

PRÁCTICAS DE LABORATORIO DE QUÍMICA GENERAL II

CUADERNO DEL ALUMNO



Curso Académico: 2015-16

Profesores:

A. Marta Navarro Cuñado

Indalecio A. Peñacoba Maestre

Fco. Javier Hoyuelos Álvaro

Índice

P-1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES Y VALORACIÓN ÁCIDO-BASE	5
P-2. CALORIMETRÍA	17
P-3. SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS.....	27
P-4. COEFICIENTE DE REPARTO	35
P-5. CINÉTICA QUÍMICA: PERSULFATO-YODURO	41

P-1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES Y VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

A) PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Se entiende por disolución un sistema constituido por una sola fase en la que uno o varios solutos (generalmente sólidos o líquidos) se disuelven en un disolvente, generalmente líquido. Los solutos siempre se encuentran en mucha menor proporción que el disolvente en la disolución final. Los solutos se encuentran presentes en forma de partículas y su tamaño es del nivel molecular.

Un compuesto químico puro siempre tiene la misma composición en tanto que las disoluciones pueden tener una composición variable.

Para expresar la relación en que se encuentran disolvente y soluto se utiliza el término concentración. Las expresiones cuantitativas de la concentración más comunes son: composición porcentual en peso o en volumen, molaridad, molalidad, fracción molar, partes por millón (ppm), etc.

En esta sesión de prácticas se va a preparar un volumen determinado de distintas disoluciones de una concentración determinada, a partir bien de sustancias sólidas o líquidas (puras o no), o de disoluciones del mismo soluto más concentradas.

Modos de expresar la concentración de las disoluciones:

Molaridad (M) = n° moles soluto/litro disolución

Densidad (d) = gramos /volumen

Riqueza (% en peso) = gramos soluto/100 gramos de disolución

ppm (partes por millón) = miligramos soluto/litro disolución

2. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO

MATERIAL

2 vasos de precipitados de 50 mL

2 matraces aforados de 250 mL

2 matraces aforados de 100 mL

1 pipeta graduada de 10 mL

1 pipeta graduada de 25 mL

3 erlenmeyer de 100 mL

PRODUCTOS

NaOH (s)

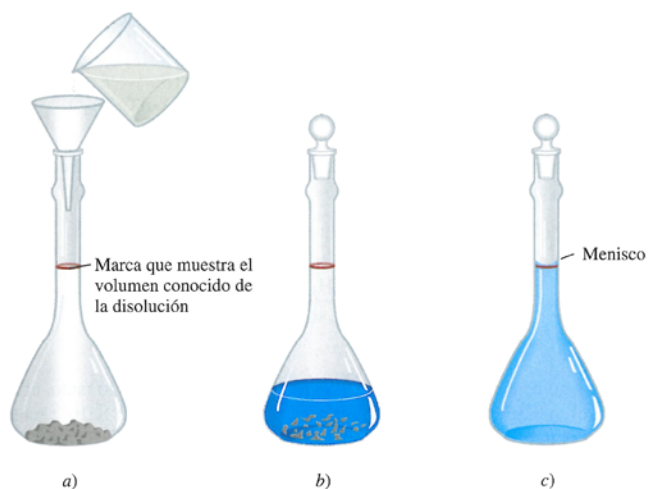
Hidrogenofalato ácido de potasio (s)

Fenolftaleína (dis)

HCl (dis)

Vinagre comercial

1 bureta de 50 mL



Preparación de una disolución de molaridad conocida. a) Una cantidad conocida de un soluto sólido se transfiere a un matraz volumétrico; después se agrega agua mediante un embudo. b) El sólido se disuelve lentamente al agitar con suavidad el matraz. c) Después de que el sólido se ha disuelto por completo, se agrega más agua para llevar el nivel de la disolución hasta la marca. Una vez conocidos el volumen de la disolución y la cantidad de soluto disuelto en ella, se puede calcular la molaridad de la disolución preparada.

a) Preparación de disoluciones a partir de compuestos sólidos (NaOH en agua)

Preparación de 250 mL de disolución 0,2 M de NaOH (1).

- Se calculan los gramos de NaOH ($P_m = 40 \text{ g/mol}$) necesarios para preparar 250 mL de disolución 0,2 M. Se pesan utilizando un papel parafinado.
- Se pone el NaOH pesado en un vaso de precipitados y se añade una pequeña cantidad de agua. Se agita hasta disolver el sólido.
- Se termina de llenar el matraz aforado con el disolvente, agua, hasta enrasar los 250 mL. El enrase final deberá hacerse con una pipeta para evitar sobrepasarnos de la señal de enrase.

Aunque con NaOH no es necesario, si con otro soluto fuera preciso puede calentarse ligeramente para favorecer la disolución. En este caso se deja enfriar y se vierte en el matraz aforado. Se lava repetidas veces el vaso con agua destilada, vertiéndose también ésta en el matraz aforado. Después se completa el volumen en el matraz aforado. El matraz aforado no debe calentarse nunca.

b) Preparación de disoluciones a partir de líquidos (HCl en agua)

Preparación de 50 mL de una disolución de HCl de concentración 18000 ppm (1) a partir de HCl de riqueza 35% y densidad 1,19 g/mL.

- Se calcula el número de gramos de HCl ($P_m = 36,5 \text{ g/mol}$) necesarios para preparar los 50 mL de disolución que contenga 18000 ppm.
- Se calcula el volumen de disolución que es necesario tomar de la botella que contiene HCl al 35% y densidad 1,19 g/mL.

