

## RECOMENDACIONES PARA LA REDACCION DE LOS INFORMES DE TRABAJOS PRACTICOS

Los informes deben ser breves pero completos.

Anotar todos los datos que se obtengan de las experiencias en un cuaderno o carpeta, de tal manera que estén disponibles para cuando se redacte el informe. Los informes serán confeccionados por cada comisión por separado. No se aceptan copias ni intercambio de datos. Cuando por alguna razón se deban utilizar datos obtenidos por otra comisión o proporcionados por el docente a cargo, se deberá dejar claramente explicitado en el informe

Un informe de Trabajos Prácticos debe consistir de los siguientes ítems:

- **Título**

- **Nombres de los integrantes de la Comisión**

- **Resumen:** En unas pocas líneas informa de los objetivos y principales resultados de la experiencia.

- **Introducción:** una breve descripción de los objetivos, principios teóricos (resumidos), técnicas experimentales, bibliografía, etc.

- **Cálculos y Resultados:** La obtención, presentación y procesamiento de los datos experimentales es la parte más importante de un trabajo práctico. Los datos, ya sea experimentales o calculados, se deben presentar preferentemente en tablas o gráficos claramente identificados y enumerados según el orden en que sean presentados en el cuerpo del informe. Su contenido debe ser explicado en el texto. Definir la nomenclatura empleada.

- **Discusión y Conclusiones:** Los datos obtenidos deben ser comparados con los disponibles en bibliografía, marcando la discrepancia que pueda existir con éstos. Se debe analizar las posibles fuentes de errores y los métodos propuestos para disminuirlos o eliminarlos

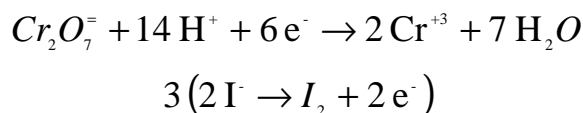
# FISICOQUIMICA

## *Guía de Trabajos Prácticos*

### VOLUMETRIA

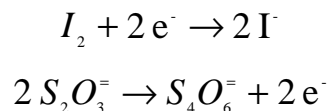
#### 1. DETERMINACION DEL FACTOR DE UNA SOLUCION DE $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N CON $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

Se realiza mediante una titulación indirecta, utilizando **IK** como reductor del  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  y luego titulando el  $\text{I}_2$  con tiosulfato de sodio. Las reacciones que ocurren son:



Se colocan en un erlenmeyer 25 ml de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  0,1 N y se agregan 50 ml de solución de **IK** 0,1 N, para asegurar que reaccione totalmente el  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ . La reacción se desarrolla con velocidad apreciable sólo en medio ácido, por lo que se deben agregar unos 4-5 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Titular el  $\text{I}_2$  formado con solución 0,1 N de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Las reacciones que ocurren son:



El indicador es solución de almidón al 0,2 %, el cual se agrega hacia el final de la titulación, cuando el color de la solución se torna pardo amarillento. Al agregar 1-2 ml de la solución de almidón, el color cambia a violeta oscuro. El punto final se detecta al virar el color a verde claro (color de los iones  $\text{Cr}^{+3}$ ). El factor de la solución de tiosulfato será entonces:

$$f_{\text{S}_2\text{O}_3^-} = \frac{V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-} \cdot N_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}}{V_{\text{S}_2\text{O}_3^-} \cdot N_{\text{S}_2\text{O}_3^-}}$$

## 2. DETERMINACION DEL FACTOR DE UNA SOLUCION DE IK 0,1 N CON Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Las reacciones que ocurren son las mismas que en el punto anterior, pero esta vez lo que se agrega en exceso es el **Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub>**, con el objeto de asegurar que todo el **IK** se transforme en **I<sub>2</sub>**. El problema que se presenta es que al titular el **I<sub>2</sub>** formado con **S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>=</sup>**, el **I<sup>-</sup>** seguiría reaccionando con el **Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup>** que está en exceso. Para evitarlo, se realiza una extracción del **I<sub>2</sub>** presente en la fase acuosa con un solvente inmisible. Esta operación se realiza en una ampolla de decantación, con pequeñas porciones de tolueno (5 - 10 ml). Se separan las fases acuosa y orgánica, conservando ésta en un erlenmeyer, repitiendo la extracción de la fase acuosa. Normalmente, luego de 4 - 5 extracciones se consigue extraer todo el **I<sub>2</sub>**. Se sabe que no hay más **I<sub>2</sub>** en la fase acuosa cuando la fase orgánica queda incolora.

Se titula luego el conjunto de la fase orgánica con solución valorada de **Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, agregando algunos mililitros de solución de **IK** para facilitar el pasaje de **I<sub>2</sub>** de la fase orgánica a la acuosa (ver las razones en el Trabajo Práctico Equilibrio Homogéneo en Fase Líquida).

El factor de la solución de **IK** será:

$$f_{I^-} = \frac{V_{S_2O_3^-} \cdot N_{S_2O_3^-}}{V_{I^-} \cdot N_{I^-}}$$

## 3. TITULACIÓN DE CU<sup>+2</sup> CON EDTA

En esta titulación complejométrica, una molécula de **EDTA** reacciona con un ión **Cu<sup>+2</sup>**, por lo que se debe tener en cuenta que en este caso el peso equivalente del **Cu** es igual a su peso atómico.

La técnica exige que en 100 ml de la solución que se titula no debe haber más de 30 mgr. de **Cu<sup>+2</sup>**, por lo que se deberá estimar la concentración probable y calcular la dilución correspondiente, en caso que sea necesario realizarla. A 100 ml de esta solución se le adicionan 5 ml de **acetato de sodio** 2 molal para acondicionar el pH; 0,6 ml de indicador (**Cromoazurol S**) y se titula con **EDTA 0,05 N** hasta que la coloración cambie de azul intenso a verde. El punto de equivalencia es notablemente nítido y se produce en el intervalo de una gota a otra.

El factor de la solución de cobre será:

$$f_{Cu^{+2}} = \frac{f_{EDTA} \cdot N_{EDTA} \cdot V_{EDTA}}{V_{Cu^{+2}} \cdot N_{Cu^{+2}}}$$

donde el volumen y la normalidad de la solución de **Cu<sup>+2</sup>** deben ser los que corresponden a la solución original.

#### 4. DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE UNA SOLUCIÓN DE NaOH 0,1 N CON BIFALATO DE POTASIO

En esta titulación ácido-base se utiliza **bifalato de potasio** como sustancia patrón. Tiene un solo hidrogenión titulable y por lo tanto su peso equivalente es igual a su peso molecular. Se pesa la cantidad necesaria como para gastar 25 ml de solución de **NaOH** 0,1 N, se coloca en un erlenmeyer con una pequeña cantidad de agua para disolverlo y se titula con **NaOH**, agregando 3-4 gotas de **fenolftaleína** como indicador. El punto de equivalencia se obtiene cuando el color de la solución pasa de incoloro a un rosado tenue. El viraje del color no es muy pronunciado y se debe contrastar contra un papel blanco para apreciarlo.

El factor de la solución de **NaOH** será:

$$f_{NaOH} = \frac{\frac{A \text{ gr}_{\text{bifalato}}}{PM_{\text{bifalato}}}}{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}$$

**NOTA:** Toda titulación debe ser realizada por duplicado (en este T.P. y en todos los siguientes). En caso de no ser promediables los volúmenes gastados, se debe repetir nuevamente.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Kolthoff - *Química Analítica*.

***Junio 6, 2000***

# **FISICOQUIMICA**

## ***Guía de Trabajos Prácticos***

### **CROMATOGRAFIA**

#### **1. INTRODUCCION**

La Red Latinoamericana de Química tiene una página sobre Cromatografía de Gases que se puede consultar en <http://latina.chem.cinvestav.mx/RLQ/tutoriales/cromatografia/gas.html>.

#### **2. USO DEL CROMATOGRAFO**

Ver: BIBLIOGRAFIA.

#### **3. DETERMINACION DE LA COMPOSICION**

Se sabe que para un detector de ionización de llama la respuesta (y por lo tanto el área bajo la curva del cromatograma) es lineal y proporcional a la masa de la sustancia analizada. Si se analizan dos componentes:

$$A_1 = k_1 m_1 \quad (1)$$

$$A_2 = k_2 m_2 \quad (2)$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son las áreas determinadas para cada componente. Definiendo fracción másica ( $Y$ ) como:

$$Y_i = \frac{m_i}{m_i + m_j} \quad (3)$$

Reemplazando (1) y (2) en (3) y linealizando:

$$\frac{1}{Y_1} = 1 + \frac{k_1 A_2}{k_2 A_1} \quad (4)$$

la cual permite conocer la fracción másica de un componente conociendo la relación de áreas y la curva de calibrado del detector.

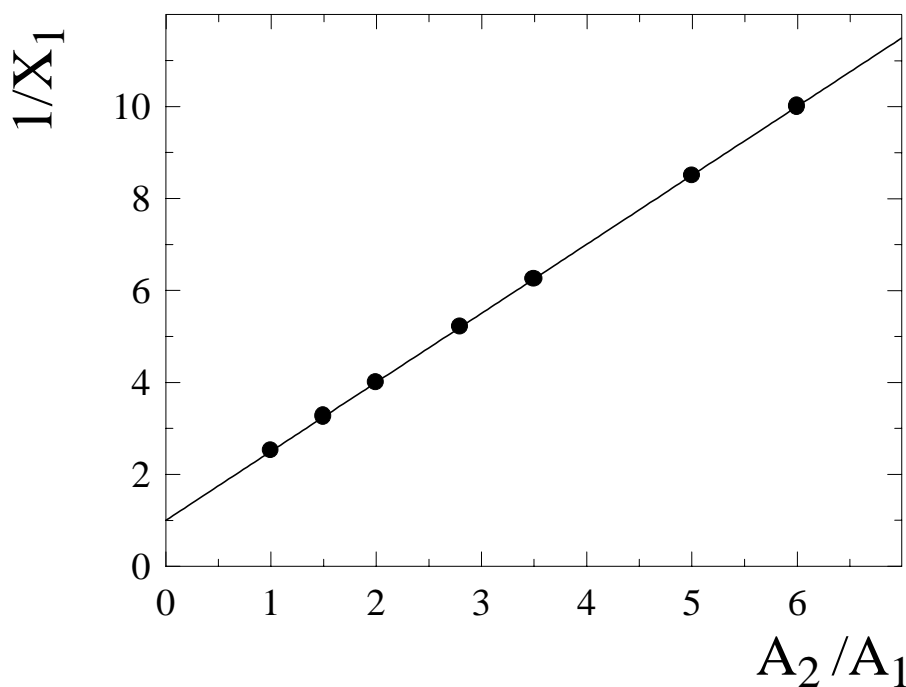
Partiendo de la definición de fracción molar ( $X$ ) se encuentra, en forma similar, que se verifica:

$$\frac{1}{X_1} = 1 + k \frac{A_2}{A_1} \quad (5)$$

donde la constante  $k$  involucra las constantes  $k_1$  y  $k_2$  anteriores y los pesos moleculares de los componentes.

#### 4. CURVA DE CALIBRADO

La curva de calibrado se realiza preparando previamente por pesada cinco soluciones de fracción molar conocida de aproximadamente  $X_1 = 0.1$ ;  $X_1 = 0.25$ ;  $X_1 = 0.5$   $X_1 = 0.75$  y  $X_1 = 0.9$ . Se realiza el análisis cromatográfico de estas muestras y se determina la relación de áreas de los componentes 1 y 2. Graficando la ecuación (5) se determina el valor de la constante  $k$ .



Para determinar la composición de las muestras incógnitas, una vez realizado el análisis y medidas las áreas respectivas, se utiliza la curva de calibrado para determinar la fracción molar que corresponde.

#### BIBLIOGRAFIA

- H.M. McNair, "Cromatografía de Gases", Monografía OEA N° 23.
- Capítulo de Cromatografía de cualquier libro de Química Analítica Instrumental.

