



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE MADRID
E.T.S. INGENIEROS DE MINAS**

**Departamento de Ingeniería Química y
Combustibles**



PRÁCTICAS DE LABORATORIO DE TERMODINÁMICA QUÍMICA

**Ángel Cámara Rascón
Javier García Torrent
Enrique Querol Aragón**

Edición 2
Madrid, 2008

ÍNDICE

Introducción

Práctica Nº 1: Equilibrio químico. Ley de acción de masas.

Práctica Nº 2: Determinaciones calorimétricas. Calor de disolución.

Práctica Nº 3: Propiedades de las disoluciones. Crioscopía.

Práctica Nº 4: Equilibrios de fases. Curva de solubilidad de un sistema ternario.

Práctica Nº 5: Electroquímica. Potenciometría.

INTRODUCCIÓN

ADVERTENCIAS GENERALES PARA LA REALIZACIÓN DE LAS PRÁCTICAS

El consejo más amplio y por tanto el de aplicación más general que debe darse para la realización de las prácticas de laboratorio es el de que hay que proceder con el mayor cuidado y esmero en todas y cada una de las operaciones que lleva consigo la práctica en la que se trabaja. El mayor tiempo empleado en efectuar una medida cuidadosamente, evitará el tener que repetirla si se ha procedido con ligereza, economizando por consiguiente tiempo. Por otra parte es más eficaz, de cara a la exactitud de los resultados, realizar un pequeño número de medidas fiables que un gran número de medidas sin ningún convencimiento.

Antes de realizar cualquier trabajo o manipulación deberá leerse detenidamente el guión correspondiente. El trabajo debe comenzarse sin dudas, que ocasionarían interrupciones con la consiguiente pérdida de tiempo. Las distintas operaciones y pasos a lo largo de la práctica deben examinarse de antemano para no tener que improvisar en algún momento determinado con el consiguiente peligro que ésto entrañaría en los resultados finales.

Con anterioridad a la manipulación de un aparato debe examinarse el modo de ponerlo en disposición de funcionar así como su sensibilidad y la extensión de sus aplicaciones. Así, si se trata de una balanza, se comienza por observar cómo se pone en funcionamiento, cuál es su sensibilidad y la máxima carga que puede soportar en su plato; si se va a trabajar con un amperímetro, se observarán los bornes de conexión con sus signos, el valor de una división de la escala y la amplitud de ésta; al examinar un reostato convendrá fijarse en el valor de la resistencia y en la intensidad máxima de corriente admisible; en los aparatos dotados con un nonius convendrá fijarse en las divisiones **a** de la escala principal y en las **a'** de la escala móvil para aplicar la relación de los nonius

$$na' = (n - 1) a$$

donde **n** es un número entero; al emplear un cronómetro conviene comprobarlo antes de su utilización, con el reloj de pulsera, etc.

Antes de montar un circuito eléctrico se estudiará su esquema con todo detenimiento, conectando el manantial de energía al final y con el interruptor abierto. Una vez conectado deberán observarse todos los instrumentos del circuito, cerciorándose de que no hay ninguna anomalía, cortando inmediatamente la corriente en caso contrario. Las pilas secas deben protegerse de cualquier sobrecarga y la corriente que suministran debe utilizarse únicamente para hacer la medida correspondiente. Las clavijas de las cajas de resistencias y los enchufes de todo el circuito deberán tener buenos contactos, apretándolos suavemente para que esto ocurra. Para desenchufar los cables de las instalaciones eléctricas no se debe tirar del hilo sino de la clavija.

En general deberá procederse con gran cuidado en el manejo de instrumentos y materiales frágiles para evitar roturas. Así, para manipular una llave de vidrio deben utilizarse siempre las dos manos; con una se sujeta la hembra y con la otra se hace girar el macho.

Las notas que se tomen en el cuaderno de prácticas han de ser claras y ordenadas con el fin de poder repasar los cálculos y el proceso si se sospecha que se ha cometido algún error.

Las representaciones gráficas en papel milimetrado o logarítmico deberán hacerse con gran cuidado dibujando las líneas con trazo fino para evitar errores de lectura. Es muy conveniente pensar en las escalas que hay que tomar para que todos los puntos representativos de las distintas mediciones queden representados y las curvas no tengan grandes o pequeñas pendientes.

Las medidas deben hacerse con tranquilidad, sin prisas ni impacencias. Si es posible, se realizarán en varios puntos de la escala con el fin de no predisponerse al repetir las en el mismo lugar de la escala.

Prac1_pqf.wpd

PRÁCTICA N° 1: EQUILIBRIO QUÍMICO. LEY DE ACCIÓN DE MASAS

OBJETIVO DE LA PRÁCTICA.

Se trata de calcular la constante de equilibrio de la reacción:



TEORÍA.

La constante de equilibrio para una reacción del tipo:



viene dada por la expresión

$$K_a = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (1.3)$$

Si la reacción tiene lugar en fase líquida homogénea y los componentes se comportan idealmente, las actividades a_i coinciden con las fracciones molares x_i , y la constante de equilibrio será:

$$K_a = \prod a_i^{v_i} = \prod x_i^{v_i} = K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{n_A + n_B + n_C + n_D}\right)^c \cdot \left(\frac{n_D}{n_A + n_B + n_C + n_D}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D}\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + n_D}\right)^b} \quad (1.4)$$

donde n_A , n_B , n_C y n_D representan los números de moles de los componentes **A**, **B**, **C** y **D**. Para nuestro caso concreto $a = b = c = d = 1$, y la constante de equilibrio será:

$$K_a = \frac{n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{agua}}}{n_{\text{acido}} \cdot n_{\text{alcohol}}} = \frac{n_C \cdot n_D}{n_A \cdot n_B} \quad (1.5)$$

La variación de la constante de equilibrio con la temperatura, viene dada por la ecuación de Van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.6)$$

La variación de la constante de equilibrio con la presión viene dada por:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\circ}{RT} \quad (1.7)$$

Para la reacción concreta que se estudia, a $P = \text{cte}$, el valor de ΔH° (calor de reacción) está próximo a cero para pequeños intervalos de temperatura. Igual sucede a ΔH° cuando la reacción ocurre a $T = \text{cte}$ para pequeñas variaciones de P .