- En un matraz aforado de 50 mL se deposita el volumen de HCl concentrado, calculado en el apartado anterior, y se enrasa con agua cuidando que no queden gotas en la parte superior del cuello del matraz.

c) Preparación de disoluciones por dilución

Preparación de 250 mL de disolución de NaOH 0,1M (2) por dilución

- Una vez preparada la disolución de NaOH 0,2 M (1), debes de hacer los cálculos necesarios, igualar el número de moles $M_1V_1 = M_2V_2$, para conocer el Volumen de la disolución de partida (1) que debes pipetear.
- Ese volumen V_1 lo viertes en un matraz de 250 mL y vuelves a enrasar con agua destilada.

Preparación de 50 mL de disolución de HCl 0,2 M (2) por dilución

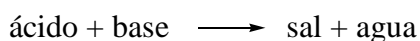
- Una vez preparada la disolución (1) de HCl 18000 ppm, debes de hacer los cálculos necesarios, igualar el número de moles $M_1V_1 = M_2V_2$, para conocer el volumen de la disolución de partida (1) que debes pipetear.
- Para ello debes de transformar las unidades de 18000 ppm (1) en concentración molar M.
- Ese volumen V_1 lo viertes en un matraz de 50 mL y vuelves a enrasar con agua destilada.

B) VOLUMETRÍA ÁCIDO-BASE

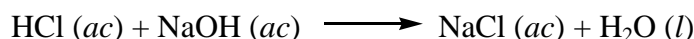
1. FUNDAMENTO TEÓRICO

NEUTRALIZACIÓN ÁCIDO-BASE

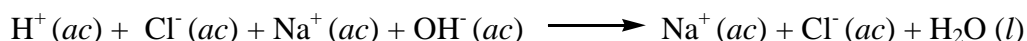
Una **reacción de neutralización** es una *reacción entre un ácido y una base*. Generalmente, en las reacciones ácido-base acuosas se forma agua y una **sal**, que es un compuesto iónico formado por un catión distinto del H^+ y un anión distinto del OH^- u O^{2-} :



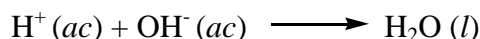
La sustancia conocida como sal de mesa, NaCl, es producto de la reacción ácido-base:



Sin embargo, puesto que tanto el ácido como la base son electrolitos fuertes, están completamente ionizados en la disolución. La ecuación iónica es:



Por tanto, la reacción se puede representar por la ecuación iónica neta:

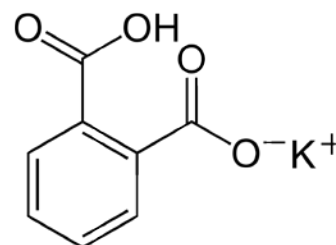


Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores.

VALORACIÓN ÁCIDO BASE

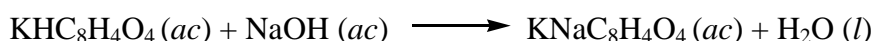
Los estudios cuantitativos de las reacciones de neutralización ácido-base se llevan a cabo de forma adecuada por medio de una técnica conocida como valoración. En una **valoración**, una disolución de concentración exactamente conocida, denominada **disolución patrón**, se agrega de manera gradual a otra disolución de concentración desconocida hasta que la reacción química entre las dos disoluciones se complete. Si se conocen el volumen de la disolución patrón y de la disolución desconocida que se utilizan en la valoración, la concentración de la disolución patrón, se puede calcular la concentración de la disolución desconocida.

El hidróxido de sodio es una de las bases más utilizadas en el laboratorio. Sin embargo, es difícil obtener el hidróxido de sodio de manera pura porque tiende a absorber agua del aire y sus disoluciones reaccionan con dióxido de carbono. Por ello una disolución de hidróxido de sodio debe ser *valorada* antes de utilizarse en un trabajo analítico preciso. Las disoluciones de hidróxido de sodio se pueden valorar al valorarlas frente a una disolución ácida de concentración exactamente conocida. El ácido que se elige con mayor frecuencia es un ácido monoprótico llamado

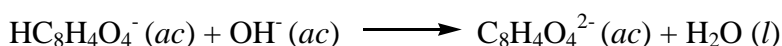


hidrogenoftalato ácido de potasio (KHF), cuya fórmula molecular es $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (imagen adjunta). El KHF es un sólido blanco, soluble, que se consigue comercialmente de forma muy pura, estable a altas temperaturas, no absorbe agua ni CO_2 de la atmósfera, con peso molecular alto (para minimizar el error de la pesada). Estas características hacen del KHF un **patrón primario**.

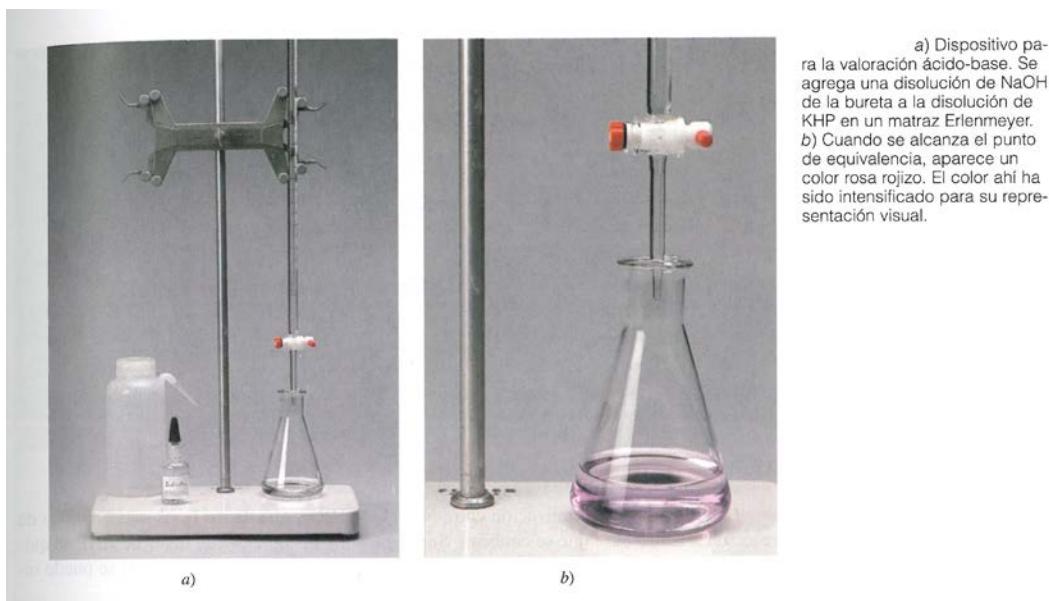
La reacción entre el KHF y el hidróxido de sodio es:



y la ecuación iónica neta es:

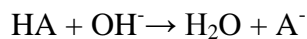


El procedimiento para la valoración se muestra en la figura siguiente.



