

Universidad de Los Andes  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química  
Departamento de Química Industrial y Aplicada



## Guía de Prácticas LABORATORIO DE FISICOQUIMICA



Última revisión: Noviembre 2010

PRACTICA N° 1

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR : PRESION DE VAPOR

Construcción de la curva Presión de Vapor-Temperatura  
para el Agua por el Método Dinámico

OBJETIVOS

El objetivo de este experimento es medir la presión de vapor de una sustancia pura (agua) por un método dinámico, en el intervalo de temperaturas de 50°C a 95°C aproximadamente. Se desea además calcular el calor de vaporización aproximado a partir de los datos de presión de vapor y estudiar el efecto que tiene sobre la presión de vapor la adición de un soluto no volátil.

INTRODUCCION TEORICA

La presión de vapor de un líquido ( $\rho^*$ ) cambia con la temperatura en forma aproximada de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln \rho^*}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (1)$$

en la cual  $\Delta H_v$  es el calor molar de vaporización.

Si se supone que el calor de vaporización es independiente de la temperatura, la integración de la ecuación (1) conduce a las ecuaciones:

$$\ln P^* = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C \quad (2)$$

$$\ln \frac{P_1^*}{P_2^*} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

Se puede usar cualquiera de estas dos ecuaciones para calcular el calor de vaporización a partir de datos de presión de vapor. La ecuación (2) puede aplicarse representando el logaritmo de la presión de vapor frente al recíproco de la temperatura absoluta. El calor de vaporización se puede calcular a partir de la pendiente de esta línea. También se puede calcular  $\Delta H_v$  con la ecuación (3) sustituyendo en ella, pares de datos  $\rho^*-T$ , suponiendo que estén suficientemente separados.

Además de la temperatura, la presencia de un soluto puede afectar notablemente la presión de vapor, tal como demostró Raoult al considerar soluciones diluidas con solutos no volátiles y encontrar que la presión de vapor disminuye según:

$$\rho = \rho^* x \quad (4)$$

donde  $\rho$  es la presión de vapor de la solución y  $x$  representa la fracción molar del solvente, la cual se hace menor que la unidad por la presencia del soluto. Es importante señalar que deben considerarse como soluto todas las especies presentes en solución. Así por ejemplo, si se agrega al agua un electrolito fuerte, las especies iónicas provenientes de su disociación deberán considerarse como solutos independientes en el cálculo de  $x$ .

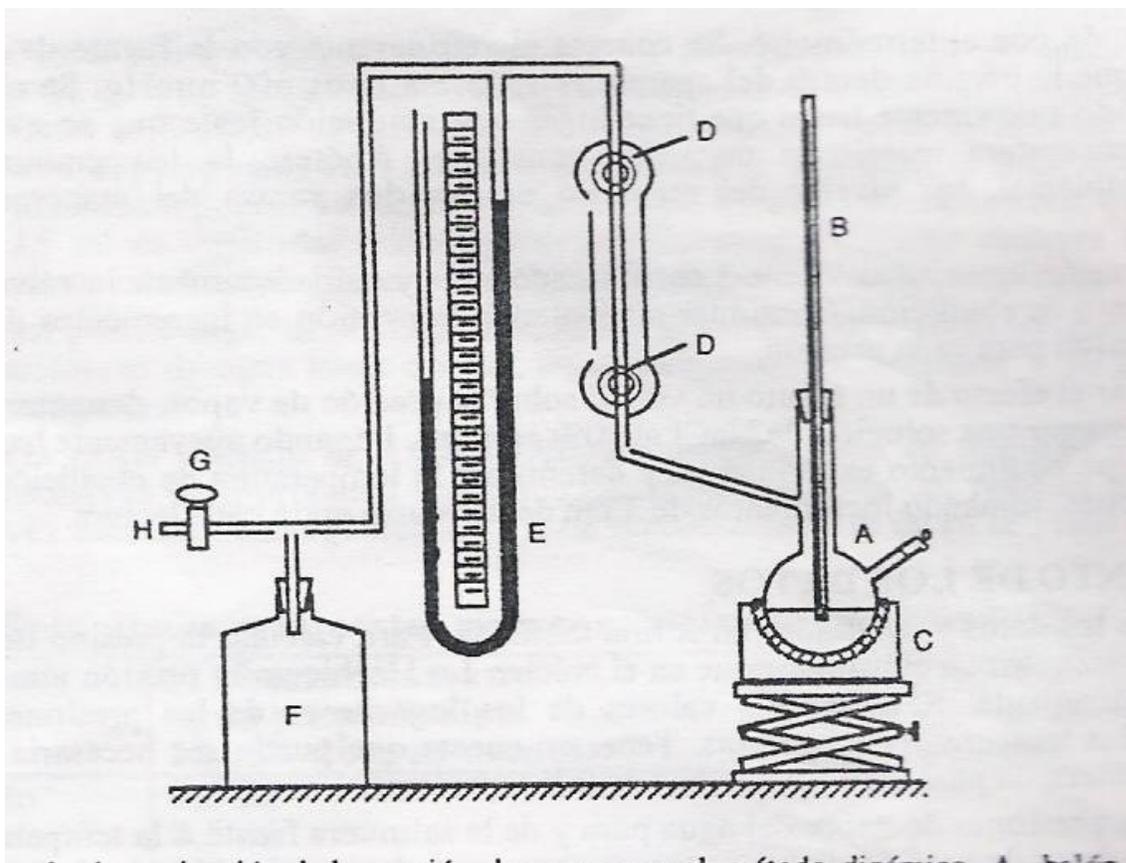


Figura 1.- Equipo para la determinación de la presión de vapor por el método dinámico. A, balón de ebullición. B, termómetro. C, manta de calentamiento D, conexiones de agua para el refrigerante. E, manómetro de rama abierta. F, balón regulador. G, válvula. H, conexión para realizar vacío.

En este experimento se medirá la presión de vapor del agua y de una salmuera (NaCl al 10%) en un intervalo de temperaturas de unos 50°C a 95°C, determinando el punto de ebullición para valores seleccionados de presión. El proceso consiste en imponer al agua una presión definida y medir el punto de ebullición, lo que se conoce como "**método dinámico**". este procedimiento contrasta con el método estático, en el que se mide la presión para temperaturas elegidas arbitrariamente.

### APARATOS Y REACTIVOS

Equipo para medir la presión de vapor como el que se indica en la Figura 1; termómetro de 0° a 100°C; manta de calentamiento; bomba de vacío; 3 perlas de vidrio para regular la ebullición; NaCl al 10%; agua destilada.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El aparato que se va a utilizar se representa en la Figura 1. El calentamiento se hace de mejor modo con la manta de calentamiento y utilizando perlas de ebullición u otros dispositivos a fin de prevenir proyecciones. Obsérvese que en el gráfico el bulbo del termómetro está introducido parcialmente en el líquido. Esto se hace con el objeto de que la temperatura leída sea realmente el punto de ebullición para cada presión particular. Debe cuidarse de prevenir cualquier sobrecalentamiento. Las temperaturas se leerán con precisión de  $\pm 0,1^\circ$ . Dado que sobresale del líquido una longitud considerable de la varilla del termómetro puede ser necesario hacer una corrección por este efecto. Por ello, se debe registrar también la temperatura del aire que rodea a la varilla.

La presión total dentro del sistema, que se puede tomar como presión de vapor del agua, se obtiene hallando la diferencia de nivel del mercurio en las dos ramas del manómetro y combinando esta diferencia con la presión barométrica (620mm Hg para la Hechicera). Si la presión es superior a la barométrica, la diferencia

debe añadirse a esta última. Si por el contrario la presión es menor que la atmosférica, la diferencia ha de restársele a ésta. La presión dentro del aparato puede hacerse menor que la atmosférica por medio de un aspirador de agua o una bomba de vacío conectada en H.

Para hacer la determinación se agrega agua en el balón de ebullición hasta una altura de 4 cm. Se añaden las perlas de vidrio para prevenir ebullición violenta. Se coloca en la boca de la vasija de ebullición el tapón con el termómetro. Se conecta el refrigerante con la fuente de agua. Se vacía el sistema hasta que la presión dentro del aparato se reduce a unos 300mmHg. Se cierra la llave y se calienta el líquido suavemente hasta que tiene lugar una ebullición lenta que se evidencia porque las lecturas de temperatura mantienen un valor constante. Anótese la temperatura del líquido, la temperatura ambiental, los niveles del mercurio en las dos ramas del manómetro y la presión barométrica.

Aumentar la presión aproximadamente 3 cm. abriendo lenta y cuidadosamente la válvula G. Determinar de nuevo el punto de ebullición. Continuar aumentando la presión en incrementos de 3 cm. y medir el punto de ebullición para cada presión.

A fin de estudiar el efecto de un soluto no volátil sobre la presión de vapor, descartar el agua contenida en el balón y agregar una solución de NaCl al 10% en peso, llegando nuevamente hasta una altura de 4 cm. Repetir el procedimiento experimental y determinar la temperatura de ebullición de la solución a distintas presiones, tomando incrementos de 2 a 3 cm. de mercurio entre cada lectura.

## TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Registrar todos los datos y resultados en forma tabulada. Para calcular la presión de vapor a partir de las lecturas manométricas, considerar que en el Núcleo La Hechicera la presión atmosférica es de 620 mmHg aproximadamente. Reportar los valores de los logaritmos de las presiones de vapor y los recíprocos de las temperaturas absolutas. Tener en cuenta que puede ser necesaria la corrección por columna no sumergida para algunas lecturas de la temperatura.

Representar las presiones de vapor del agua pura y de la salmuera frente a la temperatura. Incluir en el mismo gráfico datos de presión de vapor-temperatura para el agua tomados de algún manual.

Preparar un segundo gráfico representando los logaritmos de la presión de vapor del agua pura frente a los recíprocos de la temperatura absoluta. Incluir de nuevo los puntos del manual usados en el gráfico anterior. Calcular la pendiente de la curva experimental por el método de mínimos cuadrados. Usar esta pendiente para calcular el calor de vaporización.

En un último gráfico, representar los datos presión de vapor-temperatura para la solución de NaCl y construir una curva teórica para esta salmuera a partir de los datos de presión de vapor para el agua pura y la Ley de Raoult. Considere la disociación del NaCl en solución para realizar sus cálculos. Justifique cualquier inconsistencia observada entre el comportamiento experimental y el predicho por la Ley de Raoult.

¿Cuál es la precisión de la lectura mínima de los instrumentos de medida utilizados? ¿Cuántas cifras significativas se justifican al expresar el calor de vaporización?

## BIBLIOGRAFIA

I. LEVINE. Físicoquímica. 4a Edición. Edit. McGraw-Hill. España (1997).

H.D.CROCKFORD, S.B. KNIGHT. Fundamentos de Físicoquímica, Cap. III, Compañía Editorial Continental, S.A., 4ta. edición, México (1971).

F. DANIELS, R.A. ALBERTY. Físicoquímica, Cap. 6, Compañía editorial continental, S.A., Novena Edición, México (1969).

H.D.CROCKFORD; J.W. NOWELL. Manual de Laboratorio de Química Física, Editorial Alhambra, S.A., Madrid - México (1961)

S.H. MARON, C.F. PRUTTON. Fundamentos de Físicoquímica, Cap. 6, Editorial Lumusa Wiley, S.A., 2da. edición, México (1971).

S. GLASSTONE, D. LERGS. Elementos de Físicoquímica, Cap. 5, Editorial Médico Quirúrgico, Apéndice de la 2da. edición, Buenos Aires (1970)

## PRACTICA Nº 2

### EQUILIBRIO LIQUIDO -VAPOR: MEZCLAS AZEOTROPICAS Construcción del Diagrama T-xy para el sistema n-Propanol/Agua

#### OBJETIVOS

Construir el diagrama temperatura-composición para un sistema líquido de dos componentes con una mezcla con punto de ebullición mínimo.

Conocer el uso del refractómetro de Abbe como instrumento analítico para determinar la composición de mezclas líquidas de dos componentes.

#### INTRODUCCION TEORICA.

La mayor parte de los sistemas reales en equilibrio gas-líquido presenta desviaciones positivas o negativas en la curva presión-composición. Se observará que los sistemas con mínimo en la curva de presión de vapor presentan un máximo en la curva de temperatura-composición. Las disoluciones que hierven a temperatura máxima o mínima se llaman mezclas azeotrópicas.