Las condiciones en que la reacción se verifica en el laboratorio pueden suponerse a P y T constantes, con lo cual no será necesario estudiar la variación de K_a con P y con T .

MODO DE OPERAR.

A) Materiales necesarios.

Frasco de 50 c.c.- Buretas de 25 ml o 50 ml.- Soporte.- Nudetes.- Vaso de precipitar.- Varilla de vidrio.- Balanza de precisión.- Papel de filtro.

Reactivos: Acido acético glacial.- Etanol.- Acido clorhídrico 1 N.- Hidróxido sódico 0,5 N.- Fenolftaleína como indicador.

B) Preparación de la reacción.

Prepararemos 2 de los 4 frascos indicados en la tabla 1.1 con distintas cantidades de reactivos para calcular la constante de equilibrio K_a de la reacción en cada uno de ellos.

Frasco n°	H Cl (ml)	C ₂ H ₅ OH (ml)	CH ₃ COOH (ml)
1	5	4	1
2	5	3	2
3	5	2	3
4	5	1	4

Tabla 1.1. Volúmenes de reactivos para la preparación de las mezclas.

La adición de HCl en los frascos es para que se reduzca el tiempo necesario para que la reacción alcance el equilibrio, al actuar este ácido como catalizador. Cada uno de los frascos se prepara cargando sendas buretas con los correspondientes reactivos y poniendo las cantidades indicadas en la tabla, tapándolos a continuación y marcándolos con los números 1,2,3 o 4, según la tabla.

Antes de preparar los reactivos en los frascos, se determinan los gramos de cada sustancia que se introduce en cada frasco pesando con el máximo cuidado 5 c.c. de cada uno de los reactivos.

Una vez preparados los frascos, se dejarán a la temperatura ambiente, agitándolos de vez en cuando durante algunos días.

C) Cálculos para la determinación de K_a .

Los números de moles n_{es} , n_{agua} , n_{ac} , n_{al} de reactivos y productos que intervienen en la expresión de K_a son los que hay presentes cuando la reacción llega al equilibrio.

Como datos conocidos tenemos los siguientes:

- Peso molecular del HCl = $36,47 \text{ g.mol}^{-1}$
- Peso molecular del C₂H₅OH = $46,00 \text{ g.mol}^{-1}$
- Peso molecular del CH₃COOH = $60,00 \text{ g.mol}^{-1}$
- Peso molecular del H₂O = $18,00 \text{ g.mol}^{-1}$

El número de moles de reactivos y productos inicialmente presentes los podemos calcular a partir de los distintos pesos, dividiendo estas cantidades por los pesos moleculares respectivos.

Calcularemos a continuación el número de moles en equilibrio de las distintas sustancias que intervienen en la reacción:

a) **ácido acético:** n_{ac}

Se calcula a partir del volumen V' de base NaOH de normalidad N' utilizado en la valoración de cada uno de los frascos (ver figura 1.1). Hay que tener en cuenta que una parte de NaOH se emplea para neutralizar el HCl. Por esto tendremos:

$$n^{\circ} \text{ equival. HCl} + n^{\circ} \text{ equival. Ác. acético} = n^{\circ} \text{ equival. NaOH} \quad (1.8)$$

$$V.N + x = V'.N' \quad (1.9)$$

$$x = V'.N' - V.N \quad (1.10)$$

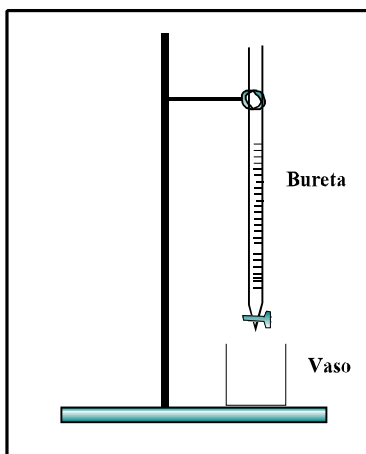


Figura 1.1. Material preparado para valoración.

Los volúmenes V y V' se expresarán en litros. Como el peso equivalente y el peso molecular del acético coinciden, tendremos que

$$x = \text{moles de ác. acético en equilibrio.} \quad (1.11)$$

b) **éster (acetato de etilo):** n_{es}

El número de moles de éster en equilibrio será igual al número de moles iniciales de acético menos el número de moles de acético que hay en equilibrio, es decir:

$$n_{es} = n_{i \text{ ac}} - n_{ac} \quad (1.12)$$

donde

$$n_{i \text{ ac}} = \frac{\text{Peso acetico (g)}}{\text{Peso molecular ac}} \quad (1.13)$$

c) **etanol:** n_{al}

El número de moles en equilibrio es igual al número de moles iniciales menos el número de moles de éster en equilibrio:

$$n_{al} = \frac{\text{Peso alcohol (g)}}{\text{Peso molecular al}} - n_{ester} \quad (1.14)$$

d) **agua:** n_{agua}

El número de moles de agua en equilibrio es igual al número de moles iniciales de agua contenidos en los reactivos y el catalizador, más el número de moles de éster en equilibrio.

El número de moles iniciales de agua son los contenidos en el HCl de normalidad N . Para hallar este número calcularemos el peso en gramos de agua que hay en 5 c.c. de HCl de normalidad N .