*Junio 6, 2000*

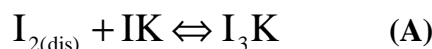
# FISICOQUIMICA

## *Guía de Trabajos Prácticos*

### EQUILIBRIO HOMOGÉNEO EN FASE LÍQUIDA

#### I. OBJETIVO DEL TRABAJO PRACTICO

Obtener el valor de la constante de equilibrio ( $K_e$ ) de la reacción en fase acuosa:



#### II. INTRODUCCIÓN

**II.a** Planteando la condición de equilibrio para esta reacción química y adoptando el/los estados de referencia y la/las escalas de concentraciones más adecuadas para su estudio, se concluye que:

$$K_e = \frac{a_{I_3K}^{0''}}{a_{I_2}^{0''} \cdot a_{IK}^{0''}} \quad (1)$$

Como se trabaja con soluciones diluídas se puede aceptar que:

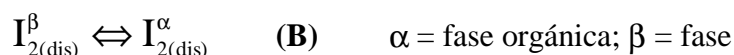
$$\frac{\gamma_{I_3K}^{0''}}{\gamma_{I_2}^{0''} \cdot \gamma_{IK}^{0''}} \approx 1 \quad (2)$$

quedando reducida la (1) a:

$$K_e = \frac{c_{I_3K}^{0''}}{c_{I_2}^{0''} \cdot c_{IK}^{0''}} \quad (3)$$

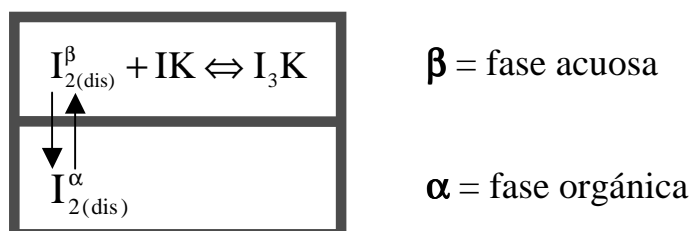
Al querer determinar el valor de  $K_e$  mediante los valores de las concentraciones de equilibrio aparece el problema que no se puede “congelar” este estado y medir cada concentración, ya que alterar una de ellas (mediante la titulación del  $I_2$ , por ejemplo) implica modificar simultáneamente la concentración de las demás especies que están en equilibrio, según la reacción (A).

El problema se resuelve agregando un solvente orgánico inmisible con el agua, en el cual no pueda tener lugar la reacción (A), pero sí la siguiente:



acuosa

El estudio del equilibrio de distribución se verá en **II.b** y la determinación de la constante  $K_d$  en **III.a**. El sistema se puede representar como:



Se puede ahora, separando las fases, titulando la orgánica, y haciendo uso de  $K_d$ , determinar el valor de la concentración de equilibrio del  $I_2$  en fase acuosa.

Cuando se titule dicha fase, el equilibrio representado por la reacción (A), al desaparecer el  $I_2$ , se desplazará hacia la izquierda, dando como resultado la concentración de  $I_2$  "inicial" que correspondería al estado de equilibrio alcanzado en la experiencia.

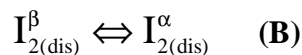
Planteando para la reacción (A) la variación de concentraciones entre el estado inicial y el de equilibrio, y llamando:

- $C_x =$  concentración "inicial" de  $I_2$  en fase acuosa.
- $C_I =$  concentración de  $I_2$  en fase orgánica (de equilibrio).
- $\frac{C_I}{K_d} = C_{II} =$  concentración de  $I_2$  en fase acuosa (de equilibrio).
- $C_y =$  concentración inicial de  $IK$  (conocida).

quedará, reemplazando estos valores en la (3):

$$K_e = \frac{C_x - C_{II}}{C_{II}(C_y - (C_x - C_{II}))} \quad (4)$$

**II.b** Si a un sistema compuesto por dos fases líquidas inmiscibles entre sí, se le agrega una tercera sustancia soluble en ambas fases, se observa que dicha sustancia se distribuye entre las dos capas de manera definida.



Planteando este equilibrio para el  $I_{2(\text{dis})}$  que se distribuye entre agua y tetracloruro de carbono, y adoptando los estados de referencia y escalas de concentraciones más convenientes, se concluye que:

$$K_d = \frac{a_{I_2}^{0'\alpha}}{a_{I_2}^{0'\beta}} \quad (5)$$

Como se trabaja con soluciones diluídas, se puede aceptar que:

$$\frac{\gamma_{I_2}^{0'\alpha}}{\gamma_{I_2}^{0'\beta}} \approx 1 \quad (6)$$

quedando reducida la (5) a:



$$K_d = \frac{C_{I_2}^\alpha}{C_{I_2}^\beta} \quad (7)$$

Esta conclusión constituye lo que se denomina **Ley de Distribución**, también llamada **Ley de Reparto**, y a la constante  $K_d$  se la conoce como **coeficiente de reparto** o de **distribución**.

La aplicación de este equilibrio tiene importancia en la obtención y/o purificación de productos químicos orgánicos e inorgánicos y constituye la base de la cromatografía.

La utilidad que tendrá en este Trabajo Práctico será posibilitar el estudio del equilibrio de la reacción (A).

### III. TECNICA OPERATORIA

#### III.a Determinación de la constante de distribución ( $K_d$ )

En un balón de 1.000 ml de capacidad, se colocan 30 ml de solución saturada de  $I_2$  en tetracloruro de carbono y 500 ml de agua. Se agita frecuentemente durante 1 hora, con el objeto de aumentar la superficie de separación entre las fases acuosa y orgánica, lo cual incrementa la velocidad de difusión del  $I_2$  entre ambas fases y permite llegar al equilibrio en menor tiempo.

Se pasa luego a una ampolla de decantación, se separan las fases y se titulan con  $Na_2S_2O_3$  0,1 N.

Para las titulaciones tomar: 5 ml de la capa orgánica y 200 ml de la capa acuosa.

Realizar por duplicado.

#### III.b Determinación de la constante de equilibrio de la reacción ( $K_e$ )

En un balón de 1.000 ml de capacidad, se colocan 30 ml de solución saturada de  $I_2$  en tetracloruro de carbono y 500 ml de solución 0,1 N de  $IK$ , y se procede de igual manera que en el punto anterior.

Para las titulaciones tomar: 10 ml de la capa orgánica y 100 ml de la capa acuosa.

Realizar por duplicado.

#### III.c Determinación del factor del $Na_2S_2O_3$ 0,1 N

#### III.d Determinación del factor del $IK$ 0,1 N

Para los puntos **III.c** y **III.d** proceder de acuerdo con la técnica utilizada en el trabajo práctico **VOLUMETRIA**.

Para las titulaciones de  $I_2$  en fase orgánica se recomienda agregar una pequeña cantidad de solución de  $IK$  para favorecer el pasaje de  $I_2$  a la fase acuosa.

#### IV. CALCULOS Y RESULTADOS

Con los datos de las titulaciones, calcular las concentraciones correspondientes, reemplazar adecuadamente en la (4) y (7), obteniendo los valores de  $K_d$  y  $K_e$ .

Informar además la temperatura a la cual fue realizada la experiencia.

#### CUESTIONARIO

1. A partir de la condición de equilibrio fisicoquímico, deduzca las expresiones de la constante de equilibrio ( $K_e$ ) y constante de distribución ( $K_d$ ). La expresión a la que se arribe deberá permitir calcular el valor numérico de cada constante, haciendo uso de los datos obtenidos de la experiencia. Adopte los estados de referencia y estados tipo más adecuados, justificando su elección.
2. Los resultados obtenidos en el trabajo práctico son puntuales e implican una serie de suposiciones. Explique cómo procedería experimentalmente para obtener el valor más exacto de las constantes de equilibrio y de distribución.
3. Analice el tratamiento del equilibrio de distribución de un soluto entre dos líquidos inmiscibles, cuando aquél se encuentra parcialmente dimerizado en una de las fases.
4. La extracción de un soluto de una solución con un solvente inmiscible en ella es una operación de mucho uso. Derive la fórmula generalizada que le permita conocer la fracción que permanece sin extraer después de  $n$  operaciones en corriente cruzada, con  $W$  gr. de solvente, partiendo de  $M$  gr. de solución que contienen  $x_0$  moles de soluto. Explique qué resulta más conveniente: efectuar una extracción con una masa  $W$  gr. de solvente en una sola etapa, o  $n$  extracciones con  $W/n$  gr.

#### BIBLIOGRAFÍA

- *Prácticas de Fisicoquímica*. Findlay, Alexander, Editorial Médico-Quirúrgica, Buenos Aires, 1955.
- *Apuntes de Cátedra*.
- *Tratado de Química Física*. Glasstone, Samuel, Ed. Aguilar, Madrid, 1953.

*Junio, 2000*

# FISICOQUIMICA

## *Guía de Trabajos Prácticos*

### ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS BINARIAS

#### I. OBJETO

1. Determinación experimental de los coeficientes de actividad de los componentes de una mezcla binaria.
2. Realización del test de consistencia termodinámica de los datos obtenidos.
3. Verificación de las ecuaciones de **Margules** y **Van Laar** para la determinación de los coeficientes de actividad.

#### II. PRINCIPIOS

Los sistemas líquidos ideales obedecen a la **Ley de Raoult**, de modo que la presión parcial de cada uno de los componentes en el vapor, a una temperatura dada, es igual al producto de su fracción molar en el líquido por la presión de vapor del componente puro a la misma temperatura. Si el vapor también se comporta idealmente, la presión parcial de un componente cualquiera en la fase vapor será igual al producto de su fracción molar en el vapor por la presión total.

Esto, para una mezcla binaria:

$$y_1 P = x_1 p_1^0 \quad ; \quad y_2 P = x_2 p_2^0 \quad (1)$$

donde  $y_1$  e  $y_2$  son las fracciones molares de los componentes **1** y **2** en la fase vapor,  $x_1$  y  $x_2$  son las mismas en la fase líquida,  $P$  es la presión total y  $p_1^0$  y  $p_2^0$  las presiones de vapor de los componentes puros respectivos a la temperatura del sistema.

La mayoría de las soluciones líquidas de interés práctico no cumplen con la **Ley de Raoult**. Para poder tratar estas soluciones llamadas reales, en forma análoga a las soluciones perfectas se introduce el coeficiente de actividad. Sin embargo, para las soluciones en fase vapor en el dominio de presiones menores de **2 atm**, puede aceptarse que cumplen con la **Ley de Dalton**. En consecuencia, para las condiciones de trabajo de la presente experiencia, las ecuaciones a aplicar son:

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 p_1^0 \quad ; \quad y_2 P = \gamma_2 x_2 p_2^0 \quad (2)$$

donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son los coeficientes de actividad para los componentes **(1)** y **(2)** respectivamente.

A partir de estas expresiones se calcularán los coeficientes de actividad determinando en el equilibrio la presión, la temperatura y la composición de la fase vapor para diferentes composiciones de la fase líquida.

En la práctica, esto significa construir el diagrama de equilibrio de fases **T - x** a presión constante o el **P - x** a temperatura constante. Se debe notar el hecho de que estos coeficientes de actividad son función de la composición del sistema como así también de la presión y la temperatu-

ra. Trabajando a presión y temperatura constante, la relación de variación de los coeficientes de actividad con la composición debe cumplir con la **Ecuación de Gibbs-Dühem**, que para una mezcla binaria puede plantearse:

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} = x_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} \quad (3)$$

Si bien no se conoce la relación analítica que vincula la concentración con el coeficiente de actividad se han propuesto ecuaciones semiempíricas, que son soluciones de la ecuación (3). Dos de las más comunes son las siguientes:

### Margules

$$\log \gamma_1 = x_2^2 [A + 2x_1(B - A)] \quad ; \quad \log \gamma_2 = x_1^2 [B + 2x_2(A - B)] \quad (4)$$

### Van Laar

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2} \quad ; \quad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right)^2} \quad (5)$$

Evidentemente que para el uso de tales ecuaciones es necesario conocer el valor de las constantes **A** y **B**, las que se pueden determinar a partir de datos experimentales.

El equipamiento que se utiliza fue diseñado inicialmente por **Hipkin y Myers** y se basa en la recirculación del vapor. Teóricamente es un modelo mejor: aquí la corriente de condensado se revaporiza, el vapor burbujea a través del líquido contenido en el contactor y se recicla hasta que se alcanza el equilibrio. En este equipo se puede tomar muestras de la fase líquida y vapor, a la vez que se determina la temperatura mediante un termómetro digital.

Las composiciones de las muestras se determinan mediante cromatografía gas-líquido. Conocidos estos valores, es decir, composiciones y temperaturas, se puede construir el diagrama **T - x** a presión constante para la mezcla binaria. Con los datos de esta gráfica, el uso de la **Ecuación de Antoine** y de las ecuaciones (2), es posible determinar  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  experimentalmente para distintas composiciones de la mezcla.

## III. TEST DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

Para verificar si los valores obtenidos son consistentes, se realiza un test por el método de integración. De esta manera se pueden detectar errores de método o de forma de trabajo.