Se observa que el diagrama temperatura-composición consta de dos curvas, representando la curva superior las composiciones del vapor en equilibrio con las distintas soluciones a sus puntos de ebullición (curva de rocío), y la curva inferior los puntos de ebullición de estas disoluciones (curva de burbuja). Cuando el sistema tiene una mezcla azeotrópica, las dos curvas se encuentran con pendiente nula a la composición de esta mezcla.

Las condiciones de temperatura y composición de un azeótropo a una presión determinada pueden consultarse en la literatura o estimarse mediante la termodinámica del equilibrio gas-líquido, que para presiones moderadas establece que :

$$(1) \quad f_i^v = f_i^l = P \cdot y_i = \gamma_i \cdot \chi_i \cdot p_i^*$$

donde  $f_i$  representa la fugacidad de la sustancia  $i$  en las fases vapor ( $v$ ) y líquida ( $l$ ),  $P$  es la presión,  $\gamma_i$  representa el coeficiente de actividad en fase líquida,  $p_i^*$  es la presión de vapor de la sustancia  $i$  pura, y  $\chi_i$  e  $y_i$  representan las fracciones molares del componente  $i$  en el líquido y el vapor al equilibrio. En la condición azeotrópica se cumple que  $x_i = y_i$ , por lo que para un sistema binario se tendrá :

$$(2) \quad P = \gamma_1^l \cdot p_1^* = \gamma_2^l \cdot p_2^*$$

Las presiones de vapor pueden consultarse en manuales o estimarse por correlaciones (Clausius-Clapeyron, Antoine, Riedel, etc.), y dependen únicamente de la temperatura azeotrópica. Para el cálculo de los coeficientes de actividad en sistemas binarios, pueden emplearse ecuaciones empíricas como las desarrolladas por Van Laar

$$(3) \quad \ln \gamma_1 = A \left( \frac{B x_2}{A x_1 + B x_2} \right)^2; \ln \gamma_2 = B \left( \frac{A x_1}{A x_1 + B x_2} \right)^2$$

Estas expresiones tienen la ventaja que el coeficiente de actividad depende únicamente de la composición molar de la fase líquida en equilibrio. Los valores de  $T$  y  $x$  que satisfagan la ecuación (2) al utilizarse en el cálculo de las presiones de vapor y de los coeficientes de actividad, definen las condiciones del azeótropo a la presión de trabajo. Para establecer experimentalmente un diagrama de fase gas-líquido para un sistema con azeótropo, se han determinado los puntos de ebullición de distintas disoluciones y la composición de vapor asociado con cada disolución. En este experimento se determinarán la composición de los residuos y de los destilados

provenientes de la destilación de mezclas n-propanol(1)/agua(2), por medición de sus índices de refracción, y se determinarán las condiciones de temperatura y composición del azeótropo. El par líquido n-propanol(1)/agua(2) es un buen ejemplo de sistema no ideal con una mezcla de punto de ebullición mínimo. La mezcla azeotrópica a la presión de una atmósfera tiene un punto de ebullición de 87,72°C y una composición de 28,3 por 100 en peso de agua. Finalmente, los coeficientes de Van Laar para este sistema son  $A=2,9095$  y  $B=1,1572$ .

## REACTIVOS, MATERIAL DE VIDRIO Y EQUIPOS.

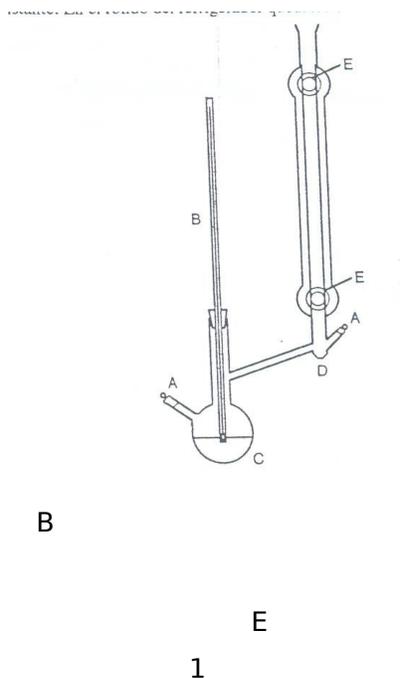
Agua bidestilada y n-propanol p.a

Aparato especial para puntos de ebullición, como se indica en la figura 1; soporte de hierro y pinzas, termocupla de 100°C, manta calefactora, veinticuatro frascos con tapón-hermético; pipetas para tomar muestras del balón de ebullición y para introducir en ella los componentes, refractómetro de Abbe, barómetro. Propipeta.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El aparato especial que se indica en la figura 1 consta de un balón de ebullición de 100 ml, un refrigerante de reflujo con un pequeño depósito para retener el destilado y dos aberturas cerradas con tapones normalizados, para tomar las muestras de destilados y residuos. El termostato está graduado en intervalos de 0.1°, y su bulbo se debe sumergir de modo que quede cubierto por el líquido aproximadamente en su mitad. Una manta calefactora es muy práctica para calentar el matraz de ebullición, aunque puede utilizarse una unidad de calefacción eléctrica introducida en el líquido. Debe cuidarse de que no se produzcan sobrecalentamientos.

Para realizar el experimento se calientan las distintas soluciones de manera que se produzca ebullición a temperatura constante. En el fondo del refrigerador quedarán retenidos los destilados.



**Figura 1.** Equipo de trabajo para la construcción del diagrama de fase gas-líquido de un binario. A, tapones de vidrio normalizados. B, termocupla de 100°C en 0,1°C. C, balón de destilación con dos ramas de 100ml. D, depósito para recoger destilado. E, conexiones de agua para refrigerarte.

Con una pipeta se toma una muestra de cada destilado y al mismo tiempo se toma una muestra del residuo del matraz. Se lee y se anota la temperatura de ebullición de cada disolución. Antes de tomar la muestra se debe vaciar el depósito de retención por lo menos dos veces inclinando todo el aparato. **Recuérdese que el 1-propanol es volátil e inflamable.** Por ello, se debe apagar o separar el mechero antes de abrir los tapones. Se tomarán muestras de 1 ml aproximadamente, que se pondrán en frascos de unos 15 ml de capacidad adecuadamente rotulados. Mantener siempre los frascos bien cerrados, para prevenir cambios en la composición debido a evaporación selectiva.

1. Determinar en primer lugar el punto de ebullición del n-propanol puro. A continuación, añadir porciones sucesivas de agua hasta que las composiciones del destilado y de residuo se hagan esencialmente iguales.
2. Vaciar toda la vasija y añadir agua pura. Después de determinar su punto de ebullición, añadir porciones sucesivas de n-propanol hasta que las composiciones del residuo y del destilado se hagan otra vez esencialmente iguales. Una serie recomendable se da en la Tabla 1.

**TABLA 1.- Soluciones propuestas para construir el diagrama T-xy**

	(1) Incrementos de agua para añadir a	(2) Incrementos de n-propanol para añadir
Volumen Inicial	25 ml. de n-propanol	15 ml. de agua
1 <sup>er</sup> incremento	0,5 ml	1,0 ml
2 <sup>do</sup> incremento	0.5 ml	2,0 ml
3 <sup>er</sup> incremento	2.0 ml	9.0 ml
4 <sup>to</sup> incremento	2.5 ml	9.0 ml
5 <sup>to</sup> incremento	2.5 ml	12.0 ml
6 <sup>to</sup> incremento	5.0 ml	15.0 ml

**Precauciones:**

-Caliente las soluciones **muy suavemente**. Mantenga en lo posible el control de la manta de calefacción sobre el valor de 15 (cuarta parte de la capacidad máxima).

-Antes de realizar cualquier adición permita que el sistema se enfríe hasta alcanzar 75°C.

-Se analiza cada muestra de destilación o residuo permitiendo que se enfríe en los frascos dispuestos para ello y midiendo luego su índice de refracción. Para esto último se habrá preparado previamente una curva índice de refracción-composición para soluciones de agua y n-propanol, midiendo los índices de refracción de mezclas como las indicadas en la Tabla 2, a la temperatura conveniente.

**TABLA 2.- Soluciones para construir la curva índice de refracción-composición**

Muestra N°	Composición de la muestra
1	n-propanol
2	Agua pura
3	5ml de n-propanol y 1ml de agua
4	4ml de n-propanol y 2ml de agua
5	3ml de n-propanol y 3ml de agua
6	2ml de n-propanol y 4ml de agua
7	1ml de n-propanol y 5ml de agua

A partir de las densidades del n-propanol y agua, calcular el número de moles de cada componente en las mezclas y la

fracción molar. Representar los índices de refracción frente a la fracción molar y trazar la curva más ajustada a través de los puntos. Con esta curva se pueden determinar inmediatamente las composiciones de los destilados y residuos a partir de los valores de los índices de refracción.

Naturalmente, las medidas habrán de hacerse a la misma temperatura que la que utilizó para preparar la curva. índice de refracción-composición.

## TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Se obtiene la curva composición-temperatura representando las composiciones de los distintos pares de destilados y residuos, expresadas como fracciones molares, frente a sus temperaturas de ebullición. Se trazan las correspondientes curvas para las composiciones de los destilados y los residuos que deberán ser tangentes para la composición de la mezcla azeotrópica. Si los datos experimentales no son completos, como lo manifiestan los huecos bastante notables de las curvas, será necesario preparar disoluciones adicionales con las composiciones adecuadas.

Calcular la composición de la mezcla azeotrópica en porcentaje en peso y comparar con el valor dado anteriormente en este experimento. ¿Coinciden el valor hallado con el dado para el punto de ebullición de la mezcla azeotrópica. Calcule la composición y temperatura del azeótropo a partir de la termodinámica del equilibrio gas-líquido a la presión de trabajo del laboratorio (aproximadamente 820 mbar). Compare el resultado de este cálculo con las condiciones del azeótropo obtenidas experimentalmente. Analice el efecto de la presión sobre la temperatura y composición azeotrópica.

¿Se ha prestado la debida atención a la precisión con que se midieron los distintos volúmenes utilizados para construir la curva índice de refracción-composición? ¿Con qué precisión es necesario leer el índice de refracción de las distintas muestras de destilado y residuo para establecer satisfactoriamente la curva punto de ebullición-composición? ¿Hasta qué punto es importante controlar la temperatura para determinar los índices de refracción de las distintas mezclas?

## BIBLIOGRAFIA

H.D. CROCKFORD, S.B. KNIGHT. **Fundamentos de Fisicoquímica**. Cap. 4, Editorial C.E.C.S.A., 2da. Edición. México. (1968)

F. DANTIELS, R.A. ALBERTY. **Fisicoquímica**. Cap. 9, Editorial C.E.C.S.A., 2da. Edición, New York, (1961)

S.L. GLASSTONE. **Elementos de Fisicoquímica**. Cap. 12, Editorial Médico-Quirúrgica, 2da. Edición, Buenos Aires. (1970)

G.W. CASTELLAN. **Fisicoquímica**. Editorial Fondo Educativo Interamericano. Bogotá (1975)

R. PERRY (Ed.). **Manual del Ingeniero Químico**. 6a Edición. Cap. 13. Edit. McGraw-Hill. México, D.F. (1992)

**PRACTICA N° 3**  
**LABORATORIO DE FISICOQUIMICA**  
**EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO : SISTEMA DE DOS COMPONENTES.**

**OBJETIVOS.**

Construir el diagrama de fases sólido-líquido del sistema naftaleno-ácido benzoico a través del análisis térmico de curvas de enfriamiento.

Determinar la temperatura y composición eutéctica del binario naftaleno-ácido benzoico.

Calcular el calor de fusión de los componentes del sistema mediante la aplicación de la ecuación de solubilidad ideal de un soluto.

**INTRODUCCIÓN.**

En el conjunto de diagramas de fases para dos componentes, se observan comportamientos diversos en los cambios de fase líquido-sólido. El más sencillo de estos casos es aquel en el cual los componentes son totalmente miscibles en la fase líquida y totalmente inmiscibles en la fase sólida. En la Figura 1 se presenta un diagrama de fases sólido-líquido, típico de tales sistemas.

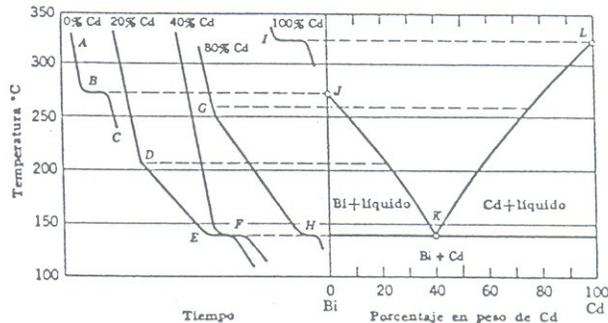


Figura 1.- Curvas de enfriamiento y diagrama de fases para el sistema Bi-Cd.

