Con los datos de k_{ap} y [HI] construir una gráfica que le permita determinar si efectivamente la reacción es de orden uno respecto al HI y además calcular la constante k de la reacción.

Con base en los valores encontrados para la constante k de velocidad a varias temperaturas, construir una gráfica de $\ln k$ vs $1/T$ y determinar la energía de activación a partir de la pendiente de la recta.

3. CINÉTICA DE LA REDUCCIÓN DEL ION MnO_4^-

El efecto de agentes reductores sobre el ion MnO_4^- en solución acuosa es llevarlo hasta ion Mn^{+2} . Se sabe que este último acelera la reacción, es decir actúa como catalizador en la reducción del MnO_4^- . Por esta razón se le da a esta reacción el calificativo de autocatalizada ⁽⁵⁾.

La naturaleza de los reactivos, en este caso del agente reductor, es uno de los factores que influye en la velocidad de la reacción. Así, en los tres casos siguientes hay diferencias substanciales en la velocidad ^(5,6).



De otra parte, la concentración de las especies que reaccionan también influye en la velocidad de la reacción, lo mismo que la temperatura a la cual se realiza el proceso y la adición de sustancias distintas a los reactivos ya que estas pueden tener un efecto catalítico.

El experimento que se describe a continuación estudia el efecto que produce cada uno de los siguientes factores: concentración, temperatura y catalizador sobre la velocidad de la tercera reacción ⁽⁵⁾.

PROCEDIMIENTO

Efecto de la concentración del ion MnO_4^-

Aliste 6 tubos de ensayo de capacidad aproximada 15 ml. Coloque en ellos la cantidad de solución acuosa 0,010 M de KMnO_4 necesaria-

ria para preparar 5 ml de soluciones que sean 0,002 M; 0,004 M; 0,005 M; 0,006 M; 0,008 M y 0,010 M en MnO_4^- . Obtenga estas concentraciones por dilución con agua destilada. Coloque los tubos de ensayo en un baño termostataado a 0°C dejándolos en reposo por diez minutos. En el mismo baño se mantiene un tubo de ensayo con 40 ml de solución 0,50 M de ácido oxálico en ácido sulfúrico acuoso 1.0 M.

Con una pipeta transfiera 5 ml de la última solución a cada uno de los tubos de ensayo, iniciando el conteo del tiempo cuando se haya agregado la mitad del volumen de la solución de ácido oxálico. Agite con una varilla de vidrio hasta obtener un color homogéneo. Observe cuidadosamente los cambios de color que ocurren a medida que transcurre la reacción. Anote el tiempo que tarda cada tubo en llegar a un color ámbar o amarillo pálido.

Repita el experimento a 20° , 25° y 35°C .

Efecto catalítico del ion Mn^{2+} .

Para desarrollar esta parte del experimento, seleccione una de las temperaturas señaladas anteriormente.

Proceda de manera similar a la propuesta en la primera parte, agregando 5 gotas de una solución acuosa concentrada (2 M) de MnCl_2 , a cada una de las mezclas contenidas en los tubos de ensayo.

CALCULOS

Lleve a una tabla los datos de concentración de ion permanganato y tiempo de decoloración (segundos) en cada tubo de ensayo, anotando la temperatura correspondiente.

Para cada temperatura haga una gráfica de $\ln [\text{MnO}_4^-]$ vs tiempo y compruebe que el orden de la reacción respecto al ion MnO_4^- es uno. Calcule la constante de velocidad de la reacción.

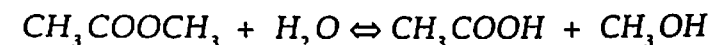
Haga una segunda gráfica de logaritmo natural de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura absoluta. Determine la energía de activación.

Explique los cambios de color que se produjeron en el curso de la reacción.

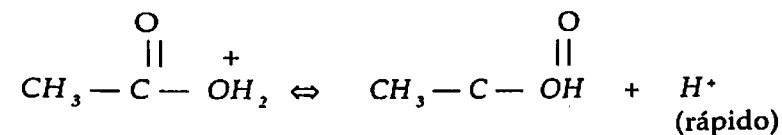
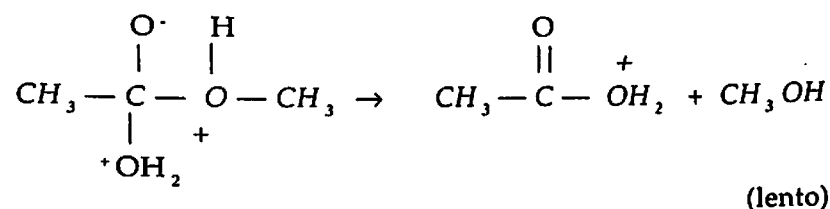
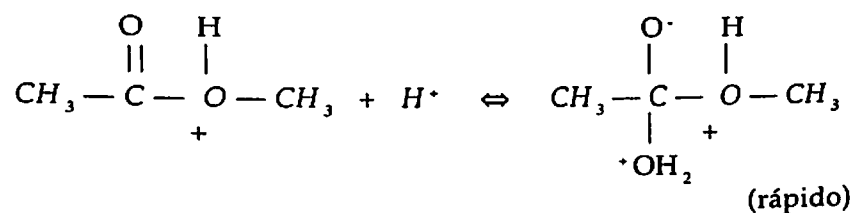
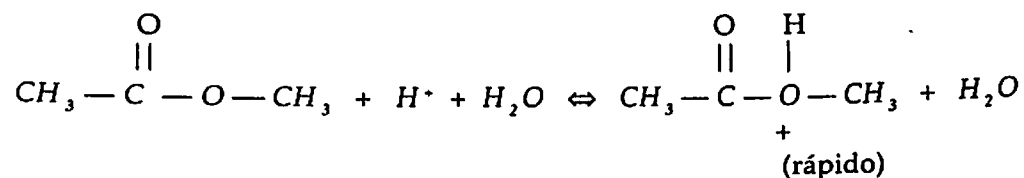
Discuta finalmente el efecto del ion Mn^{2+} en la velocidad de la reacción.

4. HIDROLISIS ACIDA DEL ACETATO DE METILO

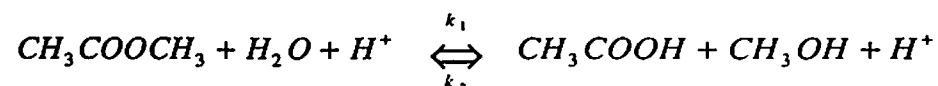
La hidrólisis del acetato de metilo en agua pura es una reacción muy lenta que puede representarse por la ecuación ^(4,7).



La reacción ocurre rápidamente en presencia de iones hidronio, los cuales actúan como catalizadores del proceso puesto que su concentración neta permanece constante. Sin embargo, intervienen en el paso lento del mecanismo propuesto para la hidrólisis ácida de ésteres, haciendo parte de la especie protonada que se forma en la primera etapa ^(8,9).



De acuerdo con esto, la reacción de hidrólisis de ésteres en medio ácido puede representarse así:



En ella, k_1 es la constante de velocidad de descomposición del acetato de metilo y k_2 es la constante para la reacción inversa. La velocidad neta de hidrólisis será la diferencia entre las velocidades de las reacciones directa e inversa y puede escribirse entonces:

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+] - k_2[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}^+]$$

Puede considerarse que en las primeras etapas del proceso la concentración de los productos es muy pequeña y por lo tanto el segundo término de la ecuación de velocidad es prácticamente despreciable.

Otras consideraciones que permiten simplificar la ecuación de velocidad son las siguientes: si la solución del éster es muy diluida, la concentración del agua sólo sufre cambios insignificantes permaneciendo aproximadamente constante y por otra parte la concentración neta del ion hidronio tampoco cambia durante el proceso.