Primero se transfiere a un matraz Erlenmeyer una cantidad conocida de KHP, y se le agrega un poco de agua destilada para disolverlo. A continuación, se le agrega cuidadosamente una disolución de NaOH contenida en una bureta hasta que alcanza el punto de equivalencia, es decir, *el punto en el cual el ácido ha reaccionado o neutralizado completamente a la base*. El punto de equivalencia se detecta por un cambio brusco de color de un indicador que se ha añadido a la disolución del ácido. En las valoraciones ácido-base, los **indicadores** son *sustancias que tienen colores muy distintos en medios ácido y básico*. La **fenolftaleína** es un indicador muy utilizado que en medio ácido o neutro es incoloro pero adquiere un color rosa intenso en disoluciones básicas. En el punto de equivalencia, todo el KHP presente ha sido neutralizado por el NaOH añadido y la disolución de inmediato se torna de un color rosa intenso porque ahora es básica.

De este modo en la valoración de un ácido débil con una base fuerte tipo XOH,



En el punto de equivalencia (experimentalmente, punto final) se cumple:

$$g \text{ ácido HA} / M(\text{HA}) = \text{moles HA} = \text{moles base} = V_{\text{OH}^-} \times M_{\text{OH}^-}$$

donde $M(\text{HA})$ es la masa molecular del hidrogenoftalato (patrón primario), V_{OH^-} es el volumen de hidróxido de sodio necesario para alcanzar el punto de equivalencia.

Si conocemos los moles de HA y el volumen de NaOH, podemos determinar M_{OH^-} .

En el siguiente ejemplo se ilustra esta valoración.

Ejemplo: En un experimento de valoración, un estudiante encuentra que se necesitan 23,48 mL de una disolución de NaOH para neutralizar 0,5468 g KHF. ¿Cuál es la concentración molar de la disolución de NaOH?

Estrategia: Se desea determinar la molaridad de la disolución de NaOH. ¿Cómo se define la molaridad?

$$\underbrace{\text{molaridad de NaOH}}_{\text{se desea calcular}} = \frac{\overbrace{\text{mol NaOH}}^{\text{se necesita encontrar}}}{\underbrace{\text{L disolucion}}_{\text{dada}}}$$

El volumen de la disolución de NaOH se da en el problema. Por lo tanto, se necesita encontrar el número de moles de NaOH para calcular la molaridad. En la ecuación anterior para la reacción entre KHF y NaOH mostrada en el texto se ve que 1 mol de KHF neutraliza a 1 mol de NaOH. ¿Cuántos moles de KHF están contenidos en 0,5468 g de KHF?

Solución: Primero se calcula el número de moles de KHF utilizados en la valoración:

$$\text{Moles de KHF} = 0,5468 \text{ g KHF} \times (1 \text{ mol KHF} / 204,2 \text{ g KHF}) = 2,678 \times 10^{-3} \text{ mol KHF}$$

Como 1 mol de KHF = 1 de NaOH, debe haber $2,678 \times 10^{-3}$ moles de NaOH en 23,48 mL de la disolución de NaOH. Por último, se calcula la molaridad de esta disolución como sigue:

$$\text{molaridad de la disn de NaOH} = (2,678 \times 10^{-3} \text{ mol KHF} / 23,48 \text{ mL}) \times (1000 \text{ mL disn} / 1 \text{ L disn}) = 0,1141 \text{ mol/L} = 0,1141 \text{ M}$$

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS

PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Preparadas previamente por dilución a partir de una disolución más concentrada:

250 mL de hidróxido de sodio 0,1 M.

50 mL de disolución de ácido clorhídrico 0,2 M a partir de la disolución de concentración 18000 ppm.

VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

2.1. Determinación de la concentración de una disolución de NaOH.

Para determinar la concentración exacta de la disolución de sosa previamente preparada se valora ésta con un patrón primario que, en este caso, es hidrogenofalato ácido de potasio. Para ello se pesa una cantidad de KHF que, **aproximadamente**, equivale a los moles contenidos en los mL de la disolución de sosa que se va a valorar.

A partir del volumen de sosa gastado y de la cantidad de KHF pesada, se calcula la concentración exacta de la disolución de hidróxido de sodio. Repetir este proceso tres veces, tomando como concentración de la disolución de hidróxido sódico la media de los valores obtenidos.

2.2. Determinación de la concentración de una disolución de HCl.

Para determinar la concentración de una disolución de HCl se debe valorar con la disolución de sosa previamente valorada, empleando disolución de fenolftaleína como indicador.

Para ello se toman 10 mL de la disolución de HCl 0,1 M, medidos exactamente con la pipeta, y se añaden al erlenmeyer. Se añaden 2 ó 3 gotas de disolución de indicador.

A continuación se llena la bureta con la disolución de hidróxido de sodio y se enrasa. Se añade dicha disolución lentamente agitando el erlenmeyer, hasta que el cambio de color de la disolución (de incoloro a rosa) indica que la valoración se ha completado; se lee en la bureta el volumen de NaOH gastado.

