



textos

universitarios

Manual para el Laboratorio de Fisicoquímica.

Parte I: Medidas de Propiedades Termodinámicas

• Claudio A. Lugo González

Manual para el Laboratorio de Fisicoquímica.
Parte I: Medidas de Propiedades Termodinámicas



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES



PUBLICACIONES VICERRECTORADO ACADÉMICO



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
Autoridades universitarias

Rector

Mario Bonucci Rossini

• **Vicerrectora Académica**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Vicerrector Administrativo**

Manuel Aranguren Rincón

• **Secretario (E)**

Manuel Joaquín Morocoima

SELLO EDITORIAL PUBLICACIONES
DEL VICERRECTORADO ACADÉMICO

• **Presidenta**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Coordinadora**

Marysela Coromoto Morillo Moreno

• **Consejo editorial**

Patricia Rosenzweig Levy

Marysela Coromoto Morillo Moreno

María Teresa Celis

Marlene Bauste

Francisco Grisolfá

Jonás Arturo Montilva

Joan Fernando Chipia L.

María Luisa Lazzaro

Alix Madrid

COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES

Sello Editorial Publicaciones del
Vicerrectorado Académico

Los trabajos publicados en esta colección han sido rigurosamente seleccionados y arbitrados por especialistas en las diferentes disciplinas.

COLECCIÓN TEXTOS
UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES
Sello Editorial Publicaciones
Vicerrectorado Académico

Manual para el Laboratorio de Físicoquímica.
Parte I: Medidas de Propiedades Termodinámicas
Primera edición digital, 2023

© Universidad de Los Andes
Sello Editorial Publicaciones
del Vicerrectorado Académico
© Claudio A. Lugo González

Hecho el depósito de ley
Depósito Legal: ME2023000250
ISBN: 978-980-11-2144-2



Corrección de estilo:

Carlos Perdomo Ramírez

Diagramación:

Claudio A. Lugo González

Marysela Coromoto Morillo Moreno

Fotografía de la portada tomada de:

<https://mapio.net/pic/p-10264510/>

Universidad de Los Andes
Av. 3 Independencia,
Edificio Central del Rectorado,
Mérida, Venezuela.
publicacionesva@ula.ve
publicacionesva@gmail.com
http://www2.ula.ve/publicaciones_academico
<http://bdigital2.ula.ve/bdigital/>

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra sin la autorización escrita de los autores y editores.

Editado en la República Bolivariana de Venezuela

COLECCIÓN DE TEXTOS UNIVERSITARIOS

Esta colección contempla la edición de textos académicos que sirven de apoyo docente en las áreas del conocimiento existentes en la Universidad: Ciencias Humanísticas y Sociales, las Ciencias Naturales, la Ingeniería y la Tecnología, la Medicina y las ciencias de la salud y las ciencias agrícolas.

Entre los objetivos específicos de esta colección resaltan:

- Estimular la edición de libros al servicio de la docencia.
- Editar la obra científica de los profesores de nuestra Casa de Estudios.
- Publicar las investigaciones generadas en los centros e institutos de investigación.

Hasta ahora, un número considerable de textos universitarios ha sido publicado por miembros de nuestra planta profesoral, obras de las que se han beneficiado por igual estudiantes y docentes, en la búsqueda del mejoramiento de la calidad de nuestra educación de pre y posgrado.



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES



PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO

MANUAL PARA EL LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA.

Parte I: Medidas de Propiedades Termodinámicas



**PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO**

MÉRIDA - 2023 - VENEZUELA

**MANUAL PARA EL
LABORATORIO
DE FISICOQUÍMICA.**

Parte I: Medidas de Propiedades Termodinámicas

Claudio A. Lugo González

**COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:
Ciencias Naturales**

Sello Editorial Publicaciones del Vicerrectorado Académico
Universidad de Los Andes

ÍNDICE GENERAL

Introducción	ix
1.- Normas de seguridad y ambiente.....	1
2.- Reporte de datos.....	3
3.- Evaluación de la práctica	3
4.- Calendario de prácticas a realizar.....	5
4.1.- Codificación de prácticas (Parte I. Medidas de Propiedades termodinámicas) .	7
5.- Modelo de Informe	8
PRÁCTICA Nº 00. Tratamiento de Datos Experimentales	15
PRÁCTICA Nº 01. Termometría de gases, TG.	29
PRÁCTICA Nº 02. Determinación de la temperatura crítica, DTC.....	43
PRÁCTICA Nº 03. Calor de Combustión, CC.	55
PRÁCTICA Nº 04. Diagrama de fase binario líquido-vapor, DFB L-V.	73
PRÁCTICA Nº 05. Presión de vapor de un líquido puro, PV LP.	91
PRÁCTICA Nº 06. Sistema de tres componentes, STC.....	109
PRÁCTICA Nº 07. Conductancia de soluciones. Cálculo de la constante de equilibrio de un electrolito débil, CS Ke.	125
PRÁCTICA Nº 08. Solubilidad de compuestos pocos solubles, S.....	137
PRÁCTICA Nº 09. Volumen molal Parcial, VP.	153
PRÁCTICA Nº 10. Razones de capacidad calórica, Cp/Cv.....	167
PRÁCTICA ESPECIAL. Proyecto Especial, PE.	187
EL AUTOR.....	191

INTRODUCCIÓN

El manual de prácticas para el laboratorio de fisicoquímica (parte I), pone a disposición de los usuarios (profesionales y estudiantes) un conjunto de experimentos relativamente sencillos, que forman parte de la materia experimental *Laboratorio de Fisicoquímica*, perteneciente a la malla curricular de la licenciatura en química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

Los experimentos mostrados en este manual han sido cuidadosamente seleccionados y sometidos a numerosas pruebas teóricas y experimentales, a fin de garantizar reproductibilidad, confiabilidad y precisión en los resultados. Los experimentos abarcan una serie de procesos de naturaleza fisicoquímica que permiten al estudiante poner en práctica y verificar los principios fundamentales y las leyes que rigen la termodinámica.

Cada una de las prácticas suministra de manera clara y concisa los fundamentos teóricos necesarios para una comprensión básica de la experiencia a realizar y una descripción minuciosa de los pasos a seguir para la ejecución del experimento y para la obtención, manejo y desarrollo de los datos experimentales. Toda esta información debe ser ampliada por el estudiante empleando la bibliografía recomendada para cada práctica, incluyendo libros, publicaciones periódicas, otros manuales de laboratorio, además de búsquedas *online*.

Al finalizar este curso, el estudiante debe estar en la capacidad de comprender las propiedades fisicoquímicas de la materia desde el punto de vista macroscópico, permitiendo así obtener una base sólida para el posterior estudio de la termodinámica y otras asignaturas relacionadas; debe poder reafirmar los conocimientos teórico-

prácticos de la fisicoquímica, adquiridos durante la carrera, además de familiarizarse con las mediciones científicas instrumentales, interpretación de los datos y la elaboración del informe de laboratorio, así como también en la determinación de la propagación de errores. Finalmente, el estudiante debe desarrollar hábitos seguros de trabajo en el laboratorio donde generalmente se manejan sustancias químicas con riesgos para la salud.

Al inicio de cada semestre, se escogerán cinco (05) prácticas del Manual del Laboratorio de Fisicoquímica, parte I (medidas de propiedades termodinámicas básicas), y cinco (05) prácticas del manual en su segunda edición (medidas de propiedades cinéticas y fenómenos de superficies), para un total de diez (10) prácticas a realizar. Para el siguiente semestre deben rotar las prácticas en función de aquellas que no se llevaron a cabo.

Parte I. Medidas de Propiedades Termodinámicas

Normas de seguridad y ambiente

Normas que deben ser cumplidas por los estudiantes y personal adscrito al curso

1.- Normas de seguridad y ambiente

Con el fin de evitar posibles accidentes y mantener en buen estado los equipos y las instalaciones del laboratorio, se enumeran las siguientes normas que deben ser cumplidas por los estudiantes y personal adscrito al curso:

- Es necesario tener **conocimiento teórico-práctico** del procedimiento empleado en la realización del experimento, así como también de las propiedades y toxicidades de los reactivos empleados y del manejo apropiado de los instrumentos y equipos utilizados.
- Es **obligatorio** el uso de la bata de laboratorio cuando se realicen los experimentos descritos en este manual. Hay casos en los que es, además, necesario el uso de guantes, lentes de seguridad e incluso mascarilla.
- Está **prohibido** fumar, consumir alimentos y bebidas dentro de las instalaciones del laboratorio.
- Es **necesario** llevar el cabello siempre recogido sin el uso de pulseras, bufandas o mangas anchas. Se recomiendan pantalones largos y zapatos cerrados que cubran completamente el pie, de tal forma que se evite posibles salpicaduras de sustancias químicas y/o **proyecciones de objetos expelidos**.

- Es necesario inspeccionar antes de cada práctica el material y equipo asignado y verificar su estado. Al operar algún equipo se debe solicitar la ayuda del profesor o del técnico del laboratorio para adquirir la pericia necesaria. Luego de su uso, seguir el procedimiento adecuado para apagarlo, guardarlo y entregarlo en perfecto estado al responsable del mismo.
- No debe **utilizar** reactivo que no esté apropiadamente etiquetado.
- Siempre deberá estar acompañado por el personal técnico o docente a cargo del Laboratorio durante la realización de la práctica. Asimismo, deberá trabajar con precaución y responsabilizarse del mantenimiento y limpieza del área de trabajo asignada.
- Si se preparan soluciones, éstas deben colocarse en un balón aforado limpio y convenientemente rotulado. **Jamás** utilizar la boca para pipetear sustancias químicas. Emplear los instrumentos indicados para ello.
- No se debe **devolver** a los frascos de origen los sobrantes de las sustancias utilizadas. Consulte con el profesor o técnico sobre dónde están los contenedores asignados para depositar los residuos.
- Cualquier **accidente** que ocurra durante la realización de la práctica, debe ser **notificado** inmediatamente al profesor para tomar las medidas correctivas adecuadas.
- Al finalizar cada práctica, **verificar** que las tomas de agua, aire, gas y de electricidad, estén bien cerradas y desconectadas.
- Al finalizar la práctica, **verificar** que todo el material que se utilice quede limpio a fin de **evitar contaminaciones** y/o reacciones no deseadas en posteriores experimentos. La limpieza abarca los mesones de trabajo y el piso del laboratorio.
- Antes de salir del laboratorio **siempre** debe lavarse las manos.

2.- Reporte de datos

El reporte de datos tiene como principal finalidad el dejar constancia al docente de la asistencia y realización de la práctica por parte del estudiante. Y en segundo lugar, permitir al docente tener registro de todos los datos, resultados y observaciones derivados del experimento realizado por el estudiante.

Contenido del reporte

El reporte debe contener lo siguiente;

- Apellido(s) y nombre(s), cédula de identidad y firma de cada estudiante que realizó la práctica de laboratorio.
- Observaciones relevantes y datos matemáticos, derivados del desarrollo de toda la actividad experimental.

3.- Evaluación de la práctica

Se ha sugerido una evaluación en base a un puntaje estándar (10 o 20 puntos), los cuales estarán distribuidos según lo siguiente:

Tipo de evaluación	Distribución porcentual (%)
1.- Informe general	90
1.1.- Examen corto	30
1.2.- Pre-Informe	20
1.3.- Técnica de Laboratorio	10
1.4.- Informe	30
2.- Proyecto Especial	10
TOTAL (porcentual)	100

Examen corto

- Al inicio, se realizará una evaluación (escrita u oral), con una duración máxima de 20 minutos, basada en los fundamentos teórico-prácticos que debe manejar el estudiante antes de realizar la práctica.

Pre-Informe

- ANTES de iniciar la práctica, el estudiante debe elaborar un pre-informe en un cuaderno exclusivo para el Laboratorio de Físicoquímica. Este pre-informe es individual, personal y, debe incluir,
 - Portada (fecha, título, nombre y apellido del alumno).
 - Introducción (fundamentos teóricos).
 - Objetivos (general y específicos).
 - Equipos a utilizar (descripción).
 - Procedimiento experimental (esquemático).
 - Tabla de constantes fisicoquímicas (Handbook of Chemistry and Physics - Merck Index).
 - Toxicidades (Handbook of Chemistry and Physics - Merck Index) y primeros auxilios.
 - Referencias Bibliográficas.
- Tabla de Datos obtenidos.

Técnica de Laboratorio

- Destreza técnica del estudiante durante la realización de la práctica.

Informe final

- Deberá entregarse en la siguiente sesión de laboratorio.
- Redactarse en el mismo cuaderno de laboratorio, escrito a mano.
- Deberá incluir:

Nº	Contenido del Informe	Nota
1.-	Resumen	0,50
2.-	Portada	0,50
3.-	Introducción (fundamentos teóricos)	1,00
4.-	Objetivos (general y específicos)	0,50
5.-	Equipos a utilizar (descripción)	0,50
6.-	Diagrama del equipo	1,00
7.-	Procedimiento experimental esquematizado	3,00
8.-	Tabla de constantes fisicoquímicas	1,00
9.-	Toxicidades de reactivos / productos, primeros auxilios	1,00
10.-	Datos tabulados y observaciones obtenidas	4,00
11.-	Cálculos (Muestra de cálculo)	5,00
12.-	Discusión de los resultados	1,00
13.-	Conclusiones	1,00
14.-	Referencias bibliográficas	0,50
Total (puntos):		20,00

4.- Calendario de prácticas a realizar

Se escogen un total de diez (10) prácticas del Manual del Laboratorio de Físicoquímica a realizar por semestre, repartidas de la siguiente manera: seis (06) prácticas del Manual en su parte I (medidas de propiedades termodinámicas básicas), y seis (06) prácticas del Manual en su segunda parte (medidas de propiedades cinéticas y fenómenos de superficies).

SEMESTRE A. Rotación N° 01

GRUPO	PRÁCTICAS SEMANALES				
	<i>Parte I. Medidas de Propiedades termodinámicas</i>				
	1^{ra}	2^{da}	3^{ra}	4^{ta}	5^{ta}
1°	CS Ke	S	VmP	Cp/Cv	TG
2°	S	VmP	Cp/Cv	TG	DTC
3°	VmP	Cp/Cv	TG	DTC	CS-Ke
4°	Cp/Cv	TG	DTC	CS-Ke	S
5°	TG	DTC	CS-Ke	S	VmP
6°	DTC	CS-Ke	S	VmP	Cp/Cv
	<i>Parte II. Medidas de Propiedades cinéticas y fenómenos de superficies</i>				
	1^{ra}	2^{da}	3^{ra}	4^{ta}	5^{ta}
1°					
2°					
3°					
4°					
5°					
6°					

Máximo de 12 estudiantes

La segunda parte de las prácticas del laboratorio de fisicoquímica, los aspectos cinéticos, se desarrollan en un segundo manuscrito relacionado a Medidas de propiedades cinéticas y fenómenos de superficies. Así se completa una guía teórico/práctica para estudiantes de la Licenciatura en Química, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

SEMESTRE B. Rotación N° 02

GRUPO	PRÁCTICAS SEMANALES (Semestre B)				
	<i>Parte I. Medidas de Propiedades termodinámicas</i>				
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	4 ^{ta}	5 ^{ta}
1 ^o	CC	DFB L/V	PV LP	STC	CS Ke
2 ^o	DFB L/V	PV LP	STC	CS Ke	S
3 ^o	PV LP	STC	CS Ke	S	CC
4 ^o	STC	CS Ke	S	CC	DFB L/V
5 ^o	CS Ke	S	CC	DFB L/V	PV LP
6 ^o	S	CC	DFB L/V	PV LP	STC
	<i>Parte II. Medidas de Propiedades cinéticas y fenómenos de superficies</i>				
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	4 ^{ta}	5 ^{ta}
1 ^o					
2 ^o					
3 ^o					
4 ^o					
5 ^o					
6 ^o					

Máximo de 12 estudiantes

4.1.- Codificación de prácticas (Parte I. Medidas de Propiedades termodinámicas)

- 1) Termometría de gases (TG).
- 2) Determinación de la temperatura crítica (DTC).
- 3) Calor de combustión (CC).
- 4) Diagrama de fase binario líquido-vapor (DFB L-V).
- 5) Presión de vapor de un líquido puro (PV LP).
- 6) Sistema de tres componentes (STC).
- 7) Conductancia de soluciones. Cálculo de la constante de equilibrio de un electrolito débil (CS Ke).
- 8) Solubilidad de compuestos pocos solubles (S).
- 9) Volumen molal arcial (VmP).
- 10) Razones de capacidad calórica (Cp/Cv).
- 11) Proyecto Especial (PE).

5.- Modelo de Informe

Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Físicoquímica

Práctica N° 00.

**Nombre de la Práctica a realizar en el
Laboratorio de Físicoquímica 1**

Autor: Del Castillo H., Lugo C.

Resumen

En el resumen se deben resaltar los aspectos más importantes de la discusión de los resultados, así como los aspectos más importantes obtenidos durante la realización de la práctica, los cuales generaron las conclusiones, como el porcentaje de rendimiento, los errores relativos, la temperatura crítica, entre otros.

Introducción

En la introducción se debe colocar de manera clara y concisa todo el marco teórico que envuelve la práctica a realizar, resaltando el objetivo general y los específicos planteados para la elaboración del trabajo experimental.

Un ejemplo puede ser el siguiente (práctica **sistema de tres componentes**):

La representación más simple de un sistema de tres componentes es aquella en la cual un sistema líquido se separa en dos fases, tal sistema tiene 2 dominios:

- 1^{er} dominio, en el cual existe perfecta miscibilidad.
- 2^{do} dominio, en el cual dos fases líquidas inmiscibles están en equilibrio.

La condición de equilibrio en un sistema de tres fases está gobernada por la regla de las fases (Ec. 01).

$$\phi = C - P + 2 \quad \text{Ec. (01)}$$

ϕ = grados de libertad

C = N° componentes químicos independientes

P = número de fases

Por tanto, si T y p son constantes, existirá un grado de libertad cuando las 2 fases están presentes y 2 grados de libertad cuando hay completa miscibilidad. Estos grados de libertad son las variables que permiten individuar la composición del sistema.

La forma más común de representar dichos sistemas es utilizando los diagramas triangulares, el cual se representa en la figura 1.

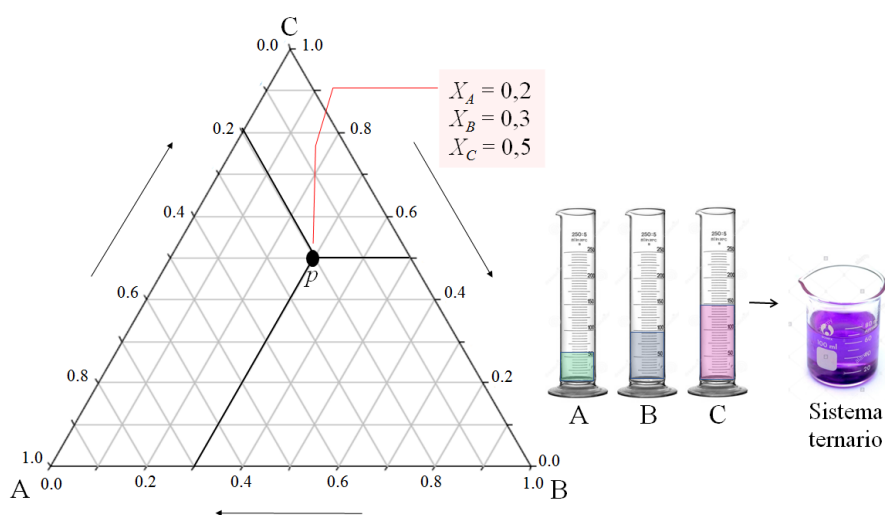


Figura 1. Representación en un punto dado del diagrama de tres componentes. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 1 los vértices del triángulo representan el 100 % del componente A, 100 % del componente B y 100 % del componente C, y la distancia trazada perpendicularmente desde p a cualquier lado del triángulo, da la porción del componente que ocupa el vértice opuesto.

Cualquier punto representado dentro del triángulo representa 3 componentes, sin embargo, un punto situado sobre uno de los lados, indica la composición de los dos componentes de los extremos de esa recta.

En esta práctica, se estudiará un sistema de tres componentes (agua-acetona-cloroformo), para obtener el diagrama de fase de un sistema líquido de 3 componentes parcialmente inmiscibles.

Objetivo general

Descripción de los alcances de la experiencia, de manera clara y sencilla.

Objetivos específicos

Los objetivos específicos describen los pasos necesarios que se deben realizar para alcanzar el objetivo general. Pueden ser varios objetivos.

Equipos y reactivos o utilizar

Se debe elaborar una lista de reactivos que serán empleados durante la práctica de laboratorio, al igual que algún equipo necesario, por ejemplo: polarímetro o conductímetro, entre otros.

Procedimiento Experimental

En el procedimiento deben estar todos los pasos a seguir para la realización del trabajo experimental y de manera esquematizada; por ejemplo (en la práctica 8: Solubilidad):

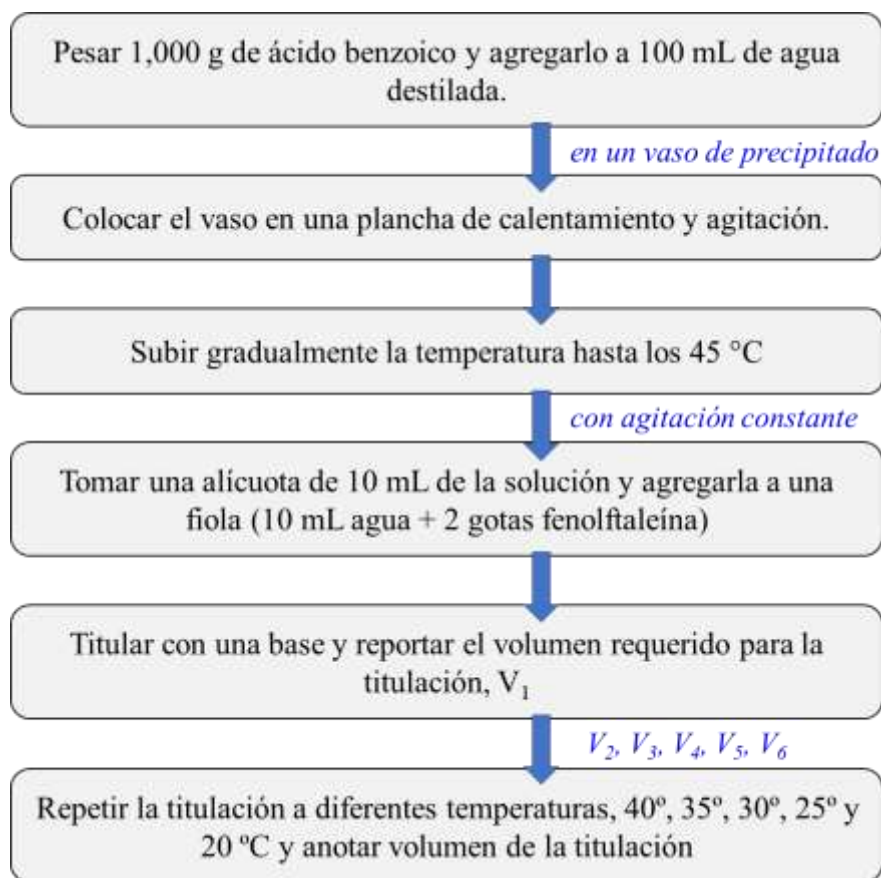


Tabla de constantes fisicoquímicas

Se debe elaborar una tabla que muestre las principales constantes fisicoquímicas de las sustancias a emplear durante la práctica en el laboratorio de fisicoquímica; por ejemplo:

Tabla 1. Constantes fisicoquímicas de diferentes alcoholes.

Alcohol	Pto. fusión (°C)	Pto. ebullición (°C)	densidad (ρ)
Metanol	-97,5	64,5	0,793
1-propanol	-126,0	97,8	0,804
2-propanol	-86,0	82,3	0,789
1-butanol	-90,0	117,0	0,810
2-butanol	-114,0	99,5	0,806
2-metil-1-propanol	-108,0	107,3	0,802
2-metil-2-propanol	25,5	82,8	0,789
1-pentanol	-78,5	138,0	0,817
ciclohexanol	24,0	161,5	0,962

Fuente: Elaboración propia.

Toxicidades de los reactivos y productos de reacción química.

Se elabora una tabla donde se muestran las principales toxicidades y primeros auxilios de las sustancias a emplear durante la realización de la práctica de laboratorio, por ejemplo:

Tabla 2. Toxicidades de los reactivos y productos de reacción, así como primeros auxilios en caso de intoxicación con el alcohol etílico.

Sustancia	Toxicidad
Alcohol Etílico	<p>Líquido inflamable, se evapora fácilmente, evitar toda fuente de ignición o calor, conectar a tierra para evitar cargas electroestáticas. Puede causar depresión al sistema nervioso central, irritación a la piel.</p> <p>Inhalación: altas concentraciones del vapor pueden causar somnolencia, tos, irritación de los ojos y tracto respiratorio, dolor de cabeza y síntomas similares a la ingestión.</p> <p>Contacto con la piel: contactos prolongados pueden causar irritación, sequedad.</p> <p>Contacto con los ojos: Irritación, enrojecimiento, dolor, sensación de quemadura.</p> <p>Ingestión: Sensación de quemadura, actúa como estimulante seguido de depresión, dolor de cabeza, visión borrosa, somnolencia e inconciencia; grandes cantidades afectan al aparato gastrointestinal.</p> <p>Efectos crónicos: A largo plazo produce efectos narcotizantes. Afecta al sistema nervioso central, irrita la piel (dermatitis), y el tracto respiratorio superior. La ingestión crónica causa cirrosis en el hígado</p>
Primeros auxilios	
	<p>Inhalación: Trasladar al afectado al aire fresco, tenderlo y abrigarlo.</p> <p>Contacto con la piel: Retirar la ropa contaminada y lavar la zona afectada con agua fría y jabón.</p> <p>Contacto con los ojos: Si el producto ingresó a los ojos, retirar lentes de contactos si procede, lavar los ojos con agua fría por al menos 15 minutos.</p> <p>Ingestión: Dar a beber agua sólo si el afectado está consciente. No inducir vómito. En todos los casos, trasladar de inmediato a un centro asistencial.</p> <p>Efectos locales o sistémicos: Irritante ocular.</p> <p>Notas para el médico tratante: En caso de intoxicación, realizar tratamiento sintomático.</p> <p>Antídoto: No se conoce antídoto específico.</p>

Fuente: Elaboración propia.

Cálculos

Muestra la elaboración de manera detallada, paso a paso, de las ecuaciones utilizadas y los cálculos a realizar antes, durante y después de terminada la práctica, con sus respectivos errores asociados, y una explicación de los mismos.

Discusión de los resultados

En la discusión de los resultados, se comenta e indaga sobre todos los resultados obtenidos en la práctica. Además, se puede realizar una comparación con resultados tabulados, explicar el tipo de resultado obtenido, los errores asociados, los posibles factores que influyeron en el resultado (humano o de cualquier otra índole).

Conclusiones

Lo primero que se muestra en las conclusiones, es si se alcanzaron los objetivos planteados, y por qué se pudieron o no alcanzar. Además, se deben incluir resultados relevantes sobre la experiencia, que demuestren alguna propiedad fisicoquímica, su importancia, o el cumplimiento de alguna ley termodinámica.

Referencias bibliográficas

Se muestra información referente al libro, manual o ficha técnica, donde se buscó la información necesaria, para la realización del informe de laboratorio.

Ejemplo:

- Shoemaker D., Garland C., 1968. Experimentos de fisicoquímica, 1^{ra} edición en español, Unión tipográfica editorial hispano americana, 143-150.
- Rose J., 1966. Experimentos de Química – Física superior, editorial Acribia, 232.

PRÁCTICA N° 00. Tratamiento de Datos Experimentales

El estudiante del laboratorio de fisicoquímica obtiene resultados que, a partir de ciertas ecuaciones o fórmulas matemáticas, permiten calcular un determinado valor de interés termodinámico, dependiendo de la práctica realizada. Este resultado calculado, carece de valor si no está acompañado de un error estimado; uno de los deberes del estudiante es determinar el error asociado a la medida calculada.

Objetivo general

- Aplicar correctamente las herramientas estadísticas cuando se determinan ciertas propiedades termodinámicas como la presión, la temperatura y el volumen.

Objetivos específicos

- Definir propiedades de los fluidos como presión, temperatura y volumen.
- Operar de manera correcta los instrumentos de medición de presión y temperatura.
- Aplicar las medidas de tendencia, promedio y desviación estándar de la muestra.
- Ajustar los datos experimentales a una recta empleando el método de mínimos cuadrados.
- Aplicar métodos de interpolación lineal y extrapolación de curvas ajustadas.

MARCO TEÓRICO

1.- Medición

Inicialmente se deben realizar una serie de mediciones, a las cuales se les hará el tratamiento estadístico. La *medición* es un proceso que se basa en comparar un patrón seleccionado con el fenómeno cuya magnitud física se desea medir (centímetro, metro o kilómetro para longitudes), para averiguar cuántas veces el patrón está contenido en esa magnitud¹.

2.- Lectura de la medición (instrumental)

Para realizar una lectura correcta y poder aplicar adecuadamente el tratamiento estadístico, se deben tener claro ciertos conceptos como:

- La apreciación del instrumento
- Errores de medida
- Errores experimentales
- Errores casuales
- Errores sistemáticos

2.1.- Apreciación instrumental

La apreciación es la menor variación de una medida que puede registrarse con un instrumento. En instrumentos que poseen una escala, el valor entre dos divisiones consecutivas es la apreciación. En instrumentos digitales la apreciación es el menor cambio que se registra en él² (Ec. 01).



$$\text{Apreciación} = \frac{\text{valor medida en intervalo elegido}}{\text{N}^{\circ} \text{ divisiones en intervalo elegido}} = \frac{L_{\text{mayor}} - L_{\text{menor}}}{\text{N}^{\circ} \text{ divisiones}} \quad \text{Ec. (01)}$$

$$A = \frac{1,0 \text{ cm}}{10} = 0,1 \text{ cm}$$

La apreciación del instrumento sólo depende de la escala.

2.2.- Errores de medida

Un trabajo experimental jamás estará exento de errores experimentales. Un error de medición no es más que la diferencia entre el valor medido y el "valor verdadero"³. Estos errores afectan a cualquier instrumento de medición y tienen distintas causas. Las que se pueden prever y eliminar mediante calibraciones y compensaciones son llamados errores sistemáticos, relacionados con la exactitud de las mediciones; los que no se pueden prever, dependen de causas desconocidas, se denominan aleatorios, relacionados con la precisión del instrumento.

2.3.- Errores sistemáticos

Son aquellos que afectan la medición en un mismo sentido, es decir, se repiten de manera conocida⁴. Se deben a fallas en los instrumentos o a un procedimiento incorrecto de la medida. A pesar de la falla del instrumento, es posible minimizar su efecto en las medidas, ya que dicho efecto es constante, por ejemplo, con una nueva calibración del equipo.

2.4.- Errores casuales

Son aquellos que se producen sin un patrón predefinido, variando en magnitud y sentido de forma aleatoria; son difíciles de prever, generando una medición con poca fiabilidad. No pueden corregirse, estableciéndose una distribución de probabilidad, lo que permite establecer el margen de error debido a errores no sistemáticos.

2.5.- Error absoluto

Es la diferencia entre el valor medido (el experimental) y el valor medido como exacto (el verdadero). Puede ser positivo o negativo, según si la medida es superior al valor real o inferior (Ec. 02). Tiene las mismas unidades de la medida calculada.

$$\text{error absoluto} = |\text{valor experimental} - \text{valor verdadero}| \quad \text{Ec. (02)}$$

2.6.- Error relativo

Es la relación entre el error absoluto y el valor exacto. Si se multiplica por 100, se obtiene el tanto por ciento (%) de error. Al igual que el error absoluto, el error relativo puede ser positivo o negativo, porque puede ser por exceso o por defecto, y no tiene unidades.

$$\text{error relativo} = |\text{error absoluto}| \times 100 \quad \text{Ec. (03)}$$

2.7.- Exactitud y precisión

Al trabajar en un laboratorio es posible estar seguro de algo: las medidas realizadas pueden o no estar cerca del valor verdadero, y pueden estar o no cerca unas de otras. Entonces, se debe entender la diferencia entre exactitud y precisión⁴ (**Figura 1**).

La exactitud indica que tan cerca está el valor medido experimentalmente del valor teórico, y se describe en términos del error absoluto o relativo, mientras que la precisión indica cuanto concuerdan dos o más mediciones de una misma cantidad. Ambas dependerán de la naturaleza del instrumento de medición y de la habilidad con la que se le haya usado.

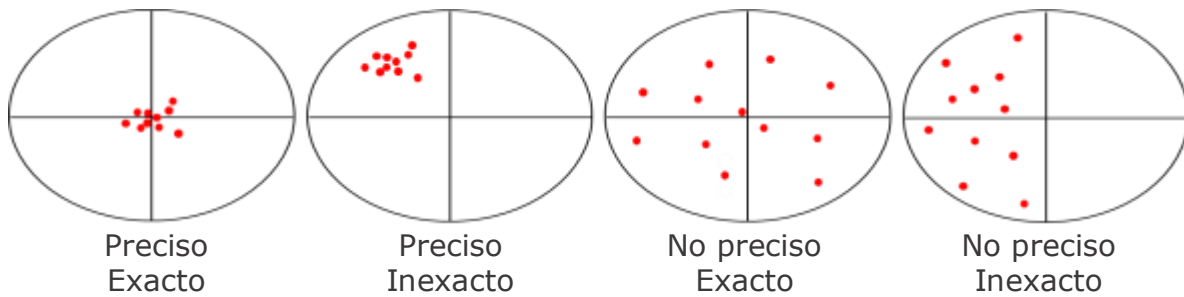


Figura 1. Descripción gráfica de la diferencia entre Exactitud y Precisión. Fuente: Elaboración propia.

3.- Media aritmética, \bar{X}

La media de un conjunto finito de datos numéricos, se obtiene a partir de la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos, es decir, es el valor promedio de los datos numéricos (Ec. 04).

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad \text{Ec. (04)}$$

Donde,

\bar{X} = media

X_i = valores de las mediciones

n = número total de mediciones

Si n es muy grande, entonces \bar{X} se acerca numéricamente mucho más a X_v (valor verdadero) que cualquier otro valor de X_i tomado al azar. Para lograr esto es necesario:

- Realizar un número grande de mediciones n
- Realizar el promedio de acuerdo con la Ec. 04
- Tomar el valor medido como la media aritmética
- Si se conoce el valor real o verdadero, es posible determinar el error asociado a la medida, calculando la diferencia entre ambos valores.

4.- Desviación Estándar, S

Una de las cantidades de mayor importancia en un laboratorio respecto del proceso de medición de una serie de datos, es la desviación estándar, S , definida como una medida de la dispersión de las medidas alrededor de un valor promedio, cuando dichas medidas están distribuidas según una curva gaussiana (**Figura 2**).