En una disolución de HCl de normalidad N , hay $N \times 36,47$ gramos de HCl por litro. En 5 c.c. de HCl de normalidad N habrá $(5 \cdot N \cdot 36,47) / 1000$. Si antes hemos pesado los 5 c.c. de HCl de normalidad N y han arrojado un peso de p gramos, el número de gramos de agua que habrá en los 5 c.c. de HCl de normalidad N será

$$\text{gramos agua} = p - \frac{5 \cdot N \cdot 36,47}{1000} \quad (1.15)$$

El número de moles iniciales de agua será esta cantidad dividida por el peso molecular del agua.

Con los resultados obtenidos calcularemos K_a para los frascos preparados y el valor de la constante de equilibrio para la reacción se hallará promediando estos valores.

PRÁCTICA N° 2: DETERMINACIONES CALORIMÉTRICAS. CALOR DE DISOLUCIÓN

OBJETIVO DE LA PRÁCTICA.

El objetivo de la práctica es determinar el calor integral medio de un compuesto químico en agua, empleando el método de la solubilidad.

TEORÍA.

Se llama calor de disolución al desarrollado al disolver un cuerpo, al que se da el nombre de soluto, en otro llamado disolvente. A este calor se le denomina calor integral de disolución. Conviene distinguir este calor del calor de dilución que es el desarrollado al añadir más disolvente a una disolución de una cierta concentración. Existe otro calor,

llamado calor de disolución a dilución infinita que es el desarrollado cuando la dilución tiende a infinito.

En la figura 2.1 se representa la relación existente entre estos calores. Por último, definiremos el calor diferencial de disolución como el límite del cociente entre el calor desarrollado y el número de moles de soluto añadido cuando éste tiende a cero.

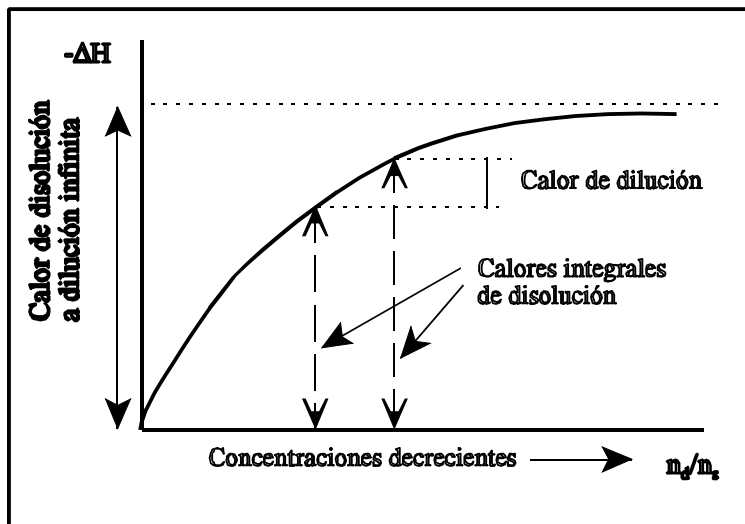


Figura 2.1. Relación entre los calores de disolución.

De acuerdo con la ley de acción de masas

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (2.1)$$

despejando $\ln K_a$ y derivando respecto de T

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_P \quad (2.2)$$

Teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (2.3)$$

obtenemos la ecuación de van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.4)$$

Por otra parte, puesto que la solubilidad no es más que un caso particular de la constante de equilibrio, podemos hacer la sustitución

$$\left(\frac{\partial \ln Y}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.5)$$

Integrando entre las temperaturas T_1 y T_2

$$\ln \frac{Y_1}{Y_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.6)$$

Calculando las solubilidades Y_1 e Y_2 a las temperaturas T_1 y T_2 podemos conocer ΔH entre dichas temperaturas.

MODO DE OPERAR

A) Materiales necesarios.

Termostato con regulación de temperatura.- Termómetro.- Balanza de precisión.- Pesasustancias.- Bureta.- Pipeta.- Agitador.- Matraz de 250 ml

Reactivos: Reactivo para solubilizar.- Hidróxido sódico 0,5 N.- Fenolftaleína.- Agua destilada.

B) Determinación de las solubilidades.

Obtendremos los valores de Y a las temperaturas de 25°C y 35°C que, introducidos en la expresión (2.6), nos permitirán conocer ΔH . Para ello, se prepara una disolución saturada en agua destilada a 50°C. Calentada esta disolución a 50°C, se la deja enfriar hasta 35°C, actuando sobre el termostato y procurando agitarla cuidadosa y continuamente. Parte del soluto disuelto precipitará y al cabo de 10 minutos podemos suponer que disponemos de una disolución saturada a 35°C.

De esta disolución saturada, se toma con la pipeta una muestra de 5 ml, teniendo cuidado de no arrastrar ninguna partícula sólida del precipitado. Esta muestra se vierte en

el pesasustancias y se pesa. Previamente habrá que determinar el peso del pesasustancias para determinar exactamente, por diferencia, el peso de la muestra de 5 ml de la disolución en agua, que llamaremos P_o . Puesto que la solubilidad viene dada por los gramos de soluto por unidad de masa de disolvente en la disolución saturada, la expresión del valor de la solubilidad será:

$$Y = \frac{m}{P_o - m} 100 \quad (2.7)$$

donde m representará los gramos de soluto contenidos en el volumen $V_o = 5$ ml de la muestra, con lo que $(P_o - m)$ será el peso en gramos del disolvente (agua).