Figura 1.- Curvas de enfriamiento y diagrama de fases para el sistema Bi-Cd

Cuando un líquido puro es enfriado en forma controlada, su temperatura disminuye continuamente y en forma proporcional a su calor específico, hasta que se inicia el cambio de fase al estado sólido (segmento A de la curva a 0% Cd en la Figura 1). A partir de ese instante, la temperatura del sistema permanecerá constante por un período que puede relacionarse con el calor de fusión de la sustancia (segmento B). Cuando todo el líquido ha solidificado y persiste el enfriamiento, la temperatura continuará descendiendo, esta vez proporcionalmente al calor específico del compuesto en fase sólida (segmento C). Se dice que en las etapas de enfriamiento B se retira calor **latente** (por la ocurrencia del cambio de fase), mientras que en A y C se extrae calor **sensible** del sistema (no se observa este cambio).

La trayectoria conformada por A, B y C constituye una **curva de enfriamiento**, y la técnica de construcción de curvas de enfriamiento por retiro controlado de calor de un sistema se denomina **análisis térmico**.

En general, cuando se consideran soluciones en lugar de líquidos puros, debe esperarse un comportamiento diferente. Por ejemplo, al enfriar en forma controlada una solución Cd-Bi al 20% en Cd, la misma disminuirá su temperatura en forma proporcional a su calor específico (Figura 1). Luego, al alcanzar el punto D, el Bi comenzará a cristalizar, mientras que el Cd y el Bi remanente continúan enfriándose en solución; se verifica entonces el retiro simultáneo de calor sensible y latente, lo que produce una inflexión en la trayectoria de enfriamiento. A una temperatura y composición de la solución determinados, el Cd comienza a solidificar también, por lo que la temperatura permanecerá constante pues sólo se verifica retiro de calor latente. En este punto se encuentran en equilibrio cristales de Bi y Cd con una solución de composición representada por el punto K. Tal punto se denomina **eutectico** ("de fusión fácil", del griego) y corresponde a la mínima temperatura de fusión a la cual una mezcla del binario puede fundir. Si se construye una cuna de enfriamiento a la composición eutéctica (40% Cd), no se observan quiebres (no ocurre en ningún momento el retiro simultáneo de calor latente y sensible), y el sistema presenta un comportamiento similar al de una sustancia pura

Finalmente, vale recordar que, en teoría, las líneas de equilibrio sólido-líquido de binarios donde los compuestos son totalmente miscibles en fase líquida e inmiscibles en fase sólida, pueden construirse mediante la ley de solubilidad ideal:

$$\ln(x_{sto}) = -\frac{\Delta H_{f.sto}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f.sto}} \right) \quad (1)$$

donde  $x_{sto}$ ,  $T_{sto}$  y  $\Delta H_{f.sto}$  son, respectivamente, la fracción molar, la temperatura de fusión y el calor de fusión de la sustancia, **Mejorar complementando la teoría de quién sería soluto** considerada como soluto. R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta a la cual se encuentra la solución saturada. No obstante, es sabido que la validez de esta expresión está restringida a unos pocos sistemas reales.

## REACTIVOS Y EQUIPOS

Ocho tubos de ensayo, un balón de 250 ml con aceite vegetal comestible, termocupla de 1000°C con precisión de 0,1°C o termómetro e 150 °C con precisión de 0,1°C, manta de calentamiento de 250 ml de capacidad, soporte universal y pinzas, balanza analítica con 0,001g de precisión. Naftaleno, ácido benzoico, y granos de arena fina.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparar sobre el papel aluminio 0,50 g de cada una de las mezclas de naftaleno y ácido benzoico estipuladas en la tabla 1 y colocarlas en tubos de ensayo rotulados convenientemente.

Tabla 1.- Mezclas de naftaleno vs. ácido benzoico a ser utilizadas en la construcción del diagrama de fases.

Tubo No	Porcentaje en peso del Naftaleno	Tubo No	Porcentaje en peso del Naftaleno
1	0	5	70
2	25	6	80
3	45	7	90
4	65	8	100

Agregar aceite comestible en un balón de 250 ml y sumergir en él el extremo de un tubo de ensayo que contiene la mezcla de naftaleno y ácido benzoico a estudiar. Sujetar externamente el tubo con pinzas. Los tubos de ensayo deben estar cerca del fondo del balón, sin tocarlo, y el nivel de aceite debe estar aproximadamente 1 cm. por encima del nivel de la muestra sólida. Introduzca un la termocupla, o el termómetro según el caso, en el tubo de ensayo a analizar.

Después de ser colocada la muestra, se debe calentar con la manta de calentamiento a temperatura baja. Anote la temperatura a la cual empieza a fundir la muestra. Detenga el calentamiento cuando falte alrededor del 25% de la muestra por fundir; el calor en tránsito en el aceite será suficiente para completar el cambio de fase. Anotar la temperatura a la cual justo termina la fusión de la muestra.

Vigile la temperatura hasta que ésta comience a descender (todo el sistema debe estar líquido). En ese instante, agregue un grano de arena al interior del tubo y comience a medir el tiempo que transcurre. Registre cada  $\frac{1}{2}$  minuto el valor de la temperatura y/o el tiempo para cada variación de temperatura de  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Permita el enfriamiento del sistema, y anote la temperatura y tiempo en los cuales empieza a formarse el primer cristal en el fondo del tubo. Detenga la experiencia un minuto después de verificar que toda la mezcla ha cristalizado. Mantenga la atención en la forma del termograma que se construye identificando los puntos de inflexión y de temperatura constante

Repita el procedimiento anterior para el resto de los tubos, hasta completar el estudio de todas las mezclas preparadas inicialmente.

### **TRATAMIENTO DE LOS DATOS**

Con los puntos de fusión de cada una de las mezclas y de los componentes puros, construir el diagrama temperatura-composición del sistema y determinar el punto eutéctico del mismo en la intersección de las dos curvas de equilibrio. Comparar con el valor teórico reseñado en la bibliografía.

Construir las curvas de enfriamiento para cada composición, e intente relacionar la forma de las mismas con el diagrama de fases ya construido. Explique cuáles son las principales limitaciones del análisis térmico implementado en la práctica.

Construir el diagrama de fases teórico para el sistema naftaleno-ácido benzoico haciendo uso de la ley de solubilidad ideal.

Utilizando el diagrama de fases construido, calcular que cantidad de cristales se obtendrían al calentar una mezcla naftaleno-ácido benzoico con 30% de naftaleno hasta  $80^{\circ}\text{C}$ .

### **BIBLIOGRAFIA**

F. DANIELS ; R. ALBERTY. Fisicoquímica. 2ª edición. CECSA : México, D.F. (1972)

S'A. International Critical] Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. Vol. IV McGraw Hill Book Company (1928)

P.W. ATKINS. Fisicoquímica. 3a Edición. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. EUA (1991)

## PRACTICA N° 4

### EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO: LIQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES Determinación de la temperatura crítica del sistema fenol/agua

#### OBJETIVOS

En esta práctica se desean determinar las solubilidades del sistema fenol/agua a diferentes temperaturas. Se desea establecer la temperatura crítica de la disolución y la composición de la mezcla en este punto. En la segunda parte de la práctica se estudia el efecto de ciertos aditivos sobre la temperatura crítica de la disolución.

#### REACTIVOS MATERIALES Y EQUIPOS

Fenol concentrado, naftaleno, ácido acético y cloruro de potasio.

Bureta de 50 ml, pinza y soporte, vaso de precipitado de 1000 ml, 6 tubos de ensayo Pirex con bordes y dimensiones de 16x150mm, 1 disco con 6 perforaciones para colocar los tubos, termocupla con lectura de 0-1000°C, o termómetro de 0-150°C, agitador magnético.

Plancha de calentamiento.

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

##### a) DETERMINACION DE LA TEMPERATURA CRÍTICA DE DISOLUCIÓN.

Pesar en cada tubo de ensayo las siguientes cantidades de fenol, apreciando al centigramo: 1,00 - 1,50 - 2,00 - 2,50 - 3,00 - 3,50 respectivamente. Rotular los tubos. (**PRECAUCIÓN: el fenol puede producir quemaduras importantes en la piel**).

Añadir a cada tubo, mediante una bureta, el volumen de agua necesario hasta obtener un peso total de 6 gramos. Tapar cada tubo con algodón.

Colocar los dos primeros tubos en un vaso de precipitado de 1000ml con agua destilada, agitador magnético, disco con perforaciones y provisto de una termocupla o termómetro. Calentar el sistema con la plancha de calentamiento a unos 40°C sin dejar de agitar los tubos. Anotar para cada tubo la temperatura a la cual su contenido se hace transparente, debido al cambio de sistema bifásico (heterogéneo) a monofásico (homogéneo). Cuando esto haya sucedido en todas las muestras, dejar enfriar lentamente, anotando ahora la temperatura a la cual retorna la turbidez en cada tubo. Repetir el proceso para los tubos restantes.

Construir el diagrama de fases aproximado según se explica posteriormente, y determine la composición crítica del sistema antes de proceder al apartado (b).

##### b) EFECTO DE CIERTOS ADITIVOS SOBRE LA TEMPERATURA CRITICA DE DISOLUCION.

Preparar tres mezclas en tubos de ensayo con la composición de la solución crítica (obtenida anteriormente) y añadir a cada uno, alguna de las sustancias siguientes, **en concentración de 0,1 moles por 1000 gramos de solución**: cloruro de potasio; naftaleno; ácido acético. Volver a determinar la temperatura a la cual los sistemas heterogéneos se vuelven homogéneos y viceversa, tal como se hizo anteriormente. Tabular los resultados.

#### TRATAMIENTO DE LOS DATOS.

Hacer una tabla con la composición en peso y en fracción molar de cada mezcla y con las temperaturas a las cuales se vuelven transparentes al calentar y turbias al enfriar, en otra columna anotar el valor medio de cada pareja de temperaturas. Realizar este paso para los tubos sin aditivos y con aditivos.

Construir el diagrama de fases graficando las temperaturas promedio en función de la composición tanto molar como en peso y midiendo los puntos obtenidos. El máximo de la curva dará la temperatura crítica de la solución y la composición correspondiente a ésta. Indique las áreas que presentan una y dos fases.

A partir de los gráficos, determinar la temperatura y composición del punto crítico del binario y compararlos con los valores reportados en la literatura. Incluir también los ensayos con aditivos. Discutir la regla de las fases y aplicarla al sistema estudiado. Exponer la causa física de la inmiscibilidad parcial del sistema estudiado, dando algunos ejemplos de sistemas que presenten el mismo fenómeno. Explicar los efectos de los diferentes aditivos sobre la solubilidad mutua del fenol y el agua. Finalmente, demostrar la aplicación de la regla de la palanca utilizando una de las líneas de reparto del sistema.

## **BIBLIOGRAFIA**

-S. GLASTONE. **Tratado de Química Física**. Editorial Aguilar, Madrid (1966)

M. URQUIZA. **Experimentos de Físicoquímica**. Editorial Limusa Wiley, México (1969). G.W. CASTELLAN. **Físicoquímica**. Editorial Fondo Educativo Intera-mericano, México (1971).

F. DANIEL-S, R. ALBERTY. **Físicoquímica**. Compañía Editorial Continental S.A., 9a. edición, México (1969).

**PRACTICA N° 5**

**EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO.SISTEMA DE TRES COMPONENTES**  
**Agua / n-Butanol / Acido Acético**

**OBJETIVO**

Construir el diagrama de fases de un sistema líquido de tres componentes: agua, n-butanol y ácido acético.

**INTRODUCCION TEORICA**

En un sistema de tres componentes se tiene un medio excelente para representar composiciones como lo es el uso del triángulo equilátero. Sin embargo, esta es una representación bidimensional y si se desea añadir otra variable, como la temperatura, se ha de emplear una tercera dimensión, resultando una figura en el espacio. En este experimento, trabajaremos a temperatura constante y nos limitaremos a examinar el procedimiento para representar datos de composiciones de tres componentes en el triángulo equilátero. En cada lado del triángulo representaremos los porcentajes de uno de los componentes, señalando los intervalos convenientes de los porcentajes, como se indica en la figura 1. Obsérvese que cada esquina del triángulo representa 100% de uno de los componentes.