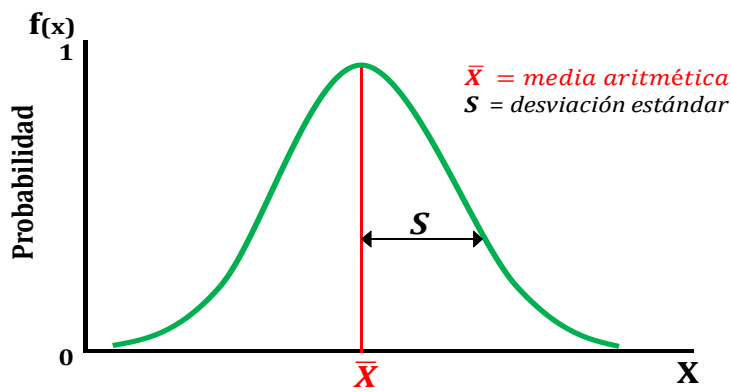


Figura2. Representación gráfica de una serie de medidas con comportamiento gaussiano y su desviación estándar.

Fuente: Elaboración propia.

Matemáticamente S se expresa de la siguiente manera (Ec. 05):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad \text{Ec. (05)}$$

Donde,

S = desviación estándar

\bar{X} = media aritmética

X_i = valores de las mediciones

n = número total de mediciones

Aplicar este cálculo para S , consiste en determinar en cuánto difiere en promedio cada observación del promedio general de las observaciones; en otras palabras, la desviación estándar es el promedio o variación esperada con respecto a la media aritmética.

Al aplicar el cuadrado de la desviación estándar, S^2 , se obtiene la varianza, sin embargo, desde el punto de vista químico se prefiere trabajar con S , ya que se obtiene en las mismas unidades del dato obtenido experimentalmente.

5.- Desviación Estándar de la media, S_m

El error estándar de la media permite cuantificar las variaciones de la media obtenida de los datos, en función de la media poblacional (valor verdadero de la media), ver Ec. 06

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec. (06)}$$

donde,

S_m = Desviación Estándar de la media
 S = Desviación Estándar
 n = Nº total de mediciones

Para mejorar la precisión de una medida, se recomienda tratar de disminuir el valor de la desviación estándar, usando la instrumentación adecuada, en búsqueda de una reducción de los errores, en lugar de realizar un gran número de mediciones de baja calidad.

En general, si se recogen una serie de n medidas de una misma cantidad X , y se hace en las mismas condiciones, se siguen una serie de pasos del procedimiento adecuado sobre n ,

- 1.- Generar una tabla con n medidas y la estimación de su lectura.
- 2.- Se calcula el promedio de las n medidas de la cantidad X , es decir, \bar{X} ,
- 3.- Se calcula la desviación estándar S .
- 4.- Calcular la desviación estándar de la media S_m , indicando el resultado con el número de cifras significativas limitado por el error, ejemplo,

$$\bar{X} \pm S_m = (243,57 \pm 0,05)$$

En general, \bar{X} representa el valor central de la medición y Δx su incertidumbre.

$$\bar{X} \pm \Delta x = [\text{unidades}] \quad \text{Ec. (07)}$$

Con la Ec. 07, se entiende que la medición está comprendida dentro del intervalo,

$$[\bar{X} - \Delta x], [\bar{X} + \Delta x]$$

Esto indica que el mejor valor de la medida es \bar{X} y quien realizó las medidas, está confiado de que sus mediciones caerán dentro del intervalo anterior.

Un ejemplo sería una serie de mediciones en el volumen de un recipiente, comprendido en el intervalo [22,5 mL y 23,5 mL], en cuyo caso se debe reportar de la siguiente manera:

$$V_{\text{recipiente}} = (23,0 \pm 0,5) \text{ mL}$$

6.- Representación absoluta y relativa de la incertidumbre

Sabiendo que Δx representa la incertidumbre absoluta y el \bar{X} valor central de la medición, entonces, la relación entre ambas será la incertidumbre relativa al valor central,

$$\frac{\Delta x}{\bar{X}} \quad \text{Ec. (08)}$$

Además, es posible determinar la incertidumbre relativa porcentual,

$$\left(\frac{\Delta x}{\bar{X}}\right) * 100 \% \quad \text{Ec. (09)}$$

Por ejemplo, si se desea expresar la longitud de un tubo, en forma absoluta sería,

$$longitud_{tubo} = (134,0 \pm 0,5) \text{ mm}$$

Y si se desea expresar en forma porcentual, la misma longitud del tubo, entonces,

$$longitud_{tubo} = (134,0 \text{ mm} \pm 0,4 \%) = l \pm \left(\frac{\Delta l}{l}\right) * 100 \% \quad \text{Ec. (10)}$$

En todas las mediciones que se realicen, la incertidumbre debe obligatoriamente ser menor que el valor medido; además, la incertidumbre porcentual es un reflejo de la calidad de la medición efectuada.

6.1.- Mediciones directas e indirectas de la incertidumbre

Las cantidades que se obtienen usando un instrumento de medición se les denomina mediciones directas, y las que se calculan a partir de mediciones directas se les denomina mediciones indirectas.

Un ejemplo bastante ilustrativo sería la determinación del volumen ocupado por un líquido, el cual puede ser medido directamente utilizando una probeta graduada, y si se obtiene a partir de la medición de las dimensiones del recipiente, se considera una medición indirecta.

6.1.1.- Mediciones directas

El cálculo de la incertidumbre absoluta Δx , depende de n , es decir, del número de medidas efectuadas.

Cuando $n = 1$

En este caso, se toma la incertidumbre debida a la precisión del instrumento de medida. Normalmente se toma igual a la división mínima de su escala (o , en el caso de balanzas, la pesada de menor valor) y la denotamos p .

$$\Delta x = p \quad \text{Ec. (11)}$$

Existen casos donde el procedimiento de medida aumenta la incertidumbre ($\Delta x = p$), por lo que no puede tomarse igual a la graduación mínima de la escala del instrumento; por ejemplo, el uso de un cronómetro con capacidad de medición de centésimas de segundo, pero el operador quien debe accionarlo, provoca que la precisión p de la medida (que no es más que el tiempo de reacción de dicho operador), sea del orden de las décimas de segundo.

Cuando $n \geq 2$

En este caso, es necesario obtener la medida en repetidas ocasiones, bajo las mismas condiciones. En cada una de estas repeticiones de la medida, los factores aleatorios afectan de distinta forma, lo que permite obtener información acerca de su magnitud.

Si se repite n veces la medida de una magnitud X , se pueden obtener tantas magnitudes como repeticiones se realicen, es decir, $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$; entonces, el mejor valor será la media aritmética,

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad \text{Ec. (04)}$$

Se calcula la incertidumbre, determinando la desviación estándar, y se representa correctamente la medición,

$$X = (\bar{X} \pm \Delta x) [\text{unidades}] \quad \text{Ec. (07)}$$

6.1.2.- Mediciones indirectas

Una vez que se ha obtenido la incertidumbre de las medidas directas, se puede calcular la de las medidas indirectas.

Supóngase que se desea medir la magnitud $F=f(x,y,z)$, que es función de otras magnitudes x, y, z , que se han medido directamente, en conjunto con sus incertidumbres directas, entonces,

$$X = (\bar{x} \pm \Delta x)$$

$$Y = (\bar{y} \pm \Delta y)$$

$$Z = (\bar{z} \pm \Delta z)$$

La incertidumbre de F será (según la Ec. 12),

$$\Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)\Delta x + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)\Delta y + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)\Delta z \quad \text{Ec. (12)}$$

Ejemplo 1. Determinar la incertidumbre de la aceleración de la gravedad, g , empleando un péndulo simple. Datos: $L = (0,92 \pm 0,02)$ m; $t = (1,94 \pm 0,006)$ s.

Sabiendo que,

$$g = 4\pi^2 \frac{L}{t^2} \quad \text{Ec. 13}$$

$$g = 4\pi^2 \frac{(0,92) \text{ m}}{(1,94)^2 \text{ s}^2} = 9,650 \text{ m/s}^2$$

La incertidumbre se calcula a partir de esta medida indirecta (Ec. 12), es decir,

$$\Delta g = \left(\frac{\partial g}{\partial L}\right)\Delta L + \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)\Delta t$$

$$\Delta g = \left|\frac{4\pi^2}{t^2}\right|\Delta L + \left|\frac{-2,4\pi^2}{t^3}\right|\Delta t$$

$$\Delta g = \left|\frac{4\pi^2}{(1,94 \text{ s})^2}\right|(0,02 \text{ m}) + \left|\frac{-2,4\pi^2}{(1,94 \text{ s})^3}\right|(0,006 \text{ s}) = 0,269 \text{ m/s}^2$$

Por tanto,

$$(g \pm \Delta g) = (9,65 \pm 0,27) \text{ m/s}^2$$

7.- Método de los Mínimos Cuadrados, MMC

Existen otras maneras de poder obtener el valor de una magnitud a partir de mediciones directas. Se utiliza la regresión lineal cuando se conoce que la relación entre dos magnitudes X e Y es lineal. Este arreglo matemático permite obtener la recta que más se aproxima a una serie de valores medidos (puntos).

El método de mínimos cuadrados es usado para determinar la ecuación de ajuste de una recta, para una serie de puntos dispersos; el objetivo primordial del MMC es establecer las constantes de la ecuación de la recta (Ec. 14).

$$Y = mX + b \quad \text{Ec. (14)}$$

donde,

Y = variable dependiente
 m = pendiente de la recta
(constante)
 X = variable independiente
 b = corte con el eje X
(constante)

Relación lineal entre magnitudes X e Y

Si la desviación estándar de la lectura i es,

$$Y_i - mX_i - b$$

Entonces, los mejores valores para m y b serán los que minimicen la suma de los cuadrados de las desviaciones,

$$S = \sum_{i=1}^n (Y_i - mX_i - b)^2 \quad \text{Ec. (15)}$$

Por tanto, es posible determinar tanto m como b , diferenciando respecto de cada una de ellas (en condiciones de mínimo),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right) = 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial b}\right) = 0 \quad \text{Ec. (16)}$$

Cuando se emplee la regresión lineal a una serie de datos medidos, cuya relación es lineal, es necesario realizar una gráfica con los puntos experimentales y la recta ajustada. Así, es fácil comprobar si la regresión está bien hecha, ya que la recta ajustada debe pasar por la mayoría de los puntos experimentales.

REFERENCIAS

Gutiérrez C. Introducción a la Metodología Experimental, 1^{ra} edición, editorial Limusa, 2005, p. 15.

Petrucci R., Harwood W., Herring G. Química General, 8^{va} edición, editorial Prentice Hall, Madrid, España. 2003.

Cernuschi F., Greco F. Teoría de errores de mediciones, editorial Universitaria, Buenos Aires, Argentina, 1968.

Skoog D. Principios de Análisis Instrumental, 6^{ta} edición, PARANINFO, S.A., 2009, p. 965, 968.

PRÁCTICA N° 01. Termometría de gases, TG.

En esta experiencia se **espera instalar** un termómetro de gas (midiendo cambios de presión de un gas a volumen constante), que será graduado al punto de hielo (en lugar del punto triple) y con ello, determinar la temperatura, de uno o varios puntos fijos, como el punto de ebullición de una sustancia, a presión atmosférica.

Objetivo general

- **Instalar** un termómetro de gas y graduarlo con la determinación de puntos fijos como el punto hielo y el punto de ebullición.

Objetivos específicos

- Ensamblar de forma adecuada un aparato termométrico para la determinación de puntos fijos (a partir de cambios de presión del gas a volumen constante).
- Determinar puntos fijos como el punto de ebullición, a partir de la graduación con el punto de hielo.
- Construir un gráfico de T vs p , a partir de las correcciones en la temperatura medida.

MARCO TEÓRICO

La escala internacional de temperaturas necesita que los puntos fijos sean lo más exactos posibles, para ello, se emplea un termómetro de gases (que no depende de ninguna sustancia termométrica). Este termómetro se basa en la Ley de los gases ideales,

$$pV = nRT \quad \text{Ec. (01)}$$

n = número de moles
 R = constante universal de los gases
 T = temperatura del gas
 p = presión del gas
 V = volumen del gas

Una cantidad de importancia como la densidad (para los gases), puede causar desviaciones significativas en la Ley de los gases ideales; sin embargo, en el límite de densidad cero, se aplica para cualquier gas. Es posible entonces, demostrar que la escala de temperaturas de un gas ideal (definida a partir de la Ec. 01), es igual a la escala termodinámica de temperaturas en dicho límite.

En el caso de la termometría de gases, necesariamente deben emplearse gases reales a presiones normales. Posteriormente, se determinan las desviaciones respecto del gas ideal y se convierten los valores medidos de pV a valores de pV de gas ideal, a partir de la Ec. 02:

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \quad \text{Ec. (02)}$$

B, C = segundo y tercer coeficientes viriales
 \bar{V} = volumen molar del gas a p y T

Cuando se tienen presiones normales, es posible despreciar los términos posteriores al que contiene a B . Generalmente, estos coeficientes viriales (B, C) se emplean para realizar las correcciones de lectura del termómetro de gas.

La metodología más precisa para la termometría de gases es el método del volumen constante, donde la cantidad del gas se encuentra en el interior de un bulbo de volumen V constante, a una temperatura T a ser determinada, y para lo cual se mide la presión p del gas. En este tipo de dispositivo se debe recordar conectar el bulbo con el manómetro de mercurio (a T ambiente) a través de un tubo muy delgado, dejando que el gas ocupe dicho "espacio

muerto" de volumen constante (espacio pequeño), a la T ambiente. Posteriormente, se igualan las presiones entre la existente en el manómetro y la presión del gas en este "espacio muerto" de lectura cero, es decir, un manómetro de cero. Sabiendo que el número de moles " N " del gas en el bulbo (de volumen V a la temperatura T) y en el "espacio muerto" (de volumen v a T ambiente) es constante, entonces, a partir de la Ley de los gases ideales se obtiene:

$$p(V + v) = NRT \quad \rightarrow \quad \frac{pV}{RT} + \frac{pv}{RT_r} = N \quad \text{Ec. (03)}$$

N = número de moles del gas en el bulbo y en el "espacio muerto"

T_r = Temperatura ambiente

T = temperatura del gas en el bulbo

El gradiente de temperatura existente entre el bulbo y el "espacio muerto" se corrige con una relación entre temperaturas uniformes T y T_r . Por tanto si $V_1 = V_2$,

$$V_1 p_1 T_2 = V_2 p_2 T_1 \quad \rightarrow \quad T_2 = \frac{p_2 T_1}{p_1} \quad \rightarrow \quad T_r = \frac{p_r T}{p} \quad \text{Ec. (04)}$$

p_r = presión en el manómetro cuando el bulbo está a T ambiente

Sustituyendo la Ec. 04 en la Ec. 03, se tiene que,

$$\frac{pV}{RT} + \frac{pv}{R} \left(\frac{p}{p_r T} \right) = N \quad \rightarrow \quad \frac{p}{RT} \left(V + \frac{vp}{p_r} \right) = N \quad \rightarrow$$

$$\frac{pV}{RT} \left(1 + \frac{p}{p_r} \frac{v}{V} \right) = N \quad \text{Ec. (05)}$$

Ya que la presión es el único parámetro que puede medirse directamente, el volumen V debe ser constante o cambiar de manera conocida en función de la temperatura T y la presión. Si el coeficiente de dilatación térmica lineal es " α " para la sustancia de la cual está elaborado el bulbo, entonces el coeficiente de

dilatación térmica cúbica será 3α . Además, si " α " se toma como constante con la temperatura, se tiene que,

$$\frac{pV_0}{RT} \left(1 + \frac{p}{p_r} \frac{v}{V} + 3\alpha t \right) = N \quad \text{Ec. (06)}$$

V_0 = volumen del bulbo a 0°C

t = temperatura (en grados Celsius) del bulbo del termómetro de gas

Para compensar las imperfecciones del gas, se introduce el segundo término virial,

$$\frac{pV_0}{RT} \left(1 + \frac{p}{p_r} \frac{v}{V} + 3\alpha t - \frac{B}{V} \right) = N \quad \text{Ec. (07)}$$

Donde,

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{N}{V} \cong \frac{p_0}{RT_0} \quad \text{Ec. (08)}$$

La Ec. 08 se refiere a los valores de p_0 y T_0 (presión y temperatura) en las condiciones del punto de hielo,

METODOLOGÍA

En este experimento se desea montar un termómetro de gas (ver figura 1), graduarlo al punto de hielo (en lugar del punto triple, más difícil de determinar experimentalmente), y usarlo para encontrar la temperatura de uno o más puntos fijos.

El bulbo del termómetro de gas (a) mostrado en la figura 1, debe ser de vidrio Pyrex con un volumen V aproximado de unos 100 mL, unido a un tubo capilar de vidrio que pasa por un tapón de caucho de gran tamaño. La parte superior de este tubo capilar está conectado mediante un tubo capilar de acero inoxidable al manómetro de lectura cero.

En el manómetro de lectura cero (*b*), cuando el mercurio se encuentra a la misma altura en las dos ramas, la presión del bulbo es igual al resto del sistema (incluyendo el manómetro (*d*)); además, el volumen v del “espacio muerto” debe tener en estas condiciones, un valor fijo (volumen del gas entre la parte superior del bulbo y el mercurio en la rama izquierda a la temperatura T_r). La parte superior de cada rama es un largo tubo capilar. Las dos ramas están conectadas a través de una llave capilar, que puede permitir la entrada o salida de gas del bulbo. Durante las medidas experimentales, esta llave debe estar cerrada, mientras que la cantidad del gas en el bulbo y el “espacio muerto”, estar establecida.

El bulbo de compensación (*c*) debe permitir contener gran volumen, sirve para pequeños ajustes de la presión del sistema, a partir de la adición y/o eliminación de pequeñas cantidades de gas y/o aire, empleando para ello la llave de tres vías del fondo. Una de las bocas inferiores de la llave está conectada a la fuente de gas (bombona del gas) y la otra boca de la llave está conectada a una bomba de vacío.

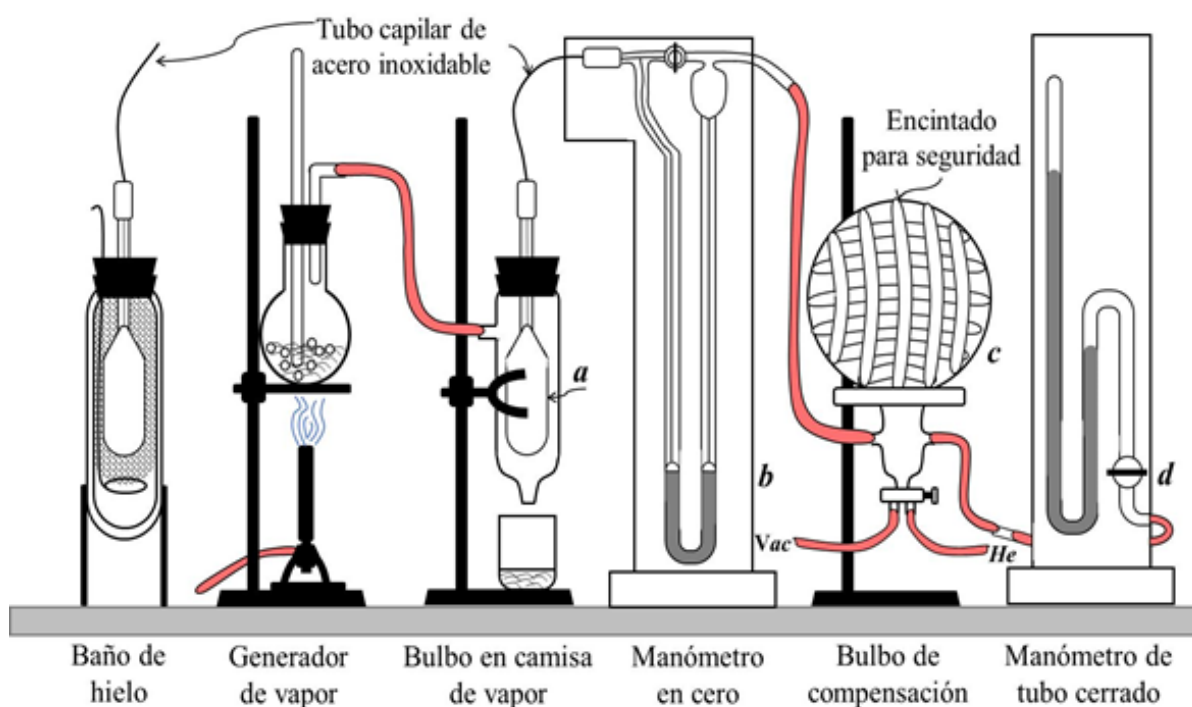


Figura1. Aparato empleado como termómetro de gas (termometría de gases). Fuente: Elaboración propia.

El manómetro de mercurio de tubo cerrado (*d*), es empleado para tomar las lecturas de la presión del gas. El espacio en el lado del tubo cerrado es vacío, de esta manera la diferencia entre los dos meniscos (Hg) es una medida directa de la presión del gas en el otro lado.

Inicialmente se llena el bulbo del termómetro con el gas a usarse (dióxido de carbono, helio o nitrógeno). Con la llave del manómetro de cero abierta, se evacua el sistema y se llena con el gas deseado y se ajusta a la presión deseada. Luego de realizado el llenado del bulbo, debe cerrarse la llave del manómetro de cero. Posteriormente se deja entrar el gas en el bulbo de compensación y en el manómetro. Cuando se desee medir una temperatura con este termómetro, se extrae o se agrega gas al bulbo de compensación, de tal manera, que el manómetro de cero quede equilibrado; luego, se anotan los niveles del manómetro de tubo cerrado.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Montar el aparato (termómetro de gas) mostrado en la figura 1. Verificar que la llave del manómetro de cero esté engrasada adecuadamente. Llenar el aparato montado con el gas seleccionado (CO_2 , He o N_2) y ajustar la presión a unos 60 cm de mercurio; después de unos 2 minutos cerrar la llave del manómetro de cero. Una vez estabilizado el nivel del mercurio, hacer una lectura con el bulbo a la temperatura ambiente. La diferencia entre los dos niveles manométricos será la presión del gas en el bulbo a la temperatura del laboratorio, p_r .

Para verificar fugas del aparato montado, restablecer la presión atmosférica en el bulbo de compensación unos 20 minutos. Si p_r aumenta significativamente verificar la posible presencia de una fuga en el termómetro de gas.

Determinación de los puntos fijos

1. Punto de hielo

Preparar una mezcla de hielo picado en agua y llenar el frasco de Dewar. Esta mezcla debe ser lo suficientemente diluida como para permitir la incorporación del bulbo del termómetro de gas a su posición adecuada, pero además, tener suficiente hielo como para mantener la temperatura más o menos constante y así conservar el equilibrio entre las dos fases sobre la superficie del bulbo. Colocar el bulbo en su posición correcta y comenzar la agitación de la mezcla moviendo lentamente el agitador de anillo metálico hacia arriba y hacia abajo desde la parte superior hasta el fondo del frasco de Dewar. Después de alcanzado el equilibrio, tomar las lecturas de presión en el punto de hielo y registrar p_0 .

2. Punto de vapor

Calentar agua al punto de ebullición en el generador de calor, mientras se hacen las lecturas del punto de hielo. Colocar el bulbo del termómetro de gas en la camisa de vapor, de tal manera que no toque las paredes en ningún punto. El vapor debe pasar por la camisa a una velocidad baja como para evitar la sobrepresión en la camisa y, salir del fondo a baja velocidad. Verificar que el tubo de caucho que une al generador de vapor con la camisa descienda en toda su longitud, para asegurar que el agua condensada en su interior pueda salir del mismo fácilmente. Cuando se establezca el nivel, tomar las lecturas del punto de vapor.

Repetir las mediciones del punto de hielo. Los resultados deben ser similares a los obtenidos en el punto 1. Medir otros puntos fijos previamente establecidos. Al finalizar las mediciones, reducir p_r a 30 cm (y a 15 cm), repetir las mismas lecturas, punto de hielo, punto de vapor. Finalmente vaciar el termómetro del gas seleccionado. Registrar las presiones en la tabla 1.

Tabla 1. Presiones registradas en el manómetro de tubo cerrado, para los diferentes gases utilizados (CO_2 , He y N_2) y a diferentes distancias iniciales

GAS	Puntos fijos	Nº mediciones de las presiones (cmHg)		
		1 ^{ra} (60 cm)	2 ^{da} (30 cm)	3 ^{ra} (15 cm)
CO₂	Hielo			
	Ambiente			
	Vapor			
He	Hielo			
	Ambiente			
	Vapor			
N₂	Hielo			
	Ambiente			
	Vapor			

Repetir de ser posible la experiencia empleando en este caso otro de los gases seleccionados (CO_2 , He o N_2) y comparar los resultados obtenidos en función del gas utilizado. Registrar la presión barométrica y realizar las correcciones por temperatura. Registrar también los valores de V y v para los aparatos utilizados en la experiencia.

CÁLCULOS

Partiendo de la Ec. 07, es posible simplificarla (Ec. 09) para poder ser aplicable en esta experiencia,

$$\frac{pV_0}{RT} \left(1 + \frac{p v}{p_r V} + 3\alpha t - \frac{B}{\bar{V}} \right) = N \quad \text{Ec. (07)}$$

$$p \cdot A = T \quad \text{Ec. (09)}$$

Donde,

$$A = \frac{V_0}{RN} \left(1 + \frac{p v}{p_r V} + 3\alpha t - \frac{B}{\bar{V}} \right)$$

$A =$ factor de proporcionalidad

Dicho factor de proporcionalidad "A" es casi constante con la temperatura. Sin embargo, para mejorar la precisión del experimento, es necesario evaluar "A" para cada temperatura trabajada.

Conociendo la temperatura termodinámica del punto de hielo, es posible aplicar la siguiente relación,

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Ap}{A_0 p_0} \quad \rightarrow \quad T = T_0 \left(\frac{A}{A_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \rightarrow$$

$$T = \frac{273,15}{p_0} \left(\frac{A}{A_0} \right) p \quad \text{Ec. (10)}$$

Conociendo A es posible encontrar la relación A/A_0 ,

$$\frac{A}{A_0} = 1 + \frac{(p - p_0) v}{p_r \bar{V}} + 3\alpha t - \frac{(B - B_0)}{\bar{V}} \quad \text{Ec. (11)}$$

p_0 , A_0 y B_0 pertenecen al punto de hielo

Ya que A_0 y B_0 dependen de la temperatura, es necesario tener un estimado de la temperatura para ser evaluados; para ello, se establece q la relación $A/A_0 = 1$ en la Ec. 11. Además, α (vidrio Pyrex) será 3.2×10^{-6} grado⁻¹.

La tabla 2 muestra los segundos coeficientes viriales para distintos gases, con lo que puede calcularse V a partir de la Ec. 09.

Tabla 2. Segundos coeficientes viriales (B) de algunos gases empleados en termometría de gases (cm³/mol).

T (°C)	He	A	N ₂	CO ₂
-250	~0			
-200	+10,4			
-150	11,4			
-100	11,7	-64,3	-51,9	
-50	11,9	-37,4	-26,4	
0	11,8	-21,5	-10,4	-154
50	11,6	-11,2	-0,4	-103
100	11,4	-4,2	+6,3	-73
150	11,0	+1,1	11,9	-51

Fuente: Elaboración propia.

1.- Cálculo del volumen muerto

Se debe tener en cuenta la corrección del volumen muerto del sistema, entonces,

$$V = \pi r^2 h \quad \text{Ec. (12)}$$

V = volumen muerto

r = radio del tubo

$h =$ longitud del tubo

Donde,

$$r = \frac{d}{2} \quad \text{Ec. (13)}$$

$d =$ diámetro del tubo

2.- Cálculo del volumen molar (en el punto de hielo)

En el punto de hielo se cumple que los valores de presión y temperatura son p_0 y T_0 (en la Ec. 08).

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{N}{V} \cong \frac{p_0}{RT_0} \rightarrow \bar{V} = \frac{RT_0}{p_0} \quad \text{Ec. (08)}$$

3.- Corrección de la Temperatura (en el punto de hielo)

$$T = 273,15 \left(\frac{A}{A_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right) = 273,15 \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{Ec. (10)}$$

Asumiendo $A/A_0 = 1$, entonces es posible realizar la corrección de la temperatura. Aunque es posible determinar la relación a partir de la Ec. 11.

$$\frac{A}{A_0} = 1 + \frac{(p - p_0) v}{p_r V} + 3\alpha t - \frac{(B - B_0)}{\bar{V}} \quad \text{Ec. (11)}$$

p_0 , A_0 y B_0 pertenecen al punto de hielo

Hacer las mediciones para todos los puntos registrados, es decir, al punto ambiente y el punto de vapor, a las distintas distancias en $cmHg$ y para cada gas empleado. Registrar sus resultados en la tabla 3.

Tabla 3. Volúmenes molares (L/mol) y Temperatura (K) sin y con correcciones en sus mediciones, en función del gas empleado.

GAS	Medida (cm)	V _{molar} (L/mol)	Temp. sin corrección (K)		Temp. corregida (K)	
			Ambiente	Vapor	Ambiente	Vapor
CO₂						
He						
N₂						

4.- Construir la gráfica de Temperatura en función de la presión y de la relación p/p_0 .

4.1.- Gráfica T vs p ,

Se parte de la Ec. 09, ya que se han obtenido las presiones y temperaturas corregidas,

$$p \cdot A = T \quad \text{Ec. (09)}$$

A = factor de proporcionalidad

La pendiente permitirá encontrar el factor de proporcionalidad A .

4.2.- Gráfica T vs p/p_0 ,

Se parte de la Ec. 10, ya que se han obtenido las presiones y la relación A/A_0 ,

$$T = 273.15(A/A_0)(p/p_0) \quad \text{Ec. (10)}$$

NOTA:

El punto de hielo sirve de referencia (en este termómetro de gas) para poder medir (con bajo error) el punto de temperatura ambiente y el punto de ebullición del agua, a distintas presiones. La experiencia se puede repetir para distintos gases.

DISCUSIÓN

¿Qué propiedad hace al gas helio tan adecuado para este tipo de experimentos de termometría de gases? En función de las correcciones del gas ¿Cómo es la incertidumbre experimental?

Además de los cálculos indicados en el texto, el estudiante debe usar sus resultados para construir un gráfico de $(p/p_0)v$ frente a p_0 y extrapolar $p_0 = 0$ para encontrar el valor límite. ¿Cómo se compara este valor con el esperado?

¿Cuán grande es el error que se introduce al despreciar la corrección debido al volumen muerto?

¿Puede mejorarse la precisión de las medidas de la presión antes de las correcciones correspondientes? ¿Cómo depende esto de la selección del gas a utilizar?

REFERENCIAS

Shoemaker D.P., Garland C.W., Experimentos de Físicoquímica (III. GASES. 1. Termometría de gases), 2a edición, México, 1968, 48-57.

Moore W.J., Physical Chemistry, segunda edición, capítulo 5, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1955.

PRÁCTICA N° 02. Determinación de la temperatura crítica, DTC

En esta práctica se espera determinar la temperatura crítica de un sistema parcialmente soluble fenol-agua. Es necesario modificar la temperatura para pasar progresivamente del sistema heterogéneo inicial a uno totalmente homogéneo, tomando en cuenta la concentración del fenol presente. Finalmente, se estudiará el efecto sobre la homogeneidad del sistema original fenol-agua y sobre la temperatura crítica al agregar aditivos como el naftaleno ($C_{10}H_8$), el ácido succínico ($[CH_2COOH]_2$) y el cloruro de potasio (KCl).

Objetivo general

- Determinar la temperatura crítica de un sistema parcialmente soluble fenol-agua, a partir de un diagrama de miscibilidad líquido-líquido.

Objetivos específicos

- Construir un diagrama de miscibilidad que represente la dependencia entre la composición y la temperatura de miscibilidad.
- Identificar el punto crítico en un diagrama T en función de X .
- Estudiar la presencia de aditivos y observar su efecto sobre el sistema y la temperatura crítica.

MARCO TEÓRICO

La solubilidad de los sistemas líquidos tiende a ser similar que la de los sistemas sólidos, es decir, aumenta con el incremento de la temperatura, indicando que los líquidos se hacen más miscibles. Los sistemas líquido-líquido se dividen en tres tipos:

- Sistemas de miscibilidad ilimitada en los dos componentes.
- Sistemas de miscibilidad limitada que pudiera variar en función de la temperatura (y ser de miscibilidad ilimitada a cierta temperatura).
- Sistemas de miscibilidad limitada que no varía en función de la temperatura a p ordinaria (y no será de miscibilidad ilimitada).

El primero de estos sistemas es homogéneo y el resto son sistemas heterogéneos donde se observa una interfase, característica fundamental de los mismos. El sistema fenol-agua se identifica como uno de miscibilidad limitada, donde sus componentes presentan una concentración especificada, y al ser sometido a un calentamiento controlado la interfase tiende a desaparecer (a una determinada T), es decir, se alcanza una miscibilidad completa.

Esta temperatura de miscibilidad completa depende en gran medida de la concentración del sistema. Si se construye un diagrama de miscibilidad, temperatura en función de concentración, la curva que se observa presenta un valor máximo conocido como la temperatura crítica del sistema.

Punto de vista termodinámico.

En un sistema (con p y T fijos) donde se genera una mezcla a partir de dos componentes (n_A moles de A y n_B moles de B), la diferencia entre el potencial de Gibbs del sistema binario respecto del observado en los componentes puros se denomina "*potencial de Gibbs de mezcla, ΔG_{mezcla}* ".

Si el $\Delta G_{mezcla} > 0$, no se forma el sistema binario (ya que, en el estado en equilibrio, se debe observar un valor mínimo de ΔG) y, por tanto, los componentes son inmiscibles.

Si el $\Delta G_{mezcla} < 0$, es posible la formación de un sistema homogéneo y, por tanto, los componentes son miscibles. En este caso se pueden encontrar 3 escenarios posibles:

- 1.- Formación de una única fase homogénea en todo el rango de temperaturas y para todas las concentraciones (ej. sistema agua-etanol).
- 2.- Formación de dos fases homogéneas sin importar cuál sea la concentración y la temperatura del sistema (ej. sistema agua-nitrobenceno).
- 3.- Posible formación de una fase o dos fases homogéneas en función de la temperatura y la proporción de sus componentes (ej. sistema fenol-agua).

El potencial de Gibbs de mezcla (ΔG_{mezcla}) es una sumatoria de varias contribuciones, entre ellas una entálpica y otra entrópica, ver Ec. 01,

$$\Delta G_{mezcla} = \Delta H_{mezcla} - T\Delta S_{mezcla} \quad \text{Ec. (01)}$$

En la mezcla puede ocurrir lo siguiente,

- Si el $\Delta S_{mezcla} > 0$, se genera una mezcla y, tiende a aumentar cuando se forma una única fase homogénea o dos fases bien definidas.
- Si el $\Delta H_{mezcla} < 0$, la mezcla se favorece desde el punto de vista energético y, se observa total miscibilidad.
- Si el $\Delta H_{mezcla} > 0$, la mezcla muestra una única fase a altas temperaturas (donde se favorecen los estados de mayor entropía) y, dos fases a bajas temperaturas (donde predomina el ΔH_{mezcla} , siendo menor para el caso donde están presentes dos fases en lugar de una única fase).

Diagrama de fases

Un diagrama de fases binario de temperatura en función de composición, indica en que condición de equilibrio existen una o dos fases del sistema. La figura 1 muestra un punto "a" ubicado en la región homogénea, lo que revela que (en el caso del sistema fenol-agua), al 50 % en peso y 65 °C existe total miscibilidad.

Si ocurre una disminución de la temperatura hasta alcanzar el punto "b", es posible observar un cambio de fase. Se ubica en un punto de transición en el que el sistema se vuelve inmisible y se inicia la formación de una segunda fase, evidenciándose ya que la solución pasa de traslúcida a turbia.