Para la determinación de m se valora la muestra de 5 ml tomada de la disolución con hidróxido sódico de normalidad N_s , utilizando la fenolftaleína como indicador. Midiendo el volumen V_s de NaOH utilizado para la neutralización, podemos calcular la normalidad N_o del soluto mediante:

$$V_s \cdot N_s = V_o \cdot N_o \quad (2.8)$$

es decir,

$$N_o = \frac{V_s \cdot N_s}{V_o} \quad (2.9)$$

Conocido el peso molecular del soluto y su valencia, podemos determinar los gramos de éste contenidos en el volumen V_o de la disolución saturada:

$$m = N_o \cdot V_o \frac{P_m}{Valencia} \quad (2.10)$$

Con este valor y el de P_0 obtenido anteriormente, se calcula Y_1 a 35°C .

Se repite la operación enfriando la disolución a 25°C , con lo que determinaremos el valor de la solubilidad Y_2 a esta temperatura.

C) Determinación del valor de ΔH .

Con los valores obtenidos anteriormente para Y_1 e Y_2 a las temperaturas T_1 y T_2 introducidos en la expresión (2.6) obtendremos el valor de ΔH .

Sustancia	Temperatura, $^\circ\text{C}$										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaNO ₃	42,2	44,6	46,8	49,0	51,2	53,3	55,5	57,6	59,7	61,7	63,5
NaCO ₃	6,6	11,2	17,8	29,0	33,2	32,2	31,7	31,4	-	-	-
KCl	22,2	23,8	25,5	27,2	28,7	30,1	31,3	32,6	33,8	34,9	36,0
KNO ₃	11,6	17,7	24,1	31,5	39,1	46,2	52,5	58,0	62,8	67,1	71,1
K ₂ SO ₄	6,87	8,47	10,0	11,5	13,1	14,2	15,4	16,6	17,6	18,6	19,4
K ₂ Cr ₂ O ₇	4,43	7,5	11,1	15,4	20,6	25,9	31,2	36,2	41,1	45,2	50,5
NH ₄ Cl	23,0	25,0	27,1	29,3	31,4	33,5	35,6	37,6	39,6	41,6	43,6
CaSO ₄	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,20	-	-	-	0,16
BaCl ₂	-	25,0	26,4	27,7	29,0	30,0	31,6	33,0	34,3	35,7	37,0
Ba(NO ₃) ₂	4,8	6,5	8,1	10,4	12,4	14,6	15,9	-	21,3	-	25,5
CuCl ₂	-	-	42,1	43,6	44,7	45,7	46,7	48,0	49,0	50,8	52,4
CuSO ₄	12,9	-	16,2	20,0	22,8	25,1	28,1	31,4	34,9	38,5	42,4
FeSO ₄	15,5	17,0	21,0	24,8	28,6	32,7	35,5	35,9	-	-	-
Pb(NO ₃) ₂	26,7	30,8	34,3	37,8	41,0	44,0	46,8	49,4	51,8	-	56,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	23,8	25,1	26,6	28,8	31,4	34,3	37,1	-	42,2	-	47,1

Tabla 2.1. Solubilidad de algunas sales (en %) calculada sobre base de sal anhidra.

PRÁCTICA N° 3: PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES. CRIOSCOPIA

OBJETIVO DE LA PRÁCTICA.

Se trata de determinar el peso molecular de un soluto mediante medidas precisas del descenso del punto de congelación de la disolución respecto al disolvente puro.

TEORÍA.

Entre las propiedades coligativas de las disoluciones, figura el descenso del punto de congelación de una disolución al añadir cada vez más soluto. Esta propiedad puede utilizarse para la determinación de pesos moleculares de solutos al igual que otra propiedad coligativa: la elevación del punto de ebullición. En estas dos propiedades están basados los métodos crioscópicos y ebulioscópicos para la determinación de pesos moleculares.

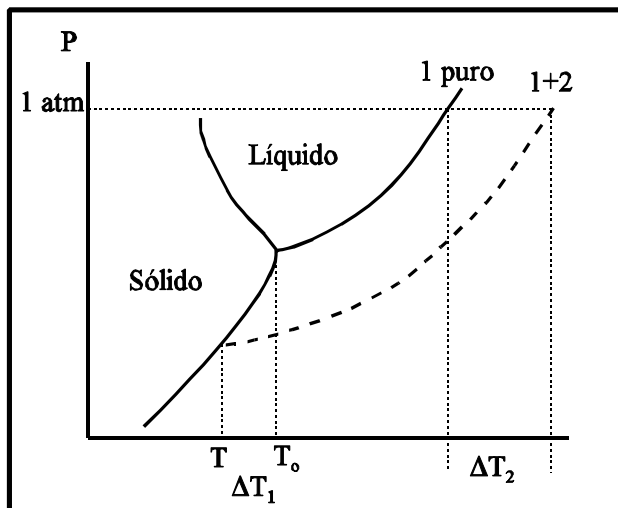


Figura 3.1. Variación de las temperaturas de fusión y congelación.

La ley de Raoult para disoluciones ideales viene expresada por

$$P_1 = P_1^\circ x_1 \quad (3.1)$$

siendo x_1 la fracción molar del disolvente 1.

Sin embargo, en la práctica esto sólo se cumple cuando el soluto y el disolvente son de una naturaleza química parecida y además en disoluciones muy diluidas (ley de Henry), con lo que $x_1 \approx 1$, es decir

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.2)$$

Desarrollando (3.1)

$$P_1 = P_1^o \cdot \frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}} \quad (3.3)$$

con lo que mediante la presión de vapor del disolvente podemos obtener la masa molar del soluto. Aunque este método es apropiado para estudiar las propiedades termodinámicas de las disoluciones, no es frecuente su uso para el cálculo de masas molares. En la práctica se utiliza el método ebulloscópico o crioscópico (figura 3.1).

Para aquellas disoluciones diluidas cuyo disolvente cumple la ley de Raoult, se verifica

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{\lambda_f} x_2 \quad (3.4)$$

donde λ_f representa el calor de fusión.