Con el volumen de NaOH obtenido realizando la media de las valoraciones se realizan los cálculos necesarios para hallar la concentración de la disolución de HCl.

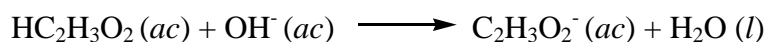
2.3. Valoración de la acidez del vinagre.

El vinagre comercial es una disolución de ácido acético. Supondremos que toda la acidez del vinagre es debida al ácido acético que contiene.

Utilizamos una disolución de vinagre del 10% que ya está preparada (10 mL de vinagre comercial, diluida en agua destilada hasta 100 mL en un matraz aforado). En un matraz erlenmeyer, prepara tres muestras con 15 mL cada una de la disolución diluida de vinagre y añade tres gotas de fenolftaleína y valórala frente a la disolución de NaOH preparada anteriormente.

Tenemos un matraz que contiene vinagre (una disolución diluida de ácido acético) y un indicador ácido-base (fenolftaleína). Tenemos también una bureta que contiene una disolución de hidróxido de sodio de concentración conocida.

La disolución de hidróxido de sodio se añade lentamente. Reacciona con el ácido acético en la disolución de vinagre. La ecuación iónica neta para la reacción ácido-base que tiene lugar es:



Se alcanza el punto de equivalencia (la fenolftaleína cambia de color, de incoloro a rosa) y se anota el volumen utilizado de NaOH. El volumen de NaOH se utiliza junto con su concentración para calcular la concentración de ácido acético en vinagre.

Ahora vamos a calcular la concentración de la disolución diluida por el valor medio de los obtenidos en las tres muestras.

A partir del volumen de hidróxido de sodio consumido, determina los gramos de ácido acético contenidos en los 15 mL de vinagre valorados.

Con estos datos (el volumen y la concentración de la disolución de NaOH y el volumen de la disolución problema de vinagre) se puede determinar la concentración de la disolución diluida del vinagre (ácido acético), y teniendo en cuenta que al ser el ácido acético un ácido monoprótico HA, la molaridad también coincidirá con la normalidad. Calculamos la molaridad de la disolución diluida de vinagre.

Sabiendo los gramos de ácido acético que hay en 15 mL de vinagre, calcula los que habrá en 100 mL. Tal y como se ha preparado la disolución diluida del vinagre, se sabe que el vinagre comercial será más concentrado, por lo que podemos calcular la concentración real del vinagre comercial.

Halla el grado de acidez de la muestra analizada, es decir, los gramos de ácido acético que hay en 100 g de vinagre (considera que la densidad del vinagre es aproximadamente la del agua = 1 g/mL).

3. NORMAS DE SEGURIDAD

Consulta las Fichas de Datos de Seguridad de las sustancias que utilizas.

Ácido clorhídrico: N° CAS 7647-01-0.

Ácido acético: N° CAS 64-19-7.

Hidróxido sódico: N° CAS 1310-73-2.

Utilización de guantes adecuados.

4. BIBLIOGRAFÍA

Chang, R. *Química*, 9ª ed, McGraw-Hill Interamerica, 2007.

Masterton, W.L.; Hurley, C.N. *Química. Principios y Reacciones*, 4ª ed., Thompson Paraninfo, 2003.

QUÍMICA GENERAL II: **ÁCIDO -BASE**

NOMBRE Y
APELLIDOS:

--

Preparación de 250 mL de disolución NaOH 0,2 M.

Gramos pesados de NaOH =

Preparación de 250 mL de disolución de NaOH 0,1M por dilución de la preparada NaOH 0.2 M.

Volumen de NaOH 0,2 M pipeteado =

Preparación de HCl 18000 ppm en 50 mL.

Volumen de HCl pipeteado de la botella =

Concentración molar de HCl preparado =

Preparación de HCl 0,2 M en 50 mL por dilución de la preparada HCl 18000 ppm

Volumen de HCl 18000 ppm pipeteado =

Valoración de NaOH 0,1 M:

ftalato ácido de potasio	V_{NaOH} (mL)	Concentración de NaOH (M)	Valor real de la disolución de NaOH (M)

Valoración de HCl 0,2 M:

V_{HCl} (mL)	V_{NaOH} (mL)	Concentración de HCl (M)	Valor real de la disolución de HCl (M)

Valoración del vinagre:

$V_{\text{vinagre diluido al 10 \%}}$ (mL)	V_{NaOH} (mL)	Concentración de ácido acético diluido al 10 % (M)	Concentración de ácido acético en la botella de vinagre (M)

Análisis de los resultados: ¿Coincide el resultado obtenido con el que aparece en la etiqueta del vinagre? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse?

P-2. CALORIMETRÍA

1. OBJETIVO

Obtener el calor de reacción y la entalpía normal de neutralización de un ácido con una base.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Cuando una reacción tiene lugar, inmediatamente después de que ha transcurrido, la temperatura es diferente de la que tenía el sistema antes de que se produjese la reacción. Con el objeto de que el sistema vuelva a recuperar la temperatura inicial, debe haber un flujo de calor desde el sistema al ambiente o viceversa.

Si el sistema está más caliente después de la reacción el calor fluye desde el sistema al ambiente, y como es calor perdido por el sistema, se le da signo negativo, llamándose a la **reacción exotérmica**.

En el caso contrario, el sistema está más frío inmediatamente después de la reacción, el calor debe pasar desde el ambiente al sistema para volver la temperatura a su valor inicial. La reacción en este caso se llama **reacción endotérmica**, y al calor se le da signo positivo, ya que es un calor ganado por el sistema.

El calor de reacción es, pues, el calor ganado o perdido por el sistema durante su evolución desde el estado inicial al final.