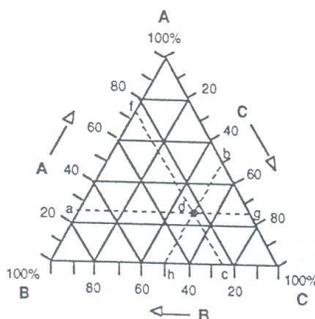


Figura 1: Punto d: 25% A, 25% B y 50% C.



Figura 2: Diagrama de Solubilidad del sistema ácido acético/n-butanol/agua.

Figura 1 el punto "d" representa la composición de la mezcla formada por 25% de A, 25% de B y 50% de C.

**Figura 1:** Punto d: 25% A, 25% B y 50% C.  
 Diagrama de *Solubilidad* del sistema acético/n-butanol/agua.

**Figura 2:** Diagrama de Solubilidad del sistema ácido acético/n-butanol/agua.

En la Figura 1 el punto "d" representa la composición de la mezcla formada por 25% de A, 25% de B y 50% de C.

Obsérvese que para establecer el punto **d** se necesitan sólo dos de las líneas ag, hb y fc. Obsérvese también que una mezcla que sólo contenga dos de los componentes se representaría por un punto de uno de los lados del triángulo. De la geometría del triángulo equilátero resulta que la suma de las líneas dh, da y df (las cuales representan los porcentajes de A, B y C respectivamente), iguala a 100%. Del mismo modo, la suma de las líneas análogas trazadas para cualquier otro punto dentro del triángulo sería igual a 100%. Un procedimiento alternativo que se utiliza algunas veces es el llamado de representación en la perpendicular, el cual no se discute en este texto.

En el sistema ácido acético/n-butano/agua, dos de los componentes, n-butanol y agua, son parcialmente miscibles. Por el contrario, ácido acético y n-butanol o agua y ácido acético son miscibles en todas las proporciones. Consideremos primeramente una mezcla de n-butanol y agua. Estará formada por dos capas, una de ellas rica en n-butanol. Las cantidades relativas de las dos capas dependen de las cantidades de n-butanol y de agua mezcladas inicialmente.

Si se añade a esta mezcla una pequeña porción de ácido acético se distribuye éste entre las dos capas. Además se encuentra que se ha disuelto algo de agua en la solución rica en n-butanol y algo de n-butanol en la capa acuosa. Las composiciones de las dos capas resultantes, establecidas por procedimientos analíticos adecuados se hallan en puntos semejantes a los a y b de la Figura 2. La línea que une estos dos puntos de composición en equilibrio se llama línea de reparto. Esta línea no es necesariamente paralela a la base.

Si se añade más ácido acético, las dos capas líquidas cambian de composición (puntos c y d). La recta que une a estos dos puntos da otra línea de reparto. A medida que se añade ácido la composición de las dos capas líquidas se hace más semejante una a otra. Sin embargo, la característica más significativa del proceso es que la cantidad de una de las fases se hace cada vez menor. Eventualmente, una de las fases desaparece y queda una sola capa líquida. Esta capa persiste aunque se continúe la adición de ácido.

La adición de ácido acético a distintas mezclas de n-butanol y agua termina por producir sistemas líquidos de una sola fase. Las composiciones donde el sistema bifásico cambia a homogéneo, definen la denominada "**curva de solubilidad**", cuya representación genérica se muestra en la figura 2. Se observará que esta curva va desde una solución rica en n-butanol hasta una fase rica en agua. Una mezcla cualquiera dentro del área que encierra la curva se separará en dos capas líquidas, y cualquier mezcla del área exterior a la curva formará una sólo capa líquida. La posición de la curva cambia con la temperatura.

Consideremos ahora las dos disoluciones, a y b, de la Figura 2 y la línea que las une. Cualquier disolución de composición total que se halle sobre la línea de reparto formará un sistema de dos fases de composición a y b. Las cantidades relativas de las dos fases dependerá de la composición total. Si la mezcla total es rica en agua, la composición global se hallará sobre un punto próximo a la composición a sobre la recta de reparto; en este caso la cantidad de la fase a será mucho mayor que la cantidad de la fase b. Si, por el contrario, la mezcla total es rica en n-butanol, la composición global se hallará cerca de la composición b sobre la línea de reparto y predominará la fase alcohólica.

En la figura 2 se han trazado algunas líneas de reparto para el sistema ácido acético/n-butanol/agua. Estas líneas no son paralelas a la base n-butanol/agua ni unas a otras. A medida que el porcentaje de ácido acético se hace mayor, las composiciones de las dos fases se aproximan y las líneas de reparto se hacen cada vez más pequeñas. Las composiciones de las dos fases se hacen iguales en un punto llamado punto de doblez o punto crítico. En este experimento el alumno habrá de establecer la curva de solubilidad para una temperatura dada y determinará algunas líneas de reparto. El experimento se realizará a la temperatura ambiente. Si se desean resultados más precisos habrá de utilizarse un baño de temperatura constante.

## **APARATOS, INSTRUMENTAL Y REACTIVOS**

Acido acético glacial, n-butanol, hidróxido de sodio 0,5N, indicador de fenolftaleína y agua destilada.

Ocho erlenmeyer esmerilados de 50 ml con tapón de vidrio, una bureta de 50 ml, dos micro-buretas de 10 ml, dos pinzas para bureta, dos soportes universales, un embudo de decantación de 100 ml., pipeta de 5 ml, propipeta. Balanza analítica para análisis.

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

### **CURVA DE SOLUBILIDAD.**

Preparar mezclas de agua y n-butanol que contengan 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 por 100 de peso de agua. El volumen total de cada disolución debe ser de unos 7 ml. Las mezclas se pueden preparar calculando el número de mililitros de cada componente que es necesario añadir a cada una de las mezclas anteriores y midiendo con buretas las cantidades convenientes. Las composiciones no tienen que ser necesariamente las que se han dado. Sin embargo, se han de conocer con precisión. Estas mezclas formarán dos capas, siendo la inferior la capa

acuosa. Cuando se agita se produce una dispersión turbia, pero las dos capas se vuelven a formar inmediatamente después que ha cesado la agitación. Se titula a continuación cada una de las mezclas con ácido acético glacial hasta que desaparezca la turbidez que se produce con la agitación. Utilice una micro-bureta para medir los volúmenes de ácido añadidos. Después de cada adición de ácido, agitar vigorosamente durante varios segundos y observar si las capas permanecen o no. Cuando disminuye el volumen de una de las fases habrá que tener cuidado de no sobrepasar el punto en el cual desaparece la turbidez. Si se pasara el punto final, añadir pequeñas porciones de n-butanol y agua hasta que reaparezca la turbidez, y titular de nuevo con el ácido.

Calcular la composición de cada disolución en el punto que desaparece la turbidez. Calcular la composición en porcentaje en peso y en fracción molar. Representar los dos conjuntos de valores en papel coordinado triangular. Estos puntos establecen la curva de solubilidad para la temperatura a que se realizó el experimento. Si quedan claros en la construcción de la curva, estimar las disoluciones de n-butanol y agua que se necesitan para completar los datos. Preparar estas disoluciones y titular con el ácido.

#### LÍNEAS DE REPARTO.

Preparar las disoluciones indicadas en la Tabla 1.

**TABLA 1. Mezclas a preparar para la determinación de líneas de reparto**

Disolución N°	n-butanol (ml)	Agua (ml)	Acido Acético (ml)
1	15	14	1
2	15	13	2
3	15	12	3

Agitar bien cada una de las mezclas durante unos dos minutos en un embudo de decantación de 100 ml. Se formarán dos capas líquidas, siendo la inferior la capa acuosa. Determinar el porcentaje de ácido acético en cada capa titulando una muestra de esa capa con hidróxido sódico aproximadamente 0.5 N. Con este objeto, pesar con precisión muestras de 5 ml. aproximadamente de cada fase. La normalidad exacta de hidróxido sódico no es esencial. Lo que sí se debe conocer es su título en ácido acético. Se determina éste, titulando con base una muestra pesada del ácido, aproximadamente 1g. A partir de las titulaciones y de los pesos calcular el porcentaje en peso del ácido acético en cada capa.

#### TRATAMIENTO DE LOS DATOS.

Para determinar las líneas de reparto, calcular los porcentajes en peso de las disoluciones de la tabla 1 y representarlos en el diagrama de solubilidad. Estos puntos se hallarán dentro de la curva de solubilidad. A continuación, representar los porcentajes de ácido acético en las capas ricas en agua en el lado del agua de la curva de solubilidad, los porcentajes de acético en las capas ricas en n-butanol en el lado del n-butanol de la curva de solubilidad. **Unir las parejas de puntos con una línea recta. Estas rectas deben pasar por los puntos que dan las composiciones globales de las distintas mezclas.** Si las líneas de reparto obtenidas con las cuatro mezclas de la tabla 1 no establecen con bastante precisión el punto de doblez, se deberán preparar mezclas adicionales y establecer algunas líneas de reparto más. ¿Cuál es la composición aproximada del punto de doblez?

Trazar la curva de solubilidad en dos diagramas, representando en un caso el porcentaje en peso y en el otro la fracción molar. Para obtener los moles de cada componente, dividir los distintos porcentajes en peso por las respectivas masas moleculares. Para obtener las fracciones molares sumar el número total de moles y dividir por esta suma los moles de cada componente. Comparar en forma crítica los resultados obtenidos con los reportados en la literatura.

#### BIBLIOGRAFIA

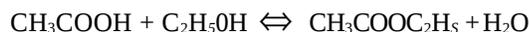
- LAIVDORT-BORNSTEIN (Eds.). **Zahlenwerte und Fnnktionen**. Edit. Springer-Verlag, Berlín (1959). p. 551
- H. STEPHEN. **Solubilities of Inorganic&Organic Compounds**. Vol. 2. Parte 2. Pergamon Press. Inglaterra (1964) p. 1051
- S. GLASSTONE. **Tratado de Química Física**. Editorial Aguilar, Madrid (1966)
- F. DANIELS, R. ALBERTY. **Fisicoquímica**. Compañía Editorial Continental, México (1969).

**PRACTICA N° 6**  
**LABORATORIO DE FISICOQUIMICA**  
**EQUILIBRIO HOMOGENEEO**

**Sistema etanol-ácido acético-agua-acetato de etilo**

**OBJETIVO**

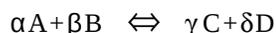
El objetivo de este experimento es determinar la constante de equilibrio de la reacción:



por análisis químico de la mezcla de equilibrio.

**INTRODUCCION TEORICA**

Para la reacción hipotética general:



donde A, B, C y D son especies químicas y  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  son coeficientes estequiométricos, la constante de equilibrio viene dada por la expresión:

$$K = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta} \quad (1)$$

Si consideramos una reacción que tenga lugar enteramente en fase líquida, y si hacemos la suposición de que las actividades son iguales a las concentraciones, esta expresión se puede escribir como:

$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (2)$$

Los corchetes indican que las distintas concentraciones se expresan en moles por litro, y el subíndice c en  $K_c$  indica que se han suprimido explícitamente los coeficientes de actividad de la expresión de K. En la reacción de esterificación que se desea estudiar se cumple que  $\alpha = \beta = \gamma = \delta = 1$ , por lo que:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{(n_E/V) (n_W/V)}{(n_{AA}/V) (n_{Et}/V)} = \frac{n_E \cdot n_W}{n_{AA} \cdot n_{Et}} \quad (3)$$

donde  $n_{AA}$ ,  $n_{Et}$ ,  $n_E$  y  $n_W$  representan el número de moles de ácido, alcohol, éster y agua en cualquier mezcla en equilibrio de volumen total  $V$ . Como los volúmenes se compensan, no es necesario determinar el volumen de la mezcla de

El procedimiento general para determinar el valor de una constante de equilibrio por análisis químico, es el siguiente: Se preparan una serie de mezclas que contengan distintas cantidades de los reactivos y de los productos, algunas con exceso de los reactivos y otras con exceso de los productos. De este modo, el equilibrio se aproximará por las dos partes al estado de equilibrio.

El cambio de  $K_c$  con la temperatura está dado por la expresión:

$$d[\ln(K_c)]/dt = \Delta H / RT^2 \quad (4)$$

Para la reacción estudiada del calor de reacción  $\Delta H$  se aproxima a cero, por lo que  $K_c$  es casi independiente equilibrio de la temperatura. No es necesario, pues, estudiar la reacción a temperatura rigurosamente constante.