Conocida la constante crioscópica K_F del disolvente (tabla 3.1) y teniendo en cuenta que

$$K_F = \frac{RT_o^2}{l_f} \quad (3.5)$$

siendo l_f el calor de fusión por unidad de masa de disolvente, al sustituir en 3.4

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{l_f} \cdot \frac{W_2}{W_1} = K_F \cdot \frac{W_2}{M_2 W_1} \quad (3.6)$$

con lo que se puede obtener la masa molar del soluto con solo determinar ΔT .

$$M_2 = \frac{K_F \cdot W_2}{\Delta T \cdot W_1} \quad (3.7)$$

Disolvente	Temperatura de solidificación (°C)	K_F (grad.mol ⁻¹ .kg)
Ácido acético	16,6	3,90

Benceno	5,4	5,12
Nitrobenceno	5,3	7,20
Agua	0,0	1,86

Tabla 3.1. Constante crioscópica de algunos disolventes.

MODO DE OPERAR

A) Materiales necesarios

Crioscopio con agitador.- Termómetro de -20°C a 30°C .- Soporte con pinzas.- Vidrio de reloj o pesasustancias.- Balanza de precisión.- Papel de filtro.- Probeta de 50 ml.- Recipiente de plástico.- Cronómetro.

Reactivos: Disolvente. Soluta problema. Hielo.

B) Determinación de ΔT .

Los materiales se disponen según se indica en la figura 3.2.

La composición de la mezcla frigorífica que se coloca en el recipiente exterior depende del disolvente utilizado, debiendo procurar que la temperatura de esta mezcla sea unos 5°C más baja que el punto de congelación del disolvente puro. Si existiera una mayor diferencia, el calor aportado por la cristalización no sería suficiente para vencer la absorción de calor de la mezcla frigorífica. En nuestro caso, utilizaremos hielo para conseguir los 0°C . Este hielo ha de estar en trozos o cubitos. En las tablas 3.2 y 3.3 se dan las temperaturas de distintas mezclas frigoríficas en función del disolvente utilizado.

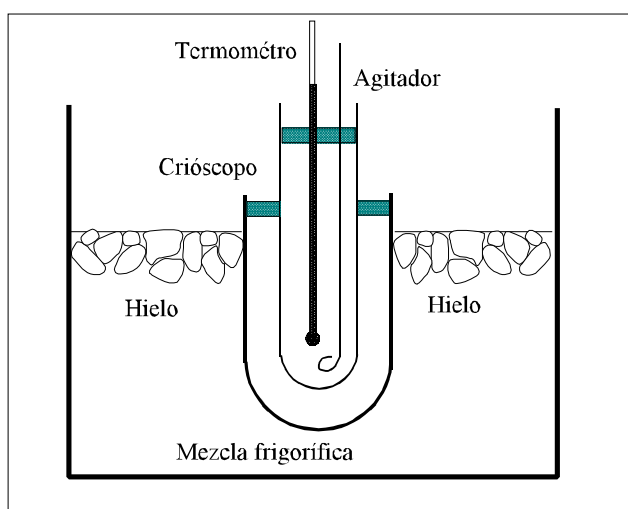


Figura 3.2. Preparación de los materiales

Para la determinación de ΔT tendremos en primer lugar que calcular T_0 , es decir, la temperatura de congelación del disolvente puro. Después se determinará T , esto es, la temperatura de congelación de la disolución. La diferencia entre estas dos determinaciones nos dará el valor de ΔT .

Fórmula	Sal + agua		Sal + hielo	
	p. en peso de sal por 100 p. en peso de agua a 13° C	Temperatura mínima, °C	p. en peso de sal por 100 p. en peso de hielo	Temperatura mínima, °C
KNO ₃	16	3,0	13	- 2,9
KCl	30	0,6	30	-11,1
NH ₄ Cl	30	-5,1	25	-15,8
NH ₄ NO	60	-13,6	45	-17,3
NaCl	36	-10,1	33	-21,2
CaCl ₂ ·6H ₂ O	250	-12,4	143	-55,0

Tabla 3.2. Sales usadas para preparar mezclas frigoríficas.

Composición de la mezcla de sales (p. en p. de sal por 100 p. en peso de hielo)	Temperatura mínima °C
KNO ₃ (14) + NH ₄ Cl (26)	-17,8
NH ₄ NO ₃ (52) + NaNO ₃ (55)	-25,8
KNO ₃ (9) + NH ₄ SCN (67)	-28,2
NH ₄ SCN (57) + NaNO ₃ (57)	-29,8
NH ₄ NO ₃ (32) + NH ₄ SCN (59)	-30,6
HNO ₃ (2) + KSCN (112)	-34,1

Tabla 3.3. Mezclas de sales usadas para preparar mezclas frigoríficas.

Para determinar T_0 se preparan 50 c.c. de disolvente y se introducen en el tubo interior. Dicho tubo se pone en contacto directo con la mezcla frigorífica procurando que el hielo lo rodee. Cuando empiecen a formarse cristales se saca de la mezcla frigorífica, se seca bien y se introduce en otro tubo de mayor tamaño con objeto de conseguir que entre la mezcla frigorífica y el disolvente exista un anillo de aire que evite un enfriamiento demasiado rápido. A continuación se agita de forma suave y continua, tomando lecturas de la temperatura cada 20 segundos y se representa la variación de la temperatura en función del tiempo, tal como se expresa en la figura 3.3. En esta figura se representa el sobreenfriamiento que se suele observar. Puesto que el disolvente puro constituye un sistema de un solo componente, su temperatura de congelación será fija en virtud de la regla de las fases: $F + L = C + 2$, para $F = 3$ (coexisten el sólido, líquido y vapor), $C = 1$ se deduce que $L = 0$, es decir, que el sistema es invariante.