Para un mismo proceso químico, el calor de reacción depende de la cantidad de sustancia transformada y de las condiciones termodinámicas de transformación. Respecto a las primeras, la estequiometría de la reacción permite conocerlas; en cuanto a las segundas, si la reacción es a temperatura constante, caben dos posibilidades de llevar a cabo de reacción:

1. a presión constante
2. a volumen constante.

Calor de reacción a presión constante

Teniendo en cuenta que:

$$H = U + PV \quad \Rightarrow \quad dH = dU + P dV + V dP$$

y por el primer principio de termodinámica $dU = dQ - PdV$, entonces

$$dH = dQ + V dP$$

$$\text{Si } P = \text{cte} \Rightarrow dH = dQ_p$$

donde hemos puesto el subíndice p a Q para indicar que es a presión constante.

Integrando entre el estado inicial y final:

$$\Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

es decir, si el proceso ocurre a presión constante, el calor absorbido es igual a la variación de la entalpía del sistema.

Calor de reacción a volumen constante

Se puede mostrar fácilmente, por simple aplicación del primer principio que

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

como $w = -p \Delta V$ y $V = \text{constante} \Rightarrow w = 0$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

donde Q_v es el calor absorbido en un sistema a volumen constante.

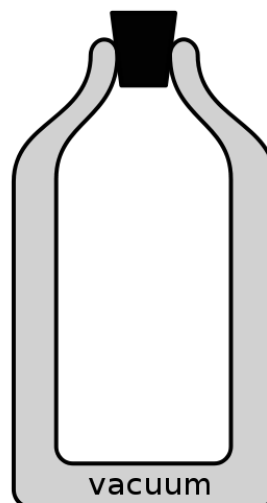
Comparando estas ecuaciones se demuestra que en un proceso a presión constante, H desempeña el mismo papel que tiene U en un proceso a volumen constante.

La reacción debe ser rápida, completa y sin reacciones secundarias que dan subproductos.

ENTALPIA DE NEUTRALIZACIÓN

La reacción de neutralización se realiza en un calorímetro adiabático o vaso Dewar (Figuras adjuntas, botella y vaso de Dewar). Este artefacto es un vaso de doble pared con un vacío entre ellas. El vacío no transmite calor por conducción ni por convección, ya que ambos fenómenos requieren la presencia de materia. El calor se transmite a través del vacío solamente por el procedimiento relativamente lento de

la radiación. Plateando las paredes de modo que el calor fuese reflejado y no absorbido, se consigue retardar el proceso de radiación aún más.



El calor de neutralización Q_r desprendido al mezclar el ácido y la base será absorbido por la disolución resultante (reactivos, productos de reacción, disolvente) y por el calorímetro (paredes, varilla agitadora, termómetro inmerso, etc...). Por tanto el calor Q_r se expresa como:

$$Q_r = \Delta T \sum_i m_i c_{i,p} + Q_d$$

donde m_i es la masa en gramos de cada disolución incorporada al calorímetro (ácido y base), $c_{i,p}$ su respectivo calor específico a presión constante y Q_d representa el calor absorbido por el vaso Dewar.

La práctica consiste en medir, con la máxima precisión posible, el ascenso termométrico y obtener el correspondiente calor de reacción Q_r .

El calor Q_d absorbido por el sistema calorimétrico se puede expresar en función del *equivalente en agua del calorímetro*, K . Se puede definir $K_{\text{calorímetro}}$ como la cantidad de agua expresada en gramos que absorbe o desprende el mismo calor que el calorímetro por cada grado que varía su temperatura; de tal manera que:

$$Q_d = K c_{\text{agua}} \Delta T$$

donde c_{agua} es el calor específico del agua a presión constante y ΔT es el cambio de temperatura del calorímetro. Para calcularlo experimentalmente se realiza la mezcla de una cierta cantidad de agua fría y de agua caliente en el calorímetro.

En este caso se expresaría:

$$Q_{\text{cedido agua caliente}} = m_c c_{\text{agua}} (T_c - T_{eq})$$

$$Q_{\text{absorbido sistema calorimetrico}} = K c_{\text{agua}} (T_{eq} - T_f)$$

$$Q_{\text{absorbido agua fria}} = m_f c_{\text{agua}} (T_{eq} - T_f)$$

donde m es la masa de agua, T es la temperatura y los subíndices “c”, “f” y “eq” hacen referencia al agua caliente, agua fría y en el equilibrio térmico, respectivamente.

Como el sistema es adiabático, los calores absorbidos y cedidos deben ser iguales. Entonces K se puede obtener de la expresión:

$$m_c c_{\text{agua}} (T_c - T_{eq}) = K c_{\text{agua}} (T_{eq} - T_f) + m_f c_{\text{agua}} (T_{eq} - T_f)$$

simplificando el calor específico del agua:

$$m_c (T_c - T_{eq}) = K (T_{eq} - T_f) + m_f (T_{eq} - T_f)$$

Una vez conocido K de esta manera y ya que $Q_d = K c_{\text{agua}} \Delta T$ por definición, se puede calcular el calor Q_d absorbido por el calorímetro durante la reacción de neutralización a pesar de que la variación de temperatura experimentada por el

calorímetro es diferente a la observada durante la determinación de K. Por consiguiente, el calor de neutralización o reacción:

$$Q_N = (m_{\text{ácido}}c_{\text{ácido,p}} + m_{\text{base}}c_{\text{base,p}} + Kc_{\text{agua}})(T_{\text{eq}} - T_i)$$

donde T_i se ha tomado como la media de las temperaturas iniciales del ácido y de la base (esta última en equilibrio térmico con el calorímetro) antes de realizar la neutralización, T_{eq} es la temperatura final del proceso de neutralización, $m_{\text{ácido}}$ y m_{base} son las masas de las disoluciones del ácido y la base y $c_{\text{ácido,p}}$ y $c_{\text{base,p}}$ son los calores específicos de ambas disoluciones a presión constante. Ya que son disoluciones acuosas diluidas, sus calores específicos pueden ser aproximados al calor específico del agua medio del agua entre 0 y 100 °C, que es por definición $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Calor de neutralización utilizando un Dewar.