El tiempo necesario para que se establezca el equilibrio se acorta si se utiliza ácido clorhídrico como catalizador. Sin embargo, la adición de ácido clorhídrico altera la naturaleza del medio de reacción, y se afecta el valor de la constante de equilibrio. En general, las constantes de equilibrio halladas en disoluciones ácidas son mayores que el valor 4,0 hallado cuando se utiliza agua como disolvente.

## APARATOS Y PRODUCTOS

Balanza analítica; pipetas de 1, 2 y 5 ml; nueve erlenmeyer de 50 ml. de boca estrecha y con tapón de vidrio; buretas, matraces, soporte y pinzas; ácido acético glacial; etanol absoluto; acetato de etilo; ácido clorhídrico 3N; hidróxido sódico 0,5N; indicador de fenoltaleína.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Determinar la densidad de la solución de HCl 3N pesando con precisión 10 ml de la misma, medidos con pipeta volumétrica. Las densidades de los compuestos pueden determinarse experimentalmente o en algún manual a partir de la temperatura de trabajo. Seguidamente, preparar las mezclas sugeridas en la tabla 1. Pipetear las cantidades que se indican a los frascos de 50 cc., con tapón de vidrio y taponarlas inmediatamente, asegurándose de que cierren bien. Determinar cuántos gramos de cada sustancia se introdujeron en cada frasco inicialmente, haciendo uso de la densidad de cada sustancia. El número de moles inicialmente presente se puede calcular a partir de los distintos pesos. El número de moles de agua añadidos con el ácido clorhídrico se calcula a partir de la concentración y densidad de la solución ácida.

Tabla 1.- Volúmenes sugeridos para la preparación de mezclas a utilizar en el estudio del equilibrio químico de la esterificación del ácido acético con etanol.

Frasco N°	Hcl 3N (ml)	Etanol (ml)	Ácido Acético ((ml)	Éster (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)
1	5			5	
2	5			3	2
3	5			2	3
4	5	4	1		
5	5	3	2		
6	5	2	3		
7	5	1	4		
8	5		1	4	
9	5	1		4	

Dejarlos frascos a la temperatura ambiente, agitando de vez en cuando, durante cuatro días al menos. (preferiblemente durante una semana). Titular las mezclas en equilibrio, utilizando disolución de hidróxido sódico 0,5N con fenolftaleína como indicador.

### TRATAMIENTO DE LOS DATOS

A partir de la cantidad de base utilizada en la titulación de cada uno de los frascos, calcular el número de moles de ácido acético presentes en el equilibrio. En el caso de los frascos 1, 2, 3, éste número de moles será también igual al número de moles de etanol presentes. El número de moles de ácido acético presentes, restado del número de moles de éster y de agua inicialmente presentes en cada uno de los frascos, da el número de moles de éster y agua presentes en el equilibrio.

El número de moles de ácido acético en el equilibrio hallado en los frascos 4, 5, 6 y 7 y restado del número inicialmente presentes, da el número de moles de éster y agua formadas durante la reacción, éste es también el número de moles de éster presentes en el equilibrio y éste número sumado al número de moles de agua originalmente presentes, da el número de moles de agua presentes en el equilibrio. El número de moles de etanol presentes en estos cuatro frascos, en el equilibrio se halla restado el número de moles de ácido acético que han reaccionado del número de moles de etanol originalmente presentes.

Se deja al alumno el procedimiento para calcular el número de moles de cada sustancia presente en el equilibrio en los frascos 8 y 9.

Calcular el valor de la constante de equilibrio a partir de los datos para cada uno de los frascos.

Este experimento ofrece una oportunidad excelente para el análisis de la precisión. Para establecer el número apropiado de cifras significativas de la constante de equilibrio, se deben estudiar cuidadosamente la precisión con que miden los distintos volúmenes, la precisión de las titulaciones y los procedimientos para determinar el número de moles de las distintas sustancias presentes en las mezclas de equilibrio.

### BIBLIOGRAFIA

CROCKFORD Y KNIGHT. **Fundamentos de Físicoquímica**, Cap. 4, Editorial C.E.C.S.A., 2da. Edición, México 1968.

DANIELS Y ALBERTY. **Físicoquímica**, Cap, 9, Editorial C.E.C.S.A., 2da. Edición, New York 1961.

S. GLASSTONE. Tratado de Química Física. Editorial Aguilar, Madrid (1966)

PRUTTON Y MARON. **Fundamentos de Físicoquímica**, Cap. 5, Editorial Limusa Wiley, México 1971.

G.W. CASTELLAN. Físicoquímica, Editorial: Fondo Educativo Interamericano, S.A., Bogotá 1975.

PRACTICA N° 7  
CINETICA QUIMICA  
REACCIONES DE PRIMER ORDEN  
Descomposición Catalítica del Peróxido de Hidrógeno

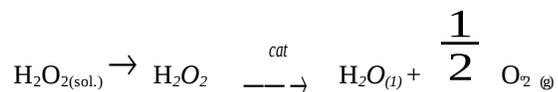
OBJETIVO

Estudiar la cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno y el efecto que tiene sobre la velocidad de reacción el uso de distintos catalizadores.

INTRODUCCION TEORICA

La velocidad de una reacción química depende de diversos factores, tales como concentración de las especies participantes en la reacción, temperatura, tipo y concentración de catalizador, etc. Los catalizadores son de especial interés en la manipulación de la velocidad de reacción, puesto que son capaces de acelerar la reacción química y ser recuperados al final sin sufrir modificaciones (las sustancias que retardan la ocurrencia de una reacción se denominan inhibidores, y no se consideran en esta práctica). El catalizador actúa mediante un mecanismo de reacción adicional por medio del cual los reactivos puedan transformarse en productos. Este mecanismo de reacción alterno tiene una energía de activación menor que la energía de activación del mecanismo en ausencia del catalizador, de manera que la reacción catalizada es más rápida.

En esta práctica se estudiará la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en solución:



Esta reacción tiene la ventaja de responder a la acción de distintos catalizadores, como yoduro de potasio, cloruro férrico, partículas coloidales de platino, catalasa, etc. La descomposición sigue una cinética de primer orden respecto al peróxido, y presenta una ley general de la forma:

$$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = K_0[\text{H}_2\text{O}_2] + K_{\text{cat}} * [\text{cat}]^\sigma * [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1)$$

donde  $k_0$  es la constante cinética en ausencia de catalizador ( $[\text{cat}] = 0$ ) y  $k_{\text{cat}}$  es la constante cinética para

el mecanismo catalizado. En general, el orden con respecto al catalizador ( $\sigma$ ) es 1. Si el descenso de la energía de activación de la reacción por uso del catalizador es substancial, el primer término a la derecha es despreciable frente al segundo a menos que la concentración de catalizador sea extremadamente pequeña. En todo caso, la ecuación (1) puede re-arreglarse según:

$$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = K_0 \{ + K_{\text{cat}} * [\text{cat}]^\sigma \} * [\text{H}_2\text{O}_2] = K * [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2)$$

La integración de esta ley cinética permite obtener las siguientes expresiones:

$$\ln[H_2O_2] = -K^1 * t + \ln[H_2O_2]_0 \quad (3)$$

$$K = \frac{1}{t} * \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} \quad (4)$$

Lo que indica que el valor de la constante aparente de velocidad  $k'$  puede estimarse a partir de la regresión lineal del logaritmo de la concentración de peróxido respecto al tiempo de reacción, o por substitución de los datos cinéticos en la ecuación (4). La variación de la concentración de  $H_2O_2$  puede seguirse en forma indirecta, por valoración del peróxido remanente en solución con un oxidante fuerte como permanganato de potasio (lo cual se hace en esta práctica), o por recolección el oxígeno liberado en la reacción, entre otros métodos.

## INSTRUMENTOS Y REACTIVOS

Baño termostático a  $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ , con medios para sujetar matraces; dos erlenmeyer de 125 ml con tapa esmerilada; ocho erlenmeyer de 250 ml; pipetas volumétricas de 5 ml y 10 ml; bureta de 50 ml; soporte; cronómetro; pinzas y nueces para soporte. Peróxido de hidrógeno (comprar en la farmacia y traerla para el día de la práctica); permanganato de potasio; cloruro férrico; yoduro de potasio; ácido sulfúrico; ácido clorhídrico. Propipeta.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

*Preparación de Soluciones.* Preparar previamente las siguientes soluciones en los volúmenes que se indican: 500 ml de solución de permanganato de potasio 0,05N; 250 ml de solución de  $H_2SO_4$  2N

(p.e.,  $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ); 250 ml de solución 0,05M en cloruro férrico y 0,4 M en ácido clorhídrico; 250 ml de solución 0,1M de yoduro de potasio; 250 ml de solución 0,05M de yoduro potásico. Finalmente, prepare 100 ml de una solución de peróxido de hidrógeno al 0,6% en peso justo antes de iniciar el estudio cinético.

*Medidas Cinéticas.* Colocar 75 ml de la solución de peróxido de hidrógeno en un erlenmeyer de 125 ml con tapa esmerilada (debidamente rotulado). En otro erlenmeyer de 125 ml con tapa esmerilada agregue 15 ml de la solución que contiene el catalizador asignado para la práctica (cloruro férrico/ ácido clorhídrico, yoduro de potasio 0,1M y yoduro de potasio 0,05M). Colocar las dos fiolas dentro del baño termostático a  $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Asegurar que el nivel del agua esté por encima de los niveles de los líquidos en los recipientes.

Cuando se ha alcanzado la temperatura de equilibrio, agregar los 15 ml del catalizador a la solución de peróxido de hidrógeno. Disparar el cronómetro cuando se haya vertido aproximadamente la mitad de la solución catalítica. Al finalizar la adición del catalizador, retirar inmediatamente 5 ml de solución y agregar en una fiola de 250 ml donde se han añadido previamente 5 ml de ácido sulfúrico 2N. Valorar la solución a temperatura ambiente con permanganato de potasio 0,05N. En el transcurso de la titulación la solución debe permanecer incolora hasta que persista un leve color rosado, lo que indicará el final de la valoración.

Repetir las operaciones de extraer, diluir y valorar muestras de 5 ml, a los 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos del comienzo de la reacción, anotando como tiempo de reacción al momento en el que se ha descargado la mitad de la muestra contenida en la pipeta sobre la solución diluida de ácido sulfúrico.

## TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

Representar gráficamente el logaritmo natural de la concentración de peróxido en función del tiempo de reacción para las tres experiencias, y verificar por regresión lineal que la reacción sigue efectivamente una cinética de primer orden. Obtener a partir de estos gráficos los valores de  $k'$  cuando se utiliza cloruro férrico, yoduro de potasio 0,1M y yoduro de potasio 0,05M respectivamente.

Utilizando los resultados obtenidos sobre la ecuación (1), determine el orden de reacción del catalizador proveniente del yoduro de potasio ( $\sigma$ ). En caso de asumir que el orden de reacción del catalizador proveniente del yoduro de potasio ( $\sigma$ ) es igual a 1; calcule: la constante cinética en ausencia de catalizador  $k_0$  y la constante cinética del catalizador  $k_{cat}$ .

Finalmente, se desea establecer el efecto del uso de los catalizadores sobre la energía de activación de la reacción. Asumir como válidas expresiones tipo Arrhenius para las velocidades específicas sin y con catalizador.

$$K_0 = A_0 * e^{-(Ea)_0 / RT}; K_{cat} = A_{cat} * e^{-(Ea)_{cat} / RT} \quad (5)$$

Comparar la energía de activación de la reacción de descomposición catalítica  $[(Ea)_{cat}]$  para los dos catalizadores utilizados, respecto al valor para la reacción no catalítica  $[(Ea)_0]$ . Asumir que el efecto del catalizador sobre el factor pre-exponencial no es significativo (esto es,  $A_0 \sim A_{cat}$ ) y que el orden de reacción para el catalizador proveniente del cloruro férrico es igual a 1.

Como valores de referencia, la literatura reporta una energía de activación para la reacción no catalítica de 17 kcal/mol, y un valor para  $k_p$  de  $0,4058 \text{ h}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . ¿Cuál de las sustancias utilizadas cataliza más efectivamente la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

## BIBLIOGRAFIA

DANIELS, F. et all. **Experimental Physical Chemistry**. Mc Graw-Hill, 7a. Ed. Nueva York (1970).

1. LEVINE. **Fisicoquímica**. 4a Edición. Edit. McGraw-Hill. España (1997).

G.W. CASTELLAN. **Fisicoquímica**, Editorial: Fondo Educativo Interamericano, S.A., Bogotá (1975).