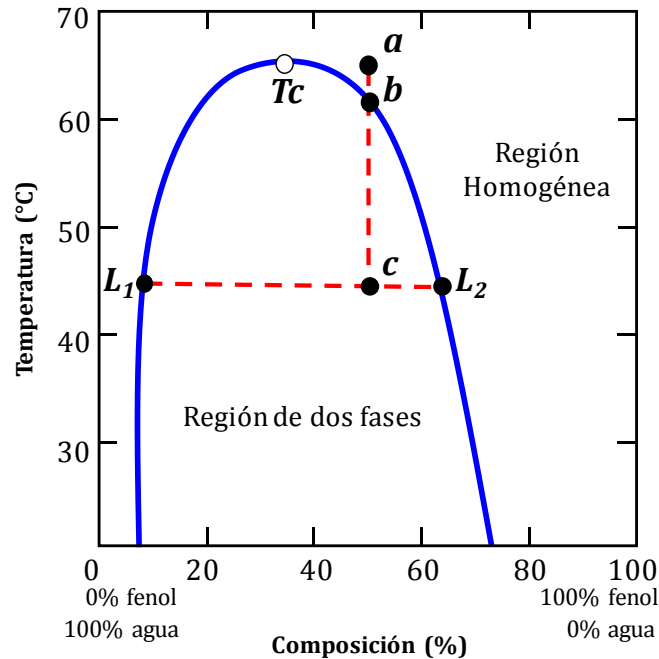


Figura1. Diagrama de fases binario del sistema fenol-agua ($p = 1 \text{ atm}$).

Fuente: Elaboración propia.

Si continúa el descenso de la temperatura hasta llegar al punto "c", el sistema fenol-agua vuelve a ser transparente pero ahora con dos fases bien definidas y claramente distinguibles. Ambas fases observadas contienen los dos componentes, pero la concentración del fenol en una de estas fases es mayor que la concentración media, y en la otra fase es menor. Al observar con detenimiento este diagrama binario, en especial el punto "c", se encuentra que: Cuando el sistema se encuentra a unos 45 °C y un 50 % en peso (punto "c"), las dos fases poseen las concentraciones que se indican en L_1 y L_2 . La concentración del fenol cambia en función de la temperatura, y la unión de

dichos puntos (L_1, L_2, \dots) a diferentes temperaturas, permite encontrar la "curva de coexistencia de fases". Dicha curva muestra un punto máximo conocido como "punto crítico" y a su correspondiente temperatura y concentración como temperatura y composición críticas.

Por encima de esta temperatura crítica (T_c), siempre se observará la formación de una única fase homogénea, independientemente de la concentración. Por debajo de esta temperatura crítica (T_c), existe un rango de concentraciones en donde la mezcla puede formar dos fases bien definidas. El ancho de este rango (conocido como intervalo de miscibilidad) aumenta al disminuir la temperatura.

Diagrama de fase binario (concentración)

La curva de solubilidad del sistema fenol-agua, con modificación experimental de la concentración del fenol, se puede explicar de la siguiente manera: al añadirse una cierta cantidad de fenol al agua (a unos 20 °C), todo el fenol se disolverá hasta que se alcanza la concentración representada en el punto L_1 (8% en peso de fenol y 92 % en agua). Una posterior adición de fenol provoca una separación de fases, cuyas composiciones se representan en los puntos L_1 y L_2 . Las cantidades relativas de estas dos fases se modificarán conforme se vaya añadiendo más fenol al sistema, dentro del intervalo L_1 a L_2 . De esta manera, se obtiene un diagrama de fase binario fenol-agua como el mostrado en la figura 2.

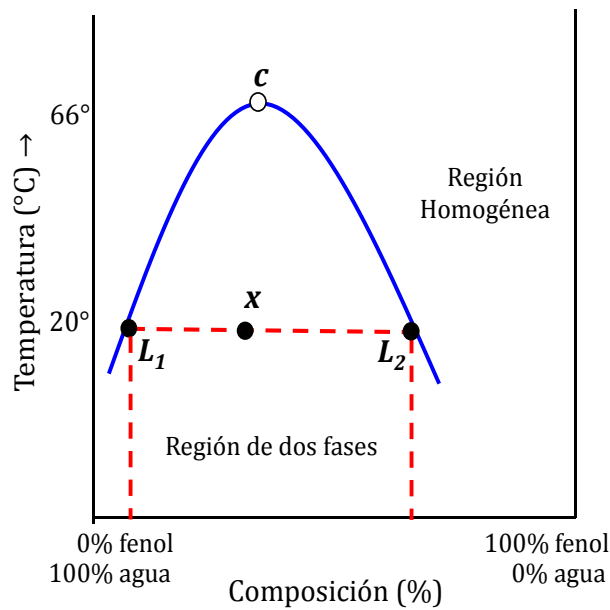


Figura2. Evolución del sistema fenol-agua al modificar la concentración del fenol. Fuente: Elaboración propia.

Este conjunto de líquidos (en ambas fases) que existen en equilibrio a una temperatura dada, se le conoce como par conjugado. A medida que aumenta la temperatura, las solubilidades también aumentan, y las dos ramas de la curva de solubilidad se inclinan entre sí, es decir, disminuye el intervalo de miscibilidad. Justo a los 66 °C las dos ramas se encuentran en el punto "c", de manera que por encima de esta temperatura los dos líquidos son totalmente miscibles (generan un sistema homogéneo de una sola fase). Esta es la temperatura crítica del sistema fenol-agua.

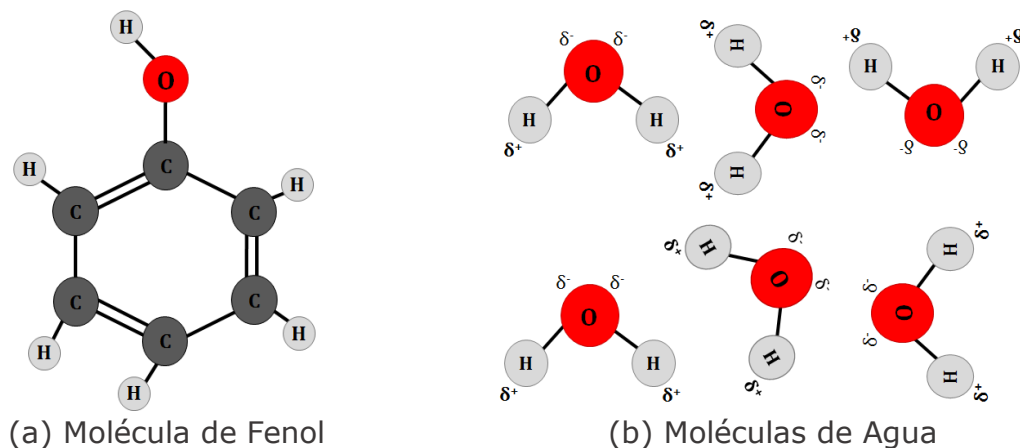


Figura 3. Representación molecular de los componentes del sistema fenol-agua. Fuente: Elaboración propia.

El sistema fenol-agua no presenta un comportamiento ideal ya que las interacciones entre las moléculas (agua-agua, agua-fenol, fenol-fenol) son significativas; además, dichas moléculas son de distinto tamaño y naturaleza. Por un lado, la molécula de agua es hidrofílica y de pequeño tamaño mientras que la molécula de fenol es hidrófoba y de gran tamaño (figura 3).

METODOLOGÍA

Se espera determinar la temperatura crítica de un sistema parcialmente soluble fenol-agua, a partir de un diagrama binario. Al sistema poco miscible se le cambiará progresivamente la temperatura para estudiar la solubilidad del mismo, variando la concentración del fenol. Además, se estudiará el efecto de ciertos aditivos (naftaleno, $C_{10}H_8$, ácido succínico $[CH_2COOH]_2$ y cloruro de potasio KCl) sobre el sistema fenol-agua, y su efecto sobre la homogeneidad y la temperatura crítica.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.- Determinación de la temperatura crítica de la disolución

Pesar por separado y en distintos tubos de ensayos limpios y secos las cantidades de fenol mostradas en la tabla 1. *Precaución: Manipular con extremo cuidado al fenol, ya que puede producir quemaduras importantes en la piel, además, de ser tóxico para la salud.*

Tabla 1. Cantidades de fenol y agua en cada tubo, para el sistema parcialmente soluble.

Tubo N°	Conc. (%)	Fenol (g)	Agua (mL)	Masa total (g)
A		1.0		6.0
B		1.5		6.0
C		2.0		6.0
D		2.5		6.0
E		3.0		6.0

Empleando una bureta añadir a cada tubo el volumen adecuado de agua hasta obtener un peso total de seis (06) gramos (ver tabla 1). Rotular y tapar cada tubo de ensayo con algodón. Colocar cada tubo de ensayo dentro de un vaso de vidrio (previamente ubicado en un baño termostatizado a unos 40 °C), equipado con un termómetro; anotar el aspecto del contenido de cada tubo. Elevar rápidamente la temperatura mientras se mantiene la agitación del sistema (con una varilla de vidrio). Mientras se agita el contenido del tubo de ensayo, registrar la temperatura durante la cual su contenido se hace transparente, debido al cambio que sufre el sistema de bifásico (o heterogéneo) a monofásico (u homogéneo).

Tabla 2. Temperatura inicial de la mezcla homogénea y luego de recuperar la turbidez, en función de la composición, para el sistema fenol-agua.

Tubo	Composición fenol		Temp. miscibilidad	Temp. turbidez
Nº	(%)	(X)	(K)	(K)
A				
B				
C				
D				
E				

Posteriormente, dejar enfriar el tubo de ensayo junto con su contenido y, anotar la temperatura a la cual el sistema vuelve a presentar turbidez (tabla 2). Repetir este procedimiento, para cada tubo de ensayo mostrado en la tabla 1 (teniendo cuidado de pesar bien el fenol y el volumen de agua).

2.- Efecto de la presencia de aditivos sobre la temperatura crítica de disolución

Preparar tres (03) mezclas correspondientes a la composición de la solución crítica (aquella que presenta la temperatura crítica) y añadir a cada uno de estos tubos de ensayo, una de las siguientes sustancias en una concentración de 0,1 moles por cada 1000 g de disolvente: naftaleno, $C_{10}H_8$, ácido succínico $[CH_2COOH]_2$ y cloruro de potasio KCl.

Luego, volver a determinar la temperatura a la cual los sistemas bifásicos se vuelven monofásicos, tal cual se realizó en el punto anterior. Tabular los resultados encontrados en función del aditivo empleado en la tabla 3.

Tabla 3. Efecto de la presencia de aditivos sobre las temperaturas de la mezcla miscible e inmisible, en el sistema fenol-agua.

Tubo	Conc. fenol	Aditivo	Temp. miscibilidad	Temp. turbidez
Nº	(%)	(g)	(K)	(K)

3.- Representación de resultados

Construir una tabla donde se muestre la composición porcentual en peso de cada mezcla, a las temperaturas a las cuales se hacen transparentes al calentar y turbias al dejar enfriar. También representar en dicha tabla, el valor medio de cada pareja de temperaturas.

En el caso de la presencia de aditivos (sistema de dos componentes), construir una gráfica de temperatura en función de concentración, dibujar la curva de solubilidad, cuyo valor máximo permitirá determinar la temperatura crítica de la solución y su composición crítica.

CÁLCULOS

- 1.- Presentar en una tabla las composiciones de fenol (en porcentaje en peso y en fracción molar) en cada mezcla preparada (de cada tubo de ensayo) y la temperatura T (en K) a la que se observó la separación de fases (ver tabla 2).
- 2.- Construir un diagrama de fase binario temperatura en función de composición de fenol en el sistema; dibujar la curva de solubilidad cuyo valor máximo permitirá determinar la temperatura crítica de la solución y la composición crítica. Mostrar las líneas de unión del sistema estudiado.
- 3.- Para el caso de la presencia de aditivos (sistema de dos componentes), demostrar su efecto sobre la temperatura crítica.

DISCUSIÓN

Explicar la regla de las fases y calcular a partir de la misma el número de grados de libertad del sistema bifásico fenol-agua. Explicar estos resultados en función de la relación entre la temperatura y la composición de las fases (a presión constante de 1 atm).

Explicar el significado termodinámico de las líneas de unión, representarlas en el gráfico bifásico obtenido y demostrar para una mezcla en particular, ubicada en un punto sobre ella, que la relación entre las cantidades de cada fase formada es inversamente proporcional a las longitudes en que dicho punto divide a la línea de unión.

Determinar que el sistema fenol-agua es parcialmente soluble (buscar ejemplos de este tipo de sistemas). Además, explicar el efecto que causa sobre la temperatura crítica del sistema la presencia de aditivos en las mezclas.

REFERENCIAS

Brennan D. Tipper C.F.H., Manual de laboratorio para prácticas de Fisicoquímica, Traducido por Fernández J. A., Ediciones Urmo, Bilbao (España), 1970, 96-99.

PRÁCTICA N° 03. Calor de Combustión, CC.

En este experimento se espera determinar el calor de combustión de sustancias orgánicas como el naftaleno y el ácido benzoico, empleando un calorímetro de bomba. Inicialmente se debe encontrar la capacidad calorífica del calorímetro.

Objetivo general

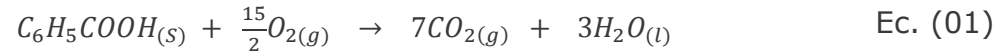
- Determinar el calor de combustión de sustancias orgánicas empleando un calorímetro adiabático de volumen constante.

Objetivos específicos

- Manipular de manera correcta un calorímetro adiabático de volumen constante, en presencia de oxígeno a altas presiones.
- Realizar el balance energético correcto sobre el sistema para la determinación del calor de combustión.
- Determinar el calor de combustión de sustancias orgánicas como el naftaleno y el ácido benzoico.

MARCO TEÓRICO

El calor de una reacción obtenido a partir de la oxidación de un compuesto con oxígeno molecular se conoce como calor de combustión de la sustancia. Dicho calor resulta de la combustión de un mol de sustancia en su estado normal a 25 °C y 1 atm, iniciando y finalizando la combustión a la misma temperatura (25 °C). Los compuestos orgánicos que contienen carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O), se queman en atmósfera de oxígeno, dando como únicos productos dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O) (Ec. 01 y 02).



Ác. benzoico



Naftaleno

El calor de combustión se obtiene generalmente a partir de una bomba calorimétrica (que es el calorímetro a volumen constante); en este caso el calor liberado por la reacción Q_v será ΔU (ver Ec. 03-05), es decir, para un sistema de masa fijo es posible describir su estado mediante la T y el V . Entonces, la energía dependerá de la temperatura y el volumen,

$$U = U(T, V)$$

Y el cambio en la energía dU estará relacionado con los cambios de temperatura dT y de volumen dV mediante su diferencial total,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{Ec. (03)}$$

La primera Ley de la Termodinámica establece el principio de conservación de la energía. Si un sistema se somete a cualquier transformación cíclica, el trabajo producido en el entorno es igual al calor que fluye desde el entorno (Ec. 04).

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \text{Ec. (04)}$$

Si el volumen del sistema es constante en un cambio de estado, $dV = 0$, entonces,

$$dU = \delta Q - 0 \rightarrow dU = \delta Q$$

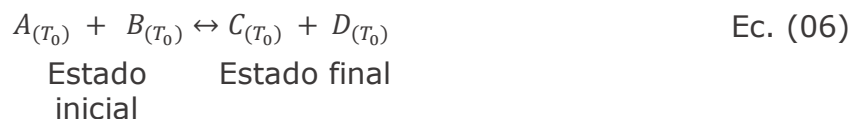
Integrando desde el estado inicial al final, se tiene que,

$$\int_{U_i}^{U_f} dU = \int \delta Q \rightarrow \Delta U = Q_v \quad \text{Ec. (05)}$$

Al final, el calor de combustión se determina llevando a cabo una reacción adiabática en una bomba de calorimetría, sabiendo que el volumen debe permanecer constante, y en presencia de suficiente oxígeno tal que, el agua al final de la experiencia se encuentre en estado líquido. Dicha reacción no se efectúa a presión constante, sin embargo, los resultados deben corregirse (a presión constante) cuando se realicen los cálculos. Además, los cambios en la energía y entalpía debido a cambios químicos, se consideran independientes de la presión, desde el punto de vista práctico.

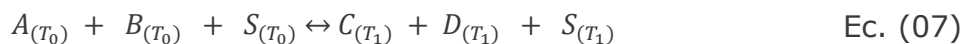
Teoría calorimétrica

Para un sistema donde se lleva a cabo una reacción química, es posible determinar la variación de ΔH y ΔU debido a un cambio isotérmico en el estado del sistema. La reacción química sería:



En realidad, no es necesario realizar el experimento isotérmicamente, ya que tanto el ΔH como el ΔU son independientes de la trayectoria. En calorimetría, se emplea una trayectoria en 2 pasos,

1^{er} paso. Cambio de estado adiabático en el calorímetro hasta obtener los productos a otra temperatura, es decir,



S = partes del sistema (pared interna del calorímetro, agitador, termómetro) que siempre están a la misma temperatura de los reactivos o productos.

2^{do} paso. Los productos formados en el 1^{er} paso son regresados a la temperatura inicial T_0 , adicionando y/o extrayendo calor al sistema,

$$C_{(T_1)} + D_{(T_1)} + S_{(T_1)} \leftrightarrow C_{(T_0)} + D_{(T_0)} + S_{(T_0)} \quad \text{Ec. (08)}$$

Generalmente, no es necesario realizar este segundo paso. Si se suman las ecuaciones 07 y 08, se obtiene la ecuación 06, comprobando así, que ambos pasos describen una trayectoria completa desde el estado inicial al estado final.

Así, para el estado 1, los valores de ΔH y ΔU serán la suma de los valores de cada paso, es decir,

$$\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_{II} \quad \text{Ec. (09.a)}$$

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} \quad \text{Ec. (09.b)}$$

Lo importante es que según la trayectoria detallada, el calor Q en el 1^{er} paso es igual a cero,

$$\Delta H_I = Q_p = 0 \quad \text{presión constante} \quad \text{Ec. (10.a)}$$

$$\Delta U_I = Q_v = 0 \quad \text{volumen constante} \quad \text{Ec. (10.b)}$$

Mientras que el calor Q en el 2^{do} paso puede calcularse de dos maneras,

1.- A partir de la adición al sistema de una cantidad medible de energía calórica o eléctrica,

2.- A partir del cálculo de la variación de la temperatura ($T_1 - T_0$) que ocurre en el 1^{er} paso adiabático, siempre que se conozca la capacidad calorífica $C_{(S)}$ del sistema.

Así, si ambos pasos se han realizado a presión constante,

$$\Delta H = \Delta H_{II} \quad \text{presión constante} \quad \text{Ec. (11.a)}$$

Y si ambos pasos se han realizado a volumen constante,

$$\Delta U = \Delta U_{II} \quad \text{volumen constante} \quad \text{Ec. (11.b)}$$

En general, los experimentos son realizados a presión constante. Una excepción es la determinación del calor de combustión, el cual se lleva a cabo a volumen constante en una bomba calorimétrica. En este caso, tanto el ΔH como el ΔU se calculan a partir de la ecuación 12 (a volumen constante),

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad \text{volumen constante} \quad \text{Ec. (12)}$$

Cuando los reactivos y productos se encuentran en fase condensada, el segundo término de la Ec. 12 es despreciable respecto del primero. En presencia de gases, este segundo término no es despreciable, a pesar de seguir siendo pequeño, y por tanto, la Ec. 12 se transforma de la siguiente manera (Ec. 13),

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta N_{gas} \quad \text{Ec. (13)}$$

ΔN_{gas} = incremento del número de moles de los gases involucrados en la reacción (Ec. 06) que ocurre en el sistema.

Ahora bien, es posible determinar tanto el ΔH ($= \Delta H_{II}$) como el ΔU ($= \Delta U_{II}$) si se conoce o si se puede calcular la capacidad calorífica $C_{(S)}$ del sistema, ya que la variación de la temperatura ($T_1 - T_0$) del 1^{er} paso suministra toda la información necesaria:

$$\Delta H_{II} = \int_{T_1}^{T_0} C_p (C + D + S) dT \quad \text{Ec. (14.a)}$$

$$\Delta U_{II} = \int_{T_1}^{T_0} C_v (C + D + S) dT \quad \text{Ec. (14.b)}$$

Entonces,

$$\Delta H_{II} = C_p (C + D + S) (T_0 - T_1) \quad \text{Ec. (15.a)}$$

$$\Delta U_{II} = C_v (C + D + S) (T_0 - T_1) \quad \text{Ec. (15.b)}$$

Donde, C_p y C_v son valores medios para el intervalo de temperatura trabajado. Si no se conoce la capacidad calorífica, entonces debe ser medida y/o determinada.

Un método indirecto sería realizando otra reacción, para la cual se conozca el calor de reacción, en el mismo calorímetro y en las mismas condiciones. Este método se basa en que en la mayoría de medidas calorimétricas de las reacciones químicas, las contribuciones de capacidad calorífica de las especies reales (C y D) son muy pequeñas y casi siempre despreciables, en comparación con la contribución debido a las partes del sistema (S).

Por tanto, las ecuaciones 15.a y 15.b se reducen a,

$$\Delta H_{II} = C_{(S)}(T_0 - T_1) \quad \text{Ec. (16.a)}$$

$$\Delta U_{II} = C_{(S)}(T_0 - T_1) \quad \text{Ec. (16.b)}$$

bien sea para procesos a presión o volumen constante.

Entonces, el valor de $C_{(S)}$ puede calcularse a partir del calor de la reacción conocida y la variación de temperatura ($T_2' - T_1'$) generada en dicha reacción (ver Ec. 17.a y 17.b),

$$C_{(S)} = \frac{\Delta H_{conocido}}{(T_2' - T_1')} \quad \text{presión constante} \quad \text{Ec. (17.a)}$$

$$C_{(S)} = \frac{\Delta U_{conocido}}{(T_2' - T_1')} \quad \text{volumen constante} \quad \text{Ec. (17.b)}$$

Un ejemplo de este método es el experimento de calor de combustión realizado en una bomba calorimétrica.

Las cantidades realmente importantes son las molares del cambio de entalpía y de la energía para una reacción química dada. El número de fórmulas de reacción N , puede calcularse a partir del reaccionante limitante, por tanto,

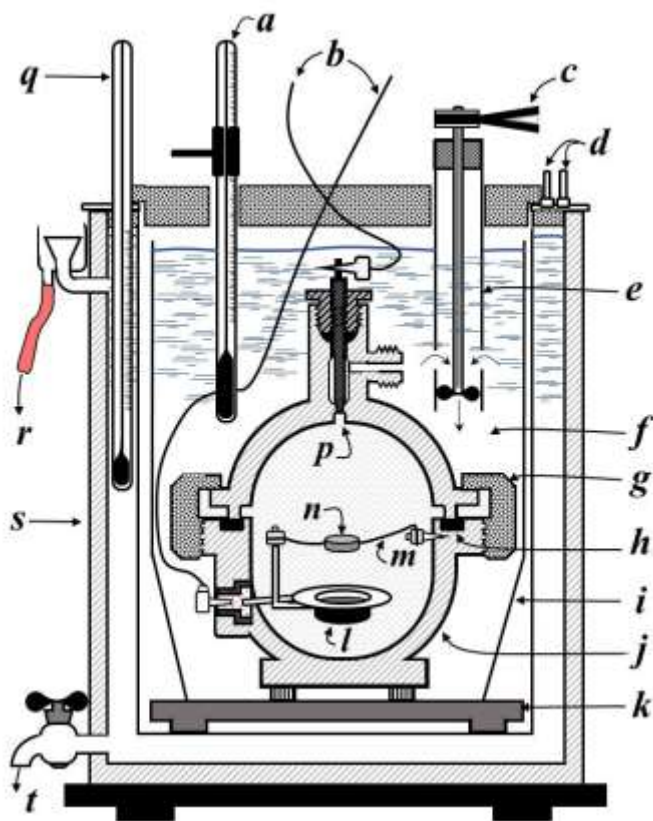
$$\overline{\Delta H} = \frac{\Delta H}{N} \quad \text{Ec. (18.a)}$$

$$\overline{\Delta U} = \frac{\Delta U}{N} \quad \text{Ec. (18.b)}$$

METODOLOGÍA

El calorímetro de Emerson (ver figura 1), consta de una bomba de acero inoxidable de alta presión, ubicada dentro del calorímetro con capacidad para 2L de agua. En la parte superior del calorímetro (en la tapa) se encuentran dos agujeros para el termómetro de precisión y el agitador mecánico. Esta bomba posee un par de electrodos conectados mediante un alambre de hierro delgado sobre el cual se incrusta la muestra que ha sido compactada en forma de pastilla. El paso de corriente a través de los conectores de la bomba del calorímetro provoca la ignición de la muestra. La bomba posee en su parte superior una válvula de aguja que permite el llenado de la misma con oxígeno a una presión de aproximadamente 300 lb/pulg.² (21 Kg/cm²).

Todo el calorímetro está cubierto con una camisa adiabática de Daniels, para mantener la temperatura, cuyo ajuste se realiza por el paso de corriente eléctrica entre los cilindros de la camisa (de Daniels) mediante la conducción del agua. La corriente eléctrica se controla con una llave de contacto (midiéndose con un termómetro de 0,1° sumergido en el agua de la camisa) tan cerca como sea posible de la temperatura del termómetro del calorímetro. Se puede trabajar sin control de la temperatura del agua de la camisa de Daniels, dejando vacío el espacio entre los cilindros, para generar un aislamiento térmico.



- a. Termómetro de precisión (0,01-0,02 °C)
- b. Conductores de ignición
- c. Correa de agitación (motor)
- d. Terminales de calentamiento de la camisa
- e. Agitador metálico
- f. Agua ~ 2,0 L
- g. Tuerca anular de enfranque
- h. Empaque de plomo
- i. Caldera
- j. Bomba
- k. Tabla aislada
- l. Cápsula
- m. Alambres de hierro
- n. Pastilla de la muestra
- p. Válvula de aguja
- q. Termómetro de 0-30 °C (graduación de décimas de grado)
- r. Desagüe
- s. Camisa (de ser adiabática, debe contener agua)
- t. Espita

Figura 1. Calorímetro de bomba (diseño de Emerson) con camisa adiabática de Daniels. Fuente: Shoemaker (1968).

Precaución: tener cuidado por choque eléctrico y corto circuito en los terminales y partes metálicas del calorímetro, principalmente al momento de conectar el circuito. Mantener seco el lugar del experimento.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta práctica se deben realizar dos experiencias, inicialmente con el ácido benzoico para determinar la capacidad calorífica del calorímetro, y con el naftaleno (u otra sustancia orgánica) para medir su calor de combustión.

1.- Elaboración de la pastilla de la muestra

Cortar un alambre de hierro a la longitud deseada (unos ~ 15 cm) sin torceduras y pesarlo. Elaborar una pastilla comprimida de ácido benzoico ($0,8 \pm 0,1$ g) y/o naftaleno ($0,5 \pm 0,1$ g) según lo que se desee determinar. Esta pastilla debe haber sido atravesada por el alambre de hierro, quedando en el punto medio del alambre. Pesarse el conjunto (pastilla y alambre), de tal manera de poder obtener el peso real de la pastilla. Realizar por triplicado el experimento. Los datos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Masas de las sustancias (ácido benzoico y naftaleno) y los alambres de hierro

N° pastilla	Sustancia	Masa sustancia (g)	Masa alambre Fe (g)
01	Ác. Benzoico		
	Naftaleno		
02	Ác. Benzoico		
	Naftaleno		
03	Ác. Benzoico		
	Naftaleno		

2.- Llenado de la Bomba Calorimétrica

Luego de elaborada la pastilla de la muestra, se introduce el conjunto (pastilla y alambre) en la bomba, conectando los extremos del alambre a los terminales de la bomba (el alambre sólo debe tocar los terminales); la pastilla deberá ubicarse sobre la cápsula.

Instalar la bomba apretando la tuerca de seguridad (o tuerca anular de enfranque). Abrir la válvula de aguja; luego abrir con cuidado la válvula conectada al oxígeno y llenar la bomba a 300 libras/pulgada² (21 Kg/cm²), liberar la presión para eliminar el nitrógeno del aire contenido en la bomba. Apretar de nuevo, purgar con oxígeno y liberar la presión para expulsar el aire de la bomba, repetir este procedimiento 3 veces. Luego, cerrar la válvula de aguja y liberar la bomba del cilindro de oxígeno. Verificar que no existan fugas en la bomba, sumergiéndola en agua.

2.- Montaje del Calorímetro

Luego de verificar las conexiones eléctricas colocar la bomba en la caldera; ubicar la caldera (con la bomba) en el calorímetro, teniendo cuidado de centrarla para que no toque la pared interna. Agregar agua a 25 °C en el interior de la caldera hasta la marca, evitando salpicaduras.

Colocar la tapa del calorímetro e introducir el agitador metálico de tal manera que se sumerja en el agua de la caldera. Ubicar y fijar correctamente el termómetro de precisión ($\pm 0,02$ °C) tan abajo como se pueda, manteniendo la escala visible, la temperatura inicial debe estar entre $25 \pm 0,5$ °C. Teniendo cuidado de que todos los interruptores estén desconectados, unir el agitador y el cable de encendido con la caja de control.

3.- Realización del experimento

Conectar la caja de control a una fuente de corriente alterna $\sim 110\text{ V}$, luego, hacer funcionar el agitador. Registrar las lecturas de tiempo y temperatura, observadas en el termómetro de precisión cada 30 segundos (de ser posible en milésimas de grado). No interrumpir las lecturas de tiempo y temperatura hasta finalizar la experiencia. La temperatura de la cuba del calorímetro debe variar muy lentamente, a razón de $0,001\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, por acción del agitador.

Después de mantenerse constante esta razón, por al menos 5 minutos, se podrá encender la bomba del calorímetro. Para ello, oprima el botón de ignición por unos segundos y desconecte. Registrar el tiempo exacto de la ignición. En la mayoría de las experiencias, la ignición del alambre de hierro hace arder la pastilla, y luego de unos cuantos segundos (entre 15 y 20 segundos), comenzará a subir la temperatura.

Posteriormente (unos cuantos minutos), la temperatura de la caldera mostrará una lenta pero constante velocidad de cambio, registrando todos estos tiempos y sus respectivas temperaturas; continuar las lecturas hasta que el tiempo transcurrido desde la ignición sea por lo menos cuatro veces el requerido para alcanzar una velocidad constante.

Al final del experimento se deben quitar todos los interruptores. Desconecte el aparato, libere la presión de la bomba y ábrala. Pesar el alambre de hierro que no ardió y restarlo al valor inicial del mismo. Si en la cápsula se observa resto de hollín, será debido a que la cantidad de oxígeno presente en la bomba fue insuficiente para provocar una combustión completa, por lo que deberá repetir el experimento. Lavar y secar todo el material de la bomba.

Tabla 2. Datos obtenidos para la pastilla N°01 de temperatura en función del tiempo para la combustión de sustancias orgánicas (ácido benzoico y naftaleno)

PASTILLA N°01			
Ác. Benzoico		Naftaleno	
tiempo (s)	Temperatura (°C)	tiempo (s)	Temperatura (°C)

CÁLCULOS

1.- Realizar una gráfica de temperatura en función del tiempo, usando una escala dilatada (ver figura 2); efectuar la extrapolación para determinar el cambio de temperatura.

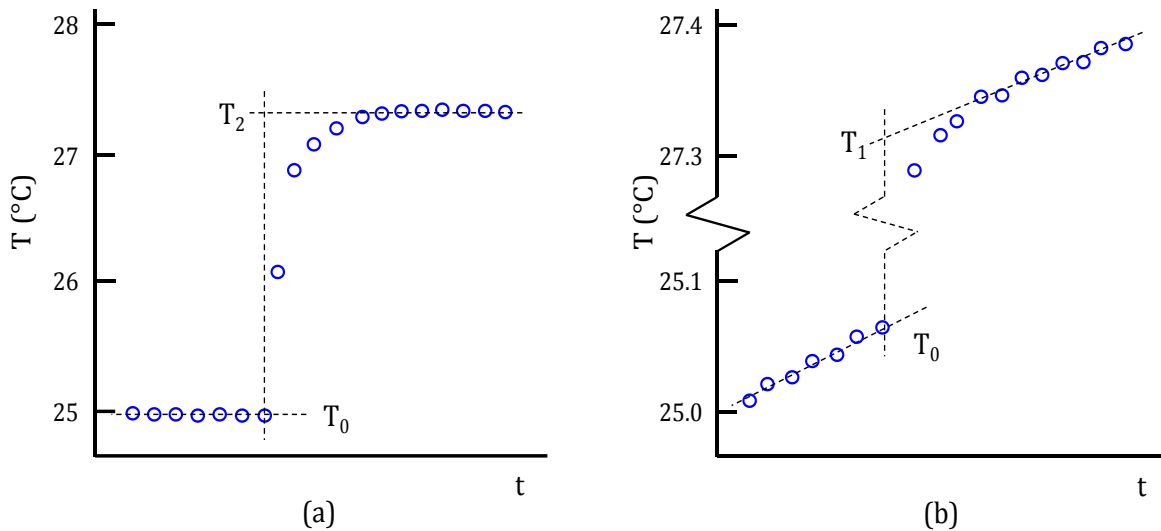


Figura 2. Representación de temperatura (T) vs tiempo (t), con el eje de temperaturas muy dilatada y escala de temperaturas interrumpido.

Fuente: Elaboración propia.

2.- Calcular la capacidad calórica $C_{(S)}$ del calorímetro, midiendo el aumento de temperatura $T_2' - T_1'$, obtenido en la combustión de un peso conocido de ácido benzoico (y del alambre de hierro), empleando la ecuación 17.b,

$$C_{(S)} = \frac{\Delta U_{total}}{\Delta T} = \frac{[m_{AB} \cdot \Delta U_{AB} + m_{Fe} \cdot \Delta U_{Fe}]}{(T_2' - T_1')} \quad \text{Ec. (17.b)}$$

Para la determinación del cambio de energía generado, se emplean los siguientes valores.

$$\begin{aligned} \Delta \bar{U}_{AB} &= -6316 \text{ cal/g} = -771.3 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta \bar{U}_{Fe} &= -1600 \text{ cal/g} = -89.36 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

Tabla 5. Capacidades caloríficas $C_{(s)}$ del calorímetro a partir de la combustión del ácido benzoico

N° pastilla	Sustancia	$C_{(s)}$ (cal/°C)
01	Ác. Benzoico	
02	Ác. Benzoico	
03	Ác. Benzoico	
Media de la $C_{(s)}$:		

3.- Calcular el ΔU en la combustión de una muestra pesada de naftaleno u otra sustancia orgánica, a partir del aumento de la temperatura ($T_1 - T_0$) y la capacidad calorífica $C_{(s)}$, partiendo de la ecuación 16.

$$\Delta U_{total} = [m_{Naft} \cdot \Delta U_{Naft} + m_{Fe} \cdot \Delta U_{Fe}] \quad \text{Ec. (17.b)}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{total} &= \\ \Delta U_{total} &= C_{(s)} * (T_2' - T_1') \end{aligned} \quad \text{Ec. (16)}$$

Combinando ambas ecuaciones, y despejando ΔU_{Naft} , se tiene que,

$$\Delta U_{Naft} = \frac{[\Delta U_{total} - m_{Fe} \cdot \Delta U_{Fe}]}{m_{Naft}} \quad \text{Ec. (19)}$$

$$\Delta U_{Naft} = \frac{[\langle -C_{(s)} \cdot (T_2' - T_1') \rangle - m_{Fe} \cdot \Delta U_{Fe}]}{m_{Naft}} \quad \text{Ec. (20)}$$

Se emplea la $C_{(s)}$ obtenida del punto anterior, con ácido benzoico.