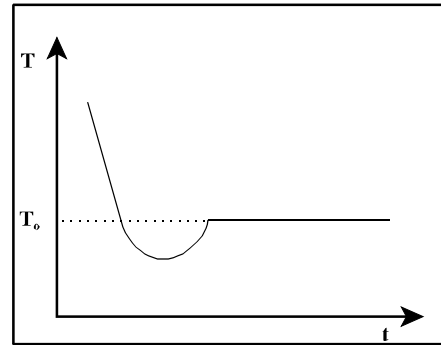


Figura 3.3. Enfriamiento del disolvente.

Es importante para la determinación exacta de T_0 agitar suavemente durante el proceso de congelación del disolvente con el agitador de que va provisto el crioscopio.

Procederemos ahora, una vez conocido T_0 , a determinar el valor de T (temperatura de congelación para la disolución). Se preparan 50 c.c. de disolución de concentración de soluto conocida (5 g/l, 10 g/l, 15 g/l, 20 g/l) y se determina el punto de congelación de la disolución de la misma manera que se ha hecho para el disolvente puro. Como en este caso el sistema es monovariante: $C = 2$, $F = 3$, $L = 1$, según la regla de las fases, hay una libertad y la disolución no da un punto de congelación constante. La variación de la temperatura de la disolución con el tiempo, se muestra en la figura 3.4. La curva de esta figura muestra al igual que la de la figura 3.3, un sobreenfriamiento. El punto T de congelación de la disolución es aquél que corresponde a la temperatura después de la aparición de los primeros cristales.

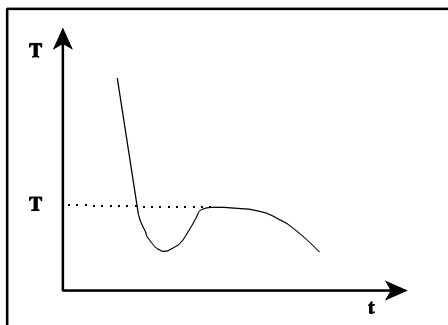


Figura 3.4. Enfriamiento de la disolución.

A medida que se van formando más cristales, la disolución se hace cada vez más concentrada y su punto de congelación baja hasta la temperatura eutéctica de la mezcla, momento en que se solidifica la disolución entera. Mediante las dos gráficas representadas en las figuras 3.3 y 3.4 se determinará el valor de ΔT que, introducido en la expresión (3.7) nos permitirá calcular el peso molecular M_2 del soluto disuelto.

PRÁCTICA N° 4: EQUILIBRIOS DE FASES. CURVA DE SOLUBILIDAD DE UN SISTEMA TERNARIO

OBJETIVO DE LA PRÁCTICA.

El objetivo de la práctica es determinar la curva de solubilidad de un sistema ternario y representar el diagrama triangular de las composiciones límites.

TEORÍA.

Para representar un sistema de tres componentes sobre un diagrama bidi-mensional, es preciso fijar dos variables (presión y temperatura) puesto que tal sistema tiene como máximo 4 libertades según se deduce de la regla de las fases: $F + L = C + 2$.

Siendo fijo $C = 3$, el máximo de L ocurre cuando $F = 1$. Si fijamos dos variables (P y T), quedan otras dos arbitrarias y el sistema será susceptible de representación bidimensional.

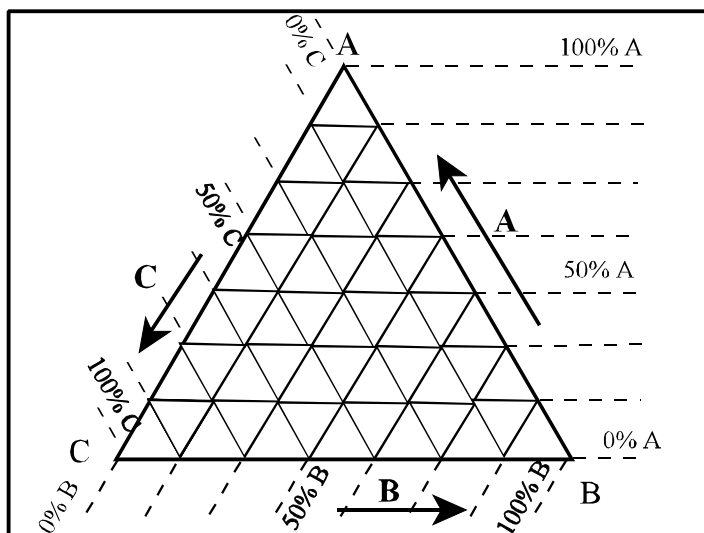


Figura 4.1. Diagrama triangular de composiciones.

Las cantidades de los tres componentes, expresadas de ordinario en tantos por ciento o fracciones molares, se representan en un gráfico triangular como se indica en la figura 4.1. Para fijar un punto del sistema se necesitan sólo dos líneas, puesto que la tercera pasará necesariamente por la intersección de las dos primeras ya que, conocidas dos variables (cantidades de dos de sus componentes), la tercera viene determinada.

Los vértices del triángulo corresponden a los componentes puros. El lado opuesto al vértice **A** indica la ausencia de este componente. Igual sucede con los otros dos componentes.

El sistema puede representarse por un punto del diagrama triangular llevando sobre los lados las cantidades correspondientes a cada componente y trazando paralelas a los tres lados. A la inversa, la composición del sistema representado por un punto puede deducirse midiendo los segmentos que, sobre cada lado, determinan las paralelas a los tres lados del triángulo.

El sistema ternario estará formado por tres líquidos: dos de ellos son inmiscibles entre sí a temperatura ambiente y por tanto a cualquier composición constituyen un sistema binario de dos fases. El otro componente será un líquido totalmente miscible en los otros dos.