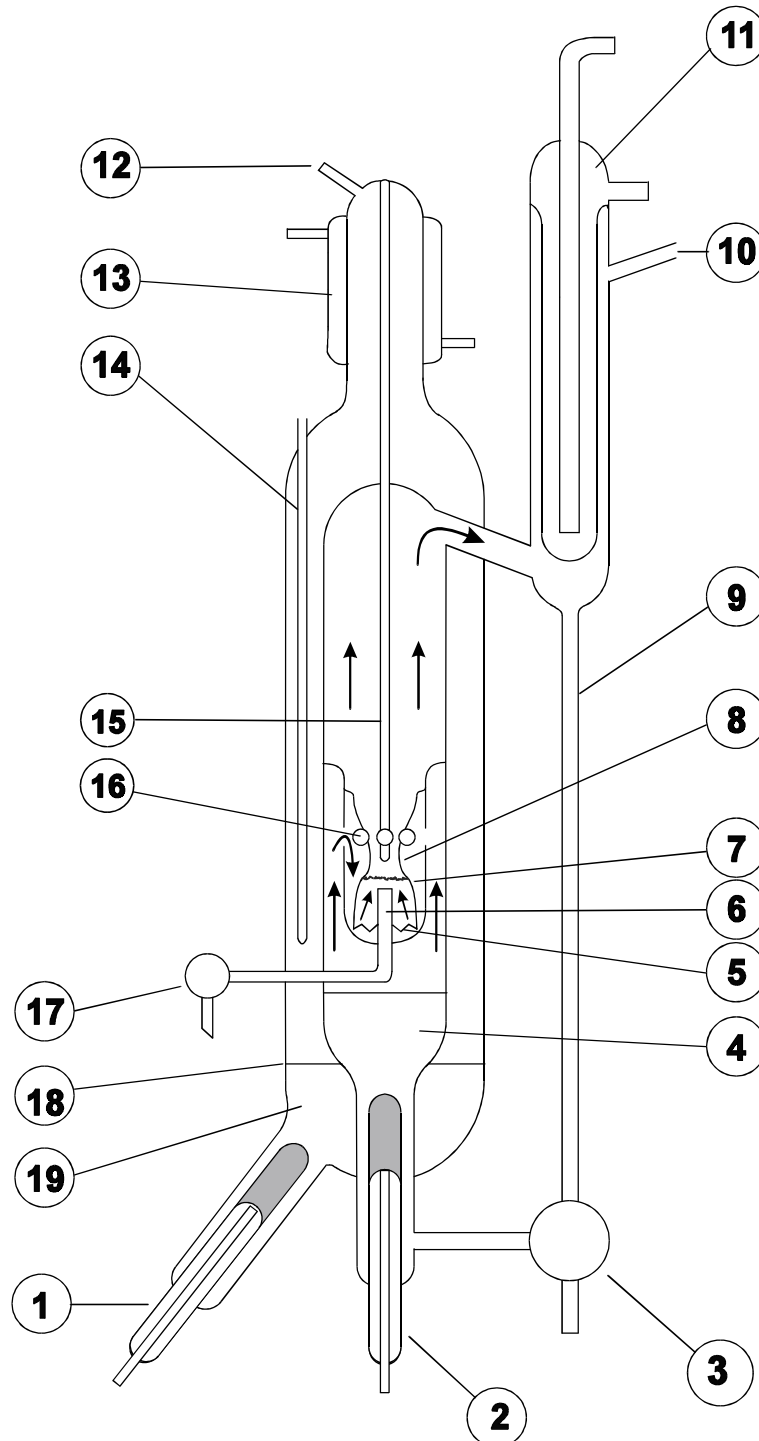
Para la realización de dicho test, consultar *Apunte cap. IV "Equilibrio entre Fases"*, pág. 26.

## IV. DESCRIPCION DEL EQUIPO

Como se explicó anteriormente, se adopta para el estudio del equilibrio líquido-vapor el aparato que utiliza como principio de funcionamiento la recirculación del vapor.

El principio teórico en que se basa este aparato es el de lograr el equilibrio por recirculación del vapor a través del líquido, en forma adiabática, lo cual se logra con una camisa de vapor cuya temperatura sea lo más cercana posible a la del líquido en el contactor.

En la **figura 1** se pueden observar las partes constitutivas del aparato. Mediante flechas se ha indicado el camino recorrido por el vapor.



**Figura 1**

1. Calentador tipo bayoneta, para calefacción de la camisa de vapor.
2. Calentador tipo bayoneta del vaporizador.

3. Llave de tres vías, para la toma de muestras de la fase vapor.
4. Vaporizador.
5. Muecas triangulares para el burbujeo del vapor.
6. Tubo central del contactor, abierto en ambos extremos con dos propósitos: promover la circulación y proveer una zona calma relativamente libre de burbujas por donde es posible extraer la muestra de la fase líquida.
7. Nivel de líquido en el contactor.
8. Estrechamiento en forma de venturi; tiene por objeto aumentar la velocidad del vapor con el fin de que éste choque con el extremo de la vaina del termómetro.
9. Línea de retorno del condensado.
10. Alimentación de la mezcla en estudio.
11. Condensador tipo dedo frío para condensar la fase vapor que corresponde a la mezcla en estudio.
12. Alimentación de la camisa de vapor.
13. Refrigerante de la camisa de vapor.
14. Vaina para el termómetro de control de temperatura en la camisa de vapor.
15. Vaina para el termómetro de medición de la temperatura de equilibrio.
16. Orificios para la entrada de vapor al contactor.
17. Llave de aguja para la toma de muestra de la fase líquida.
18. Nivel de líquido en la camisa de vapor.
19. Camisa de vapor.

## V. TECNICA OPERATORIA

### a) Puesta a punto del equipo y método operativo

La sustancia que se debe colocar en la camisa externa debe ser tal que su punto de ebullición permita una mínima diferencia con la temperatura de la cámara de equilibrio (contactor), para permitir de esta manera que la operación se conduzca adiabáticamente.

Para la puesta en marcha se debe colocar en la camisa externa y en el contactor y vaporizador, el líquido puro o la composición de la mezcla binaria, punto de partida del estudio. Luego se inicia el calentamiento de ambas cámaras. Antes de comenzar la toma de muestras se debe verificar que se ha alcanzado el equilibrio, lo cual se comprueba por la constancia de la temperatura.

Experiencias realizadas con este aparato han dado como resultado que el equilibrio se logra después de que ha funcionado al menos **15 minutos** luego de cualquier modificación de la composición de la mezcla en estudio.

Alcanzado este equilibrio, el aparato está en condiciones para iniciar el estudio del sistema en cuestión. Para esto se agrega uno de los componentes (en proporciones que dependen del sistema en estudio) y se espera que se alcance nuevamente el equilibrio.

Para verificar que se ha alcanzado este punto se debe mantener constante la temperatura en dos lecturas consecutivas tomadas con un intervalo no menor de **5 minutos**. Logrado esto se to-

man simultáneamente muestras de la fase líquida y vapor, a la vez que se registra la temperatura de equilibrio.

Esta operación se repite hasta tener un número de puntos suficiente como para poder realizar el informe del trabajo práctico (Este número puede ser de alrededor de 15 puntos. Dado que esta cantidad de puntos no podrá ser alcanzada por una sola comisión, los alumnos deberán entregar una tabla con los datos de **temperatura, fracción molar del líquido y fracción molar del vapor** de las muestras que hayan obtenido. Uniendo los resultados de todas las comisiones se obtendrá el conjunto necesario para poder realizar el informe final del trabajo práctico).

### b) Toma de muestras

Con el fin de lograr resultados óptimos se debe tratar que la toma de muestras se realice en forma simultánea en ambas fases.

Para esto se procede de la siguiente manera: la muestra de la fase líquida se toma a través de la válvula de aguja que está conectada directamente al contactor. Es conveniente tomar muestras de unos **5 ml**, previa purga, con el fin de evitar errores por la diferente composición del líquido que está en el capilar de descarga y no corresponde a la del equilibrio. Esta operación debe realizarse de forma tal que el nivel en el contactor no descienda demasiado.

La muestra de la fase vapor se toma de la válvula de tres vías situada sobre la línea de retorno del condensado, puesto que éste tendrá la misma composición del vapor del cual proviene. En este caso la purga no es necesaria ya que en esta línea la circulación es continua.

Estas tomas de muestra se deben llevar a cabo cuando se verifique la constancia de la temperatura.

### c) Determinación de la composición

La determinación de la composición de la mezcla se realiza mediante **cromatografía**.

### e) Curva de calibrado

Referirse a lo indicado en la **Guía de Trabajos Prácticos de Cromatografía**.

## VI. CALCULOS Y RESULTADOS

1. Confeccionar una tabla con los datos obtenidos y calcular los valores de los coeficientes de actividad experimentales. Las presiones de vapor de los componentes puros se calcularán por medio de la **Ecuación de Antoine**.
2. Realizar el test de consistencia termodinámica por el método de integración para los datos obtenidos experimentalmente.
3. Calcular y graficar los valores de  $g_e$  vs.  $x_1$  obtenidos experimentalmente.
4. Mediante la regresión adecuada de los valores de  $g_e$  determinar que ecuación semiempírica (**Margules** o **Van Laar**) ajusta mejor los datos experimentales y calcular los valores de las constantes **A** y **B** de tal ecuación.
5. Con los valores de **A** y **B** obtenidos según el punto anterior, calcular los valores de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  teóricos. Graficarlos junto con los experimentales, para comparación.

6. Trazar también las siguientes gráficas:

Diagrama **T - x**.

Diagrama **y - x** tomando como base cualquiera de los componentes.

### **CUESTIONARIO**

1. ¿Qué estado de referencia y qué estado tipo se deben elegir y cuáles son las hipótesis que se deben hacer para deducir las expresiones que permiten calcular los coeficientes de actividad a partir de los datos obtenidos en la experiencia?.
2. Construya gráficas de equilibrio entre fases a presión constante para una mezcla binaria con comportamiento perfecto y con comportamiento real justificando cualitativamente las desviaciones de la idealidad.
3. Indique un método para trazar una curva completa **T - x** para una mezcla binaria, conociéndose la temperatura de ebullición y composición del azeótropo. Simplificaciones que se hacen. ¿Qué otro dato necesitaría para no hacer estas simplificaciones?.

### **BIBLIOGRAFÍA**

- DANIELS, MATHEWS and staff - *Experimental Physical Chemistry*.
- GILLILAND - *Introduction to Fractional Distillation*.
- HALA, PICK and FRIED - *Vapor - Liquid Equilibrium*.
- GLASSTONE, S. - *Química Física*.
- HIPKIN and MYERS - *Industrial Engineering Chemistry*, **46**, 2524, (1954).
- PERRY, J.H. - *Chemical Engineer's Handbook*.
- LANGE, Norbert A. - *Handbook of Chemistry*.

**Junio 6, 2000**



# **FISICOQUIMICA**

## *Guía de Trabajos Prácticos*

### **ESTUDIO DEL EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO**

#### **1. OBJETO**

Construcción del diagrama de fases para una aleación binaria simple, con datos de las curvas de enfriamiento.

#### **2. FUNDAMENTO TEORICO**

Una aleación es el producto metálico que resulta de solidificar una disolución líquida de dos o más metales, o en algún caso, con algún elemento no metálico como el carbono.

Cuando la aleación líquida se enfría, se van separando cristales, cuya naturaleza y composición da lugar a los cuatro tipos de aleaciones siguientes:

- a) Tipo eutéctico sencillo.
- b) Tipo disolución sólida sustitucional.
- c) Tipo disolución sólida con compuesto intersticial.
- d) Tipo compuesto intermetálico.

La construcción práctica del diagrama de fases, es generalmente llevada a cabo por el método del análisis térmico usando, para la determinación de temperaturas, una termocupla. Este método se fundamenta en que al aparecer (o desaparecer) una fase, este fenómeno va siempre acompañado por un efecto calórico.

El principio básico de este método y la construcción del diagrama de fases por las curvas de enfriamiento, se ilustran en la figura 1. En la parte superior del diagrama, el comportamiento del

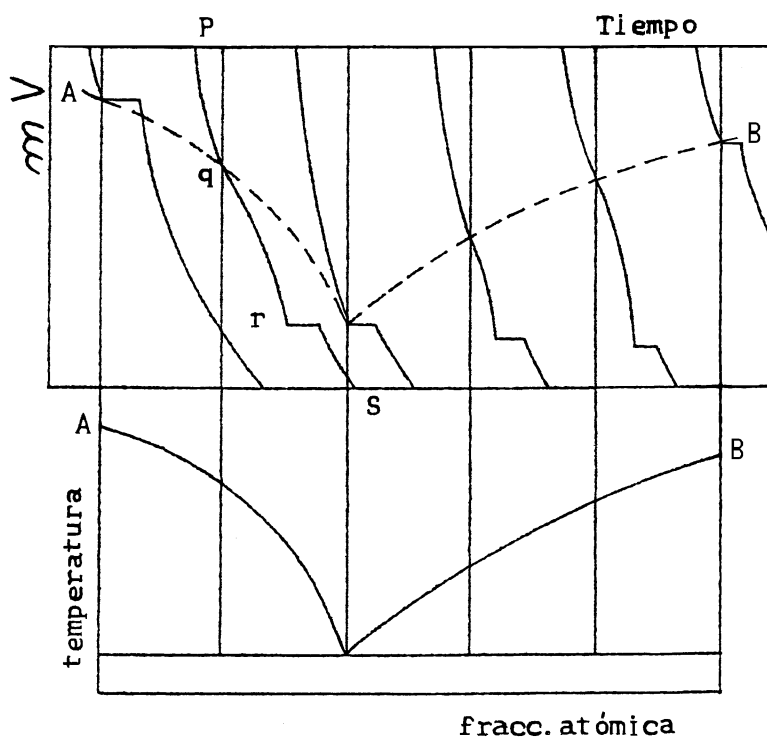
sistema se registra cuando la temperatura se determina en períodos de tiempo.