NOTA: El valor del ΔU incluye la parte producida por la combustión del alambre de hierro, la cual se debe restar para obtener la fracción exclusiva del naftaleno u otra muestra orgánica.

4.- Calcular el calor de combustión ΔH , a partir de la ecuación 13.

$$\Delta H_{Naft} = \Delta U_{Naft} + RT\Delta N_{gas} \quad \text{Ec. (13)}$$

$$\Delta H_{Comb_{Naft}} = -1232.4 \text{ Kcal/mol} = -5157 \text{ Kjoule/mol}$$

$$\Delta H_{Comb_{AB}} = -771.3 \text{ Kcal/mol} = -3227 \text{ Kjoule/mol}$$

5.- Incluir en el informe final los valores individuales y el valor medio de $C_{(s)}$, y los valores individuales y el valor medio del ΔH molar para la combustión del naftaleno, calculados a partir del valor medio del $C_{(s)}$.

Tabla 6. Energías y Entalpías molares para la combustión del ácido benzoico y del naftaleno

Nº pastilla	Sustancia	ΔU (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)
01	Ác. Benzoico		
02			
03			
Media de la medida:			
Nº pastilla	Sustancia	ΔU (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)
01	Naftaleno		
02			
03			
Media de la medida:			

DISCUSIÓN

Comparar y discutir los siguientes resultados:

- 1.- La incertidumbre relacionada a las mediciones del experimento en función del orden de magnitud del error asociado al resultado experimental debido a la ecuación de los gases ideales.
- 2.- ¿Cuál es la magnitud de la incertidumbre introducida debido a no conocer el calor específico de la muestra?
- 3.- El ΔH calculado en la experiencia ¿corresponde a la temperatura inicial o final?

REFERENCIAS

Shoemaker D.P., Garland C.W., Experimentos de Fisicoquímica (V. TERMOQUÍMICA. 9. Calor de Combustión), 2a edición, México, 1968, 143-150.

Handbook of Chemistry and Physics, 41a edition, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1960.

PRÁCTICA N° 04. Diagrama de fase binario líquido-vapor, DFB L-V

En esta experiencia se desea estudiar el equilibrio entre dos fases en un sistema de dos componentes, acetona y cloroformo (a 1 atm), que muestra una desviación (negativa) de la Ley de Raoult, evidenciado en un punto de ebullición máximo.

Objetivo general

- Construir un diagrama de fase binario T vs C , para un sistema acetona y cloroformo,

Objetivos específicos

- Determinar la temperatura de ebullición de la acetona y el cloroformo en un proceso de destilación simple.
- Calibrar el refractómetro en función del sistema acetona / cloroformo, estableciendo los índices de refracción de las especies respecto de los valores de fracción molar.
- Encontrar la composición azeotrópica del sistema acetona cloroformo.

MARCO TEÓRICO

Para un sistema de dos componentes, A y B, es posible aplicar la Regla de las fases establecida por Gibbs,

$$F = C - P + 2 = 4 - P \quad \text{Ec. (01)}$$

C = número de componentes (número mínimo de componentes químicos necesarios para definir la composición de cada fase en el sistema en equilibrio)

P = número de fases (número de partes físicamente diferenciables del sistema en equilibrio)

F = número de grados de libertad o varianza (número de variables intensivas pertenecientes al sistema que pueden ser cambiadas en el equilibrio sin modificar el número de fases presentes)

Si se tiene presente en el sistema una sola fase, la temperatura (T), la presión (p) y la composición molar del componente B (X_B) pueden modificarse de manera independiente. Este tipo de sistema de dos componentes y una sola fase presente en equilibrio, puede estudiarse a partir de una curva tridimensional, donde sus coordenadas variables independientes son p , T y X_B (ver figura 1).

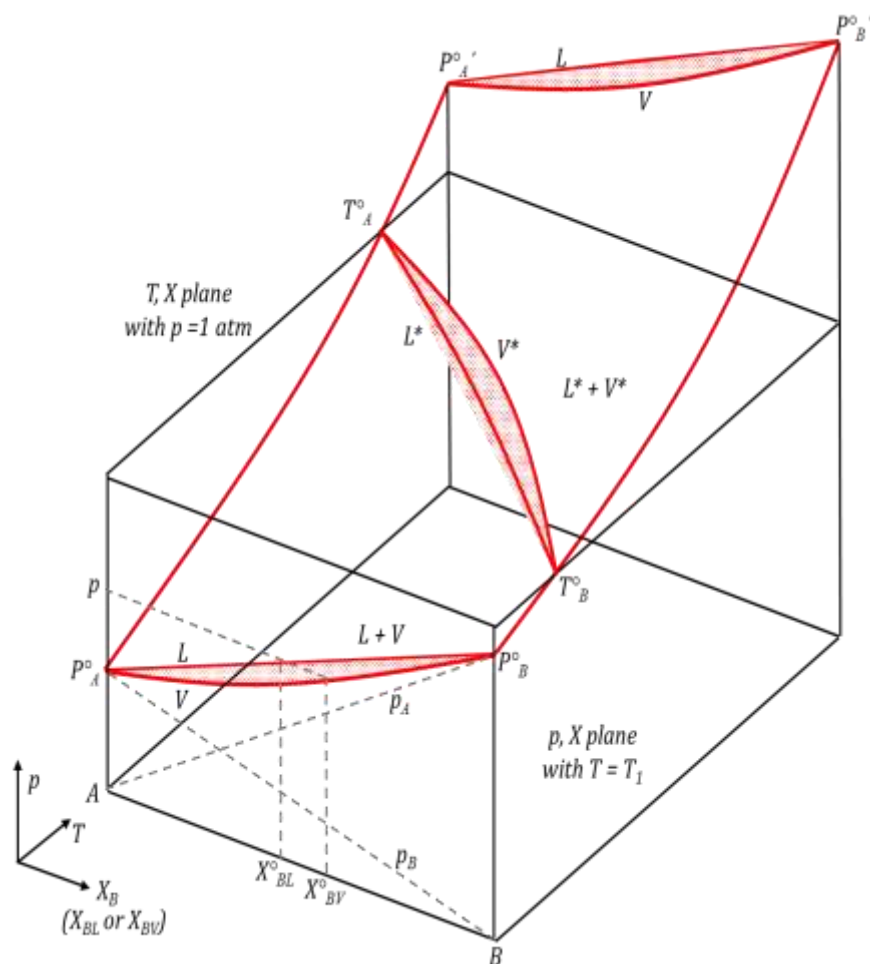


Figura 1. Diagrama tridimensional del equilibrio vapor/líquido en un sistema de dos componentes (que cumple la Ley de Raoult). Fuente: Shoemaker (1968).

Si se tienen dos (2) fases en equilibrio, líquido (L) / vapor (V), existen cuatro (4) variables de las cuales sólo dos (2) pueden modificarse de manera independiente. Así, por ejemplo, para ciertos valores de p y T , las fracciones molares de B en ambas fases líquida L , y vapor V , (X_{BL} y X_{BV}), se fijan en sus valores límites, es decir, $X_{BL}^{\circ}(p, T)$ y $X_{BV}^{\circ}(p, T)$.

La zona sombreada entre estas fracciones molares límites muestra la coexistencia de dos fases líquida y vapor, siempre que X_B (en dicha zona) corresponda a la fracción molar del componente B para el sistema en conjunto (ver figura 1). Además, en este tipo de sistema de dos fases X_B no necesariamente se mantiene invariable; sin embargo, su valor define la proporción relativa de las dos fases en el sistema (Ec. 02).

A medida que X_B varía desde X_{BL}° hasta X_{BV}° , la proporción molar de X_V (de la fase vapor) varía de cero a uno. Shoemaker (1968).

$$X_V = 1 - X_L = \frac{(X_B - X_{BL}^\circ)}{(X_{BV}^\circ - X_{BL}^\circ)} \quad \text{Ec. (02)}$$

NOTA: -----

LEY DE RAOULT.

Establece que la presión de vapor parcial de cada componente en una mezcla ideal de líquidos es proporcional a la presión parcial del componente puro y a su fracción molar en el líquido, a una temperatura T dada (ver Ec. 03).

$$p = (p_A X_A) + (p_B X_B) + \dots = (p_i X_i) \quad \text{Ec. (03)}$$

La *Ley de Raoult* es válida para mezclas de componentes entre los cuales hay muy pocas interacciones aparte del efecto de dilución debido a otros componentes.

Las presiones de vapor de los líquidos son muy dependientes de la temperatura. Así, las presiones de vapor para cada componente puro, p° , son una función de la temperatura (T). Esto hace que cada una de las presiones parciales dependa de la temperatura, independientemente de si se aplica o no la *Ley de Raoult*. Cuando dicha ley es válida, estas expresiones se transforman de la siguiente manera (Ec. 04):

$$pT = (p_A X_A)T + (p_B X_B)T + \dots = (p_i X_i)T \quad \text{Ec. (04)}$$

En caso de una mezcla binaria,

$$X_B = 1 - X_A \quad \text{Ec. (02)}$$

Para muchos tipos de mezclas, en especial cuando existen interacciones entre componentes más allá de los efectos de la dilución, la *Ley de Raoult* **no funciona** bien para determinar las formas de las curvas en el punto de ebullición o en los diagramas *VLE*. Sin embargo, en tales mezclas, todavía existen diferencias en las concentraciones de equilibrio de vapor y líquido en la mayoría de los puntos, y la destilación a menudo sigue siendo esencial para separar los componentes parcialmente.

La figura 01 muestra un equilibrio vapor / líquido para un sistema de dos componentes que obedecen la *Ley de Raoult* tanto para A como para B y a cualquier composición. Según esto, se cumple lo siguiente (ver figura 1):

- 1.- Tanto las líneas punteadas correspondientes a las presiones parciales de los componentes A y B (p_A y p_B) y la línea de la **presión del vapor total** (L desde p_A° hasta p_B°) son **líneas rectas** si se representan en función de la **composición del líquido**.
- 2.- Sin embargo, la **presión de vapor total** no es lineal respecto de la **composición del vapor**.
- 3.- Dicha línea curva V que va desde p_A° hasta p_B° es convexa hacia abajo, y se encuentra ubicada por debajo de la línea recta L , a una temperatura constante. A pesar de la diferencia de estas líneas (entre L y V), la pendiente de ambas tendrá el mismo signo.
- 4.- Las presiones de vapor p_A° y p_B° para los líquidos puros aumentan con el incremento de la temperatura (según la *Ley de Clapeyron*), tal como se muestra en las curvas que unen p_A° con $p_A^{\circ'}$ y p_B° con $p_B^{\circ'}$ (ver figura 1).
- 5.- A presión constante (1 atm), los puntos de ebullición de los líquidos puros serán T_A° y T_B° . El punto de ebullición de la solución, en función de las fracciones molares X_{BL} o X_{BV} , se observa por la línea que une estos puntos, es decir, la curva L^* o V^* .

NOTA: -----

LEY DE CLAPEYRON.

Permite encontrar una relación entre la temperatura T , la presión p y la entalpía del sistema ΔH , a la que ocurre un cambio de fase para sistemas de un solo componente. Al ocurrir dicha transformación, la energía que se libera o se absorbe de una de las fases α debe ser la misma que la de la fase β después de la transformación,

$$\alpha \rightarrow \beta$$

$$\Delta G_\alpha = \Delta G_\beta$$

$$V_\alpha dp - S_\alpha dT = V_\beta dp - S_\beta dT \quad \text{Ec. (05)}$$

Sabiendo que,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha}$$

Dado que en las transformaciones de fase es difícil mantener el volumen constante, entonces,

$$dS = \frac{dH}{T} \rightarrow \quad \text{Ec. (06)}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{Ec. (07)}$$

La Ecuación 07 define la *Ley de Clapeyron*.

En general, ninguna de las curvas son líneas rectas; si ambas obedecen la Ley de Raoult serán convexas hacia arriba (en temperatura). Sin embargo, la curva de vapor quedará ubicada sobre la curva del líquido (a la misma temperatura) sólo que será más convexa.

La *Ley de Raoult* siempre es una buena aproximación en el estudio de sistemas binarios líquido-vapor para uno de los componentes, cuando su fracción molar presenta un valor cercano a 1.

Para componentes presentes muy diluidos o con fracciones molares alejados de la unidad, se observan desviaciones significativas de esta *Ley de Raoult*. Se pueden dar desviaciones positivas y negativas de la *Ley de Raoult*.

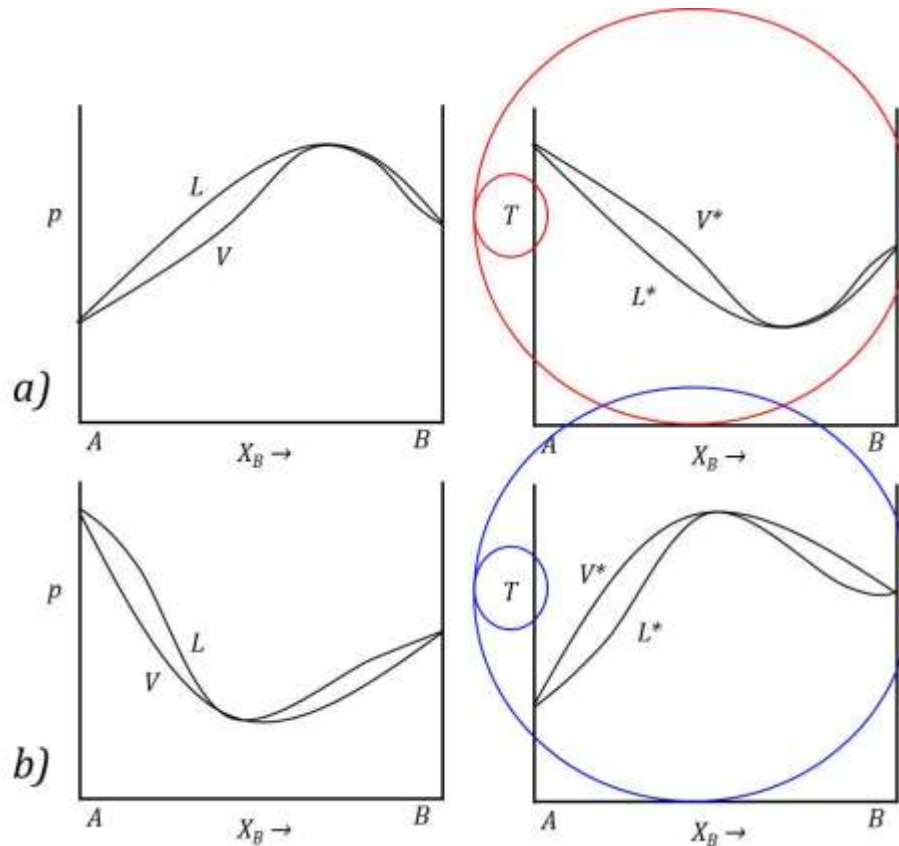


Figura 2. Diagrama de presión de vapor y temperatura de ebullición para sistemas con a) fuerte desviación positiva y b) fuerte desviación negativa de la *Ley de Raoult*.

Fuente: Elaboración propia.

Si la presión de vapor de una solución (a una T dada) es **mayor** a la anunciada por la *Ley de Raoult*, el sistema presenta una desviación **positiva** de dicha Ley; en este caso, la curva del punto de ebullición L^* a p constante es generalmente convexa hacia abajo en temperatura (figura 2.a). Si la presión de vapor de una solución (a T constante) es **menor** a la anunciada por la *Ley de*

Raoult, el sistema presenta una desviación **negativa** de dicha Ley; en este caso, la curva del punto de ebullición L^* es convexa hacia arriba. (ver figura 2.b).

Estas desviaciones (positivas y negativas) de la *Ley de Raoult*, son debido a diferencias entre las atracciones moleculares heterogéneas A-B y moleculares homogéneas A-A y B-B. Por tanto,

*Las desviaciones **positivas** se deben a atracciones moleculares homogéneas más intensas que las heterogéneas y las desviaciones **negativas** se dan debido a que las atracciones moleculares heterogéneas son más intensas que las homogéneas. Shoemaker, 1968.*

Además,

*Las desviaciones **positivas** se relacionan con calores positivos y aumentos del volumen en las mezclas, y las desviaciones **negativas** se relacionan con calores negativos y disminución del volumen en las mezclas. Shoemaker, 1968*

En muchas ocasiones, las desviaciones (positivas o negativas) son tan grandes que provocan máximos o mínimos en las curvas de presión de vapor y puntos de ebullición (ver figura 2). Los sistemas acetona/cloroformo y agua/HCl, son ejemplos conocidos de sistemas cuya curva presenta un máximo en su punto de ebullición. Los sistemas metanol-cloroformo y agua-etanol, son ejemplos conocidos de sistemas cuya curva presenta un mínimo en su punto de ebullición.

Independientemente de que se tenga un máximo o un mínimo, la composición del líquido es igual a la del vapor; por tanto, se genera un punto tangencial entre las curvas L y V y las curvas L^* y V^* bien sea en el máximo o el mínimo (ver figura 1). En cada valor de X_B , la pendiente de V o V^* será la misma que para L o L^* ; ésta será cero cuando para la otra sea también cero, es decir, en el punto de tangencia.

Si las atracciones moleculares homogéneas son mayores que las atracciones moleculares heterogéneas, se puede presentar una separación de

fase en el líquido (poca solubilidad de ambas especies líquidas a ciertos valores de p y T).

Los diagramas de fases líquido - vapor (y los diagramas de punto de ebullición) pueden estudiarse a partir de una destilación (método de separación total o parcial de una solución líquida, en sus componentes). Si se aplica una destilación simple a un sistema binario cuyo diagrama del punto de ebullición no presente un máximo o un mínimo, entonces, se obtiene una curva similar a la observada en la figura 3.

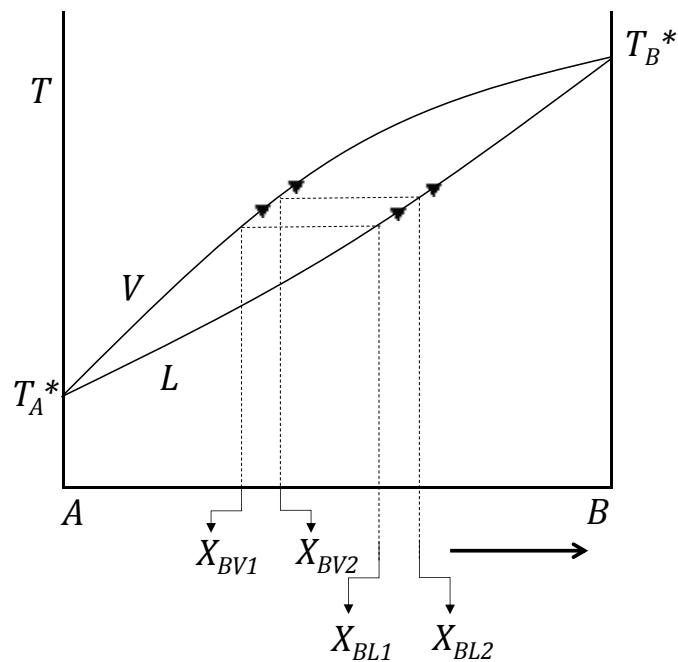


Figura 3. Diagrama del cambio en la composición del líquido y el vapor durante la separación a partir de una destilación. Fuente: Elaboración propia.

Si X_{BL1} es la fracción molar de B en la solución inicial, cuando ocurra la ebullición y condense una fracción del vapor formado, se obtiene una gota del destilado cuya fracción molar será X_{BV1} . La solución restante en el matraz, será ahora más rica en el componente B y su fracción molar será X_{BL2} . La siguiente gota del destilado será más rica del componente B (que la primera gota) y su

fracción será X_{BV2} , Si la destilación continua hasta agotar todo el residuo por ebullición, la última gota del destilado será sólo del componente B . Si se desea una separación completa de los componentes A y B , es necesario separar el destilado en porciones, cambiando el recipiente a medida que se desarrolla el proceso de destilación, luego, destilar las porciones por separado. Todo este proceso de separación puede realizarse en un solo experimento, realizando una destilación en presencia de una columna de fraccionamiento.

Si se observa la presencia de un máximo en la curva del punto de ebullición (figura 2.b), las composiciones del vapor y del residuo no llegan a ser de los componentes A o B puros, simplemente es un máximo. En este punto, la mezcla (de componentes A y B) destilará sin cambios visuales, y se conoce como mezcla de ebullición constante o "azeótropo". Pasa igual para el caso de curvas con presencia de un mínimo. Las mezclas azeotrópicas pueden llegar a ser útiles o dañinas desde el punto de vista químico.

METODOLOGÍA

Es posible elaborar una curva de puntos de ebullición a partir de los datos generados en un proceso de destilación simple, donde se recogen pequeñas alícuotas del destilado generado y del residuo del matraz, en fiolas debidamente etiquetadas. Las alícuotas tanto del destilado como del residuo, sirven para construir el diagrama de punto de ebullición, en cuyos ejes se representan la composición química de los componentes en función de la temperatura de ebullición que ha sido antes tomada.

Para el destilado, la temperatura de cada muestra debe ser una media entre los valores inicial y final durante la toma de dichas muestras. Para el residuo, la temperatura debe tomarse justo cuando se interrumpe la destilación para tomar la muestra del residuo.

Cuando se analizan las muestras, se escoge el método físico por encima del químico, en especial, para el sistema acetona - cloroformo. Si se toma esta premisa, entonces, el método físico debe ser de tal naturaleza que cambie significativamente con cada variación de la composición del sistema. En el sistema a estudiar (acetona - cloroformo) se debería emplear un refractómetro para el análisis de las muestras (alícuotas). La tabla 1 (Ref. Shoemaker, 1968) muestra los índices de refracción de distintas composiciones para el sistema acetona - cloroformo.

Tabla 1. Índices de refracción de mezclas del sistema acetona - cloroformo

η_D^{25}	M% CHCl ₃	η_D^{25}	M% CHCl ₃	η_D^{25}	M% CHCl ₃	η_D^{25}	M% CHCl ₃
1,3562	0,00	1,3780	23,50	1,4000	47,55	1,4220	72,85
1,3570	0,75	1,3790	24,60	1,4010	48,70	1,4230	74,10
1,3580	1,75	1,3800	25,65	1,4020	49,80	1,4240	75,30
1,3590	2,75	1,3810	26,70	1,4030	50,90	1,4250	76,50
1,3600	3,80	1,3820	27,80	1,4040	52,00	1,4260	77,70
1,3610	4,85	1,3830	28,85	1,4050	53,10	1,4270	78,95
1,3620	5,90	1,3840	29,95	1,4060	54,20	1,4280	80,20
1,3630	7,00	1,3850	31,00	1,4070	55,30	1,4290	81,40
1,3640	8,10	1,3860	32,05	1,4080	56,45	1,4300	82,65
1,3650	9,20	1,3870	33,15	1,4090	57,60	1,4310	83,90
1,3660	10,30	1,3880	34,25	1,4100	58,75	1,4320	85,15
1,3670	11,40	1,3890	35,30	1,4110	59,90	1,4330	86,40
1,3680	12,50	1,3900	36,40	1,4120	61,05	1,4340	87,70
1,3690	13,60	1,3910	37,50	1,4130	62,25	1,4350	89,00
1,3700	14,70	1,3920	38,60	1,4140	63,40	1,4360	90,35
1,3710	15,80	1,3930	39,75	1,4150	64,55	1,4370	91,65
1,3720	16,90	1,3940	40,85	1,4160	65,75	1,4380	93,00
1,3730	18,00	1,3950	42,00	1,4170	66,90	1,4390	94,35
1,3740	19,10	1,3960	43,10	1,4180	68,10	1,4400	95,75
1,3750	20,20	1,3970	44,25	1,4190	69,30	1,4410	97,20
1,3760	21,30	1,3980	45,35	1,4200	70,50	1,4420	98,55
1,3770	22,40	1,3990	46,45	1,4210	71,70	1,4430	100,00

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Montar un aparato de destilado simple como el mostrado en la figura 4. Comprobar que el bulbo del termómetro quede a la misma altura del tubo lateral conectado al condensador y, además, que esté colocado un matraz recolector del destilado al final del condensador. Etiquetar veinte (20) fiolas de 25 mL indicando si corresponde al destilado (donde *V* es el vapor condensado) o al residuo del matraz (donde *L* es el residuo líquido). El volumen final recolectado será aproximadamente de 2 mL.

Muestra	Etiquetas de las veinte fiolas									
Destilado	<i>V1</i>	<i>V2</i>	<i>V3</i>	<i>V4</i>	<i>V5</i>	<i>V6</i>	<i>V7</i>	<i>V8</i>	<i>V9</i>	<i>V10</i>
Residuo líq.	<i>L1</i>	<i>L2</i>	<i>L3</i>	<i>L4</i>	<i>L5</i>	<i>L6</i>	<i>L7</i>	<i>L8</i>	<i>L9</i>	<i>L10</i>

A medida que se estabiliza el proceso de separación (destilación), a una temperatura constante, reemplazar el frasco receptor por la fiola etiquetada, y registrar la temperatura. Luego de recoger unos 2 mL del destilado, anotar de nuevo la temperatura. Volver a colocar el frasco receptor y tapar la fiola. Apagar y bajar la manta de calentamiento para detener la destilación. Después de que el matraz se ha enfriado unos 20 °C, quitar el tapón y recoger con una pipeta volumétrica, unos 2 mL del residuo y agregarlos en otra fiola etiquetada. Tapar dicha fiola. Las temperaturas son las adecuadas para unos 760 mmHg; cuando las presiones difieren demasiado de este valor, se deberá realizar el ajuste adecuado.

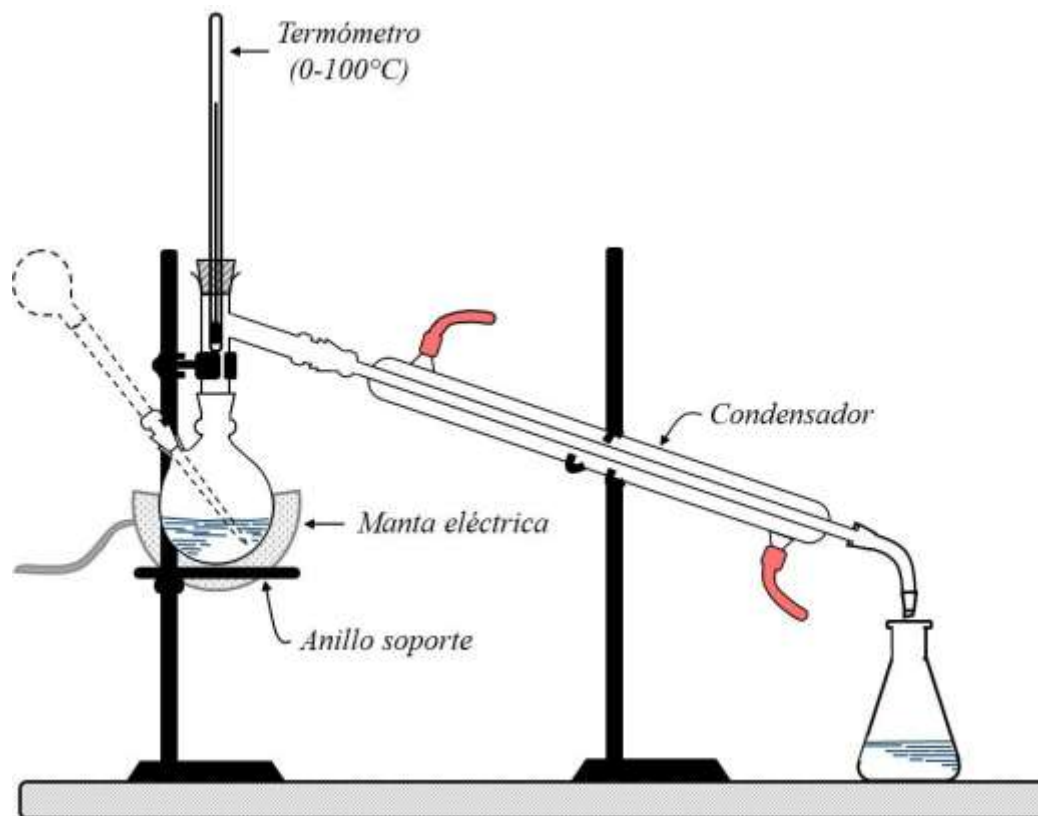


Figura 4. Aparato de destilación simple empleado en la experiencia.
Fuente: Elaboración propia.

Procedimiento experimental para la mezcla acetona - cloroformo.

Introducir 90 mL de **acetona pura** en el matraz del aparato de destilación, y determinar la temperatura de ebullición realizando una destilación simple a temperatura constante ($\sim 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $p = 760\text{ mmHg}$). Tomar muestras del destilado y del residuo ($V1$ y $L1$).

Temp. $\sim 58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Enfriar el matraz del aparato de destilación, y regresar el destilado del párrafo anterior al matraz de destilación. Agregar 10 mL de cloroformo e iniciar la destilación. Cuando la temperatura alcance los $58\text{ }^{\circ}\text{C}$, recoger unos 2 mL de destilado ($V2$) y 2 mL del residuo ($L2$). Esta es la fracción rica en acetona respecto del azeótropo.

Temp. $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reanudar la destilación y cuando la temperatura alcance los $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, recoger 2 mL de destilado ($V3$) y 2 mL del residuo ($L3$).

Temp. ~ 62 °C. Reanudar la destilación hasta alcanzar unos 61 °C. Dejar enfriar el matraz de destilación y agregar 16,5 mL de cloroformo y 32,5 mL de acetona. Reanudar la destilación y cuando se alcancen los 62 °C tomar 2 mL del destilado (V4) y 2 mL del residuo (L4).

Temp. $\sim 63,5$ °C. Reanudar la destilación hasta alcanzar unos 63 °C. Dejar enfriar el matraz de destilación y agregar 25 mL de cloroformo y 25 mL de acetona. Reanudar la destilación y cuando se alcancen los 63,5 °C tomar 2 mL del destilado (V5) y 2 mL del residuo (L5).

Reanudar la destilación y continuar hasta que el punto de ebullición no presente un cambio significativo (**azeótropo**). Recoger 2 mL del destilado (V6) y 2 mL del residuo (L6). Juntar el residuo con el destilado de los dos párrafos anteriores (a 63,5 °C y del azeótropo) y guardar para ser usado más adelante en el experimento (mezcla A).

Parar la destilación, dejar enfriar el matraz, desmontarlo y curarlo con una poca cantidad de cloroformo. Introducir 40 mL de **cloroformo puro** y determinar el punto de ebullición montando el aparato de destilación (tal cual como se realizó para la acetona pura). Tomar muestras del destilado (V7) y del residuo (L7).

Temp. $\sim 62,5$ °C. Enfriar el matraz del aparato de destilación, y regresar el destilado del párrafo anterior al matraz de destilación. Agregar 10 mL de la mezcla A guardada e iniciar la destilación. Cuando la temperatura alcance los 62,5 °C, recoger unos 2 mL de destilado (V8) y 2 mL del residuo (L8). Esta es la fracción rica en cloroformo respecto del azeótropo.

Temp. $\sim 63,5$ °C. Enfriar el matraz del aparato de destilación, devolver el destilado del párrafo anterior al matraz de destilación. Agregar 25 mL de la mezcla A guardada y reiniciar la destilación. Cuando la temperatura alcance los 63,5 °C, recoger unos 2 mL de destilado (V9) y 2 mL del residuo (L9).

Reanudar la destilación y continuar hasta que el punto de ebullición no presente un cambio significativo (**azeótropo**). Recoger 2 mL del destilado (V10) y 2 mL del residuo (L10).

Después de recolectadas todas las muestras de los distintos destilados y sus respectivos residuos, se miden los índices de refracción, empleando un refractómetro. Los datos deben recogerse en la tabla 2.

Tabla 2. Índices de refracción de las alícuotas tomadas del destilado y el residuo para el sistema acetona - cloroformo.

$T_{\text{Destilación}}$ (°C)	Alícuota	$\eta_{(\text{líquida})}$	T_{Ref} (°C)	Alícuota	$\eta_{(\text{vapor})}$	T_{Ref} (°C)
	Líquido			Vapor		
	L1			V1		
	L2			V2		
	L3			V3		
	L4			V4		
	L5			V5		
	L6			V6		
	L7			V7		
	L8			V8		
	L9			V9		
	L10			V10		
	$T_{\text{ambiente}} =$			$P_{\text{atmosférica}} =$		

$\eta_{(\text{líquida})}$ = índice de refracción de la fase líquida

$\eta_{(\text{vapor})}$ = índice de refracción de la fase de vapor

T_{Ref} = Temperatura del refractómetro

$T_{\text{Destilación}}$ = Temperatura durante la destilación

Recoger los desechos de acetona y cloroformo en un frasco adecuado para ello. Anotar la presión atmosférica (en el barómetro), al igual que la temperatura ambiental para las correcciones del vástago termométrico.

CÁLCULOS

1.- Convertir los índices de refracción en fracciones molares realizando una interpolación de la tabla 1, teniendo cuidado de corregir los índices en función de la temperatura (ver tabla 3).

$$\eta_D^{25} = \eta_{T_{obs}} - (T_{25^\circ\text{C}} - T_{obs})(0,00045) \quad \text{Ec. (08)}$$

Donde,

η_D^{25} = índice de refracción corregida a 25 °C

η_{obs} = índice de refracción observado

T_{obs} = Temperatura observada en el refractómetro

Tabla 3. Índices de refracción corregidos y sus respectivas concentraciones (porcentaje en peso y fracciones molares), para el sistema acetona - cloroformo

Alícuota	$\eta_{(\text{corregido})}$	X_{CHCl_3}	$[\text{C}]_{\text{CHCl}_3}$ (%)	Alícuota	$\eta_{(\text{vapor})}$	X_{CHCl_3}	$[\text{C}]_{\text{CHCl}_3}$ (%)
Líquido				Vapor			
L1				V1			
L2				V2			
L3				V3			
L4				V4			
L5				V5			
L6				V6			
L7				V7			
L8				V8			
L9				V9			
L10				V10			

2.- Construir una gráfica de temperaturas en función de las fracciones molares. Dibujar una curva entre los puntos del destilado V y otra curva entre los puntos del residuo L. Los datos de dicha gráfica deben completar la tabla 4. Reportar la temperatura, la composición azeotrópica y la presión atmosférica.

Tabla 4. Datos de la gráfica de los índices de refracción corregidos vs fracciones molares, para el sistema acetona - cloroformo

$T_{\text{Destilación}}$ (°C)	Alícuota X_{CHCl_3}	Alícuota X_{CHCl_3}
	Líquido	Vapor
	L1	V1
	L2	V2
	L3	V3
	L4	V4
	L5	V5
	L6	V6
	L7	V7
	L8	V8
	L9	V9
	L10	V10

DISCUSIÓN

¿Cuál es el efecto observado del azeótropo en la mezcla estudiada?

¿Es posible obtener los mismos resultados empleando otros tipos de destilación?

REFERENCIAS

Shoemaker D.P., Garland C.W., Experimentos de Físicoquímica (VII. EQUILIBRIOS. 19. Diagrama de fase binario sólido-líquido), 2a edición, México, 1968, 223-231.

Moore W.J., Physical Chemistry, segunda edición, capítulo 5, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1955.