En la tabla 4.1 se dan varios reactivos que se pueden utilizar para formar el sistema ternario, tomando como uno de los componentes el agua. En la segunda columna de esta tabla se dan los reactivos inmiscibles con ella y en la tercera los que son totalmente miscibles tanto en agua como en cualquiera de la segunda columna. Por tanto, cualquier combinación entre ellos nos puede servir para determinar el diagrama de solubilidad.

Agua	Inmiscible en:	Miscibles en:
Agua	Benceno	Acetona
Agua	Tolueno	Alcohol metílico
Agua	Cloroformo	Alcohol etílico
Agua	Tetracloruro de carbono	Ácido acético

Tabla 4.1. Combinaciones de disolventes miscibles e inmiscibles.

Tomemos como ejemplo el sistema agua-benceno-alcohol etílico. Si a la mezcla agua-benceno se añade una pequeña cantidad de alcohol, como éste es soluble tanto en agua como en benceno, se repartirá entre las dos fases. Tendremos ahora dos fases claramente diferenciadas, pero la adición del alcohol hace que parte del agua se disuelva en benceno y parte del benceno en agua, con lo que estas fases tendrán tres componentes.

La composición de cada una de estas fases es distinta. El sistema, pues, se ha escindido en dos fases de tres componentes. A medida que va aumentando la cantidad de alcohol, va variando la composición de cada una de las fases, así como su proporción relativa. Su composición va aproximándose cada vez más hasta que para una cantidad determinada X de alcohol llegan a tener la misma composición, constituyendo ya una sola fase única y desapareciendo la superficie de separación entre las dos capas líquidas. Esta cantidad determinada X de alcohol que hace que desaparezcan las dos fases, depende de las concentraciones iniciales de agua y benceno. Si seguimos añadiendo alcohol por encima de esta cantidad X , el sistema continúa estando formado por una sola fase. El mínimo volumen X que produce esta fase única determina un punto de la curva de solubilidad o línea binodal, que pasará por los vértices 100% de agua y 100% de benceno.

Todos los sistemas cuyo punto representativo está dentro de la línea binodal están formados por dos fases de distintas composiciones y proporciones. Los sistemas cuyo punto representativo está fuera de la línea binodal estarán constituido por una sola fase.

MODO DE OPERAR

A) Materiales necesarios.

5 frascos de 125 ml con tapón de vidrio.- Bureta de 50 ml- Pinzas y soporte.

Reactivos: Se determinarán según la tabla 4.1.

B) Determinación de la curva de solubilidad.

En cada uno de los 5 frascos se prepara una mezcla de agua y reactivo inmisible en ella conforme a las cantidades indicadas en la tabla 4.2.

Frasco número:	Cantidad de agua (ml)	Reactivo (ml)
1	25	5
2	20	10
3	15	15
4	10	20
5	5	25

Tabla 4.2. Cantidades de reactivos para la mezcla inicial.

Al agitar estas mezclas, se producirán unas dispersiones turbias que, dejándolas reposar se separarán en dos fases diferenciadas. Se añade un poco de reactivo miscible se agita y se deja reposar. Una de las fases habrá disminuido y la otra habrá aumentado. Se sigue añadiendo con cuidado cada vez más reactivo agitando y dejando luego reposar, siguiendo así hasta que una de las fases desaparezca y el sistema esté constituido por una sola fase. Habrá que tener cuidado en no pasarse con la adición de reactivo, añadiendo pequeñas cantidades cuando una de las fases disminuye y su volumen es pequeño. En este momento se mide la cantidad de alcohol añadida y haciendo la proporción de cada uno de los componentes que constituyen el sistema, se representa el punto en el diagrama triangular de la forma que se ha explicado anteriormente.

Esta forma de operar se repite para cada uno de los 5 frascos y se dibuja por puntos la curva binodal.

Conviene hacer notar que, dado que la solubilidad del reactivo miscible respecto de los otros dos no es la misma, la curva de solubilidad no tiene por qué ser simétrica.

Prac5_pqf.wpd

PRÁCTICA N° 5: ELECTROQUÍMICA. POTENCIOMETRÍA

OBJETIVO DE LA PRÁCTICA.

El objetivo de la práctica es determinar la fuerza electromotriz (f.e.m.) de una pila química formada por un electrodo de antimonio y otro de calomelanos sumergidos en una disolución de ácido clorhídrico y su variación al ir neutralizando con hidróxido sódico.

TEORÍA.

Una pila galvánica es un sistema electroquímico, constituido por unos electrodos y unos electrólitos, que provoca el paso de corriente en un circuito externo conectado a los electrodos a consecuencia de un proceso fisicoquímico que tiene lugar dentro de ella. Se denomina fuerza electromotriz (f.e.m.) de la pila a la diferencia de potencial \mathcal{E} existente entre sus electrodos.

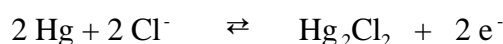
La ecuación de Nernst permite relacionar la f.e.m. de una pila con el pH de la disolución electrolítica:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{zF} \text{pH}$$

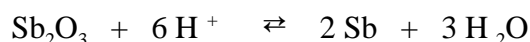
Donde \mathcal{E}° viene dado por la diferencia entre los potenciales normales de los electrodos que forman la pila.

La pila que se va a emplear está formada por electrodos de calomelanos y antimonio en una disolución de HCl 0,1 N.