Para el componente A, por ejemplo, la velocidad de enfriamiento es rápida, hasta que el punto de solidificación se alcanza. De no existir un sub-enfriamiento, la temperatura permanecerá constante (como lo indica la meseta), hasta que todo el líquido se haya solidificado, comenzando entonces la temperatura a descender nuevamente.

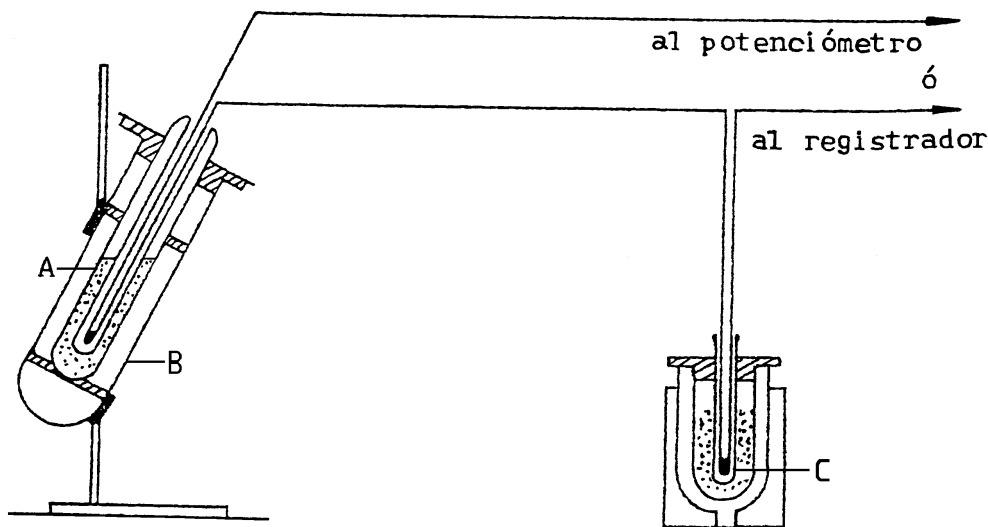
Para una mezcla de dos componentes, la curva de enfriamiento es del tipo pqrs. En el punto q, se empieza a separar A, y en r, ambos A y B, cristalizando como mezcla eutéctica. En q, al aparecer A ocasiona una disminución en la velocidad de enfriamiento, que se manifiesta en un cambio de pendiente de la curva, debido a que la separación de A viene acompañada de una evolución de calor (primera discontinuidad). En r aparece B y la temperatura permanece constante hasta que todo el líquido se ha solidificado (segunda discontinuidad).

El transporte de la primera y segunda discontinuidades, a un diagrama de temperatura en función de la concentración, permitirá determinar los puntos de la curva de equilibrio sólido-líquido, indicada en la parte inferior de la figura 1.

Figura 1



### 3. ESQUEMA DEL CIRCUITO



### 4. TECNICA OPERATORIA

Los tubos que contienen la muestra (A) se colocan dentro de un horno eléctrico (B), con la termocupla dentro del tubo. Las juntas frías (C) se colocan dentro de un recipiente con hielo y agua.

Luego se calienta el horno hasta que la aleación o el metal estén completamente fundidos (a una temperatura no muy por encima de la del metal de mayor punto de fusión).

Se corta el calentamiento y con un milivoltímetro se toman lecturas de la tensión generada por la termocupla cada 15 segundos, hasta que la muestra esté totalmente solidificada. Este procedimiento se repite con las cinco muestras.

### 5. INTERPRETACION DE RESULTADOS

- Se representa gráficamente, milivoltios leídos en función del tiempo, para cada muestra.
- En la gráfica anteriormente construída se determinan, para cada muestra los milivoltios a los que se produce una discontinuidad en la velocidad de enfriamiento.
- Mediante el uso de la tabla correspondiente a la termocupla usada, convertir los milivoltios

determinados en b) a °C.

- d) Para obtener el diagrama de fases, se representan estas temperaturas en función de las fracciones atómicas.

### CUESTIONARIO

1. Deducir la ecuación que permita calcular la temperatura de solidificación de una aleación binaria (líquidos totalmente miscibles, sólidos inmiscibles) que se comporta en forma perfecta, a presión constante.
2. ¿Cómo se podría determinar analíticamente la composición y temperatura de fusión del eutéctico que forman dos metales A y B totalmente miscibles al estado líquido e inmiscibles los sólidos puros que se separan?
3. ¿Cómo procedería experimentalmente y cómo interpretaría los datos obtenidos para construir un diagrama de fases T-x?
4. Cómo determinaría experimentalmente el diagrama de fases de una mezcla binaria donde se sabe que: a) los sólidos son parcialmente miscibles. b) los sólidos y líquidos son parcialmente miscibles.
5. Construya un diagrama de fases en el cual los líquidos sean parcialmente miscibles y el sólido A sea parcialmente miscible con el sólido B para altas concentraciones de éste.
6. Analizar qué ocurre con la composición del eutéctico cuando metales del mismo grupo forman una aleación totalmente miscible al estado líquido, separándose al solidificarse los compuestos puros si:
  - a) la temperatura de fusión del sólido A y B son iguales.
  - b) la temperatura de fusión del sólido puro A es mayor que la del sólido puro B.

**NOTA:** Analizar si la fracción molar del eutéctico es igual, mayor o menor de 0,5.

### BIBLIOGRAFIA:

- DAVISON Y VAN KLOOSTER, *Laboratory Manual of Physical Chemistry*.
- FINDLAY, A., *Prácticas de Fisicoquímica*.
- GLASSTONE, S., *Tratado de Fisicoquímica*.
- MOELLER, T., *Química Inorgánica*.

**Junio 6, 2000**

## FISICOQUIMICA

### *Guía de Trabajos Prácticos*

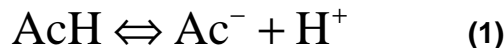
#### CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

##### 1 - OBJETIVO DEL TRABAJO PRACTICO

Determinación de la constante de disociación del ácido acético en solución acuosa, mediante medidas conductimétricas.-

##### 2 - INTRODUCCIÓN

Planteando la condición de equilibrio para la disociación del ácido acético:



y eligiendo los estados de referencia y estados tipo adecuados, se obtiene la siguiente expresión para la constante de disociación:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+}^{\circ} \cdot a_{\text{Ac}^-}^{\circ}}{a_{\text{AcH}}^{\circ}} \quad (2)$$

Cuando la concentración de los solutos tiende a cero esta expresión se puede aproximar por:

$$K_c = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3)$$

donde la concentración del ácido ( $c_0$ ) es directamente medible y el grado de disociación está vinculado con la conductividad equivalente según:

$$\kappa_s = F^2 \sum |z_i| c_i \lambda_i = N_0 \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) = N_0 \alpha \Lambda \quad (4)$$

El grado de disociación puede ser obtenido de esta última en forma aproximada si se considera la conductividad equivalente de los iones independiente de la concentración, e idéntica a su valor a dilución infinita.-

Así, se determinará un grado de disociación aproximado  $\alpha^{(a)}$ :

$$\alpha^{(a)} = \frac{\kappa_s / N_0}{(\lambda_{\text{Ac}^-}^{\circ} + \lambda_{\text{H}^+}^{\circ})} \quad (5)$$

luego; para encontrar  $\alpha^{(a)}$ , se debe evaluar experimentalmente  $\kappa_s$ . Además, para este electrolito se tiene  $N_0 = c_0$

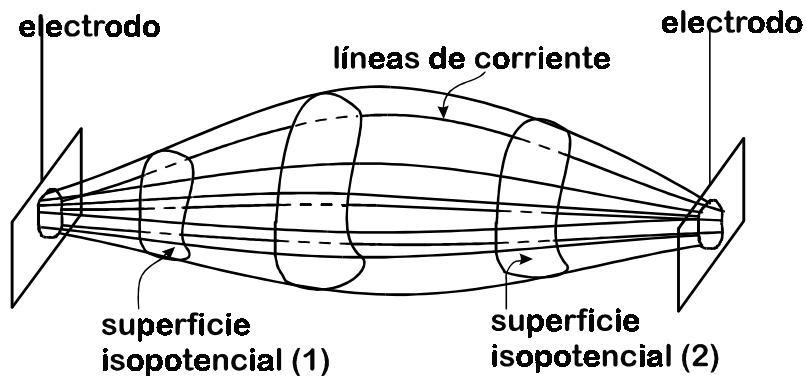
**Aspectos teóricos relacionados con la determinación experimental de  $\kappa_s$**

La determinación experimental de  $\kappa_s$  se realiza a través de la medida de la resistencia del electrolito en una celda de conductividad. Sin embargo no se conoce el vínculo entre ambas variables.

Dicho vínculo se obtiene resolviendo la ecuación diferencial:

$$\frac{I}{A} = i(x, y, z) = -\kappa_s \vec{\nabla} \psi \quad (6)$$

definiendo las condiciones de contorno en base a la geometría de la celda de conductividad.-



**Figura 1**

Asimismo se debe tener presente que la resistencia se define como la relación entre la diferencia de potencial entre dos superficies isopotenciales distintas dentro de una misma fase, y la corriente que circula por ellas. (Ver fig. 1)

$$R = \frac{V_2 - V_1}{I} \quad (7)$$

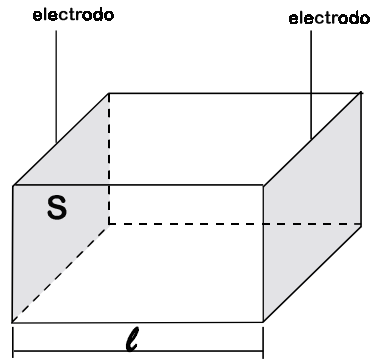
La resolución de (6) y (7) permite arribar a una expresión general de la forma:

$$R = \frac{1}{\kappa_s} k_c \quad (8)$$

$k_c$ = constante de cuba

donde el primer factor depende de la naturaleza del electrolito y su concentración y el segundo de aspectos geométricos relacionados con la celda de conductividad.-

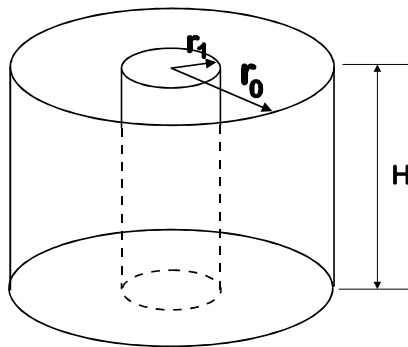
En el caso de dos electrodos planos paralelos que ocupan completamente los lados enfrentados de un recipiente no conductor de sección transversal uniforme: (fig.2)



**Figura 2**

$$k_c = \frac{l}{S} \quad (9)$$

En el caso de dos electrodos cilíndricos concéntricos, con la solución en el espacio anular comprendido entre ambas (fig. 3)



**Figura 3**

$$k_c = \frac{\ln \frac{r_0}{r_1}}{2\pi H} \quad (10)$$

**Determinación de la constante de celda:**

En el caso de las celdas convencionales que no tienen una geometría simple, se recurre a una calibración mediante el uso de una solución de conductividad conocida, evaluando experimentalmente la constante de celda.-

### 3 - TÉCNICA OPERATORIA

#### 3.1. Variación de la conductividad con el volumen:

Medir la conductividad de una solución de AcH de concentración 0,04 M, con distintos niveles de líquido en la celda. Conclusiones.-

#### 3.2. Variación con el lavado:

Llenar la cuba con AcH 0,04 N, medir la conductividad, vaciar y llenar la cuba con agua destilada, medir la conductividad. Repetir el proceso hasta lectura constante. Conclusiones.