PRÁCTICA N° 05. Presión de vapor de un líquido puro, PV LP

En esta práctica se espera determinar el calor molar de vaporización de una sustancia pura, a partir de cambios medibles en la presión de vapor con la temperatura.

Objetivo general

- Determinar la entalpía de vaporización de un líquido puro (agua y/o heptano) haciendo uso de la relación de *Clausius-Clapeyron*.

Objetivos específicos

- Calcular el punto medio para una recta tangente de una curva construida a partir de datos sobre $\log_{10}p$ vs $1/T$.
- Estimar el valor del factor de compresibilidad (z), por extrapolación para el vapor saturado a la temperatura apropiada.
- Determinar la entalpía de vaporización (ΔH_v), en calorías por mol, para un líquido puro, empleando z .

MARCO TEÓRICO

Siempre que se tenga un líquido en el interior de un matraz de dos bocas evacuado, las moléculas en estado líquido pasan al estado gaseoso hasta que la presión del vapor en el matraz alcanza un valor definido, determinado por el tipo de sustancia y la temperatura. Esto es lo que se conoce como presión de vapor del líquido a la temperatura dada.

En un sistema en equilibrio, la presión de vapor del líquido puro es independiente de la cantidad del vapor y líquido presentes en el matraz, provocando que ambas fases coexistan en equilibrio dinámico a la temperatura dada. Si se provoca un aumento de la temperatura en el sistema descrito, la presión del vapor aumentará hasta alcanzar un punto crítico, donde se tendrá un fluido homogéneo de una fase (en lugar de un sistema de dos fases definidas). Ahora bien, si se logra mantener la presión del líquido invariable (con la inclusión de aire en el matraz de dos bocas), se podrá calentar el sistema hasta que se alcance una temperatura en la cual la presión del vapor y la presión externa se igualen. Justo en este momento, ocurre la vaporización (paso del estado líquido al gaseoso); este punto se llama punto de ebullición del líquido a la presión externa. Un hecho relevante, es que la temperatura del punto de ebullición dependerá de la presión externa. Y por tanto, se puede encontrar una relación:

"El cambio del punto de ebullición debido a la presión externa es similar al cambio de la presión de vapor del líquido con la temperatura". Claudio Lugo.

Desarrollo matemático

En un equilibrio dinámico líquido vapor, se cumple que,

$$X_{(l)} = X_{(g)} \quad (p, T) \text{ y } \Delta G = 0 \quad \text{Ec. (01)}$$

Según la *Termodinámica*, existe una relación entre la presión y la temperatura (Ec. 05), en equilibrio, que viene dada por una de las relaciones de Maxwell, el ΔG ,

$$dU = TdS - pdV \quad \text{Ec. (02.a)}$$

$$dH = TdS + Vdp \quad \text{Ec. (02.b)}$$

Relaciones de Maxwell

$$dA = -pdV - SdT \quad \text{Ec. (02.c)}$$

$$dG = Vdp - SdT \quad \text{Ec. (02.d)}$$

Puesto que la Ec. 02.d es una relación que involucra propiedades termodinámicas de estado, es una diferencial exacta y sus derivadas cruzadas son idénticas. Por tanto, se cumple que:

$$dZ = Mdx + Ndy \quad \text{Ec. (03)}$$

$$\left(\frac{dM}{dy}\right)_x = \left(\frac{dN}{dx}\right)_y \quad \text{Ec. (04)}$$

Se deduce que estando en condiciones de equilibrio, $\Delta G = 0$,

$$0 = Vdp - SdT \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_V = \left(\frac{dS}{dV}\right)_T \quad \text{Ec. (05)}$$

En esta ecuación (Ec. 05),

dp y dT = variaciones infinitesimales en p y T en equilibrio, para una sustancia pura presente en ambas fases.

ΔS y ΔV = variaciones de la entropía y el volumen, cuando una fase se transforma en la otra, a p y T constantes.

Ya que el cambio de estado es isotérmico y $\Delta G = 0$, se cumple que,

$$dH = TdS + Vdp \quad dH = TdS + 0 \quad p = \text{cte.}$$

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_p = T \quad \text{Ec. (06)}$$

Sustituyendo la Ec. 06 en la Ec. 05, se tiene que,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(\frac{dS}{dV}\right)_T \quad \rightarrow \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{dH}{TdV} \quad \text{Ec. (07)}$$

Las Ec. 05 y 07 son formas de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Esta es una relación exacta y puede aplicarse a cualquier equilibrio de fases.

"Ya que el ΔH_{vap} y el ΔV son positivos durante la vaporización de un líquido, la presión de vapor del líquido aumentará con la temperatura" Shoemaker (1968, p. 206).

En un equilibrio vapor-líquido con intervalos de presiones menores a 1 atm, se cumple que V_l es despreciable, entonces,

$$\Delta V = (\bar{V}_g - \bar{V}_l) \quad \rightarrow \quad \Delta V = \bar{V}_g \quad \text{Ec. (08)}$$

Por tanto, la ecuación 07 se transforma en,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{\Delta H_v}{T\bar{V}_g} \quad \text{Ec. (09)}$$

Asumiendo comportamiento ideal, es posible emplear la ecuación de los gases ideales,

$$pV_{gas} = nRT \quad \text{Ec. (10)}$$

$$\bar{V}_{gas} = \frac{V}{n} \quad \rightarrow \quad p\bar{V}_{gas} = RT \quad \text{Ec. (11)}$$

Combinando las ecuaciones 09 y 11,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T} \frac{p}{nRT} \quad \rightarrow \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_v}{nR} \frac{dT}{T^2} \quad \text{Ec. (12)}$$

Derivando la ecuación 12,

$$\frac{dp}{p} = d(\ln p) \quad \text{y} \quad d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} dT$$

$$\frac{d(\ln p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta\bar{H}_v RT}{R pV} \quad \rightarrow \quad \frac{d(\ln p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta\bar{H}_v}{Rz} \quad \text{Ec. (13)}$$

La ecuación 13, no es más que la Ecuación de Clausius-Clapeyron. Donde z (factor de compresibilidad para el gas) será,

$$z = \frac{p\bar{V}_g}{RT} \quad \text{Ec. (14)}$$

- Si se tiene un gas perfecto (ideal), $z = 1$ y ΔH_{vap} será independiente de la temperatura.
- Para gases no perfectos (reales), z se obtiene a partir de la extrapolación teórica de medidas realizadas para el agua y otros líquidos (como el benceno y el heptano) a temperaturas mayores de la condensación.

En la figura 1 se observa el cambio de z para un vapor saturado como función de la temperatura reducida, Tr (en este caso agua, heptano y benceno). En el eje "X" se tiene la temperatura Tr , es decir,

$$T_r = \frac{T_{eb}}{T_c} \quad \text{a la } p \text{ dada} \quad \text{Ec. (15)}$$

$T_c = \text{temperatura crítica}$

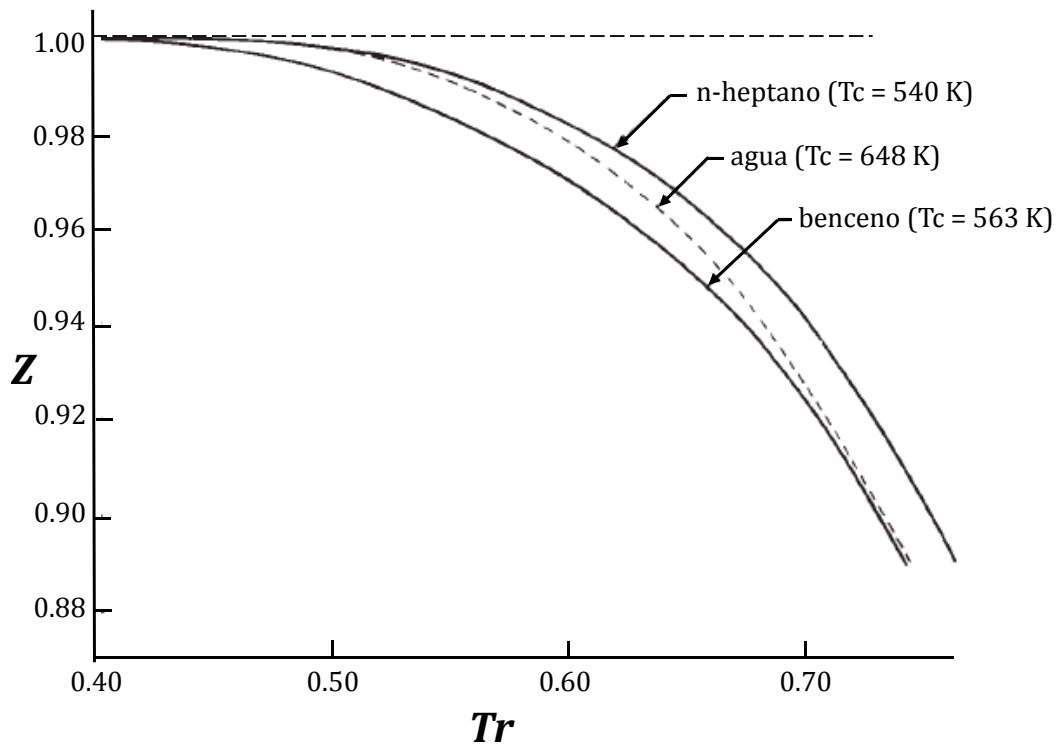


Figura 1. Factor de compresibilidad (z) para un gas saturado en función de la temperatura reducida, Tr . Líquidos: agua, benceno y heptano. Nota. Imagen tomada del Shoemaker, 1968, p. 206.

En general, z disminuye cuando la temperatura aumenta; sin embargo, el agua posee una T_c alta ($\sim 648\text{ K}$), por encima de los $100\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura donde $z = 0.986$. El heptano tiene una $T_{eb} \approx 98\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm , una $T_c \sim 540\text{ K}$, con un $z = 0.950$.

Cuando ocurre un cambio en el ΔH_{vap} con la temperatura, se puede utilizar la siguiente ecuación 16,

$$\Delta \bar{H}_{T_2} \cong \Delta \bar{H}_{T_1} + \Delta \bar{C}_p (T_2 - T_1) \quad \text{Ec. (16)}$$

$\Delta C_p = \text{valor medio (entre } T_2 \text{ y } T_1)$

Tabla 1. Capacidad calorífica de distintas sustancias (agua, benceno y heptano)

Compuesto	Intervalo de T, °C	Valores medios, (cal/mol*K)		
		\bar{C}_p (g)	\bar{C}_p (l)	$\Delta\bar{C}_p$
Agua	25-100	8	18	-10
Benceno	25-100	22	35	-13
Heptano	25-80	47	58	-11

El ΔH_{vap} será independiente de la temperatura cuando $\Delta C_p \approx 0$ (aunque esto no sea cierto). La tabla 1 muestra las capacidades caloríficas del agua, el heptano y el benceno.

En general,

"El calor de vaporización ΔH_{vap} disminuye cuando la temperatura T aumenta"

METODOLOGÍA

Para determinar la presión de vapor de un líquido (en función de la temperatura), se emplea el método dinámico, en el cual, se mide el cambio en el punto de ebullición producto de variaciones en la presión externa. Este cambio en dicha presión externa puede realizarse empleando un balón de compensación, midiendo esta presión con un manómetro de mercurio. El líquido se calienta hasta el punto de ebullición y se mide la temperatura del vapor de reflujo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.- Método del punto de ebullición

Montar el aparato mostrado en la figura 2. Se agrega el líquido a estudiar (agua o heptano) en un matraz Claisen de dos bocas hasta un tercio de su volumen. Se colocan piedras de ebullición en el matraz con la sustancia a estudiar para

minimizar una ebullición violenta. Se ajusta el termómetro de tal manera que pueda observarse claramente la escala unos 40 °C por debajo del punto de ebullición a 1 atm.

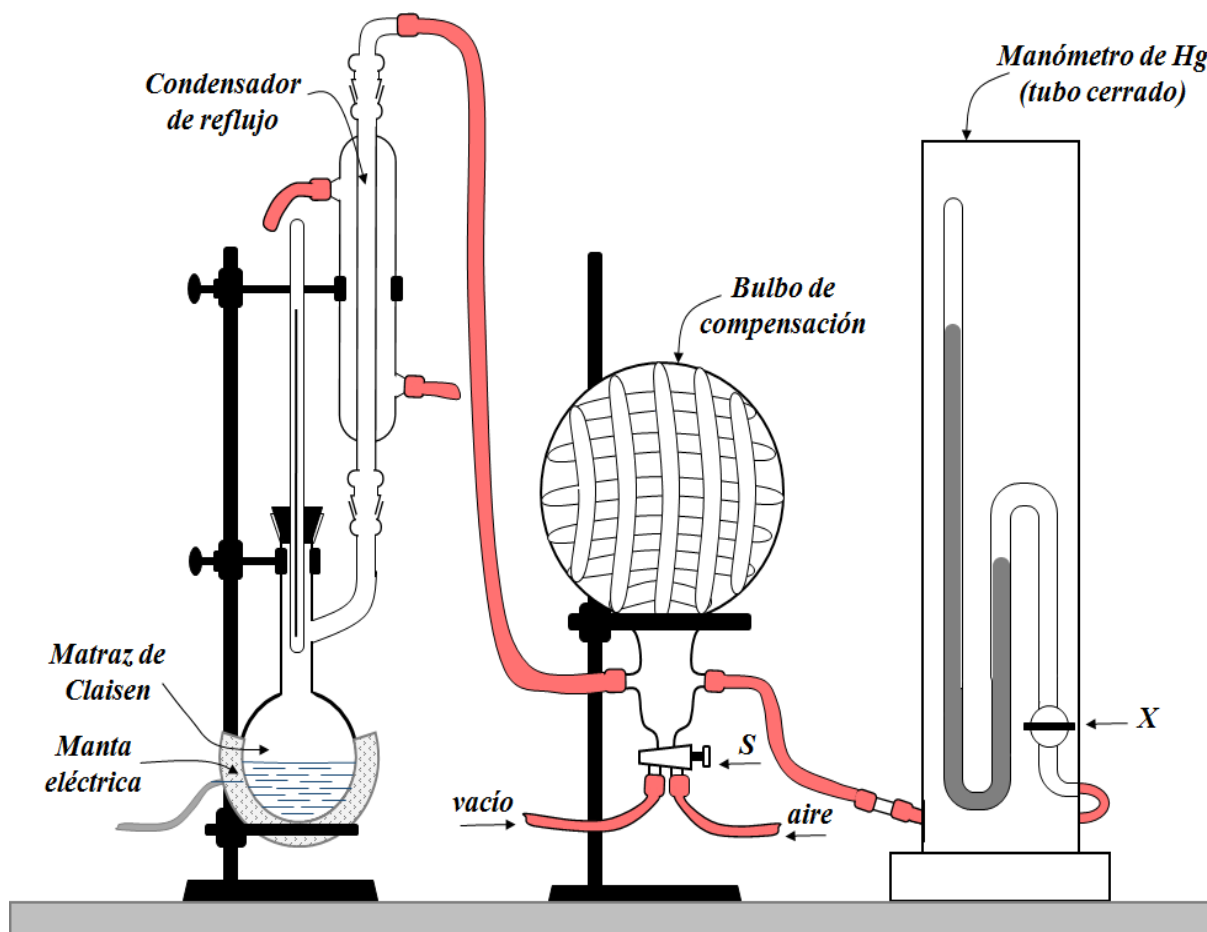


Figura 2. Equipo a montar para la determinación del punto de ebullición de líquidos. Fuente: Elaboración propia.

Precaución:

- 1.- La llave X sólo debe abrirse para lecturas del manómetro y luego cerrarse.
- 2.- Durante la toma de medidas, no debe abrirse la llave S, sea para *vacío* o para *aire*. Cuando se realiza la lectura, debe evitarse un calentamiento rápido y fuerte. Medir varias veces durante el experimento, la temperatura del aire junto al manómetro.

1.1.- Presión descendente:

Verifique la disposición de la llave S como se muestra en la figura 3(a). Abra las llaves X y S, y encienda la bomba de vacío por unos cuantos segundos. Ajuste la presión tal que, la diferencia de altura entre ambos meniscos (h_2 y h_1) sea de 50 cmHg y apague la bomba. Inmediatamente, cierre las llaves S y X. Inicie el calentamiento del matraz de Claisen que contiene el líquido a ebullición preferiblemente con una manta de calentamiento. Al alcanzar el punto de ebullición (burbujeo en el seno del líquido y temperatura constante) abra cuidadosamente la llave X y, justo cuando el termómetro y el manómetro se estabilicen, realice las lecturas simultáneas (T y p). En el caso de la temperatura, con un error cercano a $1\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que en el caso de la presión (manómetro), realizar ambas lecturas en ambos meniscos (h_2 y h_1) con un error aproximado de 0,1 cm.

Para modificar la presión del sistema, retire el calentamiento, verifique que la llave X está cerrada y espere que el balón alcance $\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$. Para modificar la presión del sistema se retira el calentamiento, se verifica que la llave X está cerrada y se espera la estabilización del sistema. Luego, se abre la llave S (para expulsar aire) por unos cuantos segundos y se cierra. Seguido, se abre con cuidado la llave X para medir la presión del manómetro. Repetir varias veces lo antes descrito con rangos de descenso de presión de 10 cmHg, tal como se muestra en la tabla 2.

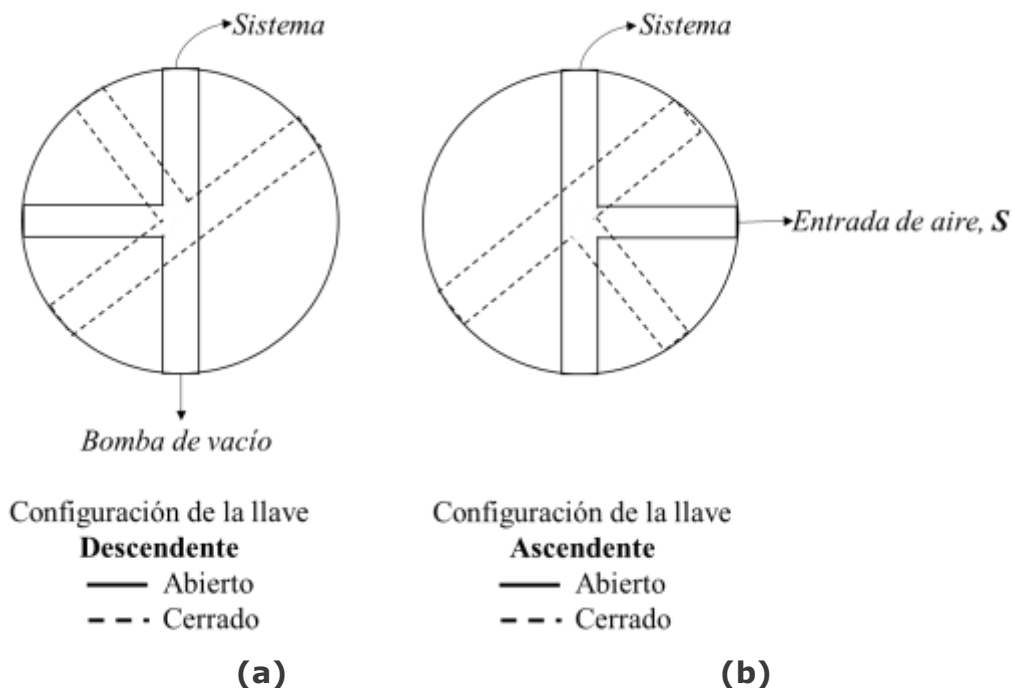


Figura 3. Representación esquemática de disposición de la llave S para los cambios de presión en el sistema: (a) descendente y (b) ascendente. Fuente: Elaboración propia.

1.2.- Presión ascendente

Verifique la disposición de la llave S como se muestra en la figura 3(b) y que la llave X esté cerrada. En este punto de la experiencia, la presión del sistema se encuentra aproximadamente a 100 mmHg. Para realizar el ascenso de presión al sistema, abra la llave X y cuidadosamente abra la llave S para permitir la entrada de aire al sistema; ajuste la presión tal que, la diferencia de altura entre ambos meniscos (h_2 y h_1) sea de 20 cmHg. Cierre la llave S y X. Inicie el calentamiento del matraz de Claisen. Nuevamente, al alcanzar el punto de ebullición, abra con mucho cuidado la llave X y, cuando el termómetro y el manómetro se estabilicen, realice las lecturas simultáneas (T y p). Para modificar

la presión del sistema, retire el calentamiento y espere que el balón alcance unos 40 °C. Repita el procedimiento, ahora con incrementos de 10 cmHg como se muestra en la tabla 2. Finalmente, abra la llave S hasta que la presión del sistema se iguale a la presión atmosférica y mida el punto de ebullición del líquido.

Tabla 2. Ajuste de presiones descendentes y ascendentes del Sistema

p (descendente)	80	60	40	30	20	10
p (ascendente)	10	20	30	40	60	80

Tabla 3. Datos de Temperatura y presión para los líquidos empleados (AGUA)

Presión del laboratorio = (_____ \pm _____) mmHg			
Líquido = AGUA (H₂O)			
ASCENDENTE (As)		DESCENDENTE (Ds)	
Temp. (°C)	p (mmHg)	Temp. (°C)	p (mmHg)

Tabla 4. Datos de Temperatura y *presión* para los líquidos empleados (*n*-HEPTANO).

Presión del laboratorio = (_____ ± _____) mmHg
Líquido = *n*-heptano (C₇H₁₆)

ASCENDENTE (As)		DESCENDENTE (Ds)	
<i>Temp.</i> (°C)	<i>p</i> (mmHg)	<i>Temp.</i> (°C)	<i>p</i> (mmHg)

CÁLCULOS

1.- Corregir las lecturas del manómetro (*h*₁ y *h*₂) empleando la Ec. 17, ya que el mercurio no está a 0 °C (ver tablas 5 y 6),

$$p_{(corregida)} = (h_2 - h_1)(1 - 1.8 \times 10^{-4} \cdot t) \quad \text{Ec. (17)}$$

t = temperatura (°C) del termómetro

Tabla 5. Datos de la presión corregida para el AGUA.

ASCENDENTE (As)		DESCENDENTE (Ds)	
<i>T</i> (°C)	<i>p</i> _{corregida} (mmHg)	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> _{corregida} (mmHg)

Tabla 6. Datos de la presión corregida para el *n*-HEPTANO.

ASCENDENTE (A_s)		DESCENDENTE (D_s)	
T ($^{\circ}\text{C}$)	$p_{\text{corregida}}$ (mmHg)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$p_{\text{corregida}}$ (mmHg)

Si “ t ” se ha mantenido más o menos constante durante el experimento, tómese un valor promedio y aplíquese para todas las presiones.

2.- Determinar la Temperatura reducida, T_r , del líquido, utilizando la Ec. 15,

$$T_r = \frac{T_{eb}}{T_c} \quad \text{a la } p \text{ dada} \quad \text{Ec. (15)}$$

T_c = temperatura crítica

Se pueden encontrar en la literatura los valores de T_c para el agua y el heptano, ver tabla 7,

Tabla 7. Temperatura crítica, T_c , de distintas sustancias (agua y heptano)

Sustancia(s)	Temperatura crítica, T_c	
	($^{\circ}\text{C}$)	(K)
Agua	374,85	648
Heptano	266,85	540

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

➤ Si se conocen los ΔH_{vap} de los líquidos (ver tabla 8), entonces,

$$\frac{dLnp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \int_{p_{lab.}}^{760mmHg} dLnp = \int_{T_{eb}^1}^{T_{eb}^2} \frac{\Delta \bar{H}_v dT}{RT^2} \quad \rightarrow$$

$$\frac{1}{T_{eb}^1 (buscada)} = \left[\frac{R}{\Delta \bar{H}_v} \ln \left(\frac{760}{p_{lab.}} \right) \right] + \frac{1}{T_{eb}^2 (reportada)} \quad \text{Ec. (18)}$$

Sabiendo que,

$$T_r = \frac{T_{eb}}{T_c} ; \quad T_{eb} = T_{eb}^1 (buscada) \quad \text{a la } p \text{ dada} \quad \text{Ec. (15)}$$

Tabla 8. Calores de vaporización, ΔH_{vap} , de distintas sustancias (agua y heptano)

Sustancia(s)	Calor vaporización, ΔH_{vap}	
	(KJ/mol)	(Kcal/mol)
Agua	40,65	9,72
Heptano	36,40	8,70

1 caloría = 4,184 joule

➤ Si NO se conocen los ΔH_{vap} de los líquidos, entonces,

Se registra cuidadosamente la temperatura de ebullición, $T_{eb.}$, y se calcula la temperatura reducida, T_r , con la Ec. 15.

3.- Construir una gráfica Lnp vs $1/T$ a partir de la Ec. 13 y trazar una recta tangente al punto medio.

$$\int d(Lnp) = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{Rz} \int d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \rightarrow \quad Lnp = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{Rz} \frac{1}{T} \quad \text{Ec. (19)}$$

Un resumen de los parámetros necesarios para construir la gráfica L_{np} vs $1/T$, se muestran en la tabla 9 (en el caso del agua) y la tabla 10 (en el caso del n -heptano).

Tabla 9. Datos para la gráfica L_{np} vs $1/T$ en el caso del líquido AGUA.

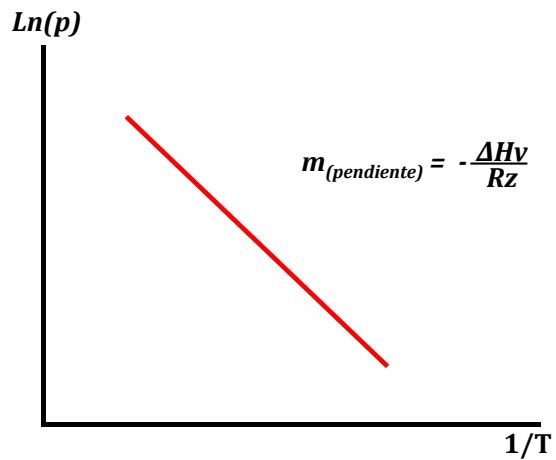
<i>Modo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>1/T</i>	<i>p_{corregida}</i>	<i>L_{np}</i>
<i>Ascendente (As)</i>			
			
			
			
			

<i>Modo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>1/T</i>	<i>p_{corregida}</i>	<i>L_{np}</i>
<i>Descendente (As)</i>			
			
			
			
			

Tabla 10. Datos para la gráfica $\ln p$ vs $1/T$ en el caso del líquido *n*-HEPTANO.

Modo	T (°C)	1/T	p_{corregida}	Ln p
Ascendente (As)				

Modo	T (°C)	1/T	p_{corregida}	Ln p
Descendente (As)				



El factor de compresibilidad "z" se obtiene extrapolando el valor de T_r en la figura 1.

4.- Determinar el ΔH_{vap} del líquido a partir de la pendiente de la gráfica del punto anterior.

$$m = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{Rz} \quad \rightarrow \quad \Delta \bar{H}_v = -mRz \quad \text{Ec. (20)}$$

Tabla 11. Valores del ΔH_{vap} de los líquidos estudiados, agua y *n*-heptano, obtenido a partir de la gráfica $\ln p$ vs $1/T$

Sustancia	ΔH_{vap}	
	(KJ/mol)	(Kcal/mol)
Agua		
Heptano		

5.- Encontrar el error asociado a las medidas del ΔH_{vap}

$$Ea = (\text{valor}_{exp.} - \text{valor}_{real}) \quad \text{Ec. (21)} \quad Er = \frac{Ea}{\text{valor}_{real}} \times 100\% \quad \text{Ec. (22)}$$

Tabla 12. Errores asociados a los valores del ΔH_{vap} del agua y el *n*-heptano

Sustancia	Errores asociados	
	<i>Ea</i>	<i>Er</i> (%)
Agua		
Heptano		

DISCUSIÓN

¿La relación $\Delta H_{vap}/z$ aumenta o disminuye con el incremento de la temperatura?

¿La gráfica $\ln p$ vs $1/T$ está representada por una curvatura de signo negativo?

REFERENCIAS

Shoemaker D.P., Garland C.W., Experimentos de Fisicoquímica (VII. EQUILIBRIOS. 17. Presión de vapor de un líquido puro), 2a edición, México, 1968, 204-213.

Thompson G., Determination of vapor pressure, *Technique of Organic Chemistry*, 2da edition, vol. I, part 1, Intersciencie, NY, 1949.

PRÁCTICA N° 06. Sistema de tres componentes, STC

En este experimento se desea calcular la composición porcentual de un sistema parcialmente miscible de tres sustancias, tales como el *agua*, la *acetona* y *cloroformo*, a partir de un diagrama de fases terciario, empleando la regla de las fases.

Objetivo general

- Determinar experimentalmente la curva de solubilidad de un sistema de tres componentes parcialmente miscibles, empleando un diagrama de fases terciario, a temperatura ambiente, incluyendo líneas de reparto.

Objetivos específicos

- Elaborar un diagrama de equilibrio de fases para el sistema agua, acetona y cloroformo, aplicando el triángulo de Gibbs-Roozeboom.
- Determinar las líneas de unión del sistema agua, acetona y cloroformo.
- Calcular las fracciones molares de los distintos componentes de este sistema ternario.

MARCO TEÓRICO

Cuando se establecen equilibrios de fases es posible estar haciendo mención a una variedad de sistemas heterogéneos como un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto presente en exceso, dos o más líquidos parcialmente solubles entre sí, entre otros. La idea es estudiar este tipo de sistemas bifásicos o trifásicos.

Estos sistemas pueden estudiarse a partir de los diagramas de fase, los cuales se obtienen a partir de ciertas variables como la presión, la temperatura y la composición. Empleando los diagramas de fases es posible obtener información valiosa de estos sistemas heterogéneos, por ejemplo,

- Determinar las fases presentes a distintas temperaturas y composiciones justo cuando se alcanza el equilibrio.
- Estudiar la solubilidad de un componente del sistema, no sólo cuando se encuentra en estado sólido cuando se alcanza el equilibrio, respecto de otro componente del sistema.

Las propiedades del sistema pueden medirse a partir del “*número de componentes*” que lo integran (en lugar del tipo de sustancias), el cual puede coincidir o ser menor al número de sustancias presentes; sin embargo, este número de componentes será dependiente de las propiedades del sistema.

Regla de las fases de Gibbs

La regla de las fases de Gibbs permite determinar el número de fases presentes en el equilibrio de cualquier sistema,

$$F = C - P + N - r - a \quad \text{Ec. (01)}$$

C = número de componentes del sistema

P = número de fases presentes en el equilibrio

F = número de grados de libertad del sistema (p, T, X)

N = parámetros variables que pueden modificarse (p, T), generalmente 2

r = número de reacciones químicas presentes en el sistema

a = condiciones de electro-neutralidad en el sistema

El cálculo de los grados de libertad F , permite determinar las variables intensivas independientes que permiten establecer el estado termodinámico de equilibrio del sistema. Generalmente, en sistemas sencillos tanto " r " (número de reacciones químicas presentes) como " a " (condiciones de electro-neutralidad en el sistema) son cero. Además, " N " (parámetros variables que pueden modificarse) toma el valor de 2, ya que por definición son p y T . Así, la Ec. 01 se reduce en sistemas sencillos a,

$$F = C - P + 2 \quad \text{Ec. (02)}$$

La representación más sencilla de un sistema de tres componentes será aquella donde el sistema líquido pueda separarse en dos fases, entonces,

- El sistema será totalmente miscible (una sola fase)
- El sistema presenta dos fases inmiscibles en equilibrio

Este tipo de sistemas (de tres componentes), presentan cuatro variables independientes, la presión, la temperatura y la composición de sus componentes (X_1 y X_2). Si se constituye inicialmente un sistema de tres componentes con p y T constantes, entonces, $N = 0$, y la regla de las fases se reduce a,

Cuando están presentes 2 fases, existirá un solo grado de libertad, la composición de uno de los componentes presentes.

$$F = 3 - 2 + 0 = 1$$

Cuando está presente 1 fase, existirán dos grados de libertad, la composición de dos de los componentes

$$F = 3 - 1 + 0 = 2$$

Estos grados de libertad son las variables que permiten individualizar la composición del sistema. Esta condición inicial, donde p y T son constantes, se establece para poder representar el comportamiento del sistema de tres

componentes en un diagrama bidimensional; en este caso, pueden representarse las fases del sistema en función de la composición.

SISTEMA TERNARIO (Cloroformo - Agua - Acetona)

Cuando se juntan la acetona y el agua se encuentra total miscibilidad, es decir, la mezcla de ambos siempre dará una disolución homogénea. Un resultado similar se observa cuando se mezcla la acetona y el cloroformo, se forma una disolución homogénea. Para considerar que dos especies presentan miscibilidad, sus moléculas deben tener naturalezas parecidas. Ahora bien, si se juntan agua y cloroformo (CHCl_3), se observa que son prácticamente inmiscibles. La naturaleza de sus moléculas es distinta, por tanto, las dos especies líquidas se mantienen separadas formando dos fases diferentes. Desde el punto de vista termodinámico, es más estable mantener los dos sistemas separados que construir un nuevo sistema donde las moléculas de una de las especies estén rodeadas por las moléculas de otra de las especies.

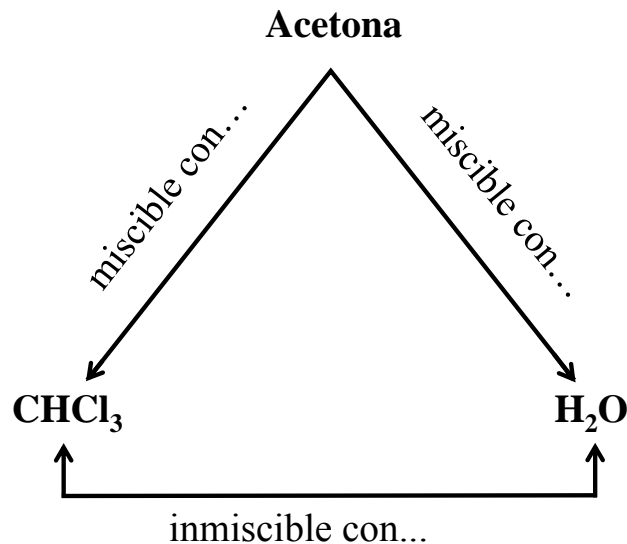


Figura 1. Miscibilidad del sistema cloroformo - agua - acetona.

Fuente: Elaboración propia.

Si se toma una mezcla bifásica cloroformo/agua (total inmiscibilidad) y se le agrega acetona (soluble en ambos), se observa que se disuelve en ambas fases, aunque dichas fases siguen separadas. Justo en este punto, las fases dejaron de estar constituidas de compuestos puros, para convertirse en disoluciones de dos componentes, donde está presente la acetona en muy baja concentración. Si se continúa agregando acetona, cada fase se va haciendo más rica en esta especie; a nivel molecular en la fase CHCl_3 - acetona, se tendrán más moléculas de CHCl_3 que de acetona. En la fase acuosa (agua - acetona), se observa algo parecido, es decir, moléculas de agua rodeando las de acetona.

Cuando se alcanza la concentración límite (acetona), el sistema en general sufre un cambio significativo y pasa de bifásico (dos fases) a monofásico (una sola fase), ver figura 2.