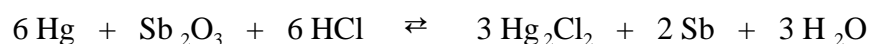
La reacción del electrodo de calomelanos es:



y la del electrodo de antimonio:



La ecuación resultante es:



Sabiendo que los potenciales normales de los electrodos de calomelanos y antimonio son:

$$\begin{aligned} e^{\circ}_{\text{calomelanos}} &= 0,246 \text{ V} \\ e^{\circ}_{\text{Sb}} &= - 0,152 \text{ V} \end{aligned}$$

se puede calcular fácilmente el pH de la disolución en función de la f.e.m. de la pila:

$$\text{pH} = [- \mathcal{E} + (e^{\circ}_{\text{calomelanos}} - e^{\circ}_{\text{Sb}})] \mathcal{F} / (RT \ln 10)$$

donde T es la temperatura absoluta (298 K) y \mathcal{F} es la constante de Faraday (96500 C equiv⁻¹), con lo que resulta

$$\text{pH} = (- \mathcal{E} + 0,398) \cdot 16,91483$$

MODO DE OPERAR.

A) Materiales necesarios.

Medidor de mV y pH.- Electrodo de calomelanos y antimonio.- Vaso de 250 ml- Probeta de 50 ml- Bureta con soporte.- Agitador.

Reactivos: Acido clorhídrico 0,1 N.- Hidróxido sódico 0,1 N.- Fenolftaleína.- Agua destilada.

B) Manejo de los aparatos y descripción.

Medidor de f.e.m. y pH: El aparato empleado es de la marca Eutech Instruments, modelo CyberScan pH 20. Este instrumento puede medir tensión (mV), pH y temperatura.



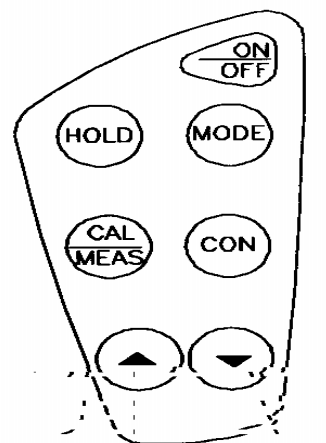
El intervalo de medida es de -1999 mV a $+1999$ mV, con una resolución de $0,1$ mV y una precisión de ± 2 mV. Para el pH el rango de medida es $0,00$ a $14,00$, con una resolución de $0,01$ y una precisión de $\pm 0,01$ pH. Pueden medirse además temperaturas en el intervalo $0,0$ °C a $100,0$ °C, con una resolución de $0,1$ °C y una precisión de $\pm 0,5$ °C.

El aparato tiene una pequeña pantalla donde aparece el valor de medida y otras indicaciones. Tiene además varios botones para el encendido y apagado (**ON/OFF**), para la selección de medidas de

pH, mV o temperatura (**MODE**), para retener una lectura (**HOLD**) y otros para calibración (**CAL / MEAS**, **CON**, \blacktriangle , \blacktriangledown). Estos últimos **NO DEBEN TOCARSE NUNCA**.

Para poner en funcionamiento el aparato se pulsa el botón **ON/OFF**. Aparecerá en la pantalla un valor numérico y la indicación **pH**. Para seleccionar la lectura directa de tensión, se pulsa el botón **MODE** dos veces y aparece un valor numérico y la indicación **mV**. El aparato ya está preparado para medir.

Para realizar una buena medida es necesario esperar a que se establezca la lectura, lo que puede tardar unos segundos. Cuando la lectura está estable, en la pantalla aparece la palabra **READY**.



C) Medición de fuerzas electromotrices

La pila cuya f.e.m. se trata de medir, se prepara de la siguiente forma: se ponen 25 ml de HCl $0,1$ N en un vaso de 250 ml, se añaden dos o tres gotas de fenolftaleína y se diluyen con 75 ml de agua destilada. Se agita y se mide la f.e.m. de esta pila con el medidor de mV.

A continuación se añade NaOH $0,1$ N teniendo en cuenta que las mayores variaciones de f.e.m. se producirán en torno del punto de neutralización, es decir, entre 20 c.c. y 30 c.c. de la base añadida. Por esto, al principio se añade en proporciones de 10 ml. hasta llegar a 20 ml de NaOH, y en proporciones de 1 ml entre 20 ml y 30 ml, midiendo la f.e.m. después de cada adición. La adición de base se continuará de nuevo de 10 en 10 ml hasta un total de 50 ml. Es importante recordar que antes de proceder a las medidas de la f.e.m., se debe agitar bien la disolución.

Con los datos así obtenidos se efectuará la representación gráfica de la f.e.m., llevando estos valores en ordenadas y la cantidad de NaOH, expresadas en ml, en abscisas.

El punto de equivalencia de esta valoración corresponderá al salto que se produce en la representación gráfica. Para precisar este punto se representa la pendiente de la curva de valoración, dE/dV , en función del volumen de NaOH añadido, con lo que el punto de equivalencia aparecerá como un máximo.

D) Medición de pH

Aunque el aparato de medida es capaz de proporcionarnos medidas directas de pH si se utiliza un electrodo adecuado (electrodo de vidrio), es posible calcular éste aplicando la ecuación de Nernst. En el caso de la pila que se está considerando, se aplicará la expresión

$$\text{pH} = (- \mathcal{E} + 0,398) \cdot 16,91483$$

que permite determinar directamente los pH.

E) Medición de concentraciones

Otra aplicación analítica importante de la potenciometría es la determinación de concentraciones de muestras mediante la curva de calibración, ya que tiene la ventaja sobre las valoraciones volumétricas, de poder realizar gran cantidad de muestras en un corto espacio de tiempo.

Se determina el potencial para una serie de disoluciones de concentración conocida y mediante representación gráfica sobre papel semilogarítmico se obtendrá una recta denominada curva de calibración.

Una vez dibujada la curva de calibración, se pueden determinar fácilmente las concentraciones de muestras problema mediante la medida de sus potenciales y obteniendo la concentración sobre el gráfico.