- Prepara las siguientes disoluciones:
 - 250 mL de NaOH 1M.
 - 100 mL de HCl 1M.
 - 100 mL de HAc 1M.
 - 100 mL de HNO₃ 1M.
- Valora la base y los ácidos por triplicado para conocer su concentración real.

3.1. Determinación del equivalente en agua del calorímetro:

Se puede hacer de dos maneras, elegir una de ellas:

A) 3 erlenmeyers con agua caliente y 1 erlenmeyer con agua fría

Termostatar varias veces el vaso Dewar con tres erlenmeyers con 250 mL de agua termostatizada, a 45 °C en un termostato (T_{caliente}), para homogeneizar térmicamente el calorímetro cada vez que medimos.

Tenemos:

- 50 mL de agua caliente (baño termostático) y medimos la temperatura T_{caliente} .
- 50 mL de agua fría (baño hielo) y mide la temperatura antes de añadirlo $T_{\text{fría}}$.

Echa los 50 mL de agua caliente en el Dewar (mide T_{caliente}) a continuación mide la $T_{\text{fría}}$ de los 50 mL de agua fría que vas añadir.

Mezcla ambas en el Dewar y mide la temperatura final (T_{final}).

Repite el proceso tres veces.

$$Q_{cedido\ agua\ caliente} = m_c c_{agua} (T_c - T_{eq})$$

$$Q_{cedido\ sistema\ calorimetrico} = K c_{agua} (T_c - T_{eq})$$

$$Q_{absorbido\ agua\ fria} = m_f c_{agua} (T_{eq} - T_f)$$

$$(50\text{ mL agua caliente} + K_{calorimetro}) (T_{caliente} - T_{final}) = 50\text{ mL agua fría} (T_{final} - T_{fría})$$

B) 3 erlenmeyers con agua fría y 1 erlenmeyer con agua caliente

Termostatar varias veces el vaso Dewar con tres erlenmeyers con 250 mL de agua termostatizada, en un baño de hielo ($T_{fría}$), para homogeneizar térmicamente el calorímetro cada vez que medimos.

Tenemos:

- 50 mL de agua caliente (baño termostático) y medimos la temperatura $T_{caliente}$.
- 50 mL de agua fría (baño hielo) y mide la temperatura antes de añadirlo $T_{fría}$.

Echa los 50 mL de agua fría en el Dewar (mide $T_{fría}$) a continuación mide la $T_{caliente}$ de los 50 mL de agua caliente que vas añadir.

Mezcla ambas en el Dewar y mide la temperatura final (T_{final}).

Repite el proceso tres veces.

$$Q_{cedido\ agua\ caliente} = m_c c_{agua} (T_c - T_{eq})$$

$$Q_{absorbido\ sistema\ calorimetrico} = K c_{agua} (T_{eq} - T_f)$$

$$Q_{absorbido\ agua\ fria} = m_f c_{agua} (T_{eq} - T_f)$$

$$50\text{ mL agua caliente} (T_{caliente} - T_{final}) = (50\text{ mL agua fría} + K_{calorimetro}) (T_{final} - T_{fría})$$

3.2. Determinación del calor de neutralización:

Termostatiza varias veces el vaso Dewar con los tres erlenmeyers con 250 mL de agua termostatizada para homogeneizar térmicamente el calorímetro cada vez que midas.

Mezcla 50 mL de base con 50 mL de ácido previamente termostatizadas, $T_{inicial}$ y mide la temperatura final T_{final} en el Dewar.

$$\Delta H = [(50\text{ mL ác} + 50\text{ mL base} + K_{calorimetro}) (T_{final} - T_{inicial}) 4,184\text{ J/g }^\circ\text{C}] / n^\circ\text{ moles neutralizados}$$

donde: **n° moles neutralizados** son los moles del reactivo menos concentrado, del que se agota, porque al reaccionar son los que realmente se neutralizan.

$$c_e (\text{agua}) = 4,18\text{ J/g }^\circ\text{C}.$$

$$1\text{ cal} = 4,184\text{ J}.$$

4. NORMAS DE SEGURIDAD

Precaución:

Las disoluciones concentradas de ácido y sosa son corrosivas. Usarlas dentro de la vitrina de gases. Estos procesos de disolución son muy exotérmicos.

Atención:

Limpia y seca el termómetro cada vez para asegurar que no se mezcla el ácido con la base.

Consulta las Fichas de Datos de Seguridad de las sustancias que utilizas.

Ácido clorhídrico: N° CAS 7647-01-0.

Ácido nítrico: N° CAS 7697-37-2.

Ácido acético: N° CAS 64-19-7.

Hidróxido sódico: N° CAS 1310-73-2.

Utilización de guantes adecuados.

5. BIBLIOGRAFÍA

D. Brennan y C. F. H. Tipper. *Manual de laboratorio para prácticas de físico-química*. Ed. Urmo, 1974, pág. 117.

Bryan Philip Levitt. *Química física practica de Findlay*. Ed. Reverte, 1979, pág. 245.

Crockford, Nowell, *Manual de laboratorio de química física*, pags. 80, 84, 87.

Daniels, *Vol I Curso de Fisicoquímica experimental*, pag. 18.

Phywe, *Determinación de la entalpía de neutralización*, p. 100.

UNED, *Técnicas Instrumentales Fisicoquímicas*, pag. 191.

Atkins, *Química General*, pag. 513.

Amaya Arencibia Villagrà et al., *Laboratorio de Química Física. Práctica 5. Calorimetría*, 2005.