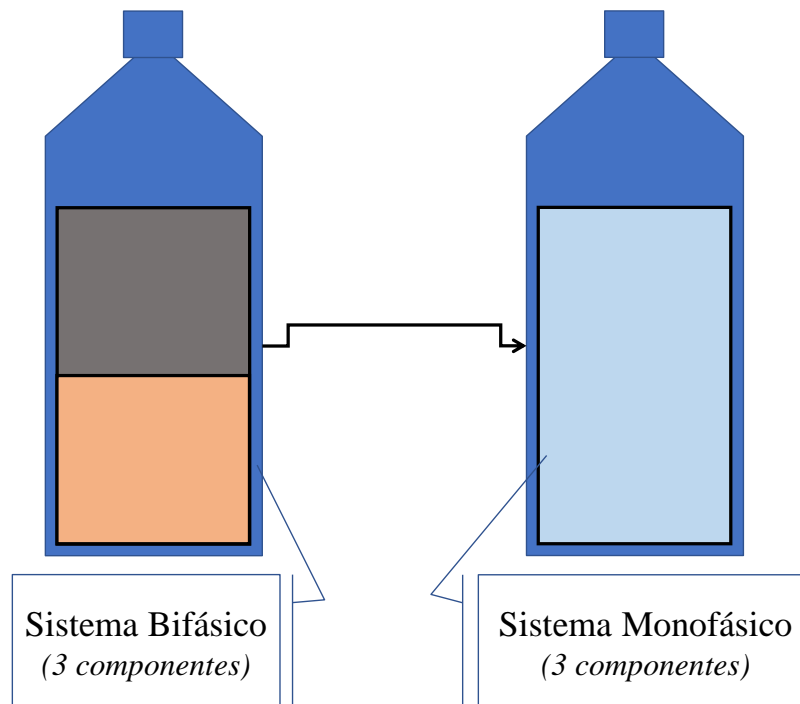


Figura 2. Formación de un sistema de 3 componentes monofásico, por concentración límite de acetona.

Fuente: Elaboración propia.

TRIÁNGULO DE CONCENTRACIONES

Se emplea un triángulo equilátero para representar las concentraciones de un sistema de tres componentes, ya que es una figura regular con bastante simetría y una geometría sencilla (ver figura 3). Los vértices del triángulo equilátero ABC se deben a los componentes puros. El lado opuesto al vértice señala la ausencia del componente. Este proceso es llamado el método de Gibbs-Roozeboom.

Para el triángulo equilátero, se observa que todos sus lados son iguales, sus alturas, sus ángulos internos y externos, sus transversales de gravedad y sus bisectrices. Cada altura medida en el triángulo equilátero, coincide con la bisectriz, con la transversal de gravedad y con la mediatriz o simetral (línea recta perpendicular a un segmento trazada por su punto medio) de tal manera que el baricentro es simultáneamente ortocentro (punto donde se cortan las tres rectas que contienen a las tres alturas de un triángulo) y centro del triángulo.

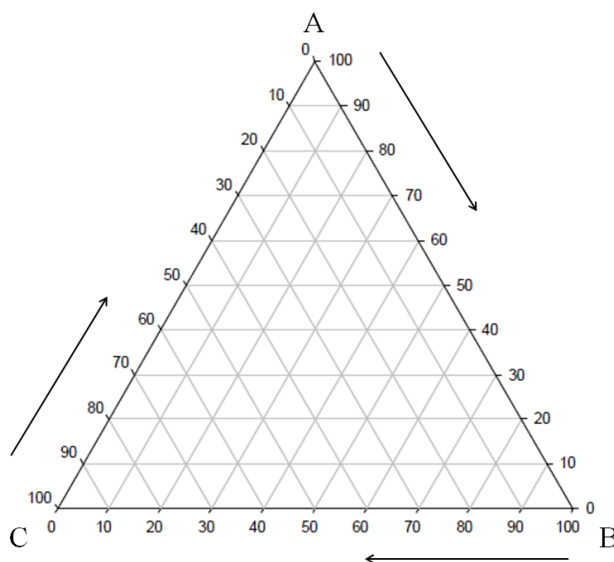


Figura 3. Diagrama de fases para un sistema de tres componentes.

Fuente: Elaboración propia.

Si se logra representar en un diagrama tipo triángulo de concentraciones, la composición de las tres especies (en porcentaje en peso o en fracción molar), justo cuando el sistema bifásico evoluciona y se transforma en uno monofásico, se obtiene una curva de solubilidad (ver figura 4).

El área debajo de la curva representa a todas las mezclas (de los tres componentes) que generan un sistema con dos fases, mientras que el área sobre la curva de solubilidad representa las proporciones que generan un sistema homogéneo en una sola fase.

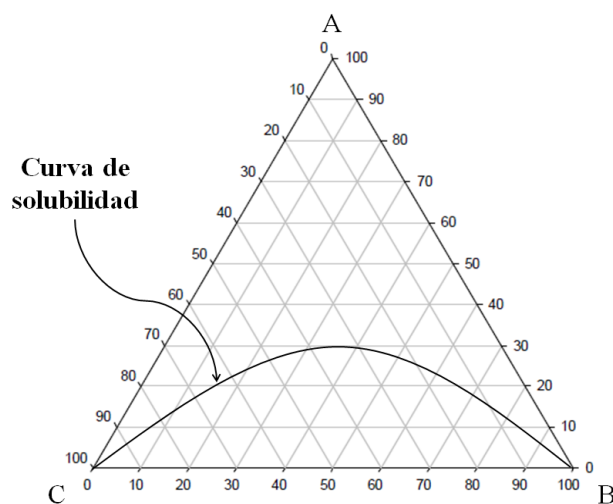


Figura 4. Curva de solubilidad en un sistema ternario.

Fuente: Elaboración propia.

Si se sabe que los lados del triángulo indican las concentraciones de los componentes A, B y C (bien sea en porcentaje en peso o en fracción molar) en estado puro, entonces estas concentraciones son del 100 % para cada una de las especies del sistema (puntos A, B y C de la figura 5). El punto "H" representa un sistema que contiene 40 % del componente A, 30 % del componente B y 30 % del componente C. Así, es posible determinar la composición de los distintos puntos representados en la figura 5. Un resumen de las concentraciones se muestra en la tabla 1.

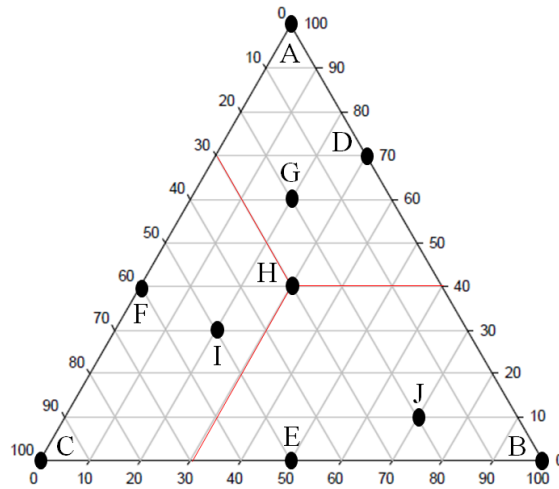


Figura 5. Representación de varios puntos de composiciones A, B y C en el interior de un triángulo de concentraciones.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 1. Diferentes composiciones de A, B y C para la serie de puntos representada en un triángulo de concentraciones

Punto	Composición porcentual del sistema ternario		
	Componente A	Componente B	Componente C
A	100	0	0
B	0	100	0
C	0	0	100
D	70	30	0
E	0	50	50
F	40	0	60
G	60	20	20
H	40	30	30
I	30	20	50
J	10	70	20

LÍNEAS DE REPARTO

En un diagrama de concentraciones triangular, el área debajo de la curva de solubilidad permite conocer las proporciones de los componentes cuya mezcla genera dos fases. Una de estas fases está constituida principalmente de agua, mientras que la otra es rica en cloroformo. Ambas fases son transparentes, sin embargo, en el sistema bifásico, se observa la presencia de una frontera física ubicada justo en el medio entre ambas fases (figura 6).

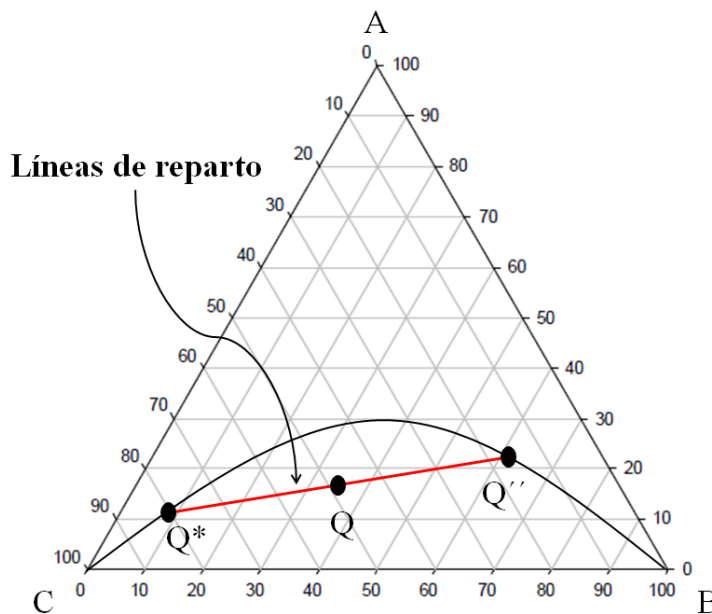


Figura 6. Representación de las líneas de reparto en un sistema de tres componentes, sobre un triángulo de concentraciones.

Fuente: Elaboración propia.

Conociendo la densidad de las especies, agua y cloroformo, es posible identificar cuál de las fases acuosa u orgánica estará en la parte superior o en la inferior del sistema (tabla 2).

Tabla 2. Densidades de las especies del sistema ternario agua, acetona y CHCl₃.

Especie	Densidad (g/cm³)
Agua	1,000
Acetona	0,800
CHCl ₃	1,480

Si se tiene una mezcla cuyas proporciones son equivalentes a la mostrada en el punto Q (figura 6) debajo de la curva de solubilidad, se originarán dos fases una acuosa y otra orgánica.

- Una fase ubicada por debajo es rica en cloroformo, aunque también contiene una cierta cantidad de agua y acetona; su composición se representa en el punto Q*.
- Una fase ubicada por encima es rica en agua, pero también contiene un poco de acetona y CHCl₃; su composición se representa en el punto Q' '.

Estos puntos Q* y Q' ' están ubicados en los extremos de una recta que pasa por el punto Q, conocida como "línea de reparto". Estas líneas de reparto se obtienen por experimentación ya que no existe una metodología teórica, a partir de la cual puedan conocerse. Al final, todo punto que se encuentre por debajo de la curva de solubilidad, generará una línea de reparto, incluso, éstas no necesariamente deben ser paralelas entre sí ni a la base del triángulo.

METODOLOGÍA

Se determinará experimentalmente la curva de solubilidad de un sistema formado por acetona, agua y cloroformo, parcialmente miscibles, a una dada temperatura; para ello es necesario calcular las concentraciones de las especies involucradas, bien sea en porcentaje en peso o en fracciones molares, y construir un diagrama de concentraciones. Se deberá representar por lo menos dos líneas

de reparto de este sistema trifásico. Las diferencias en las densidades permitirán identificar las fases acuosa y orgánica.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.- Determinación de la curva de solubilidad

Introducir en matraces Erlenmeyer (o fiolas) ciertos volúmenes previamente establecidos de acetona y cloroformo, mostrados en la tabla 3. Luego, colocar estas fiolas (con las mezclas de acetona y CHCl_3) en un baño termostatzado a $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 3. Volúmenes definidos de acetona y CHCl_3 , usados para las titulaciones con agua.

Volúmenes definidos		
Fiola	CHCl_3 (cm^3)	Acetona (cm^3)
1	2	14
2	3	13
3	4	12
4	5	11
5	6	10
6	7	9
7	8	8
8	9	7
9	10	6
10	11	5
11	12	4
12	13	3
13	14	2

Titular cada una de las mezclas con agua destilada hasta observar una leve turbidez, evitando la sobresaturación (o separación de fases), es decir, un exceso de agua. Una vez realizada la titulación, tomar alícuotas de estas mezclas y medir el índice de refracción (en un refractómetro). Anotar estos índices de refracción para cada una de las mezclas.

Posteriormente, añadir un pequeño exceso de agua en cada una de las mezclas y dejar los matraces un cierto tiempo en el baño térmico hasta observar la separación de fases.

Luego de que ocurra la separación de fases, tomar alícuotas de cada una de las fases y medir los índices de refracción. Anotar cada una de las mediciones.

2.- Determinación de las líneas de reparto

Colocar en embudos de decantación, dos mezclas con ciertos volúmenes de agua, acetona y CHCl_3 , mostrados en la tabla 4. Tapar los embudos y agitar durante unos 20 minutos y dejar reposar por al menos otros 15 minutos.

Tabla 4. Volúmenes definidos de acetona y CHCl_3 , usados para las titulaciones con agua.

Embudo	Agua (cm^3)	Acetona (cm^3)	CHCl_3 (cm^3)
N° 1	5,0	2,0	4,0
N° 2	7,0	8,0	6,0

Separar las capas en dos fiolas de la siguiente manera: Abrir la llave del embudo y verter el contenido de la fase inferior, evitando decantar la interfase formada; desechar la interfase. Luego, decantar la fase superior en otra fiola. Identificar cada fiola en función del contenido (fase acuosa u orgánica).

Medir índices de refracción de cada fase separada y calcular las concentraciones de las líneas de reparto del componente adecuado.

3.- Efecto de la Temperatura en la curva de solubilidad

Repetir todo el procedimiento antes descrito, 10 °C por encima del utilizado previamente.

CÁLCULOS

1.- Reportar los índices de refracción de cada una de las alícuotas tomadas en el sistema acetona, agua y cloroformo (ver tabla 4).

Tabla 4. Volúmenes de agua para titulación e Índices de refracción del sistema acetona, agua y cloroformo

Fiola	V_{H_2O} mL	η turbidez	$T_{ref.}$ °C	Con exceso de H ₂ O (luego de la titulación)			
				η mayor ρ	$T_{ref.}$ °C	η menor ρ	$T_{ref.}$ °C
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							

2.- Calcular los porcentajes en peso y las fracciones molares de cada componente en el sistema agua, acetona y cloroformo, a partir de la valoración con NaOH (ver tabla 5).

$$A(\%) = \frac{\rho_A V_A}{(\rho_A V_A + \rho_B V_B + \rho_C V_C)} * 100\% \quad \text{Ec. (03)}$$

ρ = densidad de cada componente del sistema (A, B y C)
 V = volumen de cada componente del sistema (A, B y C)

$$\text{moles}_A = \frac{\text{masa}_A}{PM_A} \quad \text{Ec. (04)}$$

PM = peso molecular del componente del sistema (A, B y C)

$$X_A = \frac{\text{moles}_A}{\sum \text{moles}_i} \quad \text{Ec. (05)}$$

$\text{moles } i$ = moles de todos los componentes del sistema (A, B y C)

Tabla 5. Porcentajes en peso y fracciones molares de los componentes del sistema acetona, agua y cloroformo

Fiola	H ₂ O (A) (%)	Acetona (B) (%)	CHCl ₃ (C) (%)	X _{H₂O} (A)	X _{Acetona} (B)	X _{CHCl₃} (C)
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						

3.- Representar un diagrama triangular a partir de las concentraciones porcentuales de cada uno de los componentes del sistema estudiado.

4.- Representar en el diagrama triangular, los puntos que permitirán construir la curva de solubilidad.

5.- Trazar las líneas de reparto correspondientes a las muestras indicadas en la tabla 4.

DISCUSIÓN

- 1.- ¿Es posible construir un diagrama triangular a partir de las fracciones molares de los componentes de cada mezcla?, realizarlo.
- 2.- ¿Qué información relevante se observa al representar la curva de solubilidad en este tipo de sistema?
- 3.- ¿Cuál es el comportamiento de las líneas de reparto obtenidas en este experimento? ¿Qué indican las mismas?

REFERENCIAS

- Bettelheim F.A., *Experimental Physical Chemistry*, W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1971, 37.
- Daniels F., *Curso de Fisicoquímica Experimental*, 7^{ma} edición, México, 1972, 128-132.

PRÁCTICA N° 07. Conductancia de soluciones. Cálculo de la constante de equilibrio de un electrolito débil, $C_S K_e$

Este experimento espera determinar la constante de ionización de un electrolito débil (ácido acético) a partir de mediciones conductimétricas de diferentes soluciones preparadas, diferenciando cuando se trata de un electrolito débil o de un electrolito fuerte (ya que la conductancia varía en función de la concentración). Es necesario manejar conceptos básicos como la *Ley de Ohm*.

Objetivo general

- Determinar la constante de ionización de un electrolito débil a partir de datos sobre la conductividad eléctrica de soluciones en varias diluciones de electrolitos fuertes y débiles.

Objetivos específicos

- Realizar una corrección de las medidas de conductancia obtenidas a partir de la conductancia mensurable del agua.
- Determinar la conductancia equivalente y el grado de disociación (o ionización) de las soluciones preparadas.
- Calcular la constante de ionización de un electrolito débil a partir de las conductancias equivalentes y la K_a para soluciones de HAc, un electrolito débil diluido.

MARCO TEÓRICO

Cuando se estudian las soluciones electrolíticas, existe una ley que puede aplicarse a todas ellas, la *Ley de Ohm*; incluso, es aplicable a conductores metálicos. Esta Ley expresa,

La intensidad "i" de la corriente que atraviesa un cuerpo de solución dado es proporcional a la diferencia de potencial "E"

$$\frac{E}{i} = R \quad (\Omega) \quad \text{Ec. (01)}$$

R = resistencia del cuerpo de solución (ohmios)

$$\Omega^{cm^{-1}} = \frac{V^{voltios}}{A^{amperios}} = \frac{m^2 Kg}{s^3 A^2}$$

La conductancia "L" no es más que el inverso de la resistencia "R", por tanto,

$$L = \frac{1}{R} \quad (\Omega^{-1}) \quad \frac{1}{\Omega} = \text{siemens} \quad \text{Ec. (02)}$$

Si se tiene un cuerpo homogéneo (sección uniforme), entonces la conductancia será proporcional al área de la sección "A" e inversamente proporcional a la longitud "l". Así, la conductancia específica " \bar{L} ", será el inverso de la resistividad:

$$L = \frac{\bar{L}A}{l} \quad \rightarrow \quad \bar{L} = \frac{Ll}{A} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{k}{R} \quad (\Omega^{-1} cm^{-1}) \quad \text{Ec. (03)}$$

\bar{L} = conductancia específica (ohmios⁻¹ cm⁻¹)

Donde, "k" no es más que la constante de la pila o celda,

$$k = \frac{l}{A} \quad \text{Ec. (04)}$$

Para calcular la conductancia específica \bar{L} , de una solución en una pila de cualquier dimensión y diseño, debe determinarse inicialmente la constante de la pila "k", midiendo la resistencia de una solución de conductancia específica conocida. Generalmente se emplea una solución patrón de cloruro de potasio 0,0200 N, que tiene un $\bar{L} = 0,002768 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 25 °C. A partir de este valor (k), es posible calcular la conductancia específica por las resistencias experimentales (Ec. 03).

Es importante recordar que la conductancia específica \bar{L} , es dependiente de la movilidad y las concentraciones equivalentes de los iones que forman parte de la solución. Para un electrolito AB que se disocia en iones A^- y B^+ , cuya fracción ionizada es "a" y su concentración equivalente es "c", se tiene que,

$$\bar{L} = \frac{\alpha c F}{1000} [U_{A^+} + U_{B^-}] \quad \text{Ec. (05)}$$

a = ionización fraccional (fracción ionizada)

F = constante de Faraday

U = movilidad iónica

c = concentración equivalente del soluto (equivalentes por litro)

A partir de lo antes expuesto, es posible definir la conductancia equivalente, Λ ,

$$\Lambda \equiv \frac{1000\bar{L}}{c} \quad \text{Ec. (06)}$$

c = concentración de la solución

Sustituyendo la Ec. 05 en la Ec. 06, se encuentra que,

$$\Lambda \equiv \frac{1000}{c} \frac{\alpha c F}{1000} [U_{A^+} + U_{B^-}] \quad \rightarrow \quad \Lambda \equiv \alpha F [U_{A^+} + U_{B^-}] \quad \text{Ec. (07)}$$

Por tanto, la conductancia equivalente no es más que la conductancia real de un volumen de solución que contiene un peso equivalente del soluto entre electrodos paralelos con un centímetro de separación y un campo eléctrico uniforme entre ellos.

Para un *electrolito fuerte*, la fracción ionizada se hace uno ($\alpha = 1$) en todas las concentraciones, por tanto, se puede cumplir que,

- La conductancia equivalente Λ es constante, con algunas variaciones debido a los cambios en la movilidad (debido a la concentración) y,
- La conductancia equivalente presente un valor finito Λ_0 en el límite a dilución infinita.

Debido al efecto que causa la atracción de los iones sobre la movilidad de los mismos, es posible definir para este tipo de *electrolitos fuertes* en dilución infinita,

$$\Lambda = \Lambda_0(1 - \beta\sqrt{c}) \quad \text{Ec. (08)}$$

Es posible entonces determinar el valor de Λ_0 para electrolitos fuertes, midiendo la conductancia como una función de la concentración. En el caso de la *dilución infinita*, los iones en solución actúan con total independencia unos de otros, entonces, Λ_0 puede calcularse a partir de una sumatoria de las conductancias límites de los iones por separado,

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad \text{Ec. (09)}$$

Para un *electrolito débil*, la fracción ionizada (α) cambia cuantiosamente con la concentración, por tanto,

- La conductancia equivalente Λ varía mucho.
- La conductancia equivalente Λ , toma un valor finito constante a dilución infinita.

En el caso de la *dilución infinita*, los iones en solución actúan con total independencia unos de otros, entonces, Λ_0 puede calcularse (al igual que en el caso de electrolitos fuertes) a partir de una sumatoria de las conductancias límites de los iones por separado (Ec. 09),

En electrolitos muy débiles la concentración iónica es muy baja y el efecto debido a la atracción de los iones sobre las movilidades de los mismos es insignificante. Entonces, se puede suponer que las movilidades son independientes de la concentración, por tanto,

$$\alpha \cong \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{Ec. (10)}$$

α = grado de disociación o ionización

En este caso, es posible medir Λ (de un electrolito débil) a una cierta concentración "c" y calcular Λ_0 , deduciéndolo de los datos obtenidos de los electrolitos fuertes, y por tanto, obtener el grado real de disociación o ionización "a", del electrolito débil de concentración "c".

Por otra parte, si se tiene un electrolito débil (HAc) de concentración "c" conocida y grado de ionización "a" para esa concentración, es posible determinar las concentraciones de los iones H^+ y Ac^- y las del ácido no ionizado HAc. En función de estas concentraciones, es posible calcular la constante de equilibrio, K_c , según la Ec. 11,

$$K_c = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = c \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad \text{Ec. (11)}$$

K_c = constante de equilibrio del electrolito débil

Este valor de K_c (Ec. 11) empleando los valores de α obtenidos de la Ec. 10, difiere del valor de K_a según las actividades, debido a la omisión de los

coeficientes de actividad en el numerador de la Ec. 11 y, porque la Ec. 10 presentada es una aproximación.

$$K_a = K_c \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{Ac^-}}{\gamma_{HAc}} \quad \text{Ec. (12)}$$

γ = coeficientes de actividad

Como $a = \gamma_c$, entonces, en soluciones muy diluidas,

$$\lim_{c \rightarrow 0} K_c = K_a \quad \text{Ec. (13)}$$

Una buena aproximación para soluciones diluidas de electrolitos débiles, es que los factores por los que $\log K_c$ difiere del $\log K_a$ son lineales respecto de la raíz cuadrada de la fuerza iónica $(ac)^{1/2}$. En este trabajo, si se construye una gráfica de $\log K_c$ (determinado para varias concentraciones bajas) en función de $(ac)^{1/2}$, al extrapolar a $c = 0$, permite encontrar un valor "aceptable" para el $\log K_a$. Sin embargo, estas medidas aceptables a bajas concentraciones, son difíciles de determinar.

METODOLOGÍA

Debe realizarse de manera consecutiva y en estricto orden, primero, una verificación de la constante de la celda (empleando KCl), para luego determinar la constante de equilibrio de una solución de ácido acético. Se realizarán diluciones consecutivas de esta solución y se medirán sus conductividades; debe estandarizarse la solución de ácido acético (HAc) con una base como el hidróxido de sodio (NaOH) a la misma concentración (recomendación).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.- Verificación de la constante de la celda:

Inicialmente se debe medir la conductancia de 1,0 L de una solución de cloruro de potasio (KCl) 0,0200 N con la celda mantenida a 25 °C. Conociendo la normalidad y el volumen de la solución, es posible determinar la cantidad (en gramos) de cloruro de potasio (KCl) que se necesita para preparar la solución deseada (0,0200 N), en un volumen conocido (1,0 L) a 25 °C.

$$N = \frac{N^{\circ}Eq}{V_{solución(L)}} \left(\frac{Eq}{L} \right) \quad \text{Ec. (14)}$$

$$N^{\circ}Eq = \frac{\text{masa}_{soluta(g)}}{PEq} (Eq) \quad \text{Ec. (15)}$$

$$PEq = \frac{PM_{soluta(g/mol)}}{\text{carga total}_{(Eq/mol)}} \left(\frac{g}{Eq} \right) \quad \text{Ec. (16)}$$

Luego, colocar la solución en un recipiente para desechos, llenar la celda otra vez y repetir la medida. Realizar este procedimiento hasta conseguir varias mediciones sucesivas que concuerden entre sí. Esta operación se realiza para verificar el valor de la constante de la celda.

2.- Determinación de la constante de equilibrio del ácido acético (HAc)

Preparar unos 500 mL de una solución de ácido acético (HAc) 0,0500 N. Después, determinar la normalidad exacta del ácido acético por titulación con una base estándar como el hidróxido de sodio (NaOH). Medir la conductancia de la solución de ácido acético 0,0500 N empleando un aparato para medir la conductancia en soluciones.

Posteriormente, preparar con exactitud soluciones diluidas de ácido acético 0,0500 N a razón de 1/2 (0,0250 N), 1/4 (0,0125 N), 1/8 (0,00625 N), 1/16 (0,00312 N) y 1/32 (0,00156 N), empleando matraces volumétricos de 100 mL de capacidad. Tener especial cuidado en eliminar errores debido a las diluciones y transferencias de las soluciones.

Finalmente, medir la conductancia de todas las diluciones preparadas. Procurar que siempre funcione el baño termostatzado y anotar su temperatura para cada lectura realizada. Repetir cada medición por lo menos 3 veces, anotar y sacar un promedio de las medidas registradas. Los datos se muestran en la tabla 1.

3.- Determinación de la conductividad del agua destilada

Colocar en la celda agua destilada y medir la conductividad de la misma; esta conductividad deberá restarse del resto de las mediciones para evitar errores al momento de tomar las medidas.

Tabla 1. Conductancia del agua destilada y de la solución de HAc y sus diluciones

Soluciones de CH ₃ COOH (Eq/L)	Medidas de la Conductancia, L (μS/cm)			Promedio de L
	1ra	2da	3ra	
0,0500				
0,0250				
0,0125				
0,00625				
0,00300				
0,00150				
Agua destilada (Eq/L)				

CÁLCULOS:

1.- Verificar la constante de la celda (para una solución 0,0200 N de KCl donde \bar{L} es 0,002768 a 25 °C).

2.- Restar el valor de la conductancia específica del agua destilada usada en la preparación de las soluciones si es medible (verificar los datos en la tabla 2).

$$\bar{L}_{\text{corregido}} = (\bar{L} - \bar{L}_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}\right) \quad \text{Ec. (17)}$$

Tabla 2. Conductancia corregida para las soluciones de HAc y sus diluciones

Soluciones de CH ₃ COOH (Eq/L)	\bar{L}	$\bar{L}_{\text{corregido}}$
	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0,0500		
0,0250		
0,0125		
0,00625		
0,00300		
0,00150		

3.- Calcular el grado de disociación α (Ec. 10) y la constante de equilibrio K_c (Ec. 11).

3.1.- La conductancia equivalente, Λ , será:

$$\Lambda \equiv \frac{1000\bar{L}}{c} \quad \text{Ec. (06)}$$

c = concentración de la solución

3.2.- Para electrolitos débiles, el grado de disociación α , será:

$$\alpha \cong \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad \text{Ec. (10)}$$

α = grado de disociación o ionización

Para el caso de una solución de KCl 0,02 N, se cumple que,

$$\Lambda_{\infty} = \frac{1433 \times 10^{-6} S/cm}{0.02N} \times 1000 = 71,65 S/cmN \quad \text{Ec. (18)}$$

Λ_{∞} = conductancia equivalente a dilución infinita

3.3.- La constante de la celda K_c , será:

$$K_c = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = c \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \text{Ec. (11)}$$

K_c = constante de equilibrio del electrolito débil

Tabla 3. Resultados para conductancia equivalente, grado de disociación y constante de celda, para las soluciones de ácido acético

Soluciones de CH_3COOH (Eq/L)	$\bar{L}_{correctado}$ ($\mu S/cm$)	Λ (S/cmN)	α	K_c
0,0500				
0,0250				
0,0125				
0,00625				
0,00300				
0,00150				

4.- Graficar $\log K_c$ en función de $(ac)^{1/2}$. Si es posible extrapolar a $c = 0$, determinar el valor del $\log K_a$. Anotar la temperatura a la cual se efectuaron las mediciones.

$$K_c = \frac{K_a}{[Q_c]_{EQ}} \rightarrow \log K_c = \log K_a - \log [Q_c]_{EQ} \rightarrow$$

En soluciones de electrolitos diluidos se cumple que,

$$\begin{aligned} \log[Q_c]_{EQ} &\approx 2(0,509)\sqrt{\alpha c} \\ \log K_c &= \log K_a - 2(0,509)\sqrt{\alpha c} \\ Y &= b - mX \end{aligned}$$

Los datos de la gráfica se muestran en la tabla 4,

Tabla 4. Datos para la gráfica $\log K_c$ vs $(\alpha c)^{1/2}$. La pendiente será $\log K_a$.

Soluciones de CH_3COOH (Eq/L)	$(\alpha c)^{1/2}$ (X)	$\log K_c$ (Y)
0,0500		
0,0250		
0,0125		
0,00625		
0,00300		
0,00150		

DISCUSIÓN

- 1.- ¿Por qué es necesario verificar la constante de la celda?
- 2.- ¿Por qué se debe realizar la corrección en el valor de las conductancias de las soluciones preparadas, respecto de la conductancia del agua?
- 3.- ¿Qué tan preciso termina siendo el valor del K_a , luego de la extrapolación en la gráfica $\log K_c$ en función de $(\alpha c)^{1/2}$? ¿Qué sucede si no es posible extrapolar a $c = 0$?

REFERENCIAS

Shoemaker D.P., Garland C.W., Experimentos de Físicoquímica (VIII. ELECTROQUÍMICA. 22. Conductancia de las Soluciones), 2a edición, México, 1968, 246-256.

Glasstone S., Termodinámica para Químicos, 4^{ta} edición, editorial Aguilar, 1963.

PRÁCTICA N° 08. Solubilidad de compuestos pocos solubles, S

En esta experiencia se espera determinar el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de un compuesto ligeramente soluble; además, se desea calcular el calor de la solución (a partir de diferentes métodos, diferencial, integral e incremental), cuando la misma está saturada. Hay que tener cuidado al momento de medir las condiciones del laboratorio, en especial la presión atmosférica, el porcentaje de humedad y la temperatura.

Objetivo general

- Estudiar la solubilidad del ácido benzoico como una función de la temperatura y determinar el calor molar de la solución saturada.

Objetivos específicos

- Analizar la solubilidad del ácido benzoico como función de la temperatura.
- Calcular el calor molar de la solución en base a los métodos incremental y diferencial, haciendo las respectivas comparaciones.
- Determinar el calor molar de la solución a partir del método integral, comparando resultados con los ΔH previamente calculados.

MARCO TEÓRICO

El principio teórico en el cual está basada esta experiencia es en la solubilidad, que no es más que una medida de la cantidad máxima de soluto que puede disolverse en una cierta cantidad de solvente, a una determinada temperatura.

Existen diversos parámetros que rigen el efecto de la solubilidad de un compuesto dado, tales como:

- El *pH* de la solución
- La polaridad de las sustancias presentes
- La presencia de iones disueltos con características similares o distintas (otras especies en solución)
- La presión (en el caso de gases)
- La temperatura, etc.

De lo antes mencionado, la temperatura juega un papel importante respecto de su influencia sobre la solubilidad de sustancias (sólidas), donde se espera "en la mayoría de los casos" que aumenten proporcionalmente, es decir,

Si aumenta la temperatura, la solubilidad de la especie sólida en un solvente debe aumentar.

La solubilidad es una magnitud de la capacidad que presentan ciertas sustancias para disolverse en otras, y depende de varias propiedades presentes en la solución, por ejemplo,

- Del equilibrio entre las fuerzas intermoleculares del soluto y el solvente y,
- De la variación de la entropía que acompaña el proceso de solvatación (formación de interacciones entre las moléculas de un disolvente con las moléculas o iones de un soluto)

Tanto la temperatura como la presión afectan directamente este equilibrio, provocando un cambio en la solubilidad.

Como se mencionó anteriormente, la solubilidad depende también de la presencia de otros iones disueltos con características similares o distintas en la solución. Por ejemplo, la presencia de complejos metálicos en líquidos. En este caso, la solubilidad dependerá del exceso o defecto de un ion común en la solución. La solubilidad también dependerá, en menor medida, de la fuerza

iónica de las soluciones. Ambos efectos, pueden estudiarse empleando la ecuación de equilibrio de solubilidad.

En el caso de que el soluto sea un sólido, y que se emplee agua como disolvente, se encontrará que, en muchos casos, la solubilidad aumenta con la temperatura hasta alcanzar los 100 °C. Si se tiene agua líquida a altas temperaturas, es decir, en las cercanías de la temperatura crítica (temperatura límite por encima de la cual un gas miscible no puede ser licuado por compresión), la solubilidad del soluto iónico tiende a disminuir debido al cambio en las propiedades y estructura del agua líquida.

RELACIÓN TERMODINÁMICA ENTRE LA SOLUBILIDAD Y LA TEMPERATURA

Si se tiene un sólido poco soluble en agua, es posible agitar el sistema hasta que se alcanza la saturación; en este punto se establece un equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida del soluto, y viene dada por,



Del equilibrio anterior, es posible afirmar que el potencial químico de los cristales del sólido es igual al potencial químico de las moléculas disueltas,

$$\mu_{(cristal)} = \mu_{(soluto)} \quad \text{Ec. (01)}$$

Para una solución ideal, el potencial químico del soluto puede expresarse en términos de la fracción molar,

$$\mu_{(soluto)} = \mu^\circ + RT \ln X_i \quad \text{Ec. (02)}$$

μ° = potencial químico estándar que depende sólo de T y p
 n_1 y n_2 = número de moles del soluto y el solvente respectivamente

Conociendo la fracción molar (Ec. 03), entonces,

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. (03)}$$

Combinando ambas ecuaciones (Ec. 01 y 02) e indicando la fracción molar del soluto en una solución saturada como β , se tiene que,

$$\ln\beta = \frac{\mu_{(cristal)} - \mu}{RT} \quad \text{Ec. (04)}$$

Derivando la Ec. 04 en función de la temperatura a presión constante,

$$\frac{d\ln\beta}{dT} = \frac{\frac{1}{dT} \left(\frac{d\mu_{(cristal)}}{T} \right)_p - \frac{1}{dT} \left(\frac{d\mu^\circ}{T} \right)_p}{R} \quad \text{Ec. (05)}$$

¿Cuál será la dependencia de G con la temperatura?