#### 3.3 Determinación de la constante de cuba:

Preparar una solución patrón de KCl de concentración 0,1 M, y por dilución de ésta, una de concentración 0,01 M. Llenar la cuba con esta solución, medir la resistencia y calcular la constante de cuba, obteniendo los datos necesarios de bibliografía. Repetir la experiencia utilizando la solución de mayor concentración. Conclusiones.-

#### 3.4. Determinación de la conductividad específica:

Preparar 250 ml de AcH 0,04 N. Luego, por diluciones sucesivas, preparar 200 ml de soluciones 0,02 N; 0,01 N; 0,005N y 0,0025 N.-

Medir la resistencia de cada una de las soluciones comenzando por la más diluída. Calcular la conductividad específica (ec. 8), el grado de disociación (ec. 5) y la constante de disociación aparente:

$$K_c = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Graficar:

$$\kappa_s = f(c_0)$$

$$\kappa_s/N^0 = f(c_0)$$

$$\alpha = f(c_0)$$

$$\ln K_d = f(\sqrt{c\alpha}) = \ln K_c - 2A' \sqrt{c\alpha} \quad (11)$$

Esta última gráfica permite obtener el valor de la constante de equilibrio con mayor precisión, ya que se utiliza la expresión de Debye - Hückel describir el coeficiente de actividad iónico medio, quedando la expresión de la constante:

$$K_d = K_c \gamma_{\pm}^{o_n^2} \quad (12)$$

#### EQUIPO UTILIZADO

El pasaje de corriente desde los electrodos a la solución causa reacciones químicas que producen cambios en la composición de la solución, además los potenciales de electrodo pueden ser aumentados con la correspondiente introducción de errores de medida (a menos que la polarización sea despreciable). Para evitar estos inconvenientes se usa corriente alterna.-

En el Trabajo Práctico se usa un puente de conductividad Doran, que básicamente consiste en un puente Wheatstone que opera con una frecuencia de 1500 Hz.



Las cubas utilizadas (Fig. 4) son de vidrio insoluble. Para trabajos de gran precisión con soluciones extremadamente diluídas se pueden usar cubas de cuarzo.-

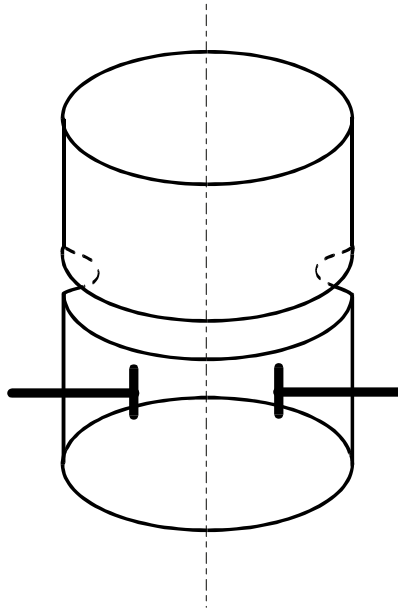
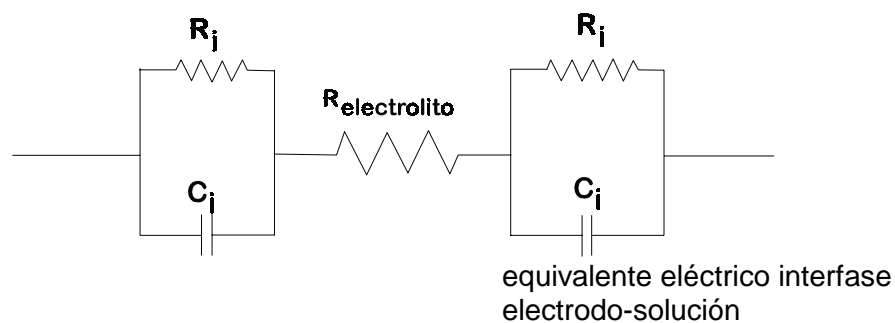


Figura 4

### CUESTIONARIO

- 1 - Deduzca la expresión de  $\alpha$ .
- 2 - ¿Cómo calcularía un valor de  $\alpha$  más correcto?
- 3 - ¿Cómo obtiene  $\Lambda_0$ ?
- 4 - Obtenga la expresión de la constante de equilibrio para la disociación del ácido acético, partiendo de la condición general de equilibrio químico, eligiendo los estados de referencia y estados tipo más adecuados.-
- 5 - Grafique esquemáticamente las curvas de titulación de ácido fuerte con base débil, base fuerte con ácido débil, ácido débil con base débil. ¿Cuándo tiene importancia este método?
- 6 - Grafique esquemáticamente  $\kappa_s = f(c)$  y  $\Lambda = f(c)$  para electrolitos fuertes y débiles.-
- 7 - ¿Por qué puede asegurar que mide solamente la resistencia del electrolito en el trabajo práctico?
- 8- Analice el circuito equivalente para la celda de conductividad:



## **BIBLIOGRAFÍA**

*Prácticas de Fisicoquímica.* A. Findlay, Editorial Médico Quirúrgica, Buenos Aires, 1955.

*Tratado de Fisicoquímica.* S. Glasstone, Aguilar. Madrid, 1953.

*Curso de Química Física.* Ya. Guerasimov y colaboradores, MIR, Moscú, 1977

*The Principles of Electrochemistry.* J. Reilly and W. Rae. Van Nostrand

*Experiments in Physical Chemistry.* J. Wilson y otros, Pergamon

***Junio 6, 2000***

## **FISICOQUIMICA**

### ***Guía de Trabajos Prácticos***

#### **NUMERO DE TRANSPORTE**

##### **INTRODUCCIÓN**

Esencialmente existen tres métodos por medio de los cuales se pueden determinar **números de transporte**:

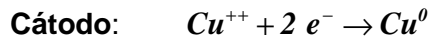
- a - Método de Hittorf**
- b - Método del límite móvil**
- c - Medidas de FEM de pilas de concentración**

En el presente T.P. se utilizará el método de Hittorf para la determinación del **número de transporte del ión  $\text{Cu}^{++}$**  en una solución de  **$\text{SO}_4\text{Cu}$** .

##### **CONSIDERACIONES PREVIAS**

Determinar el número de transporte de un ión significa poder cuantificar la contribución del mismo a la corriente total que circula a través de una superficie de referencia, como consecuencia de la existencia de un gradiente de potencial eléctrico, pero en ausencia de un gradiente de potencial químico. Entonces el problema radica en el diseño de un dispositivo en el cual se pueda verificar este fenómeno y que a su vez permita la determinación cuantitativa del número de transporte.-

Para generar un campo eléctrico dentro de un electrolito, se colocarán dos electrodos y se aplicará entre ellos una diferencia de potencial. Si los electrodos son, como en este caso, de Cu y el electrolito es  $\text{CuSO}_4$ , se producirán las siguientes reacciones de electrodo como consecuencia de la diferencia de potencial aplicada:

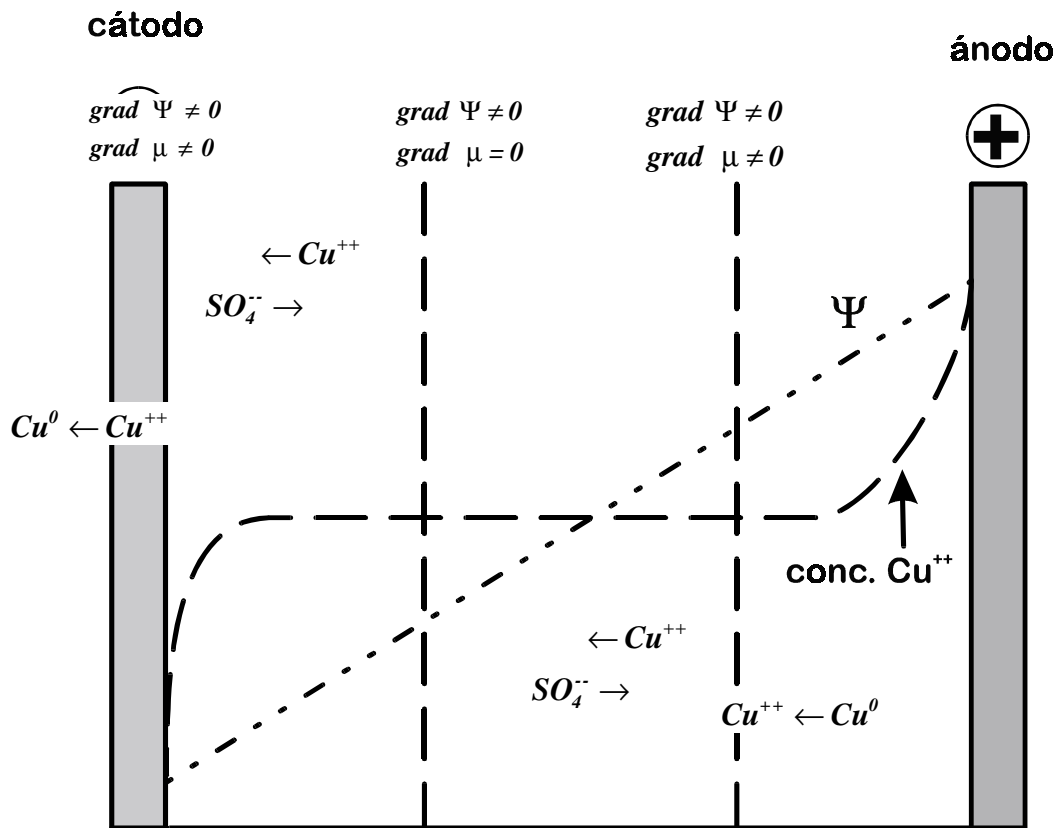


Esto implicará el consumo (cátodo) y la producción (ánodo) de  $\text{Cu}^{++}$ , con lo cual se dará origen a un gradiente de concentración en las proximidades de los electrodos que en principio sería un obstáculo para la determinación que se pretende hacer. Sin embargo resultará útil, como se muestra a continuación:

##### **DESCRIPCION DEL METODO**

El **método de Hittorf** consiste en utilizar una celda de electrólisis en la que las zonas anódicas y catódicas están separadas por una región central en la que, si bien existe gradiente de potencial eléctrico, el gradiente de potencial químico es nulo.

Esquemáticamente:



**Fig. 1:** Variación de potencial y concentración en la celda de electrólisis

Por lo tanto, en este método se aprovechan las tres regiones: la central; que cumple con las condiciones de la definición de número de transporte; y las regiones próximas a los electrodos (ánodo y cátodo) que permiten evaluar las cantidades acumuladas, mediante las cuales se accederá al valor del número de transporte.-

**Balance másico:** cuando haya circulado por la celda de electrólisis una cantidad de carga eléctrica equivalente a 1 Faraday (96.484 culombios = carga de 1 mol de electrones = transformación de un equivalente de sustancia), se cumplirá el siguiente balance másico en los tres compartimientos:

Región anódica	Región catódica:
<b>Reacción química:</b>	<b>Reacción química:</b>
+ 1 eq. de $Cu^{++}$ por disolución	- 1 eq. de $Cu^{++}$ por deposición
<b>Migración:</b>	<b>Migración:</b>
- $t^+$ eq. de $Cu^{++}$	+ $t^+$ eq. de $Cu^{++}$
+ $t^-$ eq. $SO_4^{-2}$	- $t^-$ eq. de $SO_4^{-2}$
<b>Ganancia neta de electrolito:</b>	<b>Pérdida neta de electrolito:</b>
$t^-$ eq. de $SO_4Cu$	$t^-$ eq. de $SO_4Cu$