Práctica 2.1. Capacidad calorífica, calor de reacción, calor de disolución y calor de dilución.

http://www2.uah.es/alquimica/en_portada/anuncios/GuionLabQF.pdf

QUÍMICA GENERAL II: CALORIMETRÍA

NOMBRE Y

APELLIDOS:

--

Preparación de 250 mL de disolución de NaOH 1 M. ($P_m = 40 \text{ g/mol}$)

Gramos pesados de NaOH =

Preparación de 100 mL de disolución de HCl 1 M. (HCl al 37%, densidad 1,19 g/mL, $P_m = 36,5 \text{ g/mol}$)

Volumen de HCl pipeteado =

Preparación de 100 mL de disolución de HAc 1 M. (HAc al 99% , densidad 1,05 g/mL, $P_m = 60.05 \text{ g/mol}$)

Volumen de HAc pipeteado =

Preparación de 100 mL de disolución de HNO₃ 1 M. (HNO₃ al 60% , densidad 1,376 g/mL, $P_m = 63.01 \text{ g/mol}$)Volumen de HNO₃ pipeteado =**Valoración de NaOH 1 M:**

ftalato ácido de potasio	V_{NaOH} (mL)	Concentración de NaOH (M)	Valor real de la disolución de NaOH (M)

Valoración de HCl 1 M:

V_{HCl} (mL)	V_{NaOH} (mL)	Concentración de HCl (M)	Valor real de la disolución de HCl (M)

Valoración de HAc 1 M:

V_{HAc} (mL)	V_{NaOH} (mL)	Concentración de HAc (M)	Valor real de la disolución de HAc (M)

Valoración de HNO_3 1 M:

V_{HNO_3} (mL)	V_{NaOH} (mL)	Concentración de HNO_3 , M	Valor real de la disolución de HNO_3 , M

Determinación del equivalente agua del calorímetro:

Agua Caliente (mL)	Agua Fría (mL)	T Agua fría (°C)	T Agua caliente (°C)	T Agua final (°C)	K calorímetro

Determinación del calor de neutralización:

Reacción	V_{NaOH} (mL)	V_{HCl} (mL)	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	Nº moles neutralizados	ΔH (J/mol)
$\text{NaOH} + \text{HCl}$						
$\text{NaOH} + \text{HAc}$						
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3$						

Comparación del calor de neutralización experimental y de literatura:

Reacción	ΔH experimental (J/mol)	ΔH bibliográfico (J/mol)	Referencia bibliográfica
NaOH + HCl			
NaOH + HAc			
NaOH + HNO ₃			

Análisis de los resultados: ¿Coincide el resultado obtenido con el que aparece en la bibliografía? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse?

P-3. SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

1. OBJETIVO

Determinar el calor de disolución de una disolución saturada de un sólido poco soluble: ácido benzoico o succínico.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

La **solubilidad** es la cantidad máxima de soluto (2) que se disuelve en un disolvente (1) a una temperatura determinada, es la concentración de la disolución saturada. Más exactamente se define la *solubilidad molar* como el número de moles de soluto en un litro de una disolución saturada (mol/L) y la *solubilidad* es el número de gramos de soluto en un litro de disolución saturada (g/L). En la **saturación** existe una fase sólida en equilibrio con la disolución. La **sobresaturación** es algo distinto, se da cuando está disuelto en exceso, es un equilibrio metaestable.

En este caso, el soluto está en las dos fases, sólida y líquida, mientras que el disolvente está sólo en la fase líquida.

La solubilidad depende de la **temperatura** y generalmente aumenta con la temperatura.

Para determinar la ley que proporciona la variación de la solubilidad del soluto con la temperatura, se parte de las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema.

Equilibrio térmico: Temperatura constante, por lo que utilizamos el baño termostático.

Equilibrio dinámico: Presión constante, es decir, presión atmosférica.

Equilibrio químico: Los potenciales químicos del soluto en la fase sólida y líquida deben ser iguales:

$$\mu_2^{\text{sólida}}(P, T) = \mu_2^{\text{liq}}(P, T)$$

La ecuación del potencial químico es:

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2$$

μ_2^* es el potencial químico de referencia que depende de en qué unidades venga expresada la concentración, fracción molar, molaridad, etc. Teniendo en cuenta que se igualan los potenciales químicos de ambas fases y que en la fase sólida no hay más que soluto $x_2^{\text{sól}} = 1$ y $\ln x_2^{\text{sól}} = 0$, por lo tanto:

$$\mu_2^{\text{sól}} = \mu_2^{*1} + RT \ln x_2$$

en consecuencia:

$$\ln x_2 = -\frac{\mu_2^{1*} - \mu_2^s}{RT} = -\frac{\Delta G_s}{RT}$$

puesto que estamos interesados en evaluar la variación de x_2 o lo que es análogo, de $\ln x_2$ con la temperatura, procederemos a la derivación, con respecto a esta variable, de la expresión anterior en la que se ha tenido en cuenta: $\mu_2^{1*} - \mu_2^s = \Delta G_s$, donde ΔG_s es la energía libre de Gibbs intercambiada en el proceso al disolverse 1 mol de sustancia a esa temperatura.