Esta dependencia puede expresarse de distintas maneras, según la conveniencia que se intenta estudiar. Sabiendo que la energía libre viene dada por,

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{Ec. (06)}$$

Cuando el sistema se encuentra a presión constante,

$$dG = -SdT + 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{dG}{dT} \right)_p = -S \quad \text{Ec. (07)}$$

Es posible encontrar una relación que involucre el calor de una reacción que ocurre espontáneamente,

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{dG}{dT} + G \left(-\frac{1}{T^2} \right) = \frac{1}{T^2} \left(T \frac{dG}{dT} - G \right) \rightarrow$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{-(ST + G)}{T^2} \quad \text{Ec. (08)}$$

Entonces, sustituyendo en la Ec. 8 la definición de entalpía (Ec. 9), se tiene que,

$$G = H - TS \rightarrow H = G + TS \quad \text{Ec. (09)}$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{-(ST + G)}{T^2} \rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2} \quad \text{Ec. (10)}$$

Ec. Gibbs-Helmholtz

La ecuación de Gibbs-Helmholtz (Ec. 10), puede reescribirse de la siguiente manera,

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\left(\frac{1}{T^2}\right)dT \rightarrow dT = -T^2 d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec. (11)}$$

Sustituyendo la Ec. 11 en la ecuación de Gibbs-Helmholtz (Ec. 10), se obtendrá otra ecuación de bastante utilidad,

$$\frac{1}{-T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)} d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2} \rightarrow \left(\frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_p = H \quad \text{Ec. (12)}$$

La Ec. 05 puede expresarse en términos del calor de reacción (Ec. 10),

$$\left(\frac{d \ln \beta}{dT} \right)_p = \frac{H^\circ - H_{\text{cristal}}}{RT^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{Ec. (13)}$$

β = fracción molar del soluto en una solución saturada

Esta es la ecuación isocora de Van't Hoff (Ec. 13). Aquí el ΔH° es la entalpía molar parcial en exceso del soluto en su estado de referencia en solución ($X \rightarrow 1$), respecto de la entalpía molar del soluto en estado cristalino a la misma temperatura.

En esta experiencia la Ec. 13 puede reescribirse de la siguiente manera,

$$\left(\frac{d\ln S}{dT}\right)_p = \frac{H_{\text{solución saturada}} - H_{\text{cristal}}}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Ec. (13)}$$

S = Solubilidad

T = Temperatura absoluta

ΔH = Calor molar de la solución

De acuerdo con la Ec. 13, para lograr determinar el calor molar de la solución (ΔH), es necesario aplicar la derivada al logaritmo natural de la solubilidad S en función de la temperatura T .

Existen distintas metodologías para estas determinaciones, entre ellas:

1.- Método Diferencial

En este método se debe determinar $(\partial \ln S / \partial T)$ a partir de la gráfica $\ln S$ en función de T ; al trazar una recta tangente a la curva a la temperatura de interés, la pendiente a dicha recta tangente será el valor de la derivada buscada.

A presión constante, se tiene que la diferencial total será,

$$\int d\ln S = \left(\frac{\partial \ln S}{\partial T}\right)_p \int dT \quad \rightarrow \quad \underbrace{\ln S = \left(\frac{\partial \ln S}{\partial T}\right)_p T}_{Y = mX + b} \quad \text{Ec. (14)}$$

La pendiente de la recta será,

$$\text{pendiente} = \left(\frac{\partial \ln S}{\partial T}\right)_p$$

2.- Método Incremental

En este caso, la derivada de la Ec. 13, se aproxima por el coeficiente incremental, es decir,

$$\left(\frac{dLnS}{dT}\right)_p \approx \frac{LnS_2 - LnS_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

En el método incremental la diferencia entre las temperaturas T_2 y T_1 debe ser pequeña, ya que permite obtener una mejor aproximación (Ec. 15). Despejando ΔH se obtiene,

$$\Delta H = RT^2 \frac{LnS_2 - LnS_1}{T_2 - T_1} \quad \text{Ec. (15)}$$

$T =$ temperatura promedio entre T_2 y T_1 . (Ec. 16)

$$T = \frac{T_2 + T_1}{2} \quad \text{Ec. (16)}$$

La Ec. 13 puede reescribirse de dos maneras distintas,

$$\left(\frac{dLnS}{d(1/T)}\right)_p = -\frac{\Delta H}{R} \quad \text{Ec. (17)}$$

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{S\Delta H}{RT^2} \quad \text{Ec. (18)}$$

Estos dos métodos (diferencial e incremental) pueden aplicarse para las ecuaciones antes mencionadas. Sólo es necesario graficar LnS en función de $1/T$ (Ec. 17) o S en función de T (Ec. 18).

3.- Método Integral

Los métodos integrales se basan en la forma integrada de las ecuaciones diferenciales anteriores; en este caso, se integrará a partir de la Ec. 13, es decir,

$$\left(\frac{dLnS}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Ec. (13)}$$

$$\int_1^2 dLnS = \frac{\Delta H}{R} \int_1^2 \frac{1}{T^2} dT \rightarrow \quad Ln \frac{S_2}{S_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{Ec. (19)}$$

La Ec. 19 supone que el ΔH es constante respecto de la temperatura, lo cual es válido en general, para solutos no electrolíticos. Se despeja el ΔH y se calcula su valor.

Si, además, se asume que el intervalo de temperatura es muy pequeño, entonces, se construye una gráfica LnS en función de $1/T$ y la pendiente (negativa) de esa recta permitirá encontrar el ΔH (Ec. 20).

$$\underbrace{LnS = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + C}_{Y = mX + b} \quad \text{Ec. (20)}$$

METODOLOGÍA

Para calcular la solubilidad de la solución de ácido benzoico, es necesario ir variando la temperatura de la solución, partiendo desde los 45 °C hasta los 25 °C, en intervalos de 5 °C. Esta medición (de la solubilidad) permitirá aplicar las distintas metodologías conocidas para el cálculo del calor molar de las soluciones (incremental, diferencial e integral). Se debe tener cuidado en las correcciones indicadas, el control en la temperatura y la toma de las alícuotas mencionadas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparar una solución saturada de ácido benzoico ($\sim 1,000$ g del sólido en 150 mL de agua destilada); el sistema se calienta en presencia de agitación hasta lograr la disolución completa del ácido benzoico, evitando un

sobrecalentamiento. Se toma una parte de esta solución saturada y se coloca en un tubo de prueba.

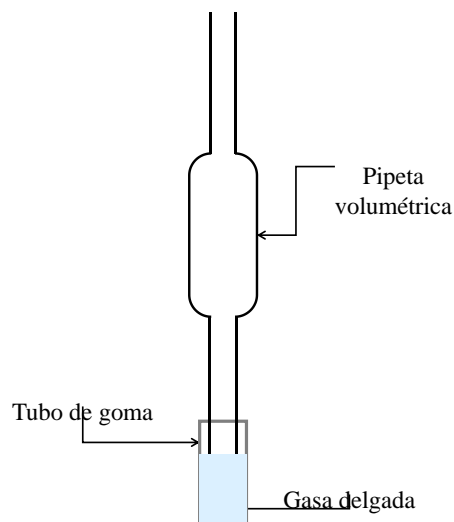


Figura 1. Pipeta volumétrica empleada en conjunto con un tapón de goma y gasa.

Sumergir el tubo en un baño termostatzado cuya temperatura se ajusta en unos 45 °C. Debe tenerse cuidado de que el tubo se encuentre a una temperatura superior al baño, para alcanzar más fácilmente el equilibrio por enfriamiento. Mantener una agitación constante por unos 15 a 20 minutos, hasta estabilizar la temperatura del sistema.

Tomar una alícuota de unos 10 mL empleando una pipeta volumétrica (previamente calentada y mantenida en una estufa), en cuya punta se ha colocado un filtro. Este filtro ^{de concentraciones} ~~consiste de un tubo de goma~~ ^{consiste de un tubo de goma} taponado por una gasa delgada y doblada varias veces (ver figura 1). Este filtro evita la cristalización del ácido benzoico en la punta de la pipeta.

Sacar el tubo de goma de la pipeta volumétrica y la solución pipeteada (la alícuota de 10 mL) y se deja escurrir en un Erlenmeyer que contiene de 20 a 25 mL de agua destilada. Pesar la fiola con la solución. Titular la solución del ácido benzoico con otra solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,05 N, empleando

unas gotas de fenolftaleína como indicador. Anotar el volumen necesario de NaOH para la titulación.

Repetir el procedimiento antes mencionado a distintas temperaturas, para lo cual se deja que el baño termostatzado ajuste dichas temperaturas, las cuales estarán entre 40 y 25 °C, en intervalos de 5 °C entre cada medición. Registrar los datos en la tabla 1.

Tabla 1. Datos obtenidos para las masas de las soluciones de ácido benzoico (C₆H₅COOH) a las distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Masas (g)			Volumen NaOH (mL)
	(fiola)	(fiola + agua)	(fiola + agua + solución)	
(45,0±1,0)				
(40,0±1,0)				
(35,0±1,0)				
(30,0±1,0)				
(25,0±1,0)				

CÁLCULOS

1.- Determinar la **molaridad** de la solución de NaOH 0,05 N

Se deben conocer los gramos de NaOH que se necesitan para preparar una solución 0,05 N.

$$N_{(NaOH)} = \frac{N^{\circ}Eq}{V_{(sol.)}} \quad \text{Ec. (23)}$$

$$PEq = \frac{PM_{(soluto)}}{carga_{total}} \quad \text{Ec. (24)}$$

$$N^{\circ}Eq = \frac{masa_{(NaOH)}}{PEq} \quad \text{Ec. (25)}$$

Ahora, es posible calcular la molaridad de la solución de NaOH, suponiendo una pureza del 100 %.

$$\mathit{moles}_{(NaOH)} = \frac{\mathit{masa}_{(NaOH)}}{PM_{(NaOH)}} \quad \text{Ec. (26)}$$

$$M_{(NaOH)} = \frac{\mathit{moles}_{(NaOH)}}{V_{(solución)}} \quad \text{Ec. (27)}$$

Hay que realizar la corrección de la molaridad de la solución de NaOH, tomando en cuenta la pureza. Suponiendo una pureza del 99 %, entonces,

$$M_{(corregida)}^{NaOH} = M_{(NaOH)} \times \frac{99\%}{100\%}$$

2.- Calcular la **solubilidad** de cada una de las soluciones de ácido benzoico

Se deben determinar los moles del ácido benzoico en cada temperatura,

$$\mathit{moles}_{(\acute{a}c.Bz)} = \mathit{moles}_{(NaOH)} = M_{(corregida)}^{NaOH} \times V_{(titulado)}$$

A las diferentes temperaturas trabajadas experimentalmente (45 - 40 - 35 - 30 - 25 °C), existe un volumen titulado, por tanto, se deben determinar los moles del ácido benzoico en cada caso.

Se necesita conocer las masas del soluto (ácido benzoico) y del solvente (agua),

$$\mathit{masa}_{(solución)} = \mathit{masa}_{(\acute{a}c.Bz)} + \mathit{masa}_{(solvente)} \quad \text{Ec. (28)}$$

$$\mathit{moles}_{(\acute{a}c.Bz)} = \frac{\mathit{masa}_{(\acute{a}c.Bz)}}{PM_{(\acute{a}c.Bz)}}$$

$$\mathit{masa}_{(solución)} = \mathit{masa}_{(fiola+sol.+H_2O)} - \mathit{masa}_{(fiola+H_2O)} \quad \text{Ec. (29)}$$

Finalmente, se puede determinar la Solubilidad para cada temperatura,

$$S_{T(K)} = \frac{\text{moles}_{(\text{solute})}}{\text{masa}_{(\text{solvente}, Kg)}} \quad \text{Ec. (30)}$$

A las diferentes temperaturas trabajadas (45 - 40 - 35 - 30 - 25 °C), es necesario determinar la solubilidad del ácido benzoico. Ver datos en la tabla 2.

Tabla 2. Valores recopilados de moles, masas y solubilidad de las distintas soluciones de ácido benzoico y, masas de solvente a las distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Moles	Masa (g)	Masa (g)	Solubilidad (m)
	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COOH	Solvente	C ₆ H ₅ COOH
(45,0±1,0)				
(40,0±1,0)				
(35,0±1,0)				
(30,0±1,0)				
(25,0±1,0)				

3.- Determinar el **Calor molar** de la solución (ΔH),

Existen tres métodos para el cálculo del calor molar de la solución,

- Método Incremental
- Método Diferencial
- Método Integral

3.1.- Método Incremental,

Se parte de la aproximación del coeficiente incremental de la ecuación isocora de Van 't Hoff,

$$\frac{\ln S_2 - \ln S_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Ec. (17)}$$

3.2.- Método Diferencial

De la gráfica $\ln S$ vs T se puede trazar una recta tangente a la temperatura de interés; la pendiente a dicha recta tangente dará el valor de la derivada $(\partial \ln S / \partial T)$. Ver tabla 3.

$$\ln S = \left(\frac{\partial \ln S}{\partial T} \right)_p T \quad \text{Ec. (16)}$$

La pendiente será,

$$\left(\frac{\partial \ln S}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Ec. (15)}$$

Tabla 3. Datos recopilados de la gráfica $\ln S$ en función de T , cuya pendiente es la derivada $(\partial \ln S / \partial T)$.

$\ln S$ (Y)	T (K) (X)	B (pendiente)	ΔH (cal/mol)

3.3.- Método Integral

Integrando la Ec. 15, se obtiene,

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Ec. (21)}$$

En la Ec. 21 el ΔH es constante respecto de la temperatura, lo cual es válido para solutos no electrolíticos. Se despeja el ΔH y se calcula su valor.

$$\ln S = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + C \quad \text{Ec. (22)}$$

Si se asume que el intervalo de temperatura es muy pequeño, se grafica $\ln S$ vs $1/T$ y la pendiente de esa recta dará el ΔH (Ec. 22). Los datos obtenidos se recogen y se observan en la tabla 4.

Tabla 4. Datos recopilados de la gráfica $\ln S$ vs $1/T$ cuya pendiente será $(-\Delta H/R)$.

$\ln S$ (Y)	$1/T$ (K^{-1}) (X)	B (pendiente)	ΔH (cal/mol)

La media de los calores molares de la solución calculados a partir de los distintos métodos, se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Media de los valores calculados de los calores molares de la solución de ácido benzoico a partir de los distintos métodos estudiados.

Método	ΔH (cal/mol)	E_a (cal/mol)	E_r (%)
Diferencial			
Incremental			
Integral			

DISCUSIÓN

- 1.- ¿Es necesario valorar la solución de ácido benzoico, por qué?
- 2.- ¿Cómo se ve afectada la solubilidad y el calor molar de la solución al cambiar la temperatura del sistema?
- 3.- ¿Cuál es la precisión de los métodos empleados para la determinación del calor molar de la solución?

REFERENCIAS

Castellan G.W., Físicoquímica, 2da edición, capítulos 7, 10, 13, 16, editorial Adison Wesley Iberoamericana S.A., Wilmington, 1987.

Levine I. A., Físico Química, 3ra edición, capítulos 7, 9, 10, editorial McGraw Hill, España, 1991.

PRÁCTICA N° 09. Volumen molal Parcial, VP.

Este experimento permitirá determinar los volúmenes molales parciales de un sistema de soluciones de cloruro de sodio como una función de la concentración, partiendo de la medición de sus densidades, empleando para ello un picnómetro.

Objetivo general

- Determinar los volúmenes molales parciales de soluciones de cloruro de sodio como función de la concentración, a partir de las densidades medidas con un picnómetro.

Objetivos específicos

- Medir de manera precisa y exacta la molalidad de unas soluciones de cloruro de sodio, a partir de las densidades de las mismas, obtenidas con un picnómetro.
- Construir un gráfico volumen molal aparente (ϕ) en función de la raíz de la molalidad (m)^{1/2}
- Determinar los volúmenes molales parciales para soluciones de cloruro de sodio, usando las densidades y molalidades encontradas por picnometría.

MARCO TEÓRICO

Cuando se estudian las variables termodinámicas, es importante diferenciar las que poseen propiedades intensivas de las extensivas. Las variables extensivas de una fase son proporcionales al tamaño y a la cantidad de la fase, como V , E , H , S , A , G . Las variables intensivas de una fase no

dependen de la cantidad de la fase, como p y T . Dentro de las variables termodinámicas intensivas más importantes, se encuentran las cantidades molales parciales,

$$\bar{Q}_i = \left(\frac{\partial Q}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{j \neq i}} \quad \text{Ec. (01)}$$

$Q = \text{cualquier cantidad extensiva}$

En una fase para un componente, estas cantidades molales parciales son exactamente iguales a las cantidades molales, es decir,

$$\bar{Q}_i = \frac{Q}{N}$$

En el caso de una solución ideal líquida o gaseosa, algunas cantidades molales como $\bar{V}_i, \bar{H}_i, \bar{E}_i$, son iguales a las respectivas cantidades molales de componentes puros, mientras que otras cantidades molales como $\bar{S}_i, \bar{A}_i, \bar{G}_i$, no son iguales.

En el caso de soluciones no ideales, todas las cantidades molales parciales son diferentes a sus respectivas cantidades molales de componentes puros. Estas diferencias representan un gran interés de investigación. Las cantidades molales parciales poseen una propiedad de gran utilidad, derivada del Teorema de Euler para funciones homogéneas, que, aplicada a una propiedad termodinámica Q , se obtiene,

$$N_1 \bar{Q}_1 + N_2 \bar{Q}_2 + \dots + N_i \bar{Q}_i + \dots = Q \quad \text{Ec. (02)}$$

Cuando se tienen ciertas condiciones, como presión y temperatura constantes, entonces,

$$N_1 d\bar{Q}_1 + N_2 d\bar{Q}_2 + \dots + N_i d\bar{Q}_i + \dots = dQ \quad \text{Ec. (03)}$$

La Ec. 03 indica que los cambios en ciertas cantidades molales parciales (provocados por los cambios de N_i), no son todos independientes.

En el caso de soluciones binarias, se tiene que,

$$\frac{d\bar{Q}_2}{d\bar{Q}_1} = -\frac{X_1}{X_2} \quad \text{Ec. (04)}$$

X_1 y X_2 = fracciones molales de los dos componentes presentes en la solución

$$X_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad \text{Ec. (05)}$$

Si se aplica esta Ec. 04 a la energía libre, se obtiene en consecuencia, la ecuación de Gibbs-Duhem. En este experimento, se desea determinar el volumen molal parcial \bar{V}_i , que no es más que el aumento del volumen de una cantidad infinita de solución (o una cantidad tan grande que sería insignificante una pequeña variación en la concentración) cuando se adiciona 1 mol del componente "i". A pesar de ello, este volumen no es precisamente igual al volumen de 1 mol de componente "i" puro.

Una de las razones por la que se trata de estudiar los volúmenes molales parciales, es que presentan una relación termodinámica con otras cantidades molales parciales como, la energía libre molal parcial (o potencial químico). Para esta cantidad en especial (G) se observa que, para cualquier componente, presenta el mismo valor en todas las fases en equilibrio entre sí.

Si se tiene un sistema que contiene una sustancia sólida pura que se encuentra en equilibrio con la solución acuosa saturada, la energía libre o potencial químico es igual en ambas fases. Si se provoca un cambio en la presión del sistema a temperatura constante (proceso isotérmico), el dG será,

$$dG = -SdT + Vdp \quad (T=\text{cte.}) \rightarrow \quad dG = Vdp \quad \text{Ec. (06)}$$

Tomando en cuenta sólo al soluto, es posible diferenciar la Ec. 06 respecto de N_2 ,

$$d\bar{G}_2 = \bar{V}_2 dp \quad \text{Ec. (07)}$$

$\bar{G}_2 = \text{energía libre molar parcial}$

$\bar{V}_2 = \text{volumen molal parcial}$

En este cambio de estado definido (cambio en la presión isotérmicamente),

$$d\Delta\bar{G}_2 = \Delta\bar{V}_2 dp$$

$$\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}_2}{\partial p}\right)_T = \Delta\bar{V}_2 \quad \text{Ec. (08)}$$

De acuerdo con esta expresión (Ec. 08), el volumen molal parcial del soluto en la solución acuosa es mayor que el volumen molal parcial del soluto sólido; un incremento en la presión del sistema provocará un aumento en el potencial químico del soluto en la solución, respecto del soluto en la fase sólida. En este caso, disminuirá la solubilidad de la solución en equilibrio. Si, por el contrario, el volumen molal parcial del soluto en la solución es menor que el volumen molal parcial del soluto sólido, entonces, un aumento en la presión provocará una disminución del potencial químico, es decir, un aumento en la solubilidad del soluto en la solución.

Los volúmenes molales parciales presentan una importancia significativa, en especial cuando se aplican en mezclas binarias líquidas, donde se relacionan con los calores de la mezcla y con las desviaciones de la Ley de Raoult.

METODOLOGÍA

El volumen total de una cantidad de solución que contiene 1,00 g (55,51 moles) de agua y “m” moles de soluto, viene dado por la Ec. 02,

$$V = N_1 \bar{V}_1 + N_2 \bar{V}_2 = 55,51 \bar{V}_1 + m \bar{V}_2 \quad \text{Ec. (02)}$$

Subíndices 1 y 2 = disolvente y soluto

Es posible encontrar el volumen molar aparente (ϕ) del soluto, si se conoce el volumen molar del agua pura \bar{V}_1° ,

$$\bar{V}_1^\circ = \frac{18,016 \text{ g/mol}}{0,997044 \text{ g/cm}^3} = 18,069 \text{ cm}^3 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$V = N_1 \bar{V}_1^\circ + N_2 \phi = 55,51 \bar{V}_1^\circ + m \phi \quad \text{Ec. (09)}$$

Despejando ϕ , se tiene que,

$$\phi = \frac{1}{N_2} (V - N_1 \bar{V}_1^\circ) = \frac{1}{m} (V - 55,51 \bar{V}_1^\circ) \quad \text{Ec. (10)}$$

Partiendo del concepto de densidad,

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} \rightarrow V = \frac{1000 + mM_2}{\rho} \quad \text{Ec. (11)}$$

Por tanto,

$$N_1 \bar{V}_1^\circ = \frac{1000}{\rho_0} \quad \text{Ec. (12)}$$

ρ = densidad de la solución

ρ_0 = densidad del disolvente puro

M_2 = peso molecular del soluto

Sustituyendo las ecuaciones 11 y 12 en la Ec. 10, se obtiene ϕ ,

$$\phi = \frac{1}{m} [V - N_1 \bar{V}_1^\circ] \rightarrow \frac{1}{m} \left[\frac{1000}{\rho} + \frac{mM_2}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right] \rightarrow$$

$$\phi = \frac{1}{m} \left[\frac{mM_2}{\rho} + \frac{1000\rho_0 - 1000\rho}{\rho\rho_0} \right] \rightarrow \frac{1}{m\rho} \left[mM_2 + 1000 \frac{(\rho_0 - \rho)}{\rho_0} \right] \rightarrow$$

$$\phi = \frac{1}{\rho} \left[M_2 + \frac{1000}{m} \frac{(\rho_0 - \rho)}{\rho_0} \right] \rightarrow$$

$$\phi = \frac{1}{\rho} \left[M_2 - \frac{1000}{m} \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0} \right] \quad \text{Ec. (13)}$$

$$\phi = \frac{1}{\rho} \left[M_2 - \frac{1000}{m} \frac{(w - w_0)}{(w_0 - w_e)} \right] \quad \text{Ec. (14)}$$

W_e = peso del picnómetro vacío

W_0 = peso del picnómetro cuando está lleno de agua hasta la marca

W = peso del picnómetro cuando está lleno de la solución a estudiar hasta la marca

La Ec. 14 se prefiere sobre la Ec. 13 ya que evita la dificultad en el cálculo preciso de las densidades, en especial para la diferencia entre $(\rho - \rho_0)$.

Los volúmenes molales parciales pueden definirse a partir de las ecuaciones 02 y 09, derivando en función de V_2 y sustituyendo en V_1 , es decir,

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{N_1, T, p} = \frac{\partial}{\partial N_2} (N_1 \bar{V}_1^\circ + N_2 \phi) = 0 + \phi + N_2 \frac{\partial \phi}{\partial N_2} \rightarrow$$

$$\bar{V}_2 = \phi + m \frac{\partial \phi}{\partial m} \quad \text{Ec. (15)}$$

$$\bar{V}_1 = \frac{1}{N_1}(V - N_2\bar{V}_2) = \frac{1}{N_1}\left(V - N_2\left[\phi + N_2\frac{\partial\phi}{\partial N_2}\right]\right) = \frac{1}{N_1}\left(V - N_2\phi - N_2^2\frac{\partial\phi}{\partial N_2}\right) \rightarrow$$

$$\bar{V}_1 = \frac{1}{N_1}\left(N_1\bar{V}_1^\circ + N_2\phi - N_2\phi - N_2^2\frac{\partial\phi}{\partial N_2}\right) = \frac{1}{N_1}\left(N_1\bar{V}_1^\circ - N_2^2\frac{\partial\phi}{\partial N_2}\right) \rightarrow$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^\circ - \frac{m^2}{55,51} \frac{\partial\phi}{\partial m} \quad \text{Ec. (16)}$$

Si se construye una gráfica ϕ en función de m , es posible dibujar una curva al unir los puntos de la serie de datos, y trazar unas líneas tangentes a las concentraciones deseadas y determinar las pendientes. En el caso de soluciones constituidas de electrolitos simples, ϕ varía linealmente con $m^{1/2}$, de acuerdo a lo que establece la *Ley de Debye-Hückel* para soluciones diluidas. Ahora, es importante encontrar el valor del diferencial presente en ambas ecuaciones (15 y 16), por tanto,

$$\frac{\partial\phi}{\partial m} = \frac{\partial\phi}{\partial m} \frac{\partial\sqrt{m}}{\partial\sqrt{m}} \rightarrow \frac{\partial\sqrt{m}}{\partial m} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{m}} \rightarrow \frac{\partial\phi}{\partial m} = \frac{1}{2\sqrt{m}} \frac{\partial\phi}{\partial\sqrt{m}} \quad \text{Ec. (17)}$$

Reemplazando 17 en 15 y 16 se tiene que,

$$\bar{V}_2 = \phi + \frac{m}{2\sqrt{m}} \frac{\partial\phi}{\partial\sqrt{m}} = \phi + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{\partial\phi}{\partial\sqrt{m}} \rightarrow \bar{V}_2 = \phi^\circ + \frac{3\sqrt{m}}{2} \frac{\partial\phi}{\partial\sqrt{m}} \quad \text{Ec. (18)}$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^\circ - \frac{m^2}{55,51} \left(\frac{1}{2\sqrt{m}} \frac{\partial\phi}{\partial\sqrt{m}} \right) \rightarrow \left[m^2\sqrt{m} = m^2 \cdot (m)^{-\frac{1}{2}} = m^{2-\frac{1}{2}} = m^{\frac{3}{2}} = m^{1+\frac{1}{2}} = m \cdot m^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^\circ - \frac{m}{55,51} \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \frac{\partial\phi}{\partial\sqrt{m}} \right) \quad \text{Ec. (19)}$$

$\phi^\circ =$ volumen molal aparente extrapolado a concentración cero.

En este momento, es posible construir una gráfica de Φ vs $m^{1/2}$ y tratar la mejor línea recta que pase por entre los puntos. La pendiente de dicha línea recta $\partial\Phi/\partial\sqrt{m}$ y del valor de Φ° permitirá obtener \bar{V}_1 y \bar{V}_2 .

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparar 200 mL de una solución 3,2 *m* (3,0 M) de cloruro de sodio (NaCl) en agua. Pesar exactamente la sal y añadir la solución en un matraz aforado limpio y seco. Seguidamente, realizar diluciones volumétricas consecutivas de 1/2, 1/4, 1/8 y 1/16 de la molaridad inicial; para cada dilución, pasar usando una pipeta 100 mL de la solución a un matraz aforado de 200 mL y llenarlo con agua destilada hasta la marca.

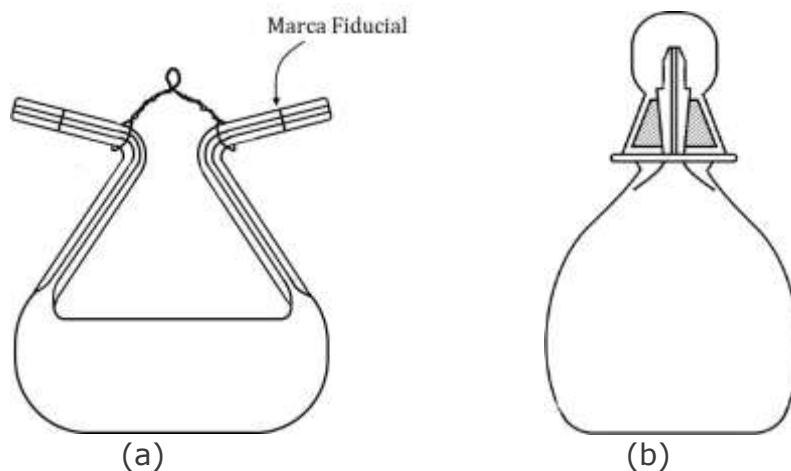


Figura 1. Diferentes tipos de picnómetros, a) de Ostwald-Sprengel y b) de tapón de caucho. Fuente: Elaboración propia.

Enjuagar un picnómetro con agua destilada y secarlo cuidadosamente antes de ser usado, empleando un aspirador. Luego, volver a enjuagarlo con acetona y secarlo por succión con el aspirador. Se emplea un picnómetro tipo Ostwald-Sprengel, aunque puede usarse un picnómetro de tapón de caucho, menos exacto, pero más cómodo para trabajar (**Figura 1**).

Colgar el picnómetro (vacío) en un baño termostático a 25 °C con el cuerpo principal del mismo sumergido en el agua del baño y el brazo sobre su superficie. Dejar que se estabilice el sistema por al menos 15 minutos. Luego, retirar el picnómetro y secarlo lo más rápido que se pueda. Pesarlo usando una balanza analítica.

El picnómetro debe pesarse vacío y seco, w_e , lleno con agua destilada, w_0 , y lleno con cada una de las soluciones de NaCl que se han preparado inicialmente, w . Repetir las pesadas para minimizar errores. Anotar todas las pesadas y aplicar las correcciones por graduación de pesas (ver tabla 1).

Tabla 1. Masas obtenidas de los picnómetros (01 y 02) para las soluciones de NaCl.

Picnómetro N° 01				
Contenido	1ra pesada (g)	2da pesada (g)	3ra pesada (g)	Promedio (g)
Vacío				
Agua destilada				
Solución NaCl:				
3,000 M				
1,500 M				
0,750 M				
0,375 M				
0,188 M				
Picnómetro N° 02				
Contenido	1ra pesada (g)	2da pesada (g)	3ra pesada (g)	Promedio (g)
Vacío				
Agua destilada				
Solución NaCl:				
3,000 M				
1,500 M				
0,750 M				
0,375 M				
0,188 M				

CÁLCULOS

1.- Calcular la densidad (ρ) de cada solución, con buena exactitud de regla de cálculo:

$$\rho = \frac{W_{\text{solución}}}{V} = \frac{W - W_e}{V_p} \quad \text{Ec. (20)}$$

W_e = peso del picnómetro vacío

W = peso del picnómetro cuando está lleno de la solución a estudiar hasta la marca

V_p = volumen parcial del picnómetro

1.1.- Se necesita encontrar el volumen parcial del picnómetro (V_p), para luego, buscar la ρ ,

$$\rho_0 = \frac{W_0 - W_e}{V_p} \rightarrow V_p = \frac{W_0 - W_e}{\rho_0}$$

W_e = peso del picnómetro vacío

W_0 = peso del picnómetro cuando está lleno de agua hasta la marca

ρ_0 = densidad del agua a 25 °C (0,997044 g/cm³)

2.- Determinar las molalidades (m) de las soluciones, a partir de sus molaridades (M), obtenidas de procedimientos volumétricos, entonces se aplica la Ec. 21,

$$m = \frac{1}{1 - \frac{M}{\rho} \frac{M_2}{1000}} \cdot \frac{M}{\rho} \rightarrow m = \frac{1}{\frac{\rho}{M} - \frac{M_2}{1000}} \quad \text{Ec. (21)}$$

M_2 = peso molecular del soluto (58,45 g/mol)

M = molaridad de la solución

ρ = densidad de la solución

Tabla 2. Densidades y molalidades promedio obtenidas por picnometría de las soluciones de NaCl.

Solución NaCl	Picnómetro N° 01		Picnómetro N° 02	
	ρ (g/mL)	m (mol/Kg)	ρ (g/mL)	m (mol/Kg)
3,000 M				
1,500 M				
0,750 M				
0,375 M				
0,188 M				

3.- Calcular el volumen molar aparente (ϕ) y trazar una gráfica ϕ en función de \sqrt{m} , y obtener el valor de la pendiente,

$$\phi = \frac{1}{\rho} \left[M_2 - \frac{1000}{m} \frac{(w - w_0)}{(w_0 - w_e)} \right] \quad \text{Ec. (14)}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial m} = \frac{\partial \phi}{\partial m} \frac{\partial \sqrt{m}}{\partial \sqrt{m}} \rightarrow \partial \phi = \frac{\partial \phi}{\partial m} \frac{\partial \sqrt{m}}{\partial \sqrt{m}} \partial m \rightarrow \partial \phi = \frac{\partial \phi}{\partial \sqrt{m}} \partial \sqrt{m}$$

$$Y = m \cdot X$$

La gráfica debe ser lineal de pendiente positiva. Anotar el valor de ϕ^0 y el intercepto para m igual a cero (ordenada en el origen). Los datos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Volumen molal aparente y molalidades de las soluciones de NaCl.

Picnómetro N° 01			
Solución NaCl	m (mol/Kg)	$(m)^{1/2}$	ϕ (cm³/mol)
3,000 M			
1,500 M			
0,750 M			
0,375 M			
0,188 M			
Picnómetro N° 02			
Solución NaCl	m (mol/Kg)	$(m)^{1/2}$	ϕ (cm³/mol)
3,000 M			
1,500 M			
0,750 M			
0,375 M			
0,188 M			

4.- Calcular los volúmenes molales parciales \bar{v}_2 y \bar{v}_1 para distintos m (0,0 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5), y trazar una gráfica de estos valores en función de m y dibuje una curva para cada una de las dos magnitudes (tabla 4).

$$\bar{v}_2 = \phi^\circ + \frac{3\sqrt{m}}{2} \frac{\partial \phi}{\partial \sqrt{m}} \quad \text{Ec. (18)}$$

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_1^\circ - \frac{m}{55,51} \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \frac{\partial \phi}{\partial \sqrt{m}} \right) \quad \text{Ec. (19)}$$

PRÁCTICA N° 10. Razones de capacidad calorífica, C_p/C_v .

Para determinar la razón de la capacidad calorífica a presión constante respecto a la del volumen constante para varios gases (N_2 , CO_2 , He, H_2 , entre otros), se emplea el método de expansión adiabática. En esta práctica se estudiará el aporte que hacen los grados de libertad que posee la molécula de un gas, al valor de su calor específico.

Objetivo general

- Determinar la razón de la capacidad calorífica a presión constante respecto a la del volumen constante para varios gases.