S. GLASSTONE. **Tratado de Química Física**. Editorial Aguilar, Madrid (1966)

**PRACTICA N° 8**  
**CINETICA QUIMICA**  
**REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN**  
**Hidrólisis del Acetato de Etilo en Medio Alcalino**

**OBJETIVO**

Estudiar la cinética de la hidrólisis del acetato de etilo en medio alcalino a 0°C y 25°C por análisis químico de la mezcla reaccionante.

**INTRODUCCION**

**Reacciones de Segundo Orden:** Si una reacción química de la forma general :



es de primer orden respecto a A y B, su cinética global es de segundo orden. Si en un sistema donde ocurre la reacción (1) se designan como  $C_A$  y  $C_B$  las concentraciones de A y B a un tiempo t, la velocidad de reacción v estará dada por:

$$v = \frac{1}{\alpha} * \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\beta} * \frac{dC_B}{dt} = K * C_A * C_B \quad (2)$$

k se denomina velocidad específica de reacción de segundo orden, y presenta dimensiones de concentración<sup>-1</sup>.tiempo<sup>-1</sup>.

Para el caso particular en que  $\alpha=\beta$  y las concentraciones iniciales de A y B son iguales, la ecuación (2) se simplifica a la forma :

$$\frac{dC}{dt} = K * C^2 \quad (3)$$

donde C representa la concentración de cualquiera de las especies reaccionantes. La resolución de (3) permite obtener la expresión :

$$\frac{1}{C} = Kt + \frac{1}{C_0} \quad (4)$$

donde  $C_0$  representa la concentración inicial de los reactantes. La gráfica del recíproco de la concentración respecto al tiempo, debe reportar un comportamiento lineal con pendiente k si la reacción sigue efectivamente una cinética de segundo orden.

**Dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura :** La velocidad de la mayoría de las reacciones, aumenta cuando se eleva la temperatura. La observación empírica indica que muchas reacciones tienen constantes de velocidad que siguen la *ecuación de Arrhenius* :

$$k=A*e^{Ea/RT} \quad (5)$$

donde A es el denominado *factor pre-exponencial* y  $E_a$  es la *energía de activación* que se interpreta como la mínima energía que debe proporcionar el choque entre moléculas de reactivos para generar productos. Estos parámetros pueden ser estimados fácilmente a partir de (5), al disponer del valor de k para dos temperaturas :

$$E_a = R * \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) \left( \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (6.a)$$

$$A = K_1 * e^{E_a/RT_1} = K_2 * e^{E_a/RT_2} \quad (6.b)$$

**Sistema estudiado** : En general, la hidrólisis de un éster en medio alcalino sigue un comportamiento de segundo orden y el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción se ajusta satisfactoriamente a la ecuación de Arrhenius, por lo que su tratamiento cinético puede hacerse mediante el desarrollo precedente.

En la presente práctica se hace el estudio cinético de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo:



#### INSTRUMENTOS Y REACTIVOS.

Baño termostatzado a  $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  y cuba con hielo ( $0,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) con medios para sujetar dos matraces; cronómetro; una bureta de 50 ml, pipeta volumétrica de 10 ml y 10 erlenmeyers de 125ml con tapa esmerilada. Acetato de etilo bidestilado, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, fenoltaleína, ftalato ácido de potasio.

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

**Preparación de soluciones:** Prepare 500 ml de solución de NaOH 0,05M, normalizados con una solución de ftalato ácido de potasio y fenoltaleína como indicador, 250 ml de solución de acetato de etilo 0,02M y 250 ml de HCl aproximadamente 0,05M.

Para normalizar la solución de HCl, valore por triplicado 10 ml de la misma, con la solución de NaOH 0,05 M. Registre los volúmenes gastados.

**Estudio cinético de la reacción:** Coloque en el baño termostatzado a  $25^\circ\text{C}$ , un erlenmeyer de 125ml con tapa esmerilada conteniendo 50 ml de acetato de etilo 0,02M y otro erlenmeyer de 15ml con tapa esmerilada conteniendo 20 ml de solución de NaOH 0,05 M. Mientras permite que las soluciones alcancen la temperatura del baño (10 min), rotule seis (6) erlenmeyer de 250 ml indicando en la etiqueta el tiempo de muestreo (2,5,10,15,30 y 60 min) y coloque en cada uno 10 ml *exactos* de solución de HCl 0,05 M.

Una vez que las soluciones alcancen la temperatura del baño, agregue rápidamente los 20 ml de solución de NaOH al erlenmeyer contenido del acetato de etilo, y accione el cronómetro simultáneamente. Tome 10 ml *exactos* de muestra de solución reaccionante a los 2, 5, 10, 15, 30 y 60 min y viértalos en el erlenmeyer con la solución de HCl correspondiente, con lo que se detiene la reacción.

Titule el exceso de ácido con la solución de NaOH 0,05M y fenoltaleína como indicador. Registre el volumen gastado de titulante.

**Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción:** Repita la experiencia a  $0^\circ\text{C}$ , utilizando para ello la cuba de hielo.

#### TRATAMIENTO DE LOS DATOS.

Promedie los volúmenes de NaOH 0,05M gastados en las tres valoraciones de normalización de la solución de HCl y reporte el promedio como  $V_{\infty}$  (este valor corresponde al volumen del titulante que se gastaría al completarse la reacción). Para cada temperatura, prepare una tabla indicando el tiempo de reacción, el volumen de titulante correspondiente y la concentración de éster ( o de NaOH) en la mezcla reaccionante, la cual se estima según:

$$C = C_{TITULANTE} \frac{V_{\infty} - V}{V_{muestra}} \quad (8)$$

Donde  $C_{TITULANTE}$  es la concentración de la solución de NaOH (0,05 M) y  $V_{MUESTRA}$  es el volumen de la alícuota tomada para el estudio cinético (10ml). Grafique  $1/C$  vs.  $T$  y estime la velocidad específica de reacción por regresión lineal de los datos.

Con el valor de  $K$  a  $0^{\circ}\text{C}$  y a  $25^{\circ}\text{C}$ , estime los parámetros de la ecuación de Arrhenius mediante las expresiones (6.a) y (6.b).

#### **BIBLIOGRAFIA.**

P.W. ATKINS. **Fisicoquímica**. 3ª Edición. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A EUA (1991)

B. MAHAN. **Química. Curso Universitario**. 3ª Edición. Fondo Educativo Interamericano (1977)

A. FINDLAY. **Findlay's Practical Physical Chemistry**. 9ª Ed. Longman. Londres (1976)

I. N. LEVINE. **Fisicoquímica**. Vol. 2. 5ª Ed. Mc Graw Hill. España (2004).

**PRACTICA N° 9**  
**FENOMENOS DE SUPERFICIE**

**Adsorción de ácido oxálico sobre carbón vegetal a partir de sus soluciones acuosas**

**OBJETIVO**

El objetivo de esta práctica es establecer la relación existente entre la cantidad de ácido oxálico adsorbido por el carbón vegetal y la concentración de equilibrio del ácido en la fase acuosa. Se desea determinar si este fenómeno de adsorción es de naturaleza física o química.

**INTRODUCCION TEORICA**

El gráfico que muestra la cantidad adsorbida en función de la concentración a temperatura constante se llama isoterma de adsorción. Numerosas funciones han sido propuestas para intentar de reproducir algebraicamente las funciones experimentales. Entre dichas funciones se tiene la de FREUNDLICH, conocida como Isoterma de FREUNDLICH:

$$S = a \cdot c^n \quad (1)$$

$$\log s = \log a + n \log c \quad (2)$$

Y la de LANGMUIR (Isoterma de Langmuir).

$$\theta = \frac{K * C}{1 + K * C} = \frac{S}{S_0} \quad (3)$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} + \frac{1}{S_0 * K * C} \quad (4)$$

que son las más conocidas. En estas ecuaciones:  $s$  = cantidad de material o adsorbato sobre la superficie del adsorbente;  $S_0$  = cantidad de adsorbato sobre la superficie completamente cubierta;  $a$ ,  $n$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  = constantes,  $c$  = concentración de equilibrio del adsorbato en fase acuosa.

**APARATOS, INSTRUMENTAL Y REACTIVOS**

Balón aforado de 250 ml; pipeta de 10 ml; dos buretas de 50 ml y sus soportes; ocho erlenmeyer esmerilados de 250 ml con seis tapones de vidrio; ocho erlenmeyer para el filtrado; vaso precipitado de 250 ml; embudo filtrante de 7,5 cm; termómetro para medir temperatura; varilla de vidrio para agitar; plancha de calentamiento; carbón vegetal activado por lavado ácido; ácido oxálico; permanganato de potasio; ácido sulfúrico 2N; papel de filtro.

**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

1.- **Preparación de Soluciones:** Preparar 250 ml de solución de ácido oxálico, aproximadamente 0,125 N, Acido sulfúrico 2N y solución de permanganato, aproximadamente 0,1 N.

Valorar lentamente 10 ml de la solución de ácido oxálico a 80°C con solución de permanganato en presencia de ácido sulfúrico 2N (Colocar 5 ml de este a cada muestra a valorar).

2.- **Determinación de la Isoterma:** Pesar al centígramo seis erlenmeyer enumerados limpios con sus tapones. Colocar unos 2 grs. de carbón vegetal en cada matraz cuidando que no produzca polvo de carbón; es importante que esta operación no se realice en las proximidades de balanzas de precisión. Tapar los matraces y volver a pesar.

Preparar buretas con solución de ácido oxálico y agua e introducir exactamente los siguientes volúmenes en los seis matraces:

Matraz N°	1	2	3	4	5	6
Volumen de agua(ml)	0	20	40	60	80	90
Volumen de ácido(ml)	100	80	60	40	20	10

Dejar los sistemas preparados, por lo menos una hora hasta que se alcance el equilibrio, agitando los matraces frecuentemente. Realizar por duplicado Uno para el estudio a T ambiente y el otro a 0° C. Anotar la Temperatura para cada caso.

Filtrar cada solución en un erlenmeyer seco y valorar en caliente (80°C) 10 ml. de cada filtrado con solución de permanganato

### OBTENCION DE RESULTADOS

Hacer una tabla para cada Temperatura estudiada, anotando para cada determinación el peso en gramos (w) de carbón vegetal usado, el volumen de KMnO<sub>4</sub> equivalente a 10 ml de la solución de ácido oxálico inicial (Vi) y después de la adsorción (Ve): incluir también las cantidades Vs = Vi - Ve, Vs/w, log Vs/w, w/Vs y 1/Ve.

El valor de Ve es proporcional a c y el valor Vs/w es proporcional a s (adsorción específica), cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente).

Representar gráficamente Vs/w en función de Ve para obtener la forma de la Isoterma de Adsorción. Para comprobar la aplicabilidad de la Isoterma de FREUNDLICH representétese log (Vs/w) en función de log Ve y deducir de aquí el valor de n.

Para comprobar la aplicabilidad de la Isoterma de LANGMUIR, representétese w/Vs en función de 1/Ve.

Para calcular el valor del  $\Delta H_{ads}$  utilizando la expresión de van't Hoff,  $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R}$

represente el ln K en función de 1/T y calcule  $\Delta H_{ads} = R * (-pendiente)$

Según el valor obtenido, concluya sobre la naturaleza física o química de la adsorción.

### BIBLIOGRAFIA

CROCKFORD, H.D.' KNIGHT, S.B.; "**Fundamentos de Físicoquímica**", Cap. XV, Compañía Editorial Continental S.A., 4ta. Edición, México (1971). (Se encuentran en Farmacia y BIECI).

DANIELS, F.; ALBERTY, R.A.; "**Físicoquímica**", Cap. XVII, Compañía Editorial Continental S.A., 9na. Edición, México (1969).

GLASSTONE, S. LEWIS, D.; "**Elementos de Química Física**", Cap. XVII, Editorial Médico-Quirúrgica, Apéndice de la 2da. Edición, Buenos Aires.

P. W. ATKINS, Physical Chemistry; 5ª Ed.; Oxford University press; Oxford 1995.

**PRACTICA N° 10**

**FENOMENOS DE SUPERFICIE**

**Determinación de la Tensión Superficial por Ascenso Capilar.  
 Evaluación de la CMC y del Exceso Superficial de Gibbs de un Surfactante.**

**OBJETIVOS**

Determinar la tensión superficial de líquidos por el método de elevación capilar.

Estudiar la variación de la tensión superficial de un líquido con la temperatura.

Comprender el efecto de un surfactante sobre la tensión superficial de un líquido, y evaluar el exceso superficial de Gibbs y la concentración micelar crítica (CMC) de dicho surfactante.