**Región central:** no hay pérdida ni ganancia neta de electrolito

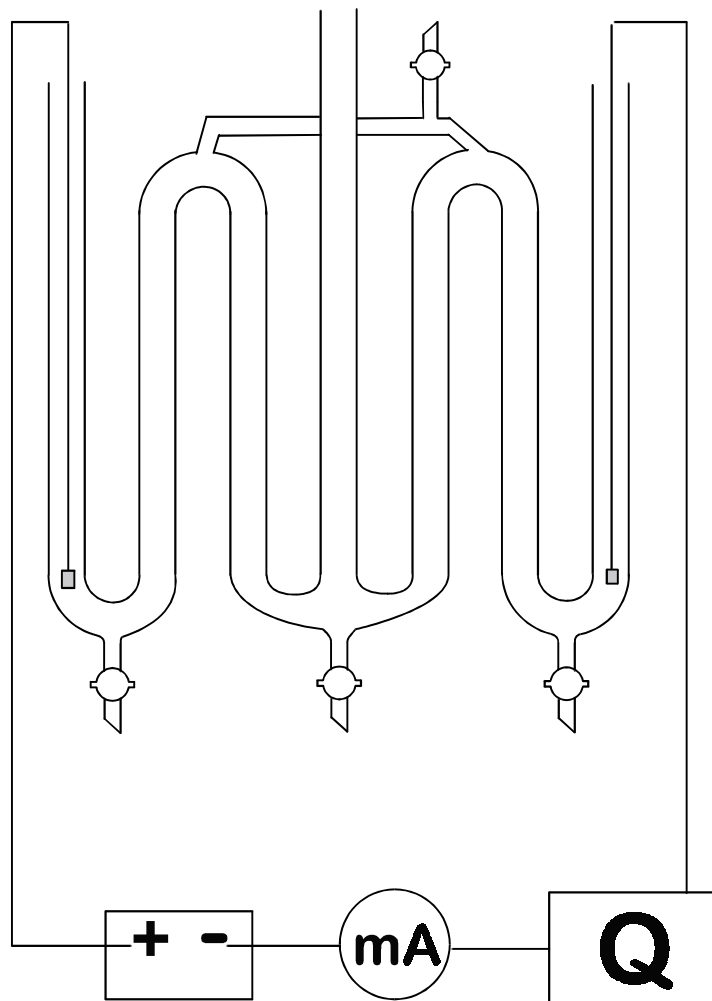
Para cualquiera de las dos regiones; anódica o catódica; cuando haya circulado una cantidad de carga eléctrica igual a Q culombios, se cumplirá:

$$96.484 \text{ C} \text{ ----- } t \text{ eq. SO}_4\text{Cu}$$

$$Q \text{ C} \text{ ----- } \Delta \text{ eq. SO}_4\text{Cu}$$

Por lo tanto, se deberá determinar la cantidad de carga eléctrica circulada durante la electrólisis y los equivalentes de **SO<sub>4</sub>Cu** involucrados, ganados o perdidos según se trate del compartimiento anódico o catódico repectivamente.-

**ESQUEMA DEL EQUIPO A UTILIZAR**



**Fig. 2:** Aparato de Hittorf

**DETERMINACION DE  $\Delta E_q$ :** debido a que no es posible conocer con precisión el volumen de solución que contiene cada región del **aparato de Hittorf**; se debe suponer que el agua no

participa del proceso migracional, y por lo tanto su cantidad permanece constante durante la electrólisis.-

Esta suposición permitirá; pesando el compartimiento anódico después de la electrólisis y determinando la cantidad de **SO<sub>4</sub>Cu** que contiene; calcular la cantidad de agua. Conocida la masa de **SO<sub>4</sub>Cu** que contiene la solución original, se podrá determinar la variación de la masa de **SO<sub>4</sub>Cu**, y por lo tanto el  $\Delta Eq$ .-

### TÉCNICA OPERATORIA

Lavar con agua destilada y luego con solución de **sulfato de cobre** el **aparato de Hittorf**. Llenar el equipo con la solución cuidando que no queden burbujas de aire sobre los electrodos ni en las paredes. Llenar la bureta y el manómetro del culombímetro con agua destilada. Verificar el cierre perfecto de los tapones del mismo. Conectar los electrodos del culombímetro directamente a la fuente de corriente continua y hacer circular una corriente de 10 mA durante 5 minutos. Una vez saturada el agua con los gases que se desprenden, conectar convenientemente el equipo completo. Realizar la electrólisis haciendo circular una corriente de 10 mA durante aproximadamente 45 minutos. A medida que las ramas del manómetro se desnivelan, retirar agua de la bureta de modo de mantener la presión constante. recoger el agua evacuada en un vaso de precipitados limpio y seco, previamente tarado.-

Una vez terminada la electrólisis, desconectar y vaciar primero la zona intermedia. Recoger la solución del compartimiento anódico en un vaso de precipitados limpio y seco, previamente tarado.

#### Procedimiento:

**a** - Tomar la totalidad de la solución contenida en el compartimiento anódico luego de la electrólisis y pesarla. Diluirla hasta una concentración adecuada para la titulación complejométrica del **Cu<sup>++</sup>**. Titular con EDTA 0,05 M.

**b** - Realizar el mismo procedimiento con una cantidad similar de solución original.-

Obtener  $R = \text{masa de SO}_4\text{Cu} / \text{masa de H}_2\text{O}$

**c** - De la titulación del punto (**a**) obtener: masa de **SO<sub>4</sub>Cu** después de la electrólisis (**m<sub>d</sub>**) y masa de agua del compartimiento anódico (**W<sub>a</sub>**). La masa de **SO<sub>4</sub>Cu** que había originalmente en el compartimiento anódico (**m<sub>i</sub>**) será entonces:

$$m_i = R \cdot W_a,$$

y  $\Delta Eq$ :

$$\Delta Eq = \frac{m_d - m_i}{Pe_{\text{SO}_4\text{Cu}}}$$

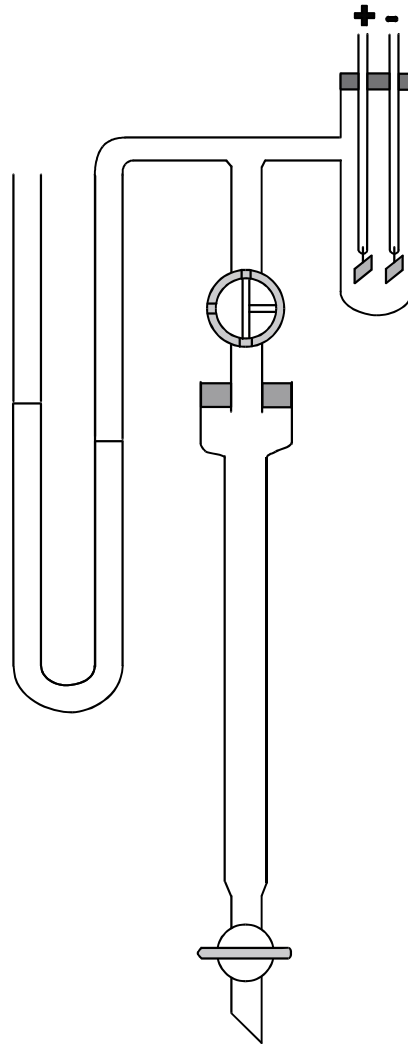
#### Determinación de Q:

Para determinar la cantidad de electricidad que ha circulado se utilizará un **culombímetro**, conectado en serie con el **aparato de Hittorf**. Los más comunes son los de **cobre**, de **plata** y de **gas detonante**. Se utilizará este último, dado la sencillez de su manejo y la exactitud de las medidas. El detalle de su construcción se puede apreciar en la **Fig.3**

Su funcionamiento se basa en la determinación del volumen de gas producido por la electrólisis del agua. Consta de una celda con electrodos de platino y solución de dicromato de potasio, la que está conectada a una bureta y un manómetro. La bureta se va descargando de

forma tal de mantener la presión en el culombímetro igual a la atmosférica. Una vez terminada la experiencia, se determina el volumen de agua recogido, que será igual al volumen de gas generado.-

Por otra parte, un culombio produce 0.174 ml de gas en condiciones normales de presión y temperatura ( $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P = 1\text{ atm}$ ). Por lo tanto, deberá corregirse el volumen obtenido llevándolo a condiciones normales y además tener en cuenta la corrección de la presión por la influencia de la presión de vapor del agua contenida en el culombímetro, según la temperatura ambiente. La determinación del volumen de agua se hará por pesada.-



**Fig. 3:** Culombímetro de gas detonante

### CUESTIONARIO

- 1) Definición de número de transporte. Dependencia con la concentración.-
- 2) Qué limitaciones tienen las siguientes expresiones:

$$t_j = \frac{N_j \lambda_j}{\sum N_j \lambda_j}$$

$$\sum t_j = 1$$

$$t_j = \frac{\lambda_j}{\sum \lambda_j}$$

- 3) Cuáles son las posibles causas de error en la determinación del número de transporte por el método de Hittorf
- 4) ¿Por este método puede llegar a calcularse un número de transporte negativo?. ¿Qué significado físico tendrá una respuesta afirmativa?.-
- 5) Describa el método del límite móvil

### BIBLIOGRAFÍA

- *Prácticas de Fisicoquímica*. A. Findlay y J.A. Kitchener, Editorial Médico Quirúrgica, Buenos Aires, 1955.

**Junio 6, 2000**



## FISICOQUIMICA

### *Guía de Trabajos Prácticos*

#### PILAS

##### INTRODUCCIÓN

Una reacción redox común, que se realiza en forma espontánea, consta de un proceso de oxidación y uno de reducción en los cuales la transferencia de electrones **NO ES CONTROLABLE**, o sea que dicha transferencia se realiza dentro de la solución (interna).-

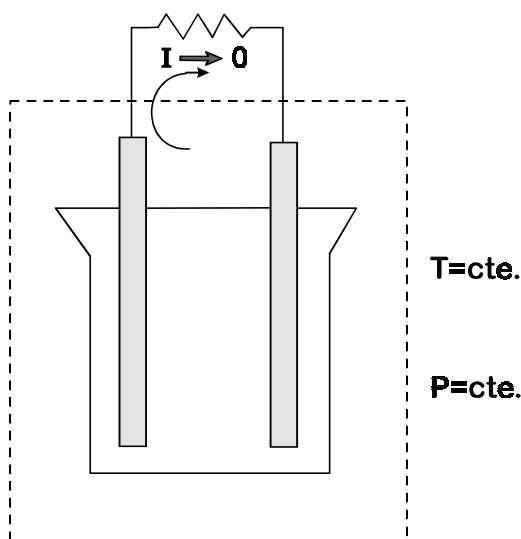
Si este mismo proceso se realiza separando la **oxidación** de la **reducción** mediante el suministro o eliminación de electrones **por fuera** de la solución, la reacción pasará a ser **controlable** y a este sistema se lo denomina **celda electroquímica**.-

Las **celdas electroquímicas** son dispositivos que se utilizan para transformar energía química en eléctrica, o para producir sustancias.

El proceso involucrado puede ser una reacción química ordinaria, la transferencia de una especie química de un nivel de concentración a otro, etc. El requisito esencial es que debe ser posible realizarlo como resultante de un proceso de oxidación y otro de reducción, cada uno de los cuales ocurre separadamente en un electrodo apropiado.-

De la definición dada anteriormente se desprende que el proceso que tiene lugar en una **celda electroquímica** es **termodinámicamente irreversible**. Para que puedan aplicarse al mismo los conceptos de la Termodinámica clásica se debe lograr que las celdas electroquímicas sean capaces de actuar en forma **reversible**, para lo cual es indispensable que el proceso sea infinitamente lento. Lo que se hace es medir la **diferencia de potencial entre los electrodos** de la celda electroquímica por el método **potenciométrico**. Éste permite reducir la corriente que circula por la celda electroquímica hasta un nivel para el cual se logre una aproximación adecuada al comportamiento reversible (concepto de reversibilidad termodinámica). En estas condiciones, la celda electroquímica se denomina **pila**.-

El sistema puede representarse de la siguiente forma:



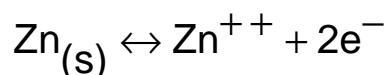
## DEFINICIÓN Y TIPO DE ELECTRODOS

Se denomina **electrodo** o **semipila** al conjunto formado por un conductor y una especie química en sus estados oxidado y reducido.-

Según las características del electrodo en cuanto a la relación conductor-electrolito, se pueden clasificar en tres grupos:

a) Conductor metálico en contacto con una solución de una de sus sales totalmente soluble. El conductor constituye la especie química reducida.

Ejemplo:  $Zn^0/Zn^{++}$



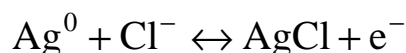
b) Conductor (metálico o no) en contacto con las especies químicas oxidada y reducida. Observar que el conductor no interviene en la reacción redox.

Ejemplo:  $Fe^{++}/Fe^{+++}$  con conductor de platino

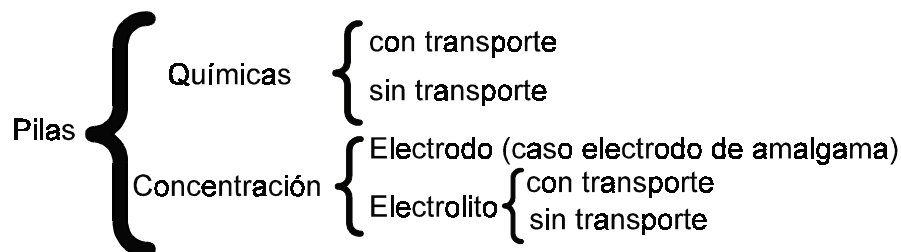


c) Conductor de un metal **A** en contacto con una sal poco soluble (**XA**) y con una solución de una sal soluble del mismo anión (**XB**)

Ejemplo: **Ag, AgCl/KCl**



## CLASIFICACIÓN DE PILAS



En las pilas químicas se produce una reacción química neta.