Al derivar con respecto a la temperatura, hay que tener en cuenta la relación de Gibbs-Duhem, $\{(\delta/\delta T)(G/T)\}_P = -H/T^2$, se llega a:

$$d \ln x_2 = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial(\Delta G_s / T)}{\partial T} \right]_P dT = \frac{\Delta H_s}{RT^2} dT$$

ΔH_s es la entalpía de fusión, que coincide con la entalpía de disolución para:

- No electrolitos
- Líquidos no asociados
- Sólidos poco solubles

Integrando: $\int d \ln x_2 = \frac{\Delta H_s}{R} \int \frac{dT}{T^2}$, los límites son dudosos, en principio es una integral

indefinida. Para integrar hemos tenido que **suponer que** ΔH_s se mantiene constante en el intervalo de temperaturas en el que se trabaja y se puede sacar como constante.

$$\Rightarrow \ln x_2 = -\frac{\Delta H_s}{R} \frac{1}{T} + \text{cte}$$

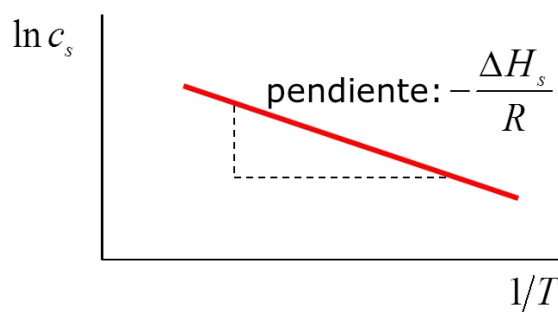
De la representación gráfica de $\ln x_2$ vs. $1/T$ se obtiene la entalpía de disolución.

Para **disoluciones diluidas** se puede sustituir la fracción molar, por molaridad y la ecuación queda de la forma:

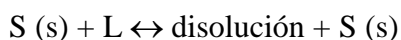
$$\ln c_2 = -\frac{\Delta H_s}{R} \frac{1}{T} + \text{cte} \Rightarrow$$

$$\text{constante} = \frac{\Delta H_s}{R} \frac{1}{T_f} \quad \text{donde } T_f : T^a \text{ de fusión del soluto puro}$$

Haciendo la representación gráfica de $\ln c_2$ frente a $1/T$ se obtiene una línea recta de cuya pendiente se puede obtener la entalpía de disolución. Para disoluciones diluidas la entalpía de disolución es igual, sólo varía la ordenada en el origen.



El desarrollo termodinámico anterior se cumple para sustancias poco solubles en las que las disoluciones finales son diluidas. Por ese motivo se puede hablar de concentraciones en vez de solubilidades. Si las disoluciones finales son concentradas habría que tener en cuenta los coeficientes de actividad.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepara una disoluciones saturadas de ácido benzoico o succínico (la solubilidad para el ácido benzoico es de 1 g / 200 mL a temperatura ambiente y de 2 g / 200 mL en caliente). En el erlenmeyer se añade ácido y agua (ten en cuenta la solubilidad), y se calienta hasta 70 °C (no hace falta que hierva). De esta forma nos aseguramos que a la temperatura de trabajo la disolución está saturada, puesto que nosotros no vamos a trabajar a temperaturas superiores siempre estará saturada.

- Se fija una temperatura en el termostato, se espera a que se alcance el equilibrio térmico, posteriormente mediante una pipeta provista de un corto tubo de goma con un taponcito de algodón (a fin de prevenir el paso de sustancias sólidas) se retiran de las disoluciones muestras de 5 mL, que son valoradas con NaOH. Para cada temperatura realiza 3 valoraciones.

NOTA: Como la pipeta está generalmente a una temperatura inferior a la de la disolución, precipita parte del ácido en la pipeta. Por lo tanto se debe arrastrar el sólido de la pipeta con agua destilada, con el fin de valorar todo el ácido disuelto a la temperatura deseada. Esto ocurre especialmente a altas temperaturas.

- Para valorar el ácido a cada temperatura se va a emplear NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador.
- El NaOH se debe valorar previamente con ftalato ácido de potasio.

Prepara 500 mL de NaOH 0,01 M para valorar Ác. Benzoico.

Prepara 500 mL de NaOH 0,5 M para valorar Ác. Succínico.

- Calcula la concentración de ácido en un intervalo de temperaturas entre 25 y 45 –50 °C, valorando con el NaOH cada 5, 6 ó 7 grados. (Mínimo 4 temperaturas).
- Realiza una tabla con los resultados de concentración - temperatura, y haz la gráfica. Ajusta los datos a la ecuación $\ln c_2 = -\frac{\Delta H_s}{R} \frac{1}{T} + \text{cte}$, y obtén de la pendiente la entalpía de disolución.

4. SEGURIDAD

Consulta las Fichas de Datos de Seguridad de las sustancias que utilizas.

Ácido benzoico: N° CAS 65-85-0.

Ácido succinico: N° CAS 110-15-6.

Hidróxido sódico: N° CAS 1310-73-2.

5. BIBLIOGRAFÍA

Bryan Philip Levitt. *Química física practica de Findlay*. Ed. Reverte, 1979, pág.163.

Crockford, Nowell, *Manual de laboratorio de química física*, pag 90.

Daniels, *Vol I Curso de Fisicoquímica experimental*, pag 132.

Wilson, *Prácticas de química física*, pag 33.

QUÍMICA GENERAL II: SOLUBILIDAD

NOMBRE Y

APELLIDOS:

--	--

Preparación de 500 mL de disolución NaOH 0,01 M (PARA ÁCIDO BENZOICO)

(Pm = 40 g/mol).

Preparación de 500 mL de disolución NaOH 0,5 M (PARA ÁCIDO SUCCINICO)

(Pm = 40 g/mol).

Gramos pesados de NaOH =

Valoración de NaOH 0,01 M o NaOH 0,5 M:

ftalato ácido de potasio	V _{NaOH} (ml)	C _{NaOH} (M)	Valor real de la disolución de NaOH (M)

Valoración de Ac. Benzoico o Ac. Succinico:

T =			
V _{Ac} (mL)	V _{NaOH} (mL)	C _{ácido} (M)	C _{ácido} (M)
T =			
V _{Ac} (mL)	V _{NaOH} (mL)	C _{ácido} (M)	C _{ácido} (M)
T =			
V _{Ac} (mL)	V _{NaOH} (mL)	C _{ácido} (M)	C _{ácido} (M)