Puede entonces escribirse la ecuación de velocidad de la siguiente forma:

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} \cong k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]$$

o bien:

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} \cong k_{obs}[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

Puede apreciarse que la ecuación corresponde entonces a una reacción de primer orden respecto al éster y en este caso particular la reacción global será de pseudo-primer orden, de acuerdo con las consideraciones anotadas.

A partir de la constante aparente k_{obs} de pseudo-primer orden que se determina experimentalmente puede calcularse la constante k_1 para la reacción de descomposición del éster por la relación.

$$k_1 = \frac{k_{obs}}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}$$

En el sistema estudiado, por cada molécula de éster hidrolizada se produce una molécula de ácido acético. Por lo tanto el incremento en la acidez de la solución constituye una medida directa de la cantidad de éster que ha reaccionado y además es susceptible de ser determinada usando un método titrimétrico ^(3,4,7).

PROCEDIMIENTO

Tomar 100 ml de HCl 1N y transferirlos a un erlenmeyer que se coloca en un baño termostataado a 25,0°C. Colocar allí también un tubo de ensayo con aproximadamente 20 ml de acetato de metilo. Cuando los dos reactivos han alcanzado la temperatura establecida, se toma una alícuota de 5 ml de éster y se agrega al ácido, tomando como tiempo cero en que se inicia la reacción, aquel en el cual se ha desocupado la mitad de la pipeta que contiene el acetato de metilo.

Agitar muy bien la mezcla e inmediatamente después tomar una alícuota, transferirla a un erlenmeyer que contenga 50 ml de agua destilada y que se encuentre sumergido en un baño de hielo. El tiempo t se toma cuando se ha desocupado la mitad de la pipeta que contiene la mezcla reaccionante; se asume que la dilución y la disminución de temperatura son suficientes para frenar la reacción mientras se efectúa el análisis de la muestra.

Titular la muestra rápidamente con NaOH 0,2N, usando fenolftaleína como indicador.

Repetir el procedimiento señalado tomando alícuotas de 5 ml de la mezcla reaccionante cada 10 minutos durante la primera hora y cada 20 minutos en la hora y media siguiente.

Puesto que el tiempo dispuesto para la práctica es insuficiente para estudiar el proceso completo, debe guardarse la mezcla reaccionante para titular una alícuota, 7 días después de haberse iniciado la reacción.

Finalmente debe titularse una alícuota de 5 ml del mismo ácido clorhídrico usado para la práctica. Si su concentración es 1N puede emplearse soda 0,2N.

CALCULOS

Para una reacción de pseudo primer orden, como la que se estudia en esta práctica, la ecuación de velocidad es la siguiente:

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} \cong k_{\text{obs}} [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

Al integrar la ecuación de velocidad para la reacción considerada se obtiene:

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_i}{([\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_i - X)}$$

En esta ecuación $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_i$ representa la concentración inicial de éster en el tiempo cero, $([\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_i - X)$ representa la concentración instantánea de éster no hidrolizado en el tiempo t y X , la concentración de éster que ha reaccionado en este mismo tiempo. Las concentraciones de éster, tanto la inicial como la instantánea, pueden expresarse en términos de los volúmenes de titulación obtenidos en el laboratorio, mediante las siguientes relaciones ^(4,7).

$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_i = \frac{(V_\infty - V_0) N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{alic}}}$$

$$([\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_i - X) = \frac{(V_\infty - V_t) N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{alic}}}$$

V_0 es el volumen de soda de concentración N necesario para titular el HCl presente en una alícuota de volumen igual al de la alícuota de la mezcla reaccionante (V_{alic}), cuando no ha empezado la reacción es decir, en el tiempo cero cuando aún no se ha formado ácido acético. Debe calcularse a partir del volumen de soda V_x gastado para titular 5 ml de HCl 1N y del volumen V_s que se obtiene al mezclar 5 ml de éster y 100 ml de HCl 1 N, el cual a 25,0°C es de 104,6 ml ⁽¹⁾, debido a la no idealidad de la mezcla.

$$V_0 = V_x \frac{100}{V_s}$$

V_t es el volumen de soda consumido en el tiempo t para titular los equivalentes de HCl y de ácido acético presentes en el tiempo t en la alícuota de la mezcla reaccionante.

V_∞ es el volumen de NaOH necesario para titular el HCl y el ácido acético presentes en una alícuota de la mezcla cuando la hidrólisis se ha completado. Este volumen es el que se gasta al titular la muestra, siete días después de iniciar la reacción y cuando este dato no se tiene, puede calcularse así ⁽⁷⁾.

$$V_\infty = V_x \frac{100}{V_s} + \frac{1000}{N_{\text{NaOH}}} \left(\frac{5d_2}{M_2} \right) \left(\frac{5}{V_s} \right)$$

En la ecuación d_2 y M_2 representan la densidad del éster (0,9273 g/cc a 25°C) y su peso molecular (74,08 g/mol).

La ecuación integrada de velocidad puede expresarse entonces por:

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0) N_{\text{NaOH}} / V_{\text{alic}}}{(V_\infty - V_t) N_{\text{NaOH}} / V_{\text{alic}}}$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_\infty - V_0)}{(V_\infty - V_t)}$$

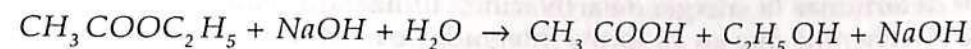
De aquí se observa que una gráfica de $\ln(V_\infty - V_t)$ en función del tiempo deberá dar una recta si la reacción, como se espera, es pseudo-primer orden. En este caso, la pendiente de la recta será $-k_{\text{obs}}$ y el intercepto será igual a $\ln(V_\infty - V_0)$.

Calcular la concentración inicial de agua en los 104,6 ml de mezcla reaccionante, expresándola, en moles por litro. Con este dato y con la concentración del HCl utilizado, determinar el valor de la constante de velocidad k_1 .

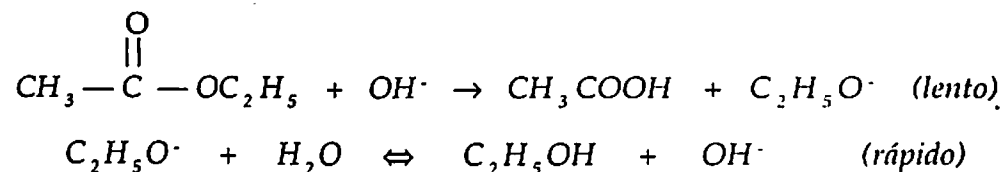
Entre los valores reportados en literatura para esta reacción pueden considerarse los citados por Griffith et al ⁽¹⁰⁾ quienes encuentran que $k_{\text{obs}} / [\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}] = k_1$ tiene un valor que oscila alrededor de $1,1 \times 10^{-4}$ a 25,0°C cuando el tiempo se expresa en minutos.

5. HIDROLISIS BASICA DE UN ESTER

La hidrólisis de un éster como el acetato de etilo es una reacción bimolecular que se representa así:



Uno de los mecanismos propuestos para esta reacción es el que se cita a continuación⁽⁹⁾.



De acuerdo con lo anterior puede esperarse que la reacción sea de segundo orden y que a una temperatura dada, la velocidad de reacción sea función de las concentraciones del éster y de la base utilizadas.

La ecuación diferencial de velocidad puede entonces escribirse así:

$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - x)$$

En ella k representa la constante de segundo orden, A_0 y B_0 las concentraciones iniciales de éster y de soda respectivamente y x lo que se va consumiendo en un tiempo t .