En las pilas de concentración, ambas semipilas son iguales pero con diferente concentración del material de electrodo o de la solución electrolítica. Como consecuencia del funcionamiento de la pila, se produce una variación en dichas concentraciones.-

En el caso en que exista un potencial de contacto líquido en la interfase entre las dos soluciones electrolíticas, se tendrá una pila **con transporte**, en caso contrario, será una pila **sin transporte**.-

## POTENCIAL DE UNA PILA

La condición de equilibrio electroquímico a T y P constantes puede escribirse:

$$\Delta G + W_e = 0$$

El trabajo eléctrico puede evaluarse en base a la carga transportada por los electrones y el potencial eléctrico de equilibrio

$$W_e = v_e^{\text{red.}} \cdot z_e \cdot FE_{\text{red.}} + v_e^{\text{ox.}} \cdot z_e \cdot FE_{\text{ox.}}$$

donde  $z_e = -1$  y  $V_e$  será positivo para la reacción de oxidación y negativo para la de reducción. Considerando un número  $n$  de electrones intercambiados y reemplazando se tiene:

$$\Delta G = -nF(E_{\text{red.}} - E_{\text{ox.}}) = -nFE_p$$

En el estado tipo:

$$\Delta G^0 = -nF(E_{\text{red.}}^0 - E_{\text{ox.}}^0) = -nFE_p^0$$

Reemplazando en la isoterma de reacción:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J$$

se arriba a la **ecuación de Nernst**:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln J$$

Aplicando esta ecuación se puede obtener el **potencial de equilibrio** del electrodo o semipila, si se construye la pila con el electrodo citado y el electrodo normal de hidrógeno.-

#### TIPOS DE UNIÓN DE ELECTRODOS. NOMENCLATURA

La unión de los dos electrodos que conforman la pila se puede realizar de dos maneras diferentes:

a) mediante un conductor de primera especie (metálico)

En este caso existe flujo de electrones a través de la unión.-

b) Mediante un conductor de segunda especie (electrolito). Aquí hay un flujo de iones.-

Si se utiliza el caso a) se obtienen pilas **sin transporte** y **sin potencial de contacto líquido** (al colocar dos elementos o sustancias distintas en contacto entre sí, aparece una diferencia de potencial, que para el caso en que se tengan dos soluciones diferentes se denomina potencial de contacto líquido).-

Si se utiliza el caso b) siempre aparecerá el potencial de contacto líquido, el que puede hacerse despreciable mediante un puente salino formado por una solución concentrada de una sal cuyos iones tengan aproximadamente igual movilidad, como por ejemplo **cloruro de potasio** o **nitrate de amonio**. En este caso se tendrá una pila **sin transporte**.-

En el caso en que los dos electrodos estén separados por una membrana permeable, que permite el paso de materia, el potencial de contacto líquido adquiere un valor considerable. En este caso se tendrá una pila **con transporte**.-

#### Nomenclatura:

- **Única línea vertical**: representa la interfase sólido-líquido entre un conductor (generalmente metálico) y una solución.-

Ejemplo:  $Zn/SO_4Zn (m_1)$

- **Línea vertical doble**: representa la unión entre dos soluciones mediante un puente salino.

Ejemplo:  $Zn/SO_4Zn (m_1) // SO_4Cu (m_2) / Cu$  (pila química sin transporte)

- **Línea vertical punteada:** representa la unión entre dos soluciones mediante una membrana permeable.

Ejemplo:  $\text{H}_2/\text{HCl} (m_1) \text{---} \text{HCl}(m_2)/\text{H}_2$  (pila de concentración con transporte)

- En los casos en que exista un conductor inerte, éste se antepone al par redox, y de existir un gas se coloca a continuación la presión correspondiente.

Ejemplo:  $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ atm})/\text{HCl} (m_1) \dots$

- En el caso de un electrodo formado por un metal (**A**) en contacto con una sal poco soluble (**XA**) y con una solución de una sal soluble del mismo anión (**XB**), la nomenclatura a utilizar es la siguiente: **A,XA/XB(m<sub>1</sub>)...**

Ejemplo:  $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl} (m_1)$

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl} (m_1)$

**Convención:** se escribirán las pilas de forma tal que el electrodo de la izquierda represente la oxidación (**ánodo**) y el de la derecha represente la reducción (**cátodo**).

## EXPERIENCIAS

Se medirán los potenciales de los distintos electrodos respecto de uno cualquiera de ellos.

Con estos datos se construirá una tabla de potenciales de **oxidación** o **reducción** con respecto al electrodo elegido.

Luego, por combinación de electrodos, se obtendrán pilas cuya FEM se comparará con la calculada a partir de la tabla anterior.

## I. PILAS QUÍMICAS

Para los siguientes electrodos:

1 -  $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl} (\text{sat})$

2 -  $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl} (1\text{m})$

3 -  $\text{Hg}, \text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 (1\text{m})$

4 -  $\text{Hg}, \text{HgO}/\text{NaOH} (1\text{m})$

5 -  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 (\text{sat})$

6 -  $\text{Pt}/\text{FeSO}_4 (0,1\text{m}), \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (0,1\text{m})$

a) Plantear la expresión desarrollada del potencial de electrodo, adoptando los estados de referencia, escalas de concentraciones y especificando el estado tipo que corresponda para cada una de las especies que intervienen.

b) Escribir todas las pilas químicas que se puedan armar con ellos.

c) Armar las pilas, utilizando una solución de KCl saturada como puente salino. Medir su FEM.

**ATENCIÓN:** Tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Enjuagar con piseta los electrodos después de retirarlos del recipiente donde se encuentran y antes de volver a colocarlos en los mismos.

- Leer la FEM cuando ésta adquiera un valor aproximadamente constante, pero no demorar más de 2 minutos, pues de lo contrario podrían mezclarse las soluciones de los electrodos.

## II. PILAS DE CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO

### II.A. Sin Transporte

Para la siguiente pila:



- Plantear las semirreacciones. Deducir la ecuación de Nernst correspondiente.-
- Medir la FEM. Cada una de las celdas electroquímicas químicas que forman esta pila de concentración ya están armadas. Sólo se deberá proceder a unir los electrodos de Ag, AgCl entre sí.-

### II.B. Con Transporte

Para la siguiente pila:



- Plantear las semirreacciones. Deducir la ecuación de Nernst correspondiente.-
- Medir la FEM. Para ello, colocar uno de los electrodos en el recipiente que contiene al otro. Una vez realizada la medida, volver inmediatamente los electrodos a su lugar,-

## III. APLICACIONES DE LA MEDICION DE FEM DE PILAS

### III.A. Determinación aproximada del número de transporte:

Determinar el número de transporte de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  a partir de los resultados obtenidos en el ítem II.-

### III.B. Determinación de $E^0$ y $\gamma_{\pm}^0$ con una pila química.

Para la siguiente pila:



donde  $m=0,01\text{m}; 0,03\text{m}; 0,07\text{m}$

- Plantear las semirreacciones. Deducir la ecuación de Nernst correspondiente.
- Medir las FEM
- Determinar  $E^0$  a partir de las medidas de FEM
- Calcular  $\gamma_{\pm}^0$  para  $m=0,07$

### III.C. Determinación de $\gamma_{\pm}^0$ con una pila de concentración sin transporte.

- Medir la FEM de la pila II.A. reemplazando la concentración 0,01 m por 0,03 m.-
- Utilizando ambos valores de FEM, calcular  $\gamma_{\pm}^0$  para  $m=0,07$

## Bibliografía

- Palmer W.G., *Química Física Experimental*, Bs. As. EUDEBA, 1966.-  
 Findlay, A., *Prácticas de Fisicoquímica*, Bs. As. Editorial Médico-Quirúrgica, Octava edición, 1955.-

**Junio 6, 2000**

## FISICOQUIMICA

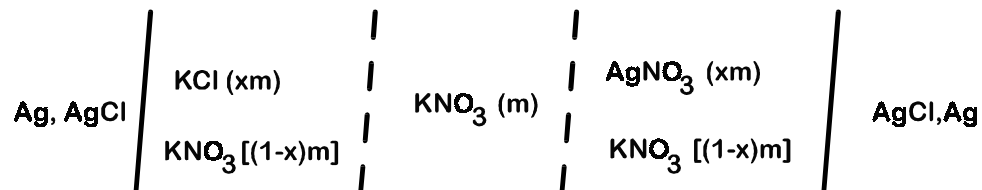
### *Guía de Trabajos Prácticos*

#### DETERMINACION DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL AgCl POR MEDICIONES DE FEM

#### CONCEPTOS TEORICOS

Hay dos tipos de juntas líquidas que se encuentran comúnmente en estudios electroquímicos: “**homoiónicas**”, formadas por yuxtaposición de soluciones que difieren solamente en la concentración de sus iones; y “**heteroiónicas**”, que involucran diferentes especies iónicas. Los potenciales de las juntas “**heteroiónicas**” no están sujetos a una definición termodinámica simple, lo cual lleva a la necesidad de su eliminación en tales cálculos. Esta eliminación se ha intentado por métodos matemáticos y físicos, pero siempre involucra alguna hipótesis extra-termodinámica.

El método descrito en este trabajo práctico involucra el estudio de celdas que contienen soluciones de concentración variable de iones distintos, lo cual da lugar a potenciales de junta líquida, pero mantenidos a fuerza iónica constante por la presencia de un electrolito adicional que no toma parte en las reacciones de los electrodos. La extrapolación a concentración tendiendo a cero de los iones distintos elimina los potenciales de junta líquida. El efecto del electrolito inerte se puede eliminar por la subsiguiente extrapolación a fuerza iónica tendiendo a cero. Este método se aplicará para determinar el valor de  $K_{ps}$  del **AgCl**, para lo cual se construirá la siguiente pila:



La **concentración iónica total** en cada solución es  $m$ , pero una fracción,  $x$ , de ésta se compone de  $\text{Cl}^-$ , en el compartimiento de la izquierda, y  $\text{Ag}^+$ , en el compartimiento de la derecha

La expresión de la **FEM** será:

$$E = \pm E_j + \frac{RT}{\eta F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+(s+xm)}^{o'}}{a_{\text{Ag}^+(s)}^{o'}} \quad (1)$$

donde  $E_j$  es la suma de todos los potenciales de junta líquida (desconocidos)

El producto de solubilidad:

$$K_{ps} = a_{\text{Ag}^+}^{o'} a_{\text{Cl}^-}^{o'} \quad (2)$$

se puede utilizar para eliminar la concentración de la  $\text{Ag}^+$  en el compartimiento de la izquierda, dando lugar a:

$$E - k \log a_{\text{Ag}^+ (s+xm)}^{0'} a_{\text{Cl}^- (s+xm)}^{0'} = -k \log Kp_s \pm E_j \quad (3)$$

donde  $k = 1.9844 \cdot 10^{-4} T$ .

introduciendo los coeficientes de actividad, la (3) quedará:

$$E - 2k \log(s + xm) = -k \log Kp_s + 2k \log \gamma_{\pm(s+xm)}^{0'} \pm E_j \quad (4)$$

Como se trabajará en condiciones tales que:  $m$  y  $xm \gg s$ , la ecuación (4) se reduce a:

$$E - 2k \log(xm) = -k \log Kp_s + 2k \log \gamma_{\pm(m)}^{0'} \pm E_j \quad (5)$$

Los últimos dos términos de esta ecuación no pueden ser definidos independientemente sólo por la termodinámica, lo cual constituye la principal limitación para el uso de celdas con juntas líquidas **heteroiónicas**.

Del examen de la ecuación (5), se muestra que si  $m$  se mantiene constante mientras se varía  $x$ , la extrapolación a  $x=0$  debería dar:

$$\left[ E - 2k \log(xm) \right]_{x \rightarrow 0} = -k \log Kp_s + \left[ 2k \log \gamma_{\pm(m)}^{0'} \right]_{x \rightarrow 0} \quad (6)$$

dado que  $E_j = 0$ ; ya que el único electrolito presente sería  $KNO_3$

Con el fin de permitir una representación gráfica más compacta de los resultados experimentales, se agrega el término  $2kA\sqrt{m}$  a ambos lados de la ecuación (6)

$$\left[ E - 2k \log(xm) + 2kA\sqrt{m} \right]_{x \rightarrow 0} = -k \log Kp_s + \left[ 2k \log \gamma_{\pm(m)}^{0'} + 2kA\sqrt{m} \right]_{x \rightarrow 0} \quad (7)$$

donde  $A$  es la **constante de Debye-Hückel** a la temperatura de la experiencia.

Al término de la izquierda de la ecuación (7) se lo denominará  $\Phi_{x \rightarrow 0}$ .