Objetivos específicos

- Definir la razón de la capacidad calorífica C_p/C_v para un gas (en función de cambios de presión), durante una expansión adiabática y restitución del equilibrio térmico a volumen constante.
- Determinar el valor teórico de la razón C_p/C_v empleando el teorema de equipartición.
- Verificar la contribución vibracional C_v para gases poliatómicos (N_2 y/o CO_2), al calcular la razón γ .

MARCO TEÓRICO

A partir de la primera ley de la Termodinámica se puede establecer, que la energía para un gas perfecto es una función solamente de la temperatura, es decir,

$$dU = \delta q - \delta w \quad (\delta w = 0) \quad dU = \delta q \quad \text{Ec. (01)}$$

$$V = cte$$

Sabiendo que,

$$\delta q_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \rightarrow$$

$$\delta q_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \rightarrow \quad C_v = \frac{\partial q_v}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \text{Ec. (02)}$$

Entonces,

$$dU = C_v dT \quad \text{Ec. (03)}$$

donde C_v es la capacidad calorífica a volumen constante.

Para un gas perfecto se cumple que (ecuación de los gases ideales),

$$pV = nRT \quad \text{Ec. (04)}$$

En una expansión adiabática reversible de un gas, la energía depende del volumen,

$$dU = \delta q - \delta w \quad (\delta q = 0) \quad dU = -pdV \quad \text{Ec. (05)}$$

$$T = cte$$

Reemplazando las ecuaciones 03 y 04 en 05, se tiene,

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

Integrando,

$$\frac{C_v}{n} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \rightarrow \quad \tilde{C}_v \ln \frac{T_f}{T_i} = -R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{Ec. (06)}$$

La Ec. 06 permite estudiar la disminución de la temperatura resultante de una expansión adiabática reversible, para un gas perfecto (C_v debe ser constante en todo el intervalo de T).

La razón de las capacidades caloríficas para un gas (A), puede ser obtenida observando los cambios en la presión durante los dos procesos (figura 1):

Paso I.-

Expansión adiabática rápida del gas, desde p_1 hasta p_2 (caída de presión, $p_1 > p_2$)

$$A(p_1, \bar{V}_1, T_1) \rightarrow A(p_2, \bar{V}_2, T_2) \quad \text{Ec. (07)}$$

Paso II.-

Restauración del equilibrio térmico en el medio, a volumen constante (hasta T_1)

$$A(p_2, \bar{V}_2, T_2) \rightarrow A(p_2, \bar{V}_2, T_1) \quad \text{Ec. (08)}$$

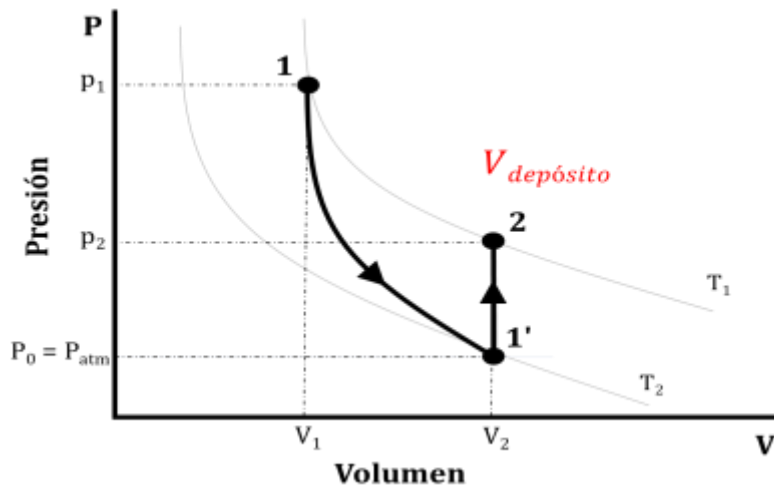


Figura 1. Diagrama de la evolución de un gas dentro del depósito.

Fuente: Elaboración propia.

Aplicando la ley de los gases ideales, en el paso I,

$$p_1 \bar{V}_1 = RT_1 \qquad p_0 \bar{V}_2 = RT_2$$

Entonces,

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_0 \bar{V}_2}{p_1 \bar{V}_1} \qquad \text{Ec. (09)}$$

Sustituyendo la Ec. 09 en 06, se tiene,

$$\begin{aligned} \tilde{C}_v \ln \frac{p_0 \bar{V}_2}{p_1 \bar{V}_1} &= -R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \rightarrow & \tilde{C}_v \left(\ln \frac{p_0}{p_1} + \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right) &= -R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \rightarrow \\ \tilde{C}_v \ln \frac{p_0}{p_1} &= -(\tilde{C}_v + R) \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \rightarrow & \ln \frac{p_0}{p_1} &= -\frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \end{aligned} \qquad \text{Ec. (10)}$$

donde,

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + R \qquad \text{Ec. (11)}$$

donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante.

Ahora, aplicando la ley de los gases ideales, en el paso II, se tiene que,

$$p_0 \bar{V}_2 = RT_2 \qquad p_2 \bar{V}_2 = RT_1$$

Entonces,

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_0 \bar{V}_2}{p_2 \bar{V}_2} \qquad \text{Ec. (12)}$$

Sustituyendo la Ec. 12 en 09, se tiene,

$$\frac{p_0 \bar{V}_2}{p_1 \bar{V}_1} = \frac{p_0 \bar{V}_2}{p_2 \bar{V}_2} \rightarrow \qquad \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = \frac{p_1}{p_2} \qquad \text{Ec. (13)}$$

Sustituyendo la Ec. 13 en 10, se tiene,

$$\ln \frac{p_0}{p_1} = -\frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} \ln \frac{p_1}{p_2} \rightarrow \ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} \ln \frac{p_1}{p_2} \rightarrow \quad \text{Ec. (14)}$$

Esta expresión puede reescribirse de la siguiente manera,

$$\ln p_1 - \ln p_0 = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} (\ln p_1 - \ln p_2) \rightarrow$$

$$\frac{(\ln p_1 - \ln p_0)}{(\ln p_1 - \ln p_2)} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} \rightarrow \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} = \frac{2.303(\log p_1 - \log p_0)}{2.303(\log p_1 - \log p_2)} = \rightarrow$$

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} = \frac{(\log p_1 - \log p_0)}{(\log p_1 - \log p_2)} = \quad \text{Ec. (15)}$$

La ecuación 15 permite determinar la razón de las capacidades caloríficas para un gas (A), cuando se estudian los cambios en la presión durante los procesos de expansión adiabática reversible y restitución del equilibrio térmico a volumen constante.

Por otra parte, el número de grados de libertad de un sistema es el número mínimo de variables independientes (como la presión, la temperatura y la concentración) que se deben fijar para describir completamente el estado del sistema². En otras palabras, el número de grados de libertad se refiere al número de propiedades que se pueden modificar en el sistema, sin que desaparezca una fase o aparezca otra. Por ejemplo, para una cantidad fija de un gas ideal se tiene que, $pV=nRT$; entonces, si se mantienen constantes p y V , es posible calcular T . análogamente, si se fijan T y p puede determinarse V .

Al igual que una partícula en el espacio que posee 3 grados de libertad (para determinar su posición y configuración), una molécula con n átomos posee $3n$ grados de libertad; sin embargo, deben clasificarse de la siguiente manera:

1.- Grados de libertad traslacionales

Debido a que se necesitan las tres coordenadas independientes para especificar la posición del centro de masa de la molécula, en función del tiempo.

2.- Grados de libertad rotacionales

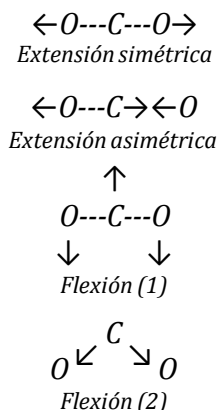
En este caso, es necesario tener claro que todas las moléculas requieren la determinación de su orientación en el espacio. Entonces, para moléculas diatómicas (y lineales), puede describirse en términos de dos grados de libertad rotacionales, ya que posee dos ejes de rotación en su centro de masa (ubicado en medio de los átomos y perpendiculares al enlace); las moléculas no-lineales, requieren tres grados de libertad rotacionales.

3.- Grados de libertad vibracionales

En este caso, es necesario determinar los desplazamientos de los átomos de sus posiciones de equilibrio vibracionales. Entonces, para moléculas lineales, se tienen $3n-5$ grados de libertad vibracionales, mientras que para moléculas no-lineales, el número de grados de libertad vibracionales será $3n-6$. En cada grado de libertad vibracional debe existir un modo normal de vibración de la molécula (ver figura 2).

Molécula lineal (CO₂)

$$3n-5 = 4 \text{ modos} \quad \text{ya que } n=3$$

**Molécula no-lineal (H₂O)**

$$3n-6 = 3 \text{ modos} \quad \text{ya que } n=3$$

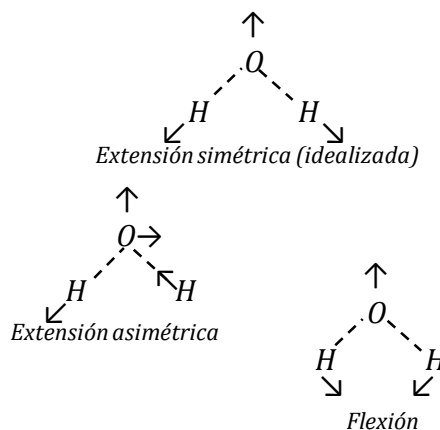


Figura 2. Modos normales de vibración del CO₂ (molécula lineal) y del H₂O (no-lineal).

Un gas **monoatómico** (no tiene energía rotacional ni vibracional) posee energía traslacional igual a $3/2RT$ por mol. Su capacidad calorífica a volumen constante ideal será,

$$\tilde{C}_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad \tilde{C}_p = (\tilde{C}_v + R) = \frac{5}{2}R \quad \text{Ec. (16)}$$

Un gas **poliatómico** posee energía traslacional, rotacional y vibracional,

$$\tilde{U} = \tilde{U}_{\text{trasl}} + \tilde{U}_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} \quad \text{Ec. (17)}$$

Se han despreciado contribuciones electrónicas, debido a que se trabaja a temperatura ambiente. Entonces,

$$\tilde{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + (3n - 5)R \quad \text{lineal} \quad \text{Ec. (18)}$$

$$\tilde{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3n - 6)R \quad \text{no-lineal} \quad \text{Ec. (19)}$$

Una regla general expresa que cuanto más pesados sean los átomos (o menor su fuerza de enlace), más “activo” es el grado de libertad a una temperatura dada y, mayor su contribución a la capacidad térmica.

NOTA 1: -----

Teorema de Equipartición de la Energía:

En el equilibrio térmico cada grado de libertad (cada término cuadrático en la ecuación de la energía, bien sea traslacional, rotacional o vibracional, etc.) de una partícula, aporta $1/2kT$ a la energía media; por tanto, un sistema de N partículas cada una con f grados de libertad, tiene una energía media por partícula de $1/2fkT$ y su energía total será,

$$\tilde{U} = \frac{1}{2}fNkT \quad \text{Ec. (20)}$$

Este es el resultado de la mecánica clásica, e indica que, en el equilibrio térmico “todo modo de movimiento posible, está excitado”. -----

Teoría de Equipartición y los problemas de los calores específicos

No hay manera de poder medir la energía de cada molécula en un determinado material, por tanto, la evidencia de validez de la Teoría de Equipartición y la mecánica clásica sobre la cual se basa esta medición, es indirecta, y se genera del cálculo de los calores específicos. Esta teoría no tiene validez ya que la mecánica clásica no puede describir de manera correcta las vibraciones y rotaciones moleculares (como si lo hace la mecánica cuántica).

De hecho, los primeros problemas que se observaron en la mecánica clásica empleando la Teoría de Equipartición, fue su poca capacidad de predecir el valor de los calores específicos de los gases.

Desde el punto de vista **TEÓRICO**, a $V=\text{cte.}$, las energías entre partículas se mantienen constantes,

$$\tilde{C}_v = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_V \quad \text{Ec. (03)}$$

De acuerdo con la Ec. 20, la C_v del sistema será,

$$\tilde{C}_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} f N k T \right)_V = \frac{1}{2} f R \quad \text{Ec. (21)}$$

$$N_A k_B = R \quad \text{Ec. (22)}$$

Donde R no es más que la constante de los gases ideales, y k_B la constante de Boltzmann (ver tabla 1). La Ec. 21 surge como resultado de la Teoría de Equipartición.

Tabla 1. Valores de constantes físicas R y k_B .

R	k_B
0,082 atm.L/K.mol	1,3806E-23 J/K
62,364 mmHg/K.mol	1,3806E-16 erg/K
1,987 cal/K.mol	8,6173E-05 eV/K
8,314 J/K.mol	

Para un gas perfecto (ideal), es posible emplear la relación entre los calores específicos C_v y C_p (Ec. 11),

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + R \quad \text{Ec. (11)}$$

Como resulta difícil realizar mediciones de las capacidades calóricas de los gases, se busca calcular su razón límite de bajas densidades, donde su comportamiento es ideal.

Entonces, se mide en términos del exponente adiabático,

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} = \frac{(\frac{1}{2}fR + R)}{(\frac{1}{2}fR)} \rightarrow \frac{(\frac{1}{2}f + 1)R}{(\frac{1}{2}fR)} = \frac{(\frac{1}{2}f + 1)}{(\frac{1}{2}f)} \times \frac{2}{2} \rightarrow$$

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} = \frac{(f + 2)}{f} \quad \text{Ec. (23)}$$

NOTA 2: -----

Cuando $f = 3$ (gases ideales monoatómicos como el He, Ar),

$$\gamma = \frac{(3 + 2)}{3} = \frac{5}{3} \cong 1,67$$

Cuando $f = 5$ (gases ideales diatómicos como el H₂, N₂, O₂, CO),

$$\gamma = \frac{(5 + 2)}{5} = \frac{7}{5} \cong 1,40$$

Cuando $f = 7$ (gases ideales poliatómicos como el CO₂, SO₂, H₂S),

$$\gamma = \frac{(7 + 2)}{7} = \frac{9}{7} \cong 1,29$$

Usando la Ec. 11 se puede calcular C_v,

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} = \frac{(\tilde{C}_v + R)}{\tilde{C}_v} \rightarrow \tilde{C}_v = \frac{(\tilde{C}_v + R)}{\gamma} \rightarrow \tilde{C}_v \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = \frac{R}{\gamma} \rightarrow$$

$$\tilde{C}_v = \frac{R}{\gamma \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)} \rightarrow \tilde{C}_v = \frac{R}{(\gamma - 1)} \quad \text{Ec. (24)}$$

Capacidad calorífica molar de los GASES,

Existen discrepancias respecto de lo que predice la Teoría de Equipartición, ya que los átomos tienen un tamaño finito, por tanto, cada uno debe tener 3 momentos principales de inercia, entonces,

Para un gas monoatómico,

Se tienen 6 grados de libertad (3 traslacionales y 3 rotacionales); según la Teoría de Equipartición, el gas debería tener:

$$\tilde{C}_v = 3R \quad \text{y un} \quad \gamma = \frac{4}{3} \cong 1,33$$

Sin embargo, el Helio al igual que otros gases raros y el mercurio (todos monoatómicos), presentan,

$$\gamma \cong 1,67 \quad \text{de modo que} \quad \tilde{C}_v = \frac{3}{2}R$$

Todo en función de que los 3 grados de libertad rotacionales NO se excitarán.

Es necesario recordar que la energía rotacional de un cuerpo está cuantizada, es decir, sólo puede tomar ciertos valores discretos y cambiar en cantidades discretas. En el helio, los intervalos ΔU entre los niveles rotacionales es de aproximadamente 10 eV; siendo esta la mínima energía rotacional que puede tener un átomo de helio.

Si la energía promedio es mucho menor a 10 eV, es muy difícil que pueda existir algún tipo de rotación. Ya que $h\nu = 0,026$ eV (valor reportado para el átomo de helio) a temperatura ambiente, es evidente que NO habrá ninguna rotación de los átomos.

Por tanto, sólo estarán disponibles 3 grados de libertad traslacionales, y por ello, la razón de las capacidades calóricas es $\approx 1,67$.

En general,

- La Teoría de Equipartición no se cumple para combinaciones de valores de la temperatura y el espaciado de los niveles de energía donde,

$$\Delta U \gg kT$$

- Cuando $\Delta U \ll kT$, el correspondiente grado de libertad puede excitarse y aportar $1/2kT$ a la energía total.

Tabla 2. Valores reportados de calores específicos de gases reales a 300K.

Tipo de gas	Gas	C_p (KJ/Kmol.K)	C_v (KJ/Kmol.K)	R (KJ/Kmol.K)	γ
Monoatómico	He	20,80	12,47	8,33	1,67
	Ar	20,80	12,47	8,33	1,67
Diatómico	H ₂	28,76	20,43	8,33	1,41
	N ₂	29,09	20,76	8,33	1,40
	O ₂	29,43	21,10	8,33	1,39
	CO	29,18	20,85	8,33	1,40
Poliatómico	CO ₂	39,96	28,46	8,50	1,30
	SO ₂	40,39	31,40	8,99	1,29
	H ₂ S	43,62	25,95	8,67	1,33

METODOLOGÍA

Experimento de Clement y Desormes³,

Este experimento emplea el aparato mostrado en la figura 3. Los pasos del sistema pueden describirse de la siguiente manera: El paso I (Ec. 07) debe hacerse rápidamente, quitando y volviendo a colocar el tapón del botellón (que contiene el gas a una presión p_1), y cuya presión cae hasta la presión atmosférica, p_0 .

El paso II (Ec. 08) implica que el gas del botellón recupere su temperatura inicial (sin modificación de su volumen final de expansión), $T_2 = T_1$. Las presiones p_1 (inicial) y p_2 (final) se pueden obtener a partir del manómetro de tubo abierto. El proceso es adiabático sólo si se realiza rápidamente.

Se pueden presentar dos escenarios que provocan un cambio no deseado respecto de la razón C_p/C_v :

Primero un resultado bajo para la razón C_p/C_v (p_2 baja), si el tapón del botellón se quita y se vuelve a colocar muy lentamente ($> 2-3$ segundos), provocando que no se alcancen las condiciones adiabáticas.

Segundo, que la razón C_p/C_v sea alta (p_2 alta), es decir, si el tapón no se ha separado del botellón suficiente tiempo (> 1 segundo), para que caiga la presión momentáneamente a la presión atmosférica. En este experimento, una separación de unos 5 cm del tapón respecto del botellón, y su colocación de nuevo, lo más rápido que se pueda, es suficiente tiempo para alcanzar las condiciones deseadas de la experiencia.

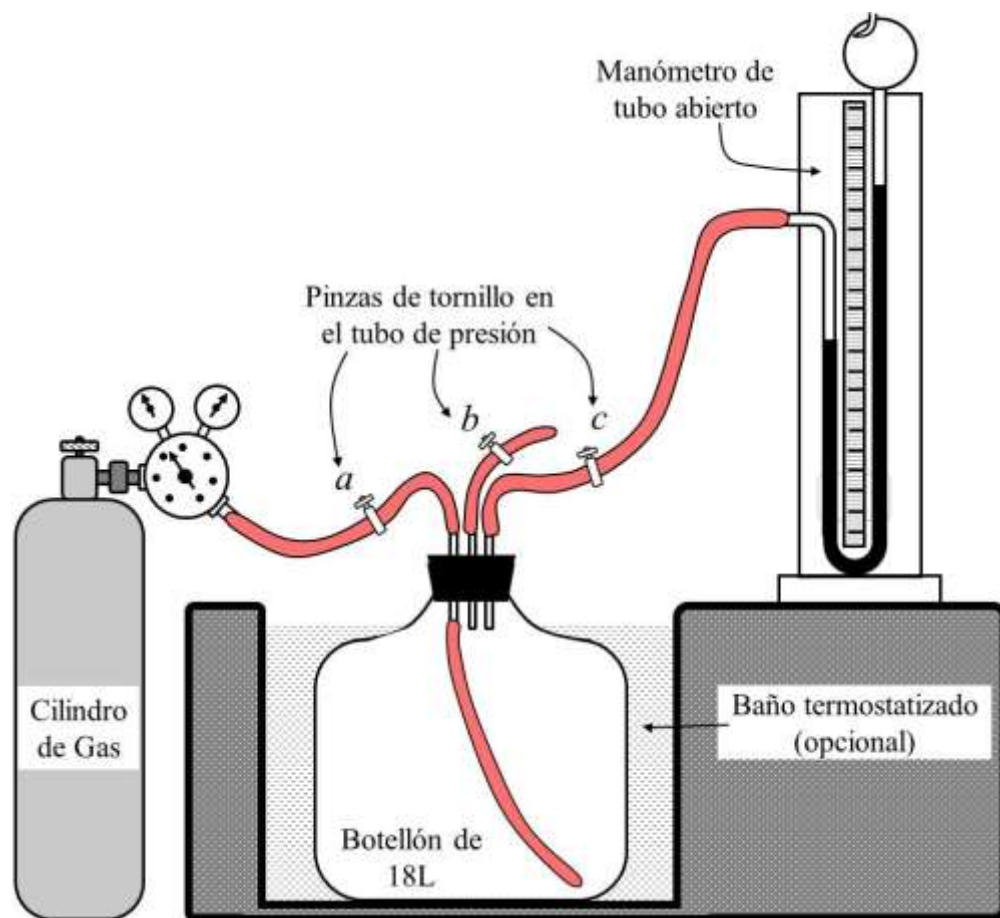


Figura3. Aparato de Clément y Desormes para la expansión adiabática de gases. *Fuente:* Elaboración propia.

La razón C_p/C_v no permite obtener buenos resultados, sólo se esperan aproximaciones aceptables de dichos valores.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Montar el aparato de Clément y Desormes (ver figura 3); el baño termostático es opcional. El manómetro debe tener una rama abierta a la atmósfera, lo que indica que la presión que mide es la diferencia con la presión atmosférica. Además, un líquido recomendado para este manómetro es el ftalato de dibutilo ($C_{16}H_{22}O_4$; $\rho = 1,046 \text{ g/cm}^3$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Para la conversión de las

lecturas del manómetro (centímetros de ftalato de dibutilo), a centímetros de mercurio, se multiplican dichas lecturas por la siguiente relación (Ec. 25) a 20 °C, y se suman a la presión atmosférica leída en un barómetro (Ec. 26):

$$r = \frac{\rho_{ftalato}}{\rho_{Hg}} = \frac{1,046 \text{ g/cm}^3}{13,55 \text{ g/cm}^3} = 0,077196 \quad \text{Ec. (25)}$$

$$p_{x(cmHg)}^{corr} = r * p_{x(cm)} + p_{0(cm)} \quad \text{Ec. (26)}$$

Donde,

$p_{x(cmHg)}^{corr}$ = presión corregida a cmHg

$P_{0(cm)}$ = presión atmosférica a cmHg

$p_{x(cm)}$ = presión transformada a cmHg para p_1 y p_2 .

Fijar el tapón de caucho en el botellón (18 L de capacidad) y abrir las pinzas de los tubos *a* y *b*. mientras se cierra la pinza del tubo *c*, siempre que se emplee un gas más pesado que el aire, y deba introducirse en el fondo del botellón para que pueda desplazar al aire hacia la parte superior del botellón (y expulsarlo del mismo a través del tubo *b*). Si el gas es más liviano que el aire, se invierten las conexiones *a* y *b* (*b* a la bombona del gas y *a* sólo a la manguera libre).

Hacer pasar el gas por el botellón por unos 15 minutos a razón de 6 litros por minutos (unos 100 mL por segundo), empleando un vaso invertido bajo agua en el baño termostático. Justo en ese flujo, estarían pasando por el botellón cerca de 90 litros de gas.

Retardar el flujo de gas a una fracción, cerrando parcialmente la pinza del tubo *a*. Luego, abrir con precaución la pinza del tubo *c*, y cerrar cuidadosamente la pinza del tubo *b* (evitando la expulsión del ftalato de dibutilo del manómetro) observando el manómetro. Cuando se alcanza una lectura en el manómetro de 60 cm, cerrar la pinza del tubo *a*.

Dejar que el gas dentro del botellón alcance la temperatura del baño termostático, unos 15 minutos, justo cuando la lectura en el manómetro es

constante. Registrar esta lectura, convertirla a su equivalente en mercurio con las ecuaciones 20 y 21; esta será p_1 .

Quitar el tapón del botellón (a unos 5 cm de distancia) y colocarlo de nuevo, lo más rápido que se pueda, verificando que quede bien ajustado. Mientras el gas recupera la temperatura del baño termostático (alrededor de 15 minutos), su presión aumentará hasta alcanzar un valor constante p_2 , leída en el manómetro del aparato montado. Finalizada la medición, se debe leer la presión atmosférica en el barómetro del laboratorio, p_0 . Repetir el experimento para dos nuevas mediciones con el mismo gas.

Tabla 3. Presiones recogidas en centímetros de ftalato de dibutilo del sistema gaseoso.

Gas	N° medida	p_1 (cm)	p_2 (cm)	p_0 (p atmosférica) (mmHg) (cmHg)	
He	01				
	02				
	03				
CO₂	01				
	02				
	03				
N₂	01				
	02				
	03				

NOTA: Las presiones están expresadas en centímetros de ftalato de dibutilo.

CÁLCULOS

1.- Convertir las lecturas del manómetro para p_1 y p_2 (de centímetros de ftalato de dibutilo), a centímetros de mercurio, a partir de la Ec. 26 (ver tabla 4),

$$p_{x(cmHg)}^{corr} = r * p_{x(cm)} + p_{0(cm)} \quad \text{Ec. (26)}$$

$$r = 0,077196$$

Tabla 4. Presiones corregidas en centímetros de mercurio del sistema gaseoso

Gas	N° medida	p_1 (cmHg)	p_0 (cmHg)	p_2 (cmHg)
He	01			
	02			
	03			
CO₂	01			
	02			
	03			
N₂	01			
	02			
	03			

2.- Determinar la relación $\gamma = C_p/C_v$ (empleando la Ec. 15), realizando tres mediciones con los distintos gases disponibles (He, CO₂ y N₂), ver tabla 5.

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} = \frac{(\log p_1 - \log p_0)}{(\log p_1 - \log p_2)} = \quad \text{Ec. (15)}$$

Tabla 5. Relación $\gamma = C_p/C_v$ para los distintos gases utilizados (He, CO₂ y N₂).

Gas	N° mediciones			Media Y
	γ_1	γ_2	γ_3	
He				
CO₂				
N₂				

3.- Determinar el valor teórico C_v empleando el Teorema de Equipartición. Para el N₂ y el CO₂ se debe calcular la razón C_p/C_v tomando en cuenta la contribución vibracional C_v y sin ella.

3.1.- Para el gas monoatómico.

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v + R \quad \text{Ec. (11)}$$

Para el Helio al igual que otros gases raros y el mercurio (todos monoatómicos), presentan,

$$\gamma \cong 1,67 \quad \text{de modo que} \quad \tilde{C}_v = \frac{3}{2}R$$

$$\tilde{C}_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

Por tanto, es posible determinar el valor de C_v teórico en un gas monoatómico ideal,

$$\gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} \rightarrow \tilde{C}_v = \frac{\tilde{C}_p}{\gamma} \rightarrow \tilde{C}_v = \frac{5R}{2\gamma}$$

3.2.- Para el gas poliatómico (CO_2).

Se han despreciado contribuciones electrónicas, por tanto,

$$\tilde{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + (3n - 5)R \quad \text{lineal} \quad \text{Ec. (18)}$$

$$\tilde{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3n - 6)R \quad \text{no-lineal} \quad \text{Ec. (19)}$$

Por ser el dióxido de carbono una molécula lineal, se emplea la Ec. 19, para determinar el C_v suponiendo comportamiento ideal,

Tabla 6. Valor del C_v suponiendo comportamiento ideal, para los distintos gases utilizados (He , CO_2 y N_2)

	γ media	γ teórico	C_v ideal	C_v experimental
He				
CO₂				
N₂				

DISCUSIÓN

Discutir los resultados experimentales en función de su concordancia con el modelo empleado.

- 1.- ¿Las desviaciones de los valores de C_v calculados están dentro del error experimental esperado?
- 2.- ¿Se observa alguna desviación sistemática?
- 3.- ¿Los datos muestran algo sobre las contribuciones rotacionales y vibracionales?

REFERENCIAS

Shoemaker D.P., Garland C.W., Experimentos de Fisicoquímica (III. GASES. 4. Razones de capacidad calorífica de gases), 2a edición, México, 1968, 77-86.

Pickering W., 1980. Química analítica moderna, editorial Reverté S.A., p. 607.

Rayleigh L., 1945. The Theory of Sound, 2a edition, vol II, p. 15-23, New York, USA.

PRÁCTICA ESPECIAL

Proyecto Especial, PE.

El Proyecto Especial consiste en la búsqueda de una práctica nueva, que pueda ser ejecutada en el laboratorio de fisicoquímica. Con frecuencia, estos experimentos se reportan en revistas científicas educativas, por ejemplo, Journal of Chemical Education, etc., en páginas de la web, o en otros manuales de laboratorio disponibles en las bibliotecas especializadas de la Universidad, por ejemplo, BIACI.

Esta experiencia deberá incluir principios básicos termodinámicos desarrollados a lo largo de todo el laboratorio de fisicoquímica, poniendo en práctica el conocimiento adquirido, y mostrando las destrezas manuales en el empleo de técnicas y manejo de equipos de laboratorio.

1.1.- Evaluación del Proyecto

La evaluación será similar a la establecida para las prácticas regulares. El puntaje total de veinte puntos (20 puntos) se distribuye de la siguiente manera (ver tabla 1):

Tabla 1. Criterio de evaluación para el Proyecto Especial del Laboratorio de fisicoquímica 1

Tipo de evaluación	Distribución Porcentual (%)
Examen corto	20
Pre-Informe	20
Técnica de Laboratorio	10
Informe	25
Presentación PPT	25

Examen corto

Se realizará una prueba (escrita u oral) antes de entrar al laboratorio, sobre los fundamentos del proyecto a realizar con una duración máxima de 20 minutos.

Pre-Informe

Deberá entregarse antes de iniciar el trabajo experimental, en hojas en carta con formato similar al recomendado en la revista Avances en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes. Este pre-informe podrá realizarse en equipo, con un máximo de dos integrantes por cada grupo.

El pre-informe debe incluir los siguientes puntos:

- Título, fecha, nombre y apellido del alumno(s)
- Resumen
- Introducción (fundamentos teóricos)
- Equipos y reactivos a utilizar (descripción)
- Procedimiento experimental
- Tabla de constantes físicas (Handbook of Chemistry and Physics - Merck Index).
- Toxicidades (Handbook of Chemistry and Physics - Merck Index).
- Referencias Bibliográficas
- Tabla de datos experimentales

Técnica de Laboratorio

Se evaluará la destreza y técnica del estudiante durante la realización del trabajo experimental en el proyecto final.

Informe

Deberá entregarse como máximo 15 días después de realizado el trabajo experimental. Se redactará en el mismo tipo de hojas del pre-informe, como una continuación del mismo.

El informe debe incluir los siguientes puntos adicionales, además de los antes mencionados para el pre-informe:

- Contenido del pre-informe
- Observaciones obtenidas
- Cálculos realizados
- Discusión de resultados
- Conclusiones
- Referencias bibliográficas

El puntaje del informe se repartirá de acuerdo a lo mostrado en la tabla 2:

Tabla 2. Puntaje de evaluación para el informe final del Proyecto Especial

Nº	Contenido del Informe	Nota
1.-	Título, fecha, nombre y apellido del alumno(s)	0,50
2.-	Resumen	0,50
3.-	Introducción (fundamentos teóricos)	2,00
4.-	Equipos y reactivos a utilizar (descripción)	1,00
5.-	Procedimiento experimental	2,00
6.-	Tabla de constantes físicas	1,00
7.-	Toxicidades y primeros auxilios	1,00
8.-	Tabla de datos experimentales	1,00
9.-	Observaciones obtenidas	1,00
10.-	Cálculos	4,00
11.-	Discusión de resultados	4,00
12.-	Conclusiones	1,00
13.-	Referencias bibliográficas	1,00
Total (puntos)		20,00

Presentación PPT

Deberá presentarse una exposición oral del trabajo realizado en el proyecto final, incluyendo todos los puntos destacados en el informe final.

El tiempo de exposición deberá estar entre los 20 y 25 minutos, donde se muestren todos los resultados, su análisis y discusión, así como las conclusiones a las que se llegó luego de realizado el experimento.

EL AUTOR



**CLAUDIO ANTONIO LUGO
GONZÁLEZ**

<https://orcid.org/0000-0001-8003-0354>

Profesor Asociado (Fisicoquímica), del Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida - Venezuela. Doctor en Química Aplicada. Mención: Estudio de Materiales. *Magister Scientiae* en Química Aplicada. Mención: Estudio de Materiales. Licenciado en Química, de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Investigador reconocido por el Programa de Estímulo al Investigador (PEI-ULA), del Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes, CDCHTA, de la Universidad de Los Andes. INVESTIGADOR A del Programa de Estímulo a la Innovación e Investigación (PEII-ONCTI), Ministerio del Poder Popular para la Ciencia, Tecnología e Industrias Intermedias y el Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación. Presentó su Tesis Doctoral con mención Publicación, en la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Los Andes. Tiene cerca de 30 publicaciones en revistas de relevancia científica nacional e internacional.

Algunas de las áreas de investigación más destacadas, son las siguientes:

- Nuevos Materiales. Diseño de micro y nanomateriales como perovskitas, espinelas, óxidos mixtos, nanopartículas, sólidos micro y mesoporosos.*
- Cinética Química. Estudio del aumento de la velocidad y el mecanismo de reacciones catalíticas como reformado seco de metano y producción de biodiesel.*
- Termodinámica. Estudio de la transferencia de energía en reacciones químicas.*
- Caracterización de Materiales. Utilizando técnicas de análisis químico superficial como la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Absorción de Nitrógeno, Análisis de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) y Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (SEM y TEM).*

Ha ocupado importantes cargos, en su trayectoria académica, como Jefe del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela; Coordinador del Laboratorio de Cinética y Catálisis (LABCYCAT-ULA) en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes; Coordinador del Laboratorio de Fisicoquímica (Docencia), adscrito al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes; Miembro Principal al Consejo del Departamento de Química, de la Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes; Coordinador del Área de Fisicoquímica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Manual para el Laboratorio de Físicoquímica. Parte I: Medidas de Propiedades Termodinámicas



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES



PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO

ISBN: 978-980-11-2144-2



9 789801 121442

El presente manual, pone a disposición de los usuarios (profesionales y estudiantes) un conjunto de experimentos relativamente sencillos, que forman parte de la materia experimental *Laboratorio de Físicoquímica*, perteneciente a la malla curricular de la licenciatura en química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

Los experimentos mostrados en este manual han sido cuidadosamente seleccionados y sometidos a numerosas pruebas teóricas y experimentales, a fin de garantizar reproducibilidad, confiabilidad y precisión en los resultados. Los experimentos abarcan una serie de procesos de naturaleza fisicoquímica que permiten al estudiante poner en práctica y verificar los principios fundamentales y las leyes que rigen la termodinámica.

Cada una de las prácticas suministra de manera clara y concisa los fundamentos teóricos necesarios para una comprensión básica de la experiencia a realizar y una descripción minuciosa de los pasos a seguir para la ejecución del experimento y para la obtención, manejo y desarrollo de los datos experimentales. Toda esta información debe ser ampliada por el estudiante empleando la bibliografía recomendada para cada práctica, incluyendo libros, publicaciones periódicas, otros manuales de laboratorio, además de búsquedas *online*.