**INTRODUCCION TEORICA**

**Tensión superficial y ascenso capilar:** Si se introduce el extremo de un tubo capilar dentro de la superficie de cualquier líquido capaz de mojar al vidrio, una película de líquido cubre la superficie del vidrio y forma un menisco cóncavo, tal como se aprecia en la Figura 1, seguidamente el líquido se eleva en el capilar.

Para un líquido dado a una temperatura fija, cuanto menor sea el radio del capilar más cóncavo será el menisco.

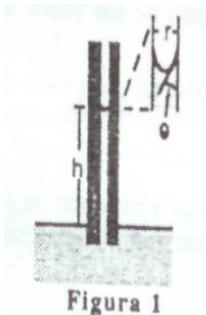


Figura 1

La causa de la elevación del líquido se puede explicar, bien en términos de la diferencia de presión a través del menisco, o bien en términos de la tendencia del líquido a tener la menor área posible. El razonamiento en ambos casos conduce a la misma ecuación fundamental para la tensión superficial:

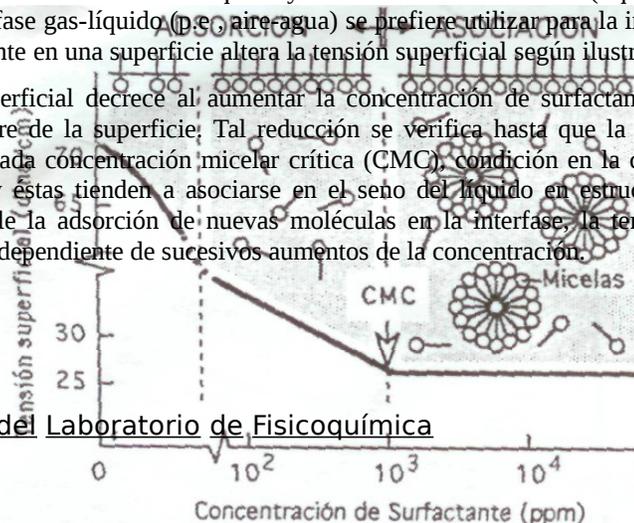
$$\gamma = \frac{l}{2 * \cos \theta} h \rho g r$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial,  $h$  es la altura a la que se eleva el líquido dentro del capilar,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $g$  representa la aceleración de la gravedad,  $r$  es el radio del capilar y  $\theta$  es el ángulo de contacto de la película con la pared capilar (Fig. 1). Se puede asumir  $\theta = 0$  si el capilar es suficientemente delgado, lo que en efecto debe cumplirse. La tensión superficial se expresa en el sistema SI en  $N.m^{-1}$ .

La tensión superficial decrece al aumentar la temperatura. Este efecto puede ser tan marcado que para hacer determinaciones precisas la temperatura debe ser minuciosamente controlada. En esta práctica se utilizará el control de la temperatura con el método de elevación capilar.

**Efecto de un surfactante sobre la tensión superficial :** Un surfactante (o agente superficial activo) es un agente que se activa en la interfase entre una fase líquida y otra inmisible con ésta (líquido-líquido, sólido-líquido o gas-líquido). Para una interfase gas-líquido (p.e. aire-agua) se prefiere utilizar para la interfase el término superficie. La presencia de un surfactante en una superficie altera la tensión superficial según ilustra la Figura 2.

Inicialmente la tensión superficial decrece al aumentar la concentración de surfactante, como consecuencia de la reducción de la energía libre de la superficie. Tal reducción se verifica hasta que la cantidad de surfactante en el sistema alcanza la denominada concentración micelar crítica (CMC), condición en la cual la superficie se satura de moléculas de surfactante, y éstas tienden a asociarse en el seno del líquido en estructuras denominadas micelas. Puesto que ya no es posible la adsorción de nuevas moléculas en la interfase, la tensión superficial se mantiene relativamente constante e independiente de sucesivos aumentos de la concentración.



**Figura 2.-** Efecto de la concentración de surfactante sobre la tensión superficial y mecanismos involucrados. El símbolo (-0) se utiliza para ilustrar una molécula de surfactante, donde la cabeza representa el grupo polar o hidrofílico y la cola un grupo apolar o hidrófobo. Sistema : 5 (p-etilbenceno) dodecil sulfato en agua.

En la región inmediatamente anterior a la CMC, la tensión superficial se reduce siguiendo la denominada isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\left[ \frac{\partial \gamma}{\partial (\ln C_s)} \right]_T = R * T * \Gamma_s \quad (2)$$

donde  $C_s$  es la concentración molar de surfactante,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\Gamma_s$  es el denominado exceso superficial, o moles adsorbido de surfactante por unidad de superficie. De acuerdo a la ecuación [2], la representación de la tensión superficial contra el logaritmo natural de la concentración molar de surfactante debe reportar una línea recta de pendiente  $R.T.\Gamma_s$ , de donde  $\Gamma_s$  puede ser estimado.

Tanto la concentración micelar crítica como el exceso superficial, son parámetros característicos de un surfactante a una temperatura y solvente determinados.

## APARATOS Y PRODUCTOS

Capilares, balanza de precisión (tres decimales), baño termostatzado, regla graduada con precisión de 0,5 mm, termocupla con precisión de 0,1°C, microbureta, agua destilada, dodecil sulfato de sodio (SDS), mezcla sulfocrómica, metanol.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La tensión superficial es muy sensible a las impurezas. Por tanto, debe tenerse sumo cuidado en observar que todas las partes de los aparatos que hayan de estar en contacto con el líquido estén escrupulosamente, limpios.

Lave los capilares y dos (2) vasos de precipitado de 150 y 250 ml con la mezcla sulfocrómica; enjuague con agua abundante, luego con agua destilada, después con metanol y coloque en la estufa a unos 100 °C. hasta total sequedad. Retire de la estufa y permita que el material se enfríe hasta temperatura ambiente.

**Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial :** Coloque un vaso de precipitados de 100 ml con 50 ml de agua destilada en el baño termostatzado a 25°C y permita que el líquido alcance la temperatura del baño (10 min). Introduzca verticalmente el extremo de un capilar en el agua del vaso de precipitados; marque en el capilar la altura de la columna de agua. Retire el capilar y repita la operación; si la columna de agua no alcanza exactamente la posición anterior, el lavado de los capilares fue deficiente, por lo que deberá reiniciar la operación. En caso contrario,

utilice la regla para medir la altura alcanzada por el líquido y registre este valor. Repita la experiencia a 90°C y 50°C.

**Efecto de un surfactante sobre la tensión superficial:** Coloque nuevamente un vaso de precipitado de 250 ml con 100 ml de agua destilada en el baño termostático a 25°C y permita que ésta alcance la temperatura del baño. Enrase una microbureta con solución de SDS al 1,5% p/v y realice adiciones sucesivas de solución surfactante al agua temperada, en los volúmenes sugeridos en la Tabla N° 1:

**Tabla 1.-** Adiciones sucesivas de solución al 1,5% p/v de SDS para 100 ml de agua destilada.

Adición N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13
Volúmenes de SDS al 1,5% (ml)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0

Luego de cada adición, verifique la temperatura de la solución (25°C) y mida el ascenso capilar, siguiendo el procedimiento explicado en la sección anterior. Registre la altura de líquido en cada punto.

Para determinar el radio de los capilares, una vez terminada la experimentación lávelos y séquelos según se indicó previamente. Permita que se enfríen a temperatura ambiente y péselos vacíos, con precisión de tres (3) decimales. Llénelos con agua, mida la longitud de la columna de líquido y péselos nuevamente.

## TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Represente los valores de la tensión superficial frente a la temperatura, incluyendo, en el gráfico los valores aceptados en un manual.

Estime la concentración molar de las soluciones preparadas mediante adiciones sucesivas y realice un gráfico de la tensión superficial respecto al logaritmo natural de la concentración. Determine gráficamente el valor de la CMC del SDS, y por regresión lineal **de los puntos previos a la CMC**, el valor del exceso superficial del dodecil sulfato de sodio.

La determinación de la tensión superficial por el método de la elevación capilar se puede completar con un estudio de la precisión. ¿Con qué precisión se puede leer: la altura del líquido en el tubo capilar a las distintas temperaturas y concentraciones de surfactante? ¿Cuántas cifras está justificado retener al expresar el valor de la tensión superficial? ¿Cuáles de las magnitudes medidas introducen un mayor error a la determinación de la tensión superficial?

## BIBLIOGRAFIA

P.W. ATKINS. **Fisicoquímica** Y Edición. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. ELA (1991) H.D. CROCKFORD; J.W. NOWELL.... **Manual de Laboratorio de Química Física**, 9ª Edición. Editorial Alhambra, S.A. México (1969)

S. GLASSTONE, D. LEWIS. **Elementos de Fisicoquímica**. 2 Edición. Editorial Médico-Quirúrgica. Buenos Aires (1970)

J.L. SALAGER. **Surfactantes en Solución Acuosa**. Universidad de Los Andes. Cuaderno FIRP N° 201. Mérida (1987)

PRACTICA N° 11  
ELECTROQUIMICA  
CORROSION DEL ALUMINIO  
Evaluación de la susceptibilidad de corrosión de un metal

**OBJETIVO**

El objetivo de este experimento es estudiar la susceptibilidad de corrosión de placas de aleación de aluminio por diferentes agentes corrosivos.

**APARATOS Y SUSTANCIAS**

Placas de aleación de aluminio de 1 mm de espesor y dimensiones 20 x 20 mm; etanol absoluto, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de potasio, 18 vasos de precipitados de 100 ml de capacidad, balanza de precisión, desecador, pinza plástica, vidrio de reloj, estufa.

**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

- 1.- Limpiar (desengrasar) las plaquitas, sumergiéndolas en etanol absoluto, dejarlas estar por lo menos 5 minutos, secarlas con aire caliente y colocarlas en un desecador.
- 2.- Preparar 50 ml de solución, de  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  y  $KOH$ : 5, 4, 3, 2, 1 y 0,5 M a partir de los reactivos en grado para análisis y colocar parte de estas soluciones en cada uno de los vasos de precipitado previamente identificados.
- 3.- Sacar y pesar con la máxima precisión cada plaquita y colocarlas de una a una en cada vaso de precipitado.

**CUIDADO:** Tome nota del peso de la placa y de la solución donde la coloca.

- 4.- Dejar actuar el agente corrosivo durante una hora. Pasada ésta, sacar con cuidado cada una de las plaquitas, lavarlas con agua destilada, secarlas con aire caliente y pesarlas. Tomar nota del peso.

**Nota:** Es posible que algunos de los sistemas consuman por completo las plaquitas de aluminio introducidas, para estos casos, tomar el tiempo que tomó cada plaquita en desaparecer.

**TRATAMIENTO DE LOS DATOS**

La pérdida de peso de las plaquitas se calcula por diferencia:

$$\tau \left( \frac{mg}{cm^2 * h} \right) = \frac{W_f - W_i}{A * t} \quad (1)$$

donde  $W_i$ ,  $W_f$  son los pesos de cada plaquita antes y después de la corrosión,  $A$  es el área geométrica y  $t$  es el tiempo de exposición al agente corrosivo.

Graficar la tasa de corrosión  $t$  en función de la concentración (molaridad) de las soluciones de los tres agentes corrosivos.

Realizar comparaciones en la susceptibilidad de corrosión en función de la concentración y en función del agente corrosivo mismo. Documentar y discutir la eventual ocurrencia del fenómeno de pasividad. Plantear las reacciones de corrosión que tienen lugar y explicar la tendencia espontánea a la corrosión en función del potencial electroquímico de las reacciones de corrosión que ocurren. Considere la dependencia del potencial electroquímico con el pH.

**BIBLIOGRAFIA**

ONUCHUKWU A.E., *J. Chem. Educ.*, 934 (1986).

P.W. ATKINS. *Fisicoquímica*. 3° Edición. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. EUA (1991)

**PRACTICA N°12**  
**ELECTROQUIMICA**  
**CONDUCTIVIDAD DE ELECTROLITOS DEBILES**  
**Determinación de la constante de disociación de un electrolito débil por medidas**

**conductimétricas.**

**OBJETIVO**

El objetivo de este experimento es determinar la constante de disociación de un ácido débil (ácido acético) en solución acuosa por medidas conductimétricas.