Experimentalmente se lo obtiene calculando para cada punto de una experiencia a  $m=cte$ , el valor de  $\Phi$  correspondiente y graficándolo en función de  $x$ .

Si posteriormente se grafican los valores obtenidos de  $\Phi_{x \rightarrow 0}$  para cada  $m$  y se extrapola a  $m=0$ , la ecuación (7) queda:

$$\Phi_{\substack{x \rightarrow 0 \\ m \rightarrow 0}} = -k \log Kp_s \quad (8)$$

### TECNICA OPERATORIA

La pila se construirá con dos vasos de precipitados de 250 ml.

En uno de ellos se colocarán 100 ml de  $KCl$  de molalidad  $m_1$  y 100 ml de  $NO_3K$   $m_1$ .

En otro vaso se tendrá 100 ml de  $AgNO_3$   $m_1$  y 100 ml de  $KNO_3$   $m_1$ .

Los electrodos son de **Ag** recubiertos electrolíticamente por una capa de **AgCl**. El circuito se cerrará por medio de un tubo de vidrio curvo, lleno con solución de **KNO<sub>3</sub> m<sub>1</sub>** .-

Para hacer variar **x** se procederá de la siguiente manera:

**1** - Al mezclar 100 ml de **KCl m<sub>1</sub>** con 100 ml de **KNO<sub>3</sub> m<sub>1</sub>** se obtienen 200 ml de solución con una concentración **xm<sub>1</sub>** de **KCl** y **KNO<sub>3</sub>** donde **x=0.5**.-

**2** - Se extraen 100 ml de esta solución y se agregan 100 ml de **KNO<sub>3</sub> m<sub>1</sub>**, obteniéndose 200 ml de una solución **xm<sub>1</sub>** en **KCl** y **(1-x)m<sub>1</sub>** en **KNO<sub>3</sub>**, donde **x=0.25**.-

**3** - Se repite esta operación de tal manera de obtener ahora 200 ml de una solución donde **x=0.125**.-

**4** - Los pasos **1** a **3** se repiten para la solución de **AgNO<sub>3</sub>** y **KNO<sub>3</sub>**.-

**5** - Por medio de un potenciómetro o un tester se determina la **FEM** para cada valor de **x**, y haciendo uso de la ecuación **(7)** se calculan los distintos valores de  $\Phi_{x \rightarrow 0}$  a **m=m<sub>1</sub>**.-

**6** - Los pasos **1** a **5** se repiten para dos concentraciones más: **m<sub>2</sub>** y **m<sub>3</sub>**, obtenidas por diluciones sucesivas de las soluciones originales.-

**7** - Con los tres valores de  $\Phi_{x \rightarrow 0}$  a **m=m<sub>1</sub>**, **m=m<sub>2</sub>** y **m=m<sub>3</sub>** se obtiene la gráfica de

$$\Phi_{\substack{x \rightarrow 0 \\ m \rightarrow 0}} = -k \log Kp_s$$

## CUESTIONARIO

**1** - ¿Por qué se elimina el potencial de contacto líquido cuando se hace tender **x** a **cero**?

**2** - El coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}^0$ , ¿es función de **x**? Justifique la respuesta.-

**3** - Describa el principio de funcionamiento de un circuito potenciométrico.-

## BIBLIOGRAFÍA

- Harned y Owen "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions"

- Benton Brooks Owen. *Journal American Chemical Soc.* **60**, 2229 (1938)

**Junio 6, 2000**



## FISICOQUIMICA

### Guía de Trabajos Prácticos

#### TENSIÓN SUPERFICIAL

##### INTRODUCCIÓN

Las moléculas que se encuentran en la superficie de un líquido son atraídas hacia el seno del mismo por las moléculas interiores. La fuerza resultante que actúa en un plano tangente a la superficie, por unidad de longitud, se denomina **tensión superficial**.-

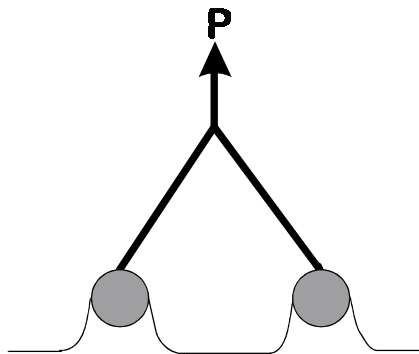
Este fenómeno tiene importantes aplicaciones prácticas, como ser en el estudio de la química macromolecular, en la concentración de metales por flotación, en bacteriología, etc.-

Existen varios métodos para medir tensión superficial, entre otros:

- Ascenso capilar
- Tamaño de las gotas
- Presión de burbuja
- Desprendimiento del anillo

En el presente Trabajo Práctico se utilizará el método **de desprendimiento del anillo**.-

El mismo consiste en medir la fuerza necesaria para desprender un anillo horizontal de alambre de la superficie del líquido. El equipo más utilizado es **la balanza de torsión (du Nouy)**. También puede usarse una balanza analítica común en la cual se reemplaza uno de los platos por el anillo. Éste es empujado hacia arriba por el giro del alambre de torsión o por el agregado de pesas.-



Para un sistema idealizado, la fuerza necesaria para romper la película líquida es igual a  $4\pi R\sigma$ , donde  $R$  es el radio medio del anillo y  $\sigma$  la tensión superficial del líquido. La duplicación del perímetro  $2\pi R$  se debe a que hay dos líneas de separación entre el líquido y el alambre, una en el exterior y otra en el interior del anillo. Este tratamiento se cumple para líquidos de ángulo de contacto cero y para una situación ideal en donde el anillo sostiene una capa cilíndrica de líquido antes de desprenderse.-

Como la forma del líquido retenido influye en la fuerza necesaria para la ruptura, se debe utilizar un factor de corrección. Éste se encuentra tabulado en función de las relaciones  $R^3/V$  y  $R/r$ , donde  $V$  es el volumen de líquido retenido y  $r$  es el radio del alambre.-

Entonces la tensión superficial estará dada por la ecuación:

$$\sigma = \frac{PF}{4\pi R}$$

donde:

P = mg

F = factor de corrección

En este caso se utilizará un método indirecto para la determinación de la tensión superficial, como es el trazado de una curva de calibrado que permita relacionar la tensión superficial de un líquido con la fuerza necesaria para desprender el anillo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### A) Determinación de la tensión superficial de sustancias puras

Medir la tensión superficial de líquidos tales como: agua destilada, acetona, tetracloruro de carbono o soluciones de tensión superficial conocida. Las drogas deberán ser de gran pureza, puesto que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas puede modificar mucho la tensión superficial. Obtener los valores de  $\sigma$  de las sustancias puras de la bibliografía. Trazar la curva  $\sigma$  versus ángulo de torsión medido. Esta curva servirá posteriormente para determinar la tensión superficial de una sustancia incógnita, conocido el ángulo de torsión necesario para desprender el anillo.-

Antes de realizar cada medición, lavar el anillo con solución sulfocrómica, enjuagar con agua destilada, secar con papel de filtro y enjuagar con el líquido a utilizar. El recipiente en el que se coloca la sustancia también debe ser enjuagado debidamente con dicha sustancia.-

### B) Determinación de la influencia de la longitud de la cadena sobre la actividad superficial de los alcoholes alifáticos

Las soluciones acuosas de muchas sustancias, aún cuando sean bastante diluídas, tienen tensiones superficiales mucho menores que la correspondiente al agua pura. Las sustancias que producen este efecto se denominan **tensoactivas**. Los ejemplos más comunes son los alcoholes superiores y los ácidos grasos y sus sales: los jabones.-

En estas soluciones, las moléculas de soluto están orientadas en la superficie con la cadena hidrocarbonada hacia el exterior y el grupo polar hacia el interior del líquido. Esto explica que la actividad superficial aumente rápidamente con el aumento del peso molecular, es decir con la longitud de la cadena.-

También existen sustancias que producen el efecto inverso, es decir que aumentan la tensión superficial del agua, es el caso de los electrolitos.-

#### Técnica operatoria

Medir la tensión superficial de soluciones 0,2 M de los siguientes alcoholes: metanol, etanol, propanol, butanol y n-pentanol (alcohol amílico).-

Representar los resultados en un gráfico de tensión superficial en función del número de átomos de carbono.-

### C) Variación de la tensión superficial con la concentración y cálculo de la adsorción relativa

En las soluciones acuosas de sustancias tensoactivas, la concentración en la superficie es mayor que en el interior de la solución. Esto se debe a que la atracción entre las moléculas de soluto y solvente es menor que la atracción de las moléculas entre sí, por lo que el soluto es expulsado hacia la superficie. El exceso de concentración superficial o adsorción  $\Gamma$  puede calcularse mediante la **ecuación de Gibbs**, la que para el caso de soluciones muy diluidas toma la forma:

$$\Gamma_{2,1} = - \frac{c_2}{RT} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right|_T$$

#### Técnica Operatoria

Medir la tensión superficial de soluciones de alcohol amílico de las siguientes concentraciones: 0,2 M; 0,1 M; 0,05 M; 0,025 M y 0,0125 M.

Representar los resultados en un gráfico de tensión superficial en función de la concentración.-

Hallar el valor de la adsorción relativa para las concentraciones 0,1 M y 0,025 M.-

Las mediciones deben realizarse comenzando por la solución más diluida hasta la más concentrada y no en sentido inverso.-

#### CUESTIONARIO

- 1) Describa el método del ascenso capilar diferencial. ¿Cuál es su principal ventaja?
- 2) ¿Qué aproximación se hace cuando se calcula el factor de corrección para la determinación de la tensión superficial por el método del desprendimiento del anillo a través de una curva de calibrado  $\sigma$  vs.  $P$  para varios líquidos de diferente tensión superficial?.-
- 3) Enumere las operaciones que conozca en Ingeniería Química donde tengan importancia fundamental los fenómenos superficiales.-
- 4) ¿Qué método utilizaría para determinar la tensión superficial líquido-líquido?
- 5) Analizar el fenómeno de condensación y evaporación de agua en un sólido compuesto por capilares que tienen un diámetro uniforme.-

#### Bibliografía

- Findlay A. *Prácticas de Fisicoquímica*, Ed. Médico-Quirúrgica, Bs. As., 1955.-
- Daniels, F. y otros, *Curso de Fisicoquímica Experimental*, McGraw Hill, 7<sup>o</sup> Edición, 1972.-
- B.B. Freud and H.Z. Freud, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1772 (1930)
- Hodgman, Ch., *Handbook of Chemistry and Physics*

**Junio 6, 2000**

## **FISICOQUIMICA**

### **Guía de Trabajos Prácticos**

#### **ADSORCIÓN**

##### **OBJETO DEL TRABAJO PRÁCTICO**

Obtención de los parámetros que caracterizan la isoterma de adsorción de ácido acético sobre carbón activado. Se utilizarán las ecuaciones de **Freundlich** y **Langmuir**, determinándose cuál de ellas correlaciona mejor los datos experimentales. Se determinará qué tipo de adsorción se mide en el práctico.-

##### **TÉCNICA OPERATORIA**

Se prepararán soluciones de ácido acético por diluciones sucesivas a concentraciones aproximadas de 0.2; 0.1; 0.05; 0.025; 0.0125 M (200 ml de cada una). Luego se determinará la concentración real de una de las muestras valorándola con NaOH 0.05 M, el que previamente deberá titularse con biftalato de potasio. Se supondrá que no se introduce error durante las operaciones de diluciones sucesivas.

Se pesarán exactamente cinco muestras de carbón activado (aproximadamente de 1 gramo c/u) y se colocará cada una de ellas en un erlenmeyer de 250 ml.-

En cada erlenmeyer se agregarán 50 ml de cada una de las soluciones de ácido acético, y se agitarán frecuentemente durante 60 minutos. Transcurrido este lapso se filtrará cada muestra, comenzando por la más diluída. Un volumen conocido del filtrado se titulará con NaOH 0.05 M.-

Se construirá luego una tabla donde conste:

m = masa de carbón activado en gramos.-

$c_i$  = concentración inicial del adsorbato en moles/litro.-

$c_f$  = concentración final del adsorbato en moles/litro.-

$x = c_i - c_f$

Luego se linealizarán las isotermas:

$$\frac{x}{m} = kc^n \quad \text{Freundlich}$$

$$\frac{x}{m} = \frac{ac}{1 + bc} \quad \text{Langmuir}$$

y se determinará cuál es la ecuación que mejor ajusta los datos experimentales.-

##### **BIBLIOGRAFÍA**

Findlay, A., *Prácticas de Fisicoquímica*, De. Médico-Quirúrgica, Bs. As., 1955

Daniels, F y otros, *Curso de Fisicoquímica Experimental*, Ed. McGraw-Hill, 7º Edición, 1972.-

*Apuntes de Cátedra*

**Junio 6, 2000**