La ecuación integrada se expresa así:

$$kt = \frac{1}{(A_0 - B_0)} \ln \frac{B_0(A_0 - x)}{A_0(B_0 - x)}$$

La ecuación anterior no puede utilizarse cuando las concentraciones iniciales son muy similares o iguales, pues el término

$$\ln \frac{B_0(A_0 - x)}{A_0(B_0 - x)}$$

tiende a cero. Para hallar la constante k resulta entonces necesario aplicar a la segunda ecuación un desarrollo en series que permite obtener la siguiente expresión⁽⁴⁾:

$$kt = \frac{x}{A_0(A_0 - x)} = \frac{1}{(A_0 - x)} - \frac{1}{A_0}$$

Cuando la reacción se lleva a cabo a dos o más temperaturas se puede determinar la energía de activación, utilizando para ello la ecuación de Arrhenius que en su forma integrada se representa como sigue:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + I$$

en donde T es la temperatura absoluta en Kelvin, R la constante universal de los gases e I la constante de integración.

PROCEDIMIENTO

Este experimento se ha dividido en varias partes cada una de las cuales deberá ser desarrollada por un grupo de estudiantes. Las soluciones que se van a emplear son las siguientes: NaOH 0,02N y 0,01N; HCl 0,005N y 0,003N y $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0,01N. La solución de acetato de etilo debe prepararse el día en que va a ser usada para prevenir que el éster se hidrolice. Debe emplearse agua destilada y hervida recientemente para eliminar el CO_2 disuelto.

En todos los casos deberá prepararse un blanco constituido por 10 ml del éster 0,01N, que se titula con NaOH 0,03 N inmediatamente antes de iniciar la reacción. Si la solución del éster se ha hidrolizado parcialmente, esto deberá considerarse para calcular correctamente la concentración inicial del acetato.

Determinación de la constante k a 25°C cuando la concentración de la base es mayor que la del éster.

Colocar en un termostato a 25°C y en recipientes separados, 100 ml de NaOH 0,02N y 100 ml de acetato de etilo 0,01N. Una vez alcanzada la temperatura señalada, mezclar rápidamente los reactivos tomando este momento como tiempo cero. Agitar bien la mezcla.

Tomar una alícuota de 10 ml, transferirla a un erlenmeyer que contiene agua destilada (50 ml aproximadamente) y que está colocado en un baño de agua hielo con el fin de disminuir o frenar la hidrólisis mientras se efectúa la titulación. Registrar el tiempo t en el que se efectúa la transferencia. Adicionar unas gotas de fenolftaleína y titular con HCl 0,005N.

Repetir el procedimiento anterior tomando alícuotas cada 5 minutos durante los primeros 20 minutos y luego cada 10 minutos hasta alcanzar un tiempo total de 2 horas.

Determinación de la constante k a 25°C cuando las concentraciones de la base y del éster son iguales.

Seguir el procedimiento indicado anteriormente mezclando en este caso 100 ml de éster 0,01N y 100 ml de NaOH 0,01N. La titulación se efectúa con HCl 0,003N usando fenolftaleína como indicador.

Determinación de la constante k a otras temperaturas.

Se utilizan concentraciones 0,01N para el éster y la base y se sigue el procedimiento señalado en la primera parte pero a una temperatura diferente entre 15° y 35°C. A temperaturas superiores a 25°C se utiliza HCl 0,005N para la titulación, a temperaturas inferiores resulta más adecuado el HCl 0,003N.

CALCULOS

Determinar las concentraciones iniciales en mol/l de éster A_0 y de base B_0 y las concentraciones de éster ($A_0 - X$) y de base ($B_0 - X$) para cada tiempo t , utilizando las siguientes relaciones:

$$A_0 = \frac{V_{\text{éster}} C_{\text{éster}}}{V_{\text{Total}}}$$

Si al titular el blanco el volumen de soda consumido es mayor que 1 ml, debe determinarse la concentración del ácido presente y restársele a la concentración inicial A_0 de acetato.

$$B_0 = \frac{V_{\text{base}} C_{\text{base}}}{V_{\text{Total}}}$$

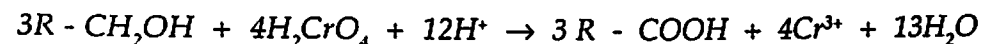
$$(B_0 - x) = \frac{V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}}}{V_{\text{aliquota}}}$$

Con los datos obtenidos construir la gráfica en función de tiempo que permita determinar la constante k de velocidad utilizando la ecuación recomendada. Para el caso en que $B_0 > A_0$ la variable dependiente será $\ln(A_0 - X) / (B_0 - X)$. Cuando $A_0 \equiv B_0$, $1/(A_0 - X)$ es la variable dependiente.

Utilizando los datos de otros grupos calcular la energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius.

6. OXIDACION DE ALCOHOLES CON ACIDO CROMICO

La reacción de oxidación de alcoholes con ácido crómico puede representarse mediante la siguiente ecuación:⁽¹¹⁾



Puesto que durante la reacción se presenta un cambio notorio de color que va desde el anaranjado debido al ion $HCrO_4^-$ hasta el verde que indica la presencia de Cr^{3+} , el estudio cinético puede llevarse a cabo por espectrofotometría e incluso, visualmente.

La información obtenida respecto al mecanismo muestra que las tres sustancias que aparecen como reactivos intervienen en el paso lento que determina la velocidad de la reacción ⁽¹²⁾. Por lo tanto la ecuación general de velocidad puede escribirse así:

$$v = k [HCrO_4^-]^x [R-CH_2OH]^y [H^+]^z$$

En ella, k es la constante absoluta de velocidad, x , y , z , son los órdenes parciales respecto a los reactivos señalados y el orden total será $x + y + z$.

Sin embargo, cuando las concentraciones del ácido y el alcohol son altas y por lo tanto aproximadamente constantes durante el proceso, la velocidad sólo dependerá de la concentración de $HCrO_4^-$. La ecuación se convierte entonces en:

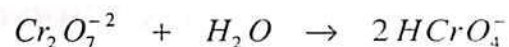
$$v = k_{ap} [HCrO_4^-]^x$$

En esta experiencia se usan dos alcoholes diferentes y en cada caso se determina el orden x respecto al ion $HCrO_4^-$ que también corresponde al pseudo-orden de la reacción, pues se trabaja con exceso de alcohol y de ácido. La constante aparente k_{ap} , en estas condiciones corresponde a:

$$k_{ap} = k [R-CH_2OH]^y [H^+]^z$$

PROCEDIMIENTO

Preparar 250 ml de $K_2Cr_2O_7$ (o $Na_2Cr_2O_7$) $3 \times 10^{-3}M$ en HCl 3,6 M. De este modo se obtiene el ácido crómico ya que en soluciones diluidas el dicromato se hidroliza según la reacción:⁽¹¹⁾



Puesto que la reacción ocurre con un cambio definido de color se puede seguir espectrofotométricamente, escogiendo una longitud de onda a la que sólo absorba la radiación una de las especies coloreadas. Seleccionando una longitud de onda de 445nm en el colorímetro y usando un blanco de agua destilada, se lee la transmitancia de soluciones de diferente concentración de dicromato de potasio en agua para luego construir la curva de calibración.

Las soluciones de dicromato se preparan en frascos de vidrio, agregando 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 45 ml de la solución de dicromato en medio ácido y el volumen necesario de agua destilada para obtener 50 ml de cada mezcla.

Para estudiar la oxidación del etanol, se colocan 100 ml de la solución original de dicromato en medio ácido en un erlenmeyer o frasco de 250 ml y se añade 1 ml de etanol anotando como tiempo cero el momento en que se ha desocupado la mitad de la pipeta. Agitar y rápidamente llenar la celda del espectrofotómetro con la mezcla. Leer la transmitancia anotando el tiempo al cual se hace la lectura. Seguir efectuando lecturas de transmitancia cada 5 minutos durante la primera media hora y cada 10 - 15 minutos durante la siguiente hora.

La oxidación del alcohol bencílico se estudia siguiendo un procedimiento similar. En un balón aforado de 100 ml se colocan 25 ml de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $3 \times 10^{-3}\text{M}$ en HCl 3,6 M y se completa a 100 ml con agua destilada. Esta solución se transfiere a un erlenmeyer y se agrega 1 ml de alcohol bencílico, anotando el tiempo cero como se indicó anteriormente. Efectuar las lecturas de transmitancia cada 1 - 2 minutos durante la primera etapa del proceso y luego cada 5 - 10 minutos.

CALCULOS

Calcular la concentración molar de HCrO_4^- . Para cada una de las mezclas utilizadas en la calibración y construir la gráfica de absorbancia en función de la concentración de HCrO_4^- . Para cada uno de los sistemas estudiados pasar los datos de transmitancia a absorbancia e interpolar en la curva de calibración para obtener así los correspondientes datos de absorbancia en función del tiempo. Presentar los resultados en forma tabular.

Para determinar el orden respecto al HCrO_4^- que por las condiciones experimentales coincide con el pseudo - orden global de la reacción, se construye para cada sistema, las gráficas de $[\text{HCrO}_4^-]$ v.s. tiempo (min), $\ln[\text{HCrO}_4^-]$ v.s. tiempo (min) y $1/[\text{HCrO}_4^-]$ v.s. tiempo (min).

Solo una de las gráficas mostrará un comportamiento lineal, indicando que los resultados experimentales se ajustan a la ecuación integrada de velocidad de orden cero, uno o dos, respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos, calcular la constante aparente de velocidad, con base en la ecuación de velocidad correspondiente.

Para determinar el orden y la constante empleando el método diferencial se determinan velocidades de reacción en función de la concentración. Las velocidades se hallan sobre la gráfica de $[\text{HCrO}_4^-]$ v.s. tiempo, tomando a distintas concentraciones las respectivas pendientes a las tangentes sobre la curva. En cada punto, la pendiente representa la velocidad ($d[\text{HCrO}_4^-]/dt$) a la concentración seleccionada.

Puesto que en este caso

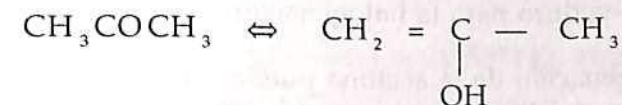
$$v = k_{ap} [\text{HCrO}_4^-]^x$$

la gráfica de $\ln v$ en función de $\ln [\text{HCrO}_4^-]$ será una recta de pendiente igual al orden x y de intercepto igual a $\ln k_{ap}$.

7. CINÉTICA DE LA ENOLIZACIÓN DE LA ACETONA

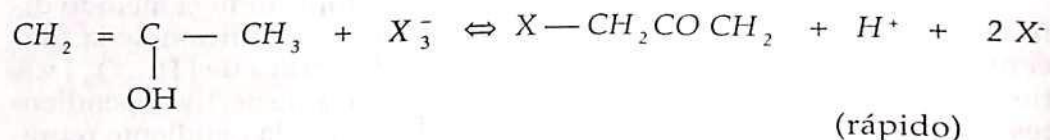
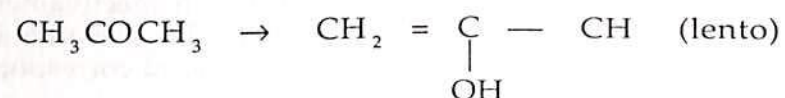
En este experimento se usa la reacción de yodación de la acetona catalizada básicamente, para establecer la cinética de la enolización de la acetona. Esto es posible si tenemos en cuenta las siguientes consideraciones ⁽¹³⁾:

El equilibrio ceto-enol para la propanona se expresa por medio de la ecuación:



El equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda esto es, hacia el lado de la forma cetona, por esto no es posible medir directamente la velocidad de la reacción. De otra parte se ha encontrado que ⁽¹³⁾ la halogenación de la acetona es de primer orden en acetona y de orden

cero en el halógeno cuando sucede en solución acuosa. Las velocidades de halogenación con los diferentes halógenos son idénticas⁽⁷⁾. Estos resultados experimentales muestran que para un mecanismo que se proponga para la halogenación debe existir un paso lento, que controle la velocidad, que debe corresponder a la formación del enol a partir de la forma cetona, luego habría un paso rápido en el cual el halógeno reacciona con el enol. Así el mecanismo sería:

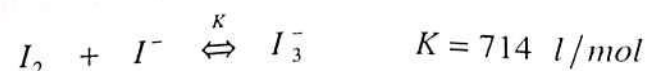


Tenemos que la velocidad de halogenación está dada por:

$$v = -\frac{d[\text{X}_3^-]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{CH}_3\text{COCH}_3]$$

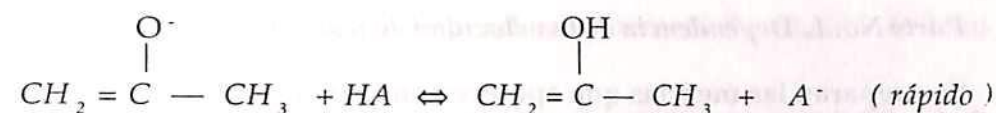
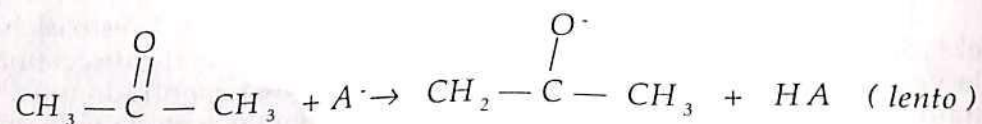
y esta ecuación mide también la velocidad de enolización de la acetona por las consideraciones que se han hecho.

Aparece en la ecuación de velocidad la especie X_3^- que en caso de la yodación corresponde al I_3^- . Esto se debe a que experimentalmente se usa el triyoduro en forma preferente al yodo. La ecuación.



muestra que el equilibrio está desplazado hacia la formación del ion I_3^- . Este último es muy reactivo, lo cual explica por qué se usa la mezcla yodo-yoduro para la halogenación.

La halogenación de la acetona puede ser catalizada por ácidos o por bases. En el último caso las reacciones correspondientes son:



Esto indica que la catálisis ácida de la reacción se debe a todos los componentes ácidos presentes en la solución incluyendo los que puede aportar el solvente, H_3O^+ en el caso de las soluciones acuosas. En este último caso, si se tiene una solución buffer del ácido HA y la base conjugada A^- , la constante observada k_{obs} es una suma de términos catalíticos así:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} [\text{A}^-]$$

k_0 corresponde a la contribución del solvente como tal. En el experimento se usa un buffer de fosfatos a un pH neutro. En estas condiciones se ha mostrado⁽¹³⁾, que las contribuciones de H_3O^+ y H_2PO_4^- son casi nulas.

Así, tenemos que:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{HPO}_4^{2-}} [\text{HPO}_4^{2-}]$$

PROCEDIMIENTO

Para desarrollar este experimento es necesario preparar las siguientes soluciones:

NaCl 0,2 M 50 ml

Buffer de fosfatos: 250 ml de solución 0,05 M en Na_2HPO_4 y 0,05M en NaH_2PO_4 ; I_3^- , producido a partir de una mezcla de yodo y yoduro: 1l de solución 0,2 M en KI y 2×10^{-4} M en I_2 .

Solución de acetona: 50 ml de solución 0,68M en acetona 0,05M en Na_2HPO_4 y 0,05M en NaH_2PO_4 .

La especie I_3^- absorbe en la longitud de onda correspondiente a 353 nm. Por esta razón se puede seguir el curso de la reacción de enolización siguiendo la desaparición del I_3^- espectrofotométricamente. Para el propósito, un colorímetro convencional es suficiente.

Parte No. 1. Dependencia de la velocidad de reacción en el triyoduro.

Se preparan las mezclas que aparecen en la tabla siguiente, a partir de las soluciones indicadas anteriormente, sin agregar aún la cantidad indicada de triyoduro.

Mezcla	Buffer de Fosfatos (ml)	Solución de Acetona (ml)	Solución de NaCl (ml)	Solución de Triyoduro (ml)
1	5,0	1,0	0,6	0,4
2	5,0	1,0	0,4	0,6
3	5,0	1,0	0,2	0,8
4	5,0	1,0	0,0	1,0

La reacción se inicia en cada caso al agregar la cantidad recomendada de la solución de triyoduro a la mezcla correspondiente. Esto es el tiempo cero. Se procede a leer la transmitancia de la solución en el colorímetro que ha sido colocado en 353 nm y ajustado a 100% de transmitancia con un blanco de agua destilada. Las lecturas se hacen hasta que la transmitancia llegue a un 80% aproximadamente. El procedimiento se realiza para cada una de las cuatro mezclas, registrando al comenzar, la temperatura y el pH.

Parte No. 2. Dependencia de la velocidad en la concentración de la acetona.

Se sigue el mismo procedimiento descrito en la sección anterior para cada una de las mezclas cuya composición se da en la siguiente tabla. De nuevo el tiempo cero está determinado por el momento de adición del triyoduro en solución.

Mezcla	Buffer de Fosfatos (ml)	Solución de Acetona (ml)	Solución de Triyoduro (ml)
1	4,0	2,0	1,0
2	4,5	1,5	1,0
3	5,0	1,0	1,0
4	5,5	0,5	1,0

Parte No. 3. Dependencia de la velocidad en el Buffer de fosfatos.

El procedimiento es en todo similar al descrito en las partes precedentes. Las mezclas empleadas son las que aparecen en la última

tabla. El tiempo cero corresponde al momento de adición de 1 ml de solución de triyoduro.

Mezcla	Buffer de Fosfatos (ml)	Solución de Acetona (ml)	Solución de NaCl (ml)	Solución de Triyoduro (ml)
1	5,0	1,0	0,0	1,0
2	4,0	1,0	1,0	1,0
3	3,0	1,0	2,0	1,0
4	2,0	1,0	3,0	1,0
5	1,0	1,0	4,0	1,0
6	0,0	1,0	5,0	1,0

CALCULOS**Orden respecto a I_3^-**

Se grafica absorbancia v.s. tiempo para cada mezcla y se determina en cada caso la pendiente m .

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt}$$

Aplicando la ley de Beer

$$A = \epsilon l C$$

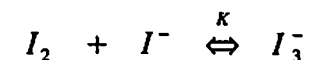
y sabiendo que

$$\epsilon = 24.500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad l = 1 \text{ cm}$$

se calculan las velocidades v_i .

$$v_i = -\frac{(dA/dt)}{\epsilon l} = -\frac{m_i}{\epsilon l}$$

Se determina la concentración inicial de I_3^- para cada ensayo. Para ello hay que conocer la concentración en I_3^- de la solución empleada (0,2M en KI y 2×10^{-4} M en I_2), la cual se calcula con base en el siguiente equilibrio:



según lo anterior:

$$[I_3^-] = \frac{([I_2]_0 + [I^-]_0 + 1/K) - \left[X \left([I_2]_0 + [I^-]_0 + 1/K \right)^2 - 4[I_2]_0 [I^-]_0 \right]^{1/2}}{2}$$

$$[I_2]_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ M} = \text{concentración inicial de } I_2$$

$$[I^-]_0 = 0,2 = \text{concentración inicial de } I^-$$

$$K = 714 \text{ l / mol}$$

Se obtiene entonces:

$$[I_3^-] \approx 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Teniendo la concentración de I_3^- en la mezcla yodo-yoduro se calcula la concentración inicial de I_3^- para cada uno de los ensayos realizados:

$$[I_3^-]_{\text{ensayo}} = 2 \times 10^{-4} \left(\frac{\text{Volumen de } I_3^- \text{ adicionado (ml)}}{\text{Volumen total en ensayo } i \text{ (ml)}} \right)$$

Se hace una gráfica de velocidad v_i v.s. concentración I_3^- en cada ensayo y se determina a partir de ella el orden respecto a $[I_3^-]$. Al estar la acetona en exceso, se puede asumir que su concentración no varía. En consecuencia la ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{acetona}]^a [I_3^-]^b$$

se simplifica a:

$$v = k_{\text{obs}} [I_3^-]^b \quad \text{siendo } k_{\text{obs}} = k [\text{acetona}]^a$$

Si se pone en forma logarítmica:

$$\log v = \log k_{\text{obs}} + b \log [I_3^-]$$

De este modo gráficamente pueden obtenerse k_{obs} y b , el orden respecto a $[I_3^-]$

Orden respecto a la acetona:

De manera similar a la anterior, la velocidad de reacción estará dada por:

$$v = -\frac{m_i}{\epsilon L}$$

Para hallar las pendientes m_i se hacen las gráficas de absorbancia vs. t.(seg) para los ensayos correspondientes.

La concentración de acetona en cada ensayo estará dada así:

$$[\text{acetona}]_i = 0,68 \text{ M} \left(\frac{\text{Volumen acetona en } i}{\text{Volumen total en } i} \right)$$

En este caso el I_3^- está en exceso, por tanto la ecuación de velocidad será:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{acetona}]^a$$

que en forma logarítmica es:

$$\log v = \log k_{\text{obs}} + a \log [\text{acetona}]$$

De la gráfica $\log v$ vs. $\log [\text{Acetona}]$ se determinan a , el orden respecto a la acetona y k_{obs} que en este caso es $k_{\text{obs}} = k [I_3^-]^b$

Efecto del buffer de fosfatos.

Se hacen las gráficas de absorbancia vs. tiempo (seg) para las mezclas correspondientes. A partir de las pendientes se determinan las respectivas velocidades.

Para cada ensayo se calcula:

$$k_{\text{obs}} = \frac{v}{[\text{acetona}]}$$

y la concentración de HPO_4^{2-} dada por:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ M} \left(\frac{\text{Volumen de buffer en ensayo } i}{\text{Volumen total en ensayo } i} \right)$$

el volumen de buffer en i incluye el adicionado a la acetona.

Se hace la gráfica de k_{obs} v.s. $[HPO_4^-]$

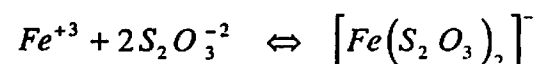
Se tiene que

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HPO_4^-} [HPO_4^-]$$

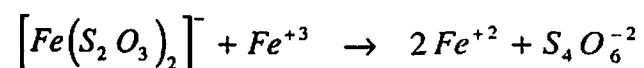
Siendo la pendiente de la gráfica, el coeficiente catalítico del ion HPO_4^- y el intercepto, la suma de k_0 (coeficiente catalítico del solvente) y $k_{OH^-}[OH^-]$ (contribución catalítica del ion $[OH^-]$).

8. UNA APLICACION ANALITICA DE LA CINETICA QUIMICA: DETERMINACION DE TRAZAS DE Cu^{+2}

Las sales férricas reaccionan con los iones tiosulfato de acuerdo con la ecuación:



El ion complejo que resulta tiene un color violeta. Esta reacción es rápida. Si hay suficiente ion Fe^{+3} la reacción prosigue lentamente del modo siguiente:



Los productos son practicamente incoloros si están presentes en concentraciones bajas, ya que el ion Fe^{+2} tiene un color verde pálido en solución acuosa. Si la reacción se hace en presencia de iones Cu^{+2} la decoloración se produce de manera mucho más rápida. Este efecto se produce con concentraciones muy bajas del ion Cu^{+2} y es proporcional a su cantidad. Si se usa el ion tiocianato como indicador de la presencia del Fe^{+3} , se puede obtener una medida de la velocidad de reacción determinando el tiempo de decoloración de la solución. Estos datos pueden ser utilizados para determinar la concentración de iones Cu^{+2} , haciendo las curvas de calibración adecuadas ⁽¹⁴⁾.

PROCEDIMIENTO

Preparar 100 ml de una solución que contenga 1,5 g de cloruro férrico y 2,0 g de tiocianato de potasio en agua destilada y 100 ml de una solución 0,05 M de tiosulfato de sodio en agua.

A partir de una solución que contenga 1 mg/ml de cobre (ion Cu^{+2}) prepare una que tenga 1 μ g/ml de Cu^{+2} . Por dilución de esta última prepare 100 ml de soluciones que contengan 0,8; 0,6; 0,5; 0,4; 0,2 y 0,1 μ g/ml del ion cobre.

En un tubo de ensayo pequeño coloque un mililitro de la solución que tiene 1 μ g/ml de Cu^{+2} . Agregue 1 ml de la solución del complejo hierro-tiocianato y 3 ml de la solución 0,05 M de tiosulfato de sodio en agua. Mida el tiempo de decoloración de la mezcla con un cronómetro.

Repita el mismo procedimiento usando las demás soluciones de cobre una a una.

Utilizando la solución más diluida de cobre prepare por nuevas diluciones, soluciones cuya concentración sea 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; μ g/ml en Cu^{+2} . Repita el procedimiento de medición del tiempo de decoloración empleando estas soluciones.

Anote el tiempo de decoloración para concentración de cobre igual a cero. Use 1 ml de agua destilada en lugar de la solución de ion cúprico.

CALCULOS

Haga una gráfica de concentración de cobre vs. tiempo de decoloración en segundos. Explique como podría determinar una concentración desconocida de ion Cu^{+2} y como podría hallar el límite de detección de este método analítico.

Para la primera serie de soluciones, haga una gráfica de concentración de cobre contra tiempo de decoloración. Explique cómo encontrar una concentración desconocida de ion cúprico en solución acuosa.

Con los datos de la segunda serie, la de las soluciones más diluidas de ion cúprico, trate de establecer el límite de detección de este método en cuanto se refiere a concentración de ion cúprico.

REFERENCIAS

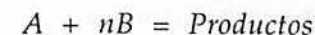
- MARTIN, A. N.; SWARBRICK, J.; Commarata, A. *Physical Pharmacy*, 2ª ed.; LEA FEBIGER.: Philadelphia, 1969.
- SIENKO, M.J.; Plane, R.A. *Experimental Chemistry*, 2ª ed.; MacGraw-Hill: Tokyo, 1961.

3. FINDLAY, A. *Prácticas de Fisicoquímica*, 8ª ed.; Ed. Médico-Quirúrgica: Buenos Aires, 1955.
4. JAMES, A.M.; PRICHARD, F.E. *Practical Physical Chemistry*, 3ª ed.; Longman: London, 1974.
5. STEFFEL, M.J. *J. Chem. Educ.*, 1990, 67, 598.
6. NECHAMKIN, H.; KELLER, E.; GOODKIN, J. *J. Chem. Educ.*, 1977, 54, 775
7. DANIELS, F.; WILLIAMS, J.W.; BENDER, P.; ALBERTY, R.A.; CORNWELL, C.D.; HARRIMAN, J.E. *Experimental Physical Chemistry*, 7ª ed.; McGraw-Hill: New York, 1970.
8. FROST, A.; PEARSON, R.G., *Kinetics and Mechanisms*; John Wiley and Sons: New York, 1961.
9. LAIDLER, K.J., *Cinética de Reacciones*, 2ª ed.; Ed. Alhambra: Madrid, 1971.
10. GRIFFITH, R.O.; LEWIS, W. C. *J. Chem. Soc.*, 1916, 109, 67.
11. FINLAYSON, M.E.; LEE, D. G. *J. Chem. Educ.* 1971, 48, 473.
12. LANES, R.M.; LEE, D.G., *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 267.
13. WADDINGTON, M. D.; MEANY J. E., *J. Chem. Educ.* 1978, 55, 60.
14. LAMPARD, M., *J. Chem. Educ.*, 1990, 67, 601.

ANEXO 1

EL METODO DE LA VARIACION CONTINUA

El método de la variación continua o método de Job¹, permite obtener información acerca de la estequiometría de las reacciones químicas, a partir de datos experimentales que se toman con facilidad en el laboratorio. Usualmente se aplica a dos especies químicas que reaccionan para formar uno o más productos. La reacción en su forma más general es:



Los productos pueden ser compuestos del tipo AB, AB₂, AB_n o especies distintas C, D, etc.

En principio se puede determinar n midiendo una propiedad adecuada que sea proporcional a la concentración de una de las especies que intervienen en la reacción. Esta propiedad con mucha frecuencia es la absorbancia de una especie coloreada en solución lo que ha hecho que el método se asocie con la determinación de propiedades de complejos. Sin embargo, otras propiedades pueden ser igualmente adecuadas siempre y cuando su determinación se pueda hacer cuantitativamente y con facilidad.

La determinación de n implica medidas de la propiedad seleccionada (ej: absorbancia, calor desprendido o absorbido, etc.) para una serie de mezclas de A y B de concentración molar idéntica. Se construye una curva de composición contra la diferencia entre cada valor medido para la propiedad y el valor que éste tendría si se supone que no hay reacción. Esta curva tiene un valor extremo (máximo o míni-

mo) si la propiedad medida tiene un valor diferente (mayor o menor) para los productos de reacción, respecto a los reactivos A y B. La composición en el valor extremo (máximo o mínimo) tiene una relación sencilla con el valor de n y es independiente la constante de equilibrio para la reacción.

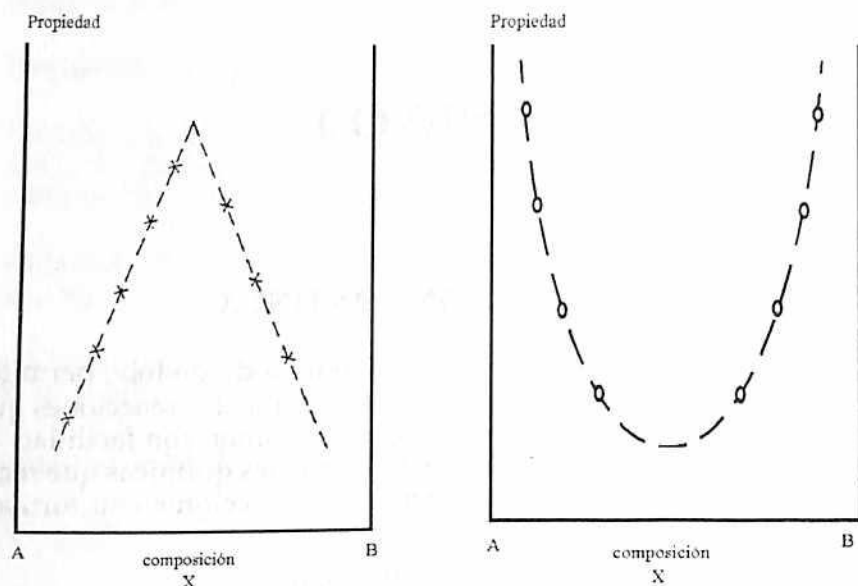


Figura A-1
Ilustración de la Aplicación del Método de Job.

Una intersección de dos líneas rectas es característica de una reacción que se completa, mientras que una curva suave en la región del extremo está asociada con una reacción en equilibrio.

Si se mezclan soluciones de A y B cuyas concentraciones son idénticas, en proporción variable por adición de $(1-X)$ partes de solución de A a X partes de solución de B y no hay un cambio apreciable en el volumen durante el proceso de mezcla se pueden establecer las concentraciones de reactivos y productos y las relaciones entre ellas.

Tomando como ejemplo la reacción:



podemos escribir las siguientes relaciones, cuando la concentración de A y B es M (mol/l):

$$\begin{aligned} C_A &= M(1-X) - C_{AB_n} \\ C_B &= MX - nC_{AB_n} \\ C_A C_B &= K C_{AB_n} \end{aligned}$$

donde K es la constante de la reacción.

Para que se de un máximo o mínimo en la curva de C_{AB_n} se debe cumplir que:

$$\frac{dC_{AB_n}}{dX} = 0$$

Si se diferencian las relaciones de concentración con respecto a X puede demostrarse que:

$$n = \frac{X}{1-X}$$

para el valor de X en el punto extremo. La propiedad que se mide en el laboratorio, es bueno recordarlo, debe tener una proporcionalidad directa con respecto a la concentración de una de las especies o que al menos sirva para calcular una cantidad que tenga esta proporcionalidad (ejemplos: una transmitancia, una diferencia de absorbancias o un calor total de reacción).

Si la propiedad medida es la absorbancia a una determinada longitud de onda, se puede hacer el análisis siguiente: Si ϵ_A , ϵ_B y ϵ_{AB_n} son los coeficientes de extinción molar a la longitud de onda de interés y l es la longitud de la celda, la absorbancia de la mezcla será:

$$A = l(\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B + \epsilon_{AB_n} C_{AB_n})$$

La absorbancia que tendría la mezcla si no ocurriese la reacción es:

$$A' = l \epsilon_A M(1-X) + l \epsilon_B M X$$

Así podemos escribir:

$$A - A' = l[\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B + \epsilon_{AB_n} C_{AB_n} - \epsilon_A M(1-X) - \epsilon_B M X]$$

Usando las relaciones:

$$C_A = M(1 - X) - C_{ABn}$$

y $C_B = MX - nC_{ABn}$.

llegamos a:

$$A - A' = l C_{ABn} (\epsilon_{ABn} - \epsilon_A - n \epsilon_B)$$

y también a que:

$$\frac{d(A - A')}{dX} = l(\epsilon_{ABn} - \epsilon_A - n \epsilon_B) \frac{dC_{ABn}}{dX}$$

Entonces $A - A'$ pasa por un extremo cuando C_{ABn} lo hace.

REFERENCIAS

1. JAMES, A. M.; PRICHARD, F. E.; *Practical Physical Chemistry*, 3ª ed.; Longman: London, 1981.

ANEXO 2

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS FUERTES

La utilización rigurosa de la ecuación de Nernst implica conocer las actividades de las especies que intervienen o en su defecto los correspondientes coeficientes de actividad a las concentraciones utilizadas.

Puesto que se trata de soluciones de electrolitos, las desviaciones a la idealidad son grandes y no puede asimilarse la actividad a la concentración. Es por esto que se recurre a la Teoría de Debye - Hückel para electrolitos fuertes, según la cual los iones son tratados como cargas puntuales cuya interacción depende esencialmente de la carga que transportan y no de su misma naturaleza¹.

De acuerdo con el modelo de Debye- Hückel, el coeficiente medio de actividad γ_{\pm} de un electrolito en solución diluida está dado por la ecuación o ley límite.

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -AZ_+ Z_- (I)^{1/2}$$

En ella Z_+ y Z_- son las cargas de los iones, A es una constante que depende de la temperatura absoluta, y del solvente empleado e I es la fuerza iónica de la solución. Para un electrolito que tiene v iones (v_+ + v_-), el coeficiente de actividad está relacionado con los coeficientes de actividad de los iones por la ecuación:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}$$

A continuación se dan datos a algunas temperaturas de la constante A para el agua.

T(K)	A
298	0,509
293	0,505
288	0,500

Por su parte, la fuerza iónica se expresa como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

En donde C_i es la concentración molar del ión, Z_i su carga y la sumatoria se extiende a todos los iones presentes.

Debe señalarse que la Ley Límite de Debye -Hückel sólo es estrictamente válida cuando la fuerza iónica es inferior a 0,001 molar. Para valores superiores de fuerza iónica debe utilizarse la ecuación extendida de Debye -Hückel la cual incluye un término característico de la naturaleza del ión ^{1,2}

A continuación se dan los valores de los coeficientes de actividad a 20,0 y a 25,0°C calculados según la ley límite de Debye-Hückel para algunas clases de electrolitos.

COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS

Tipo de Valencia del electrolito	C(mol/l)	γ_{\pm} (20)	γ_{\pm} (25)
1 : 1	0,100	0,692	0,690
	0,050	0,771	0,769
	0,010	0,890	0,889
	0,005	0,921	0,920
	0,001	0,964	0,964
1 : 2	0,100	0,280	0,277
	0,050	0,406	0,403
	0,010	0,668	0,666
	0,005	0,752	0,750
	0,001	0,880	0,879
2 : 2	0,100	0,230	0,227
	0,050	0,353	0,351
	0,010	0,628	0,626
	0,005	0,720	0,718
	0,001	0,863	0,862

REFERENCIAS

1. JAMES, A. M. ; PRICHARD, F. E. ; *Practical Physical Chemistry*, 3ª ed.; Longman: London, 1981.
2. GLASSTONE, S. *Tratado de Química Física*, 2ª ed. ; Aguilar: Madrid, 1972.

Anexo No. 3

PROPIEDADES FISICAS DE ALGUNAS SUBSTANCIAS (1,2,3)

Sustancia	PM	P _f	P _{sb}	P _{vap}	Ecuación de Antoine			d	n _D	K _f	K _b	Solub. 25°C %w	ΔH _f	ΔH _i
					A	B	C							
Acetona	58.081	-94.7	56.29	181.72	7.23157	1277.03	237.23	0.78440	1.35596	2.40	1.71	inf	1.360	7.372
Hexano	86.178	-95.348	68.740	151.3	6.87776	1171.530	224.366	0.65481	1.37226			0.00095	3.126	7.541
Heptano	100.206	-90.612	98.427	45.7	6.90240	1268.115	216.900	0.67951	1.38511	3.43	3.43	0.00029	3.355	8.736
Benceno	78.115	5.533	80.100	95.2	6.90565	1211.033	220.790	0.87370	1.49792	5.12	2.53	0.1780	2.358	8.090
Tolueno	92.142	-94.991	110.625	285	6.95464	1344.800	219.482	0.86231	1.49413	3.29	3.29	0.0515	1.586	9.080
1-Propanol	60.097	-126.2	97.20	20.85	7.84767	1499.21	204.64	0.79975	1.38370	1.59	1.59	inf	1.234	11.30
2-Propanol	60.097	-88.0	82.26	45.16	8.11778	1580.92	219.61	0.78126	1.3752			inf	1.292	10.88
Cloroformo	119.378	-63.55	61.152	194.8	6.90328	1163.03	227.4	1.47988	1.44293	4.90	3.62	0.815	2.280	7.476
Tetracloruro de Carbono	153.823	-22.95	76.76	115.2	6.89406	1219.58	227.16	1.58439	1.45739	29.8	4.	0.077	0.581	7.746
1-4 Dioxano	88.107	11.80	101.320	37.1				1.02797	1.42025	4.63	3.27	inf.	2.978	8.505
Etanol	46.070	-114.1	78.29	59.77	8.32190	17818.10	237.52	0.78504	1.35941		1.160	Inf.	1.20	10.112
Disulfuro de Carbono	76.139	-111.57	46.225	361.6	6.94194	1168.623	241.534	1.2556	1.62409	2.35	2.35	0.294	1.049	6.578
Agua	18.015	0	100	23.758				0.9970474	1.33250	1.853	0.515		1.4359	10.5138
Fenol	94.114	40.90	181.839	0.41				1.132(S)		7.40	3.60	8.66	2.752 ^o	16.41(S)
Anilina	93.129	-5.98	184.40	0.671	7.57170	1941.7	230	1.01750	1.58364	5.87	3.22	3.38	2.523	13.325
Acido Acético	60.053	16.66	117.90	15.43	7.42728	1558.03	224.79	1.04366	1.3698	3.90	2.530	Inf	2.803	5.505
Ciclohexano	84.162	6.544	80.725	98	6.84498	1203.526	222.863	0.77389	1.42354	20.0	2.75	0.0055	0.6399	7.896
Acetato de Metilo	74.080	-98.05	56.323	216	7.065249	11.57622	219.724	0.9279	1.3614 ^o		2.061			7.478

PROPIEDADES FÍSICAS DE ALGUNAS SUBSTANCIAS
(CONTINUACION)

P.M. Peso Molecular g/mol

P_f Punto de fusión °C

P_{eb} Punto de ebullición °C a 760 mm/Hg.

P_{vap} Presión de vapor a 25°C mm/Hg.

Ecuación de Antoine $\log P = A - \frac{B}{t + C}$ P en mm/Hg, t en °C.

d densidad a 25°C gramos por centímetro cúbico.

n_D^{25} índice de refracción a línea D del sodio

K_f Constante crioscópica grados por mol de soluto por 1000 g de solvente.

K_b Constante ebulloscópica grados por mol de soluto por 1000 g de solvente.

Solub 25° Solubilidad en agua, porcentaje en peso a 25°C.

ΔH_f Calor de fusión kilocalorías por mol.

ΔH_v Calor de vaporización Kilocalorías por mol a 25°C.

REFERENCIAS

1. RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B. *Organic Solvents*, en *Techniques of Chemistry*, Vol. II; Weissberger, A. Ed., 3ª ed.; Wiley-Interscience: New York, 1970.
2. LIDE, D.R., Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 73ª ed; C.R.C.: Boca Ratón, 1993.
3. GORDON, A.J.; FORD, R.A. *The Chemist's Companion*; Wiley-Interscience: New York, 1972.

PUBLICACIONES DE LA
ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS,
FÍSICAS Y NATURALES

COLECCION JORGE ALVAREZ LLERAS

- Volumen 1 - Mora-Osejo, L.E. 1987. Estudios morfológicos, autoecológicos y sistemáticos en Angiospermas. 1/16. 196 pp, 75 figs.
- Volumen 2 - Murillo, M.T. & M.A. Harker. 1990. Helechos y plantas afines de Colombia. 1/16. 326 pp, 145 figs.
- Volumen 3 - Lozano Contreras, G. 1994. Las Magnoliaceae del Neotrópico 1/16 148 pp, 57 figs.
- Volumen 4 - Eslava, J. Aspectos relacionados con la erupción del volcán Nevado del Ruiz. 1/16 174 pp, 46 figs.
- Volumen 5 - Rocha Campos Marta. Diversidad en Colombia de los Cangrejos del género *Neostrengeria*. 1/16 IV + 144 pp, 47 figs.
- Volumen 6 - Mora-Osejo, L. E. & Sturm Helmut. 1994. Estudios Ecológicos del Páramo y del bosque altoandino. Cordillera Oriental de Colombia. Tomos I y II. 716 pp, 190 figs.
- Volumen 7 - Díaz, J. M.; Garzón-Ferreira J. & Zea Sven. 1995. Los arrecifes coralinos de la Isla de San Andrés, Colombia: estado actual y perspectivas para su conservación. 1/16. 152 pp, 15 figs, 27 tablas y 15 láminas a color.
- Volumen 8 - Eslava Ramírez, J.A. 1995. Régimen de la presión atmosférica en Colombia. 1/16. 152 pp, 94 figs, 59 tablas.

COLECCION ENRIQUE PEREZ ARBELAEZ

- Volumen 1 - Memorias del Seminario en conmemoración del Centenario de Erwin Schrödinger. 1/16. 221 pp.
- Volumen 2 - Díaz, S. & A. Lourtelg. 1989. Génesis de una Flora. 1/16. xii. + 362 pp, 35 figs.
- Volumen 3 - Cubillos, G., F.M. Poveda & J.L. Villaveces. 1989. Historia Epistemológica de la Química. 1/16. 128 pp.
- Volumen 4 - Hernández de Alba, G. & A. Espinosa. 1991. Tratados de Minería y Estudios Geológicos de la época Colonial, 1616-1803. 1/16 xii + 92 pp, 1 fig.
- Volumen 5 - Díaz-Piedrahíta, S. (Editor) 1991. José Triana, su vida, su obra y su época. 1/16 Viii + 188 pp, 73 figs.
- Volumen 6 - Díaz-Piedrahíta, S. 1991. La Botánica en Colombia, hechos notables en su desarrollo. 1/16 x + 126 pp, 30 figs.
- Volumen 7 - Mantilla, L.C. & S. Díaz-Piedrahíta. 1992. Fray Diego García, su vida y su obra científica en la Expedición Botánica. 1/16 xv + 284, 14 figs.
- Volumen 8 - Arias de Greiff, J. 1993. Historia de la Astronomía en Colombia. 1/16 200 pp, 23 figs.
- Volumen 9 - Lértora Mendoza, C. A. 1995. Fuentes para el estudio de las ciencias exactas en Colombia. 1/16. 316 pp.
- Volumen 10 - Gauss, C. F. 1995. *Disquisitiones Arithmeticae*. Traductores: Hugo Barrantes Campos, Michael Josephy, Angel Ruiz Zúñiga. 1/16. 540 pp.

COLECCION JULIO CARRIZOSA VALENZUELA

- Volumen 1 - **Castillo, G.** 1992. Física Cuántica, teoría y aplicaciones. Tomo primero. 1/16 xxxii + 410, 77 figs.
- Volumen 2 - **Bernal de Ramírez, I.** 1993. Análisis de Alimentos. 1/16 XVIII + 314 pp, 28 figs.
- Volumen 3 - **Castillo, G.** 1994. Física Cuántica, teoría y aplicaciones. 1/16. Tomo segundo, XX+406 pp, 45 figs.
- Volumen 4 - **Cáceres, D.** (Editor). 1995. Creando ciencia Crean docencia. 1/16. 140 pp, 38 figs.
- Volumen 5 - **Romero, C. M. & Blanco L. H.** 1996. Tópicos en Química Básica. 1/16. 240 pp, 56 figs.

COLECCION MEMORIAS

- Volumen 1 - Memorias del Seminario Nacional "El quehacer teórico y las perspectivas holista y reduccionista 1/16. VIII + 184 pp.
- Volumen 2 - Memorias del Seminario Konrad Lorenz sobre Etología. 1/16 IV + 38 pp.
- Volumen 3 - Memorias del Seminario Taller sobre Alta Montaña Colombiana. 1/16. 116 pp.
- Volumen 4 - Primer Congreso Nacional de Neurocomputación. 1/16. 160 pp. (próximo en aparecer).

Las anteriores publicaciones pueden ser solicitadas directamente a la Academia,
Apartado 44763, Santafé de Bogotá, D.C., o Fax (571) 2838552.

E.Mail accefyn@colciencias.gov.co

Se ofrecen en venta o mediante intercambio por publicaciones similares.

Este libro se terminó de
imprimir el día 9 de mayo de 1996
en los talleres gráficos de
Editora Guadalupe Ltda.,
Santafé de Bogotá, Colombia