**INTRODUCCION TEORICA**

**Conducción de la electricidad en solución:** En un conductor metálico, una corriente eléctrica puede interpretarse como un flujo de electrones. No obstante, en solución se entiende por corriente eléctrica al flujo de iones (átomos o moléculas cargadas eléctricamente) entre dos regiones de distinto potencial eléctrico. Por ello, la conducción de electricidad en solución es un fenómeno más complejo, puesto que implica una transferencia simultánea de masa y carga eléctrica, y deben considerarse las interacciones entre los iones en solución en el desarrollo de modelos teóricos.

En ambos casos, una diferencia de potencial eléctrico (voltaje) es necesaria para establecer el flujo de corriente, por lo que las soluciones electrolíticas (conductores de 2<sup>da</sup> clase), al igual que los conductores metálicos (conductores de 1<sup>ra</sup> clase), obedecen las leyes de Ohm, excepto en condiciones tan anormales como voltajes muy elevados o corrientes de frecuencia muy alta.

Si a un conductor de resistencia R, se le aplica una fuerza electromotriz V, la intensidad de corriente I que pasa según la primera ley de Ohm, es:

$$I = V/R \quad (1)$$

siendo la unidad práctica de resistencia R el ohmio ( $\Omega$ ), de f.e.m. o potencial el voltio (V) y de intensidad de corriente I el amperio (A). Según la ecuación (1), la magnitud  $1/R$  es una medida del poder conductor de corriente, por lo que se denomina *conductividad (C)*, y sus unidades son  $\text{Ohms}^{-1}$  ( $\Omega^{-1}$ ) ó Siemens (S).

La resistencia R puede expresarse también mediante la segunda Ley de Ohm, según:

$$R = \rho * (l/a) = \rho * k' \quad (2)$$

donde ( $\rho$ ) es una propiedad de la substancia conductora denominada *resistencia específica* o resistividad, ( $l$ ) es la longitud del conductor, ( $a$ ) representa la sección transversal del mismo. Cuando se mide la resistencia de una solución a la conducción eléctrica se utilizan celdas de conductividad, las cuales están constituidas comunmente por dos placas planas paralelas e idénticas entre las cuales se establece una diferencia de potencial. En este caso, ( $l$ ) se refiere a la distancia entre las placas y ( $a$ ) a la superficie de las placas, por lo que el cociente  $l/a$  es una relación geométrica que se denomina comúnmente *constante de la celda (k')*.

Al igual que para la resistencia, el inverso de la resistividad ( $1/R$ ) es una medida de la capacidad conductora de todos los equivalentes (o moles) de electrolito presentes en solución, y se refiere usualmente como *conductividad específica (K)*. Las unidades de ( $K$ ) son  $\text{S.cm}^{-1}$ . A partir de esta definición, la ecuación (2) puede re-escribirse como:

$$\begin{aligned} 1/C &= 1/K * k' \\ K &= C * k' \end{aligned} \quad (3)$$

Por otra parte, la conductividad equivalente ( $\Lambda$ ) es una medida de la capacidad conductora que aporta cada equivalente de electrolito en solución y se define como el cociente entre la conductividad específica y los equivalentes de electrolito presentes, expresados en concentración normal ( $c$ ):

$$\Lambda = \frac{K}{c} * 100 \quad (4)$$

Si  $\Lambda$  se expresa en equivalentes-gramo por litro, las unidades de  $\Lambda$  serán  $S.cm^{2*}.eq^{-1}$ . Si  $c$  se expresa en moles por litro,  $\Lambda$  se denomina conductividad molar y sus unidades serán  $S.cm^{2*}.mol^{-1}$ .

Es importante comprender el significado físico distinto que tienen  $K$  y  $\Lambda$ , en cuanto a que la primera es una medida de la capacidad global de la solución de conducir electricidad, mientras que la última es una medida relativa a los equivalentes (o moles) considerados individualmente. Por ello, cuando se aumenta la concentración de electrolito en solución,  $K$  aumenta (puesto que hay más iones para conducir electricidad) mientras que  $\Lambda$  disminuye (puesto que aumentan las interacciones entre iones y se reduce la movilidad individual de los mismos).

Este efecto de la concentración de electrolito sobre  $\Lambda$  fue estudiado primeramente en forma cuantitativa por Kohlrausch y posteriormente por Onsager para electrolitos fuertes, esto es, para sustancias iónicas que se disocian totalmente en solución. Onsager encontró que:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (A + B * \Lambda_{\infty}) * \sqrt{c} \quad (5)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes relacionadas con las interacciones de los iones en solución y dependen del tipo de solvente y la temperatura, entre otros factores.  $\Lambda_{\infty}$  representa la conductividad equivalente límite cuando la concentración de electrolito tiende a ser nula. El valor de  $\Lambda_{\infty}$  puede encontrarse a partir de datos tabulados.

Cuando se consideran electrolitos débiles (sustancias iónicas que se disocian parcialmente en solución), puede hacerse una extensión de la ecuación (5) considerando que la conductividad equivalente vendrá dada sólo por los equivalentes de electrolito disociados:

$$\Lambda = \alpha * [\Lambda_{\infty} - (A + B * \Lambda_{\infty}) * \sqrt{\alpha * c}] \quad (6)$$

Donde ( $\alpha$ ) representa el grado de disociación del electrolito, o fracción de la concentración inicial que alcanza a disociarse.

**Teoría de la disociación electrolítica.** La existencia de una relación entre conductividad equivalente y grado de disociación para un electrolito débil fue intuita, casi un siglo antes de los trabajos de Onsager, por Svante Arrhenius, quien supuso que las velocidades de los iones son constantes para llegar a la expresión:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (7)$$

El error fundamental de esta deducción reside en que las velocidades iónicas no son constantes, debido a la interacción mutua de los iones a concentraciones apreciables. Por esta razón,  $\Lambda/\Lambda_{\infty}$  no se denomina ya grado de disociación o ionización, sino que se emplea el nombre no comprometedor de relación de conductividad. No obstante, en electrolitos débiles el número de iones es relativamente pequeño, como consecuencia, la atracción inter-iónica que reduce la velocidad es despreciable y la relación de conductividades será una medida razonablemente buena del grado de disociación.

La determinación del grado de disociación por medidas conductimétricas es útil para el cálculo de la constante de disociación de un electrolito débil. Por ejemplo, para la disociación del ácido acético:



La constante de disociación  $K$ , expresada en términos de concentración, puede ser calculada mediante:

$$K_c = [CH_3COO^-] * [H^+] / [CH_3COOH] = c * \alpha^2 / (1 - \alpha) \quad (8)$$

La constante  $K_c$  dada por la ecuación (8), difiere de  $K_a$  (constante de disociación en términos de actividades) debido a

la omisión de los coeficientes de actividad iónico medios del ácido acético. Una aproximación bastante buena en concentraciones diluidas de electrolitos débiles, es considerar que los factores mediante los cuales difieren  $\log(K_c)$  y  $\log(K_a)$  son funciones lineales de la raíz cuadrada de la fuerza iónica. En este cálculo se puede tomar como fuerza iónica al producto  $\alpha \cdot C$ . Así, si  $\log(K_c)$ , determinado para varias bajas concentraciones, se grafica en función de  $\sqrt{\alpha \cdot C}$ , la extrapolación a Concentración = 0, dará un valor suficientemente bueno de  $\log(K_a)$ . Sin embargo, medidas fidedignas a bajas concentraciones son difíciles de obtener.

Para obtener valores de K, más ajustados al valor de  $K_a$ , se puede introducir una corrección para la variación de las velocidades iónicas por efecto de la concentración, re-arreglando la ecuación (6):

$$\alpha = \Lambda / [\Lambda_{\infty} - (A + B \cdot \Lambda_{\infty}) \sqrt{\alpha \cdot C}] \quad (9)$$

El valor de ( $\alpha$ ) puede estimarse a partir de esta ecuación por métodos numéricos o por tanteos sucesivos, una vez conocidos los demás parámetros. Obsérvese que la expresión de Arrhenius puede obtenerse a partir de la ecuación (9) cuando se considera dilución infinita ( $C = 0$ ). En esta condición, las interacciones iónicas son nulas y las suposiciones de Arrhenius son esencialmente correctas.

## INSTRUMENTOS Y PRODUCTOS

Celda de conductividad; balanza; pipetas; balón volumétrico de 10 ml; agua de conductividad; ácido acético glacial; solución de NaOH al 0,1 N y solución de KCl al 0,02 N.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### a) Determinación de la Constante de la Celda

Lavar la celda con agua de conductividad (agua preparada por destilaciones múltiples). Las celdas de conductividad deben manejarse con mucho cuidado. Una vez usada, lavarla con agua destilada y mantenerla inmersa en agua destilada.

Tomar un vaso para medidas de conductividad, llenarlo con agua destilada fresca e inspeccionar que no hayan burbujas de aire en los electrodos. Medir la conductividad C, lavar y volver a llenar con agua fresca destilada y volver a medir hasta que se encuentre que la medida de la conductividad es aproximadamente constante.

Cuando la celda esté limpia (lo demuestra una alta resistencia razonablemente constante con el agua destilada fresca) se lava 2 ó 3 veces con solución 0,02N de KCl (1,4911 g, disuelto en balón volumétrico de un litro) y luego se mide la conductividad cuando esté llena con esta solución. Se hacen varias determinaciones con muestras frescas de la misma hasta que varias determinaciones concuerden muy cerca. Se debe termostatar la celda a 25°C.. si es posible.

Determinar la constante de la celda  $k'$ , mediante la ecuación (3). El caso de una solución 0,02N de KCl a 25°C, la conductividad específica de la solución es conocida e igual a  $K = 0,002768 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Compare la constante  $k'$  con el valor que reporta el fabricante.

### b) Determinación de la Constante de Equilibrio del Acido Acético

Tomar con una pipeta 1,4 ml de ácido acético glacial y diluir a 250 ml en balón volumétrico. Tomar una alícuota de 5 ml en un erlenmeyer y titular con solución de NaOH al 0,1N agregando 2 ó 3 gotas de fenolftaleína. Hacer 2 valoraciones más, y tomar el promedio de los volúmenes gastados de titulante para determinar la normalidad del ácido.

Hacer ocho soluciones diluidas a partir de la solución de ácido ya preparada en balones volumétricos de 100 ml, tomando de la solución madre con pipeta volumétrica los siguientes volúmenes: 50, 25, 20, 15, 10, 5, 2, 1 ml respectivamente. Completar con agua destilada hasta el enrase. Cada balón debe etiquetarse con la normalidad correspondiente y es en orden descendente de 50 a 1 ml: 0,05N; 0,025N, 0,020N; 0,015N; 0,010N; 0,005N; 0,002N y 0.001N respectivamente.

Medir la conductividad de cada una de las soluciones.

**NOTA:** Utilizar los envases diseñados para realizar las mediciones, con el fin de que la celda quede completamente inmersa en la solución.

## TRATAMIENTO DE LOS DATOS.

Con los datos experimentales de conductividad y el valor experimental hallado para la constante de la celda, calcular mediante la ecuación (4) la conductividad equivalente de cada una de las soluciones. El valor de  $A$ . debe ser calculado a partir de datos reportados en la literatura.

Calcular  $\alpha$  mediante la ecuación (7) para cada solución y después  $K_c$  utilizando la ecuación (8). Presentar en forma tabulada  $c$ ,  $\Lambda$ ,  $\alpha$  y  $K_a$  para cada solución de ácido acético. Graficar  $\log(Kc)$  contra  $\sqrt{\alpha * c}$  y determinar  $K_a$  por extrapolación a dilución infinita. Finalmente, calcular  $K_c$  a partir de la ecuación (9) y comparar con el  $K_a$  obtenido por extrapolación.

En la ecuación (8) se ha despreciado el coeficiente de actividad media del ácido acético. Si se realizase un estudio riguroso de la disociación que incluyese este factor, ¿Cómo se modificaría la ecuación (8)? ¿Cómo calcularía el coeficiente de actividad media? ¿Mejora el cálculo de  $K$  con estas consideraciones?

### Constante de la celda según el fabricante.

Conductímetro HANNA	$K=1,219\text{ cm}^{-1}$
Conductímetro ORION Model 150	$K=0,609\text{ cm}^{-1}$
Conductímetro METROHM 644	$K=0,8023\text{ cm}^{-1}$

## BIBLIOGRAFIA

- GLASSTONE S., "Tratado de Química Física", Cap. 12, Sexta Edición, Aguilar S.A. de ediciones, Madrid, (1966).
- SHOEMAKER D.P., GARLAND C.W., "Experimentos de Físico-Química", pág. 246-56, Ira Edición en castellano. Unión Gráfica S.A., México, (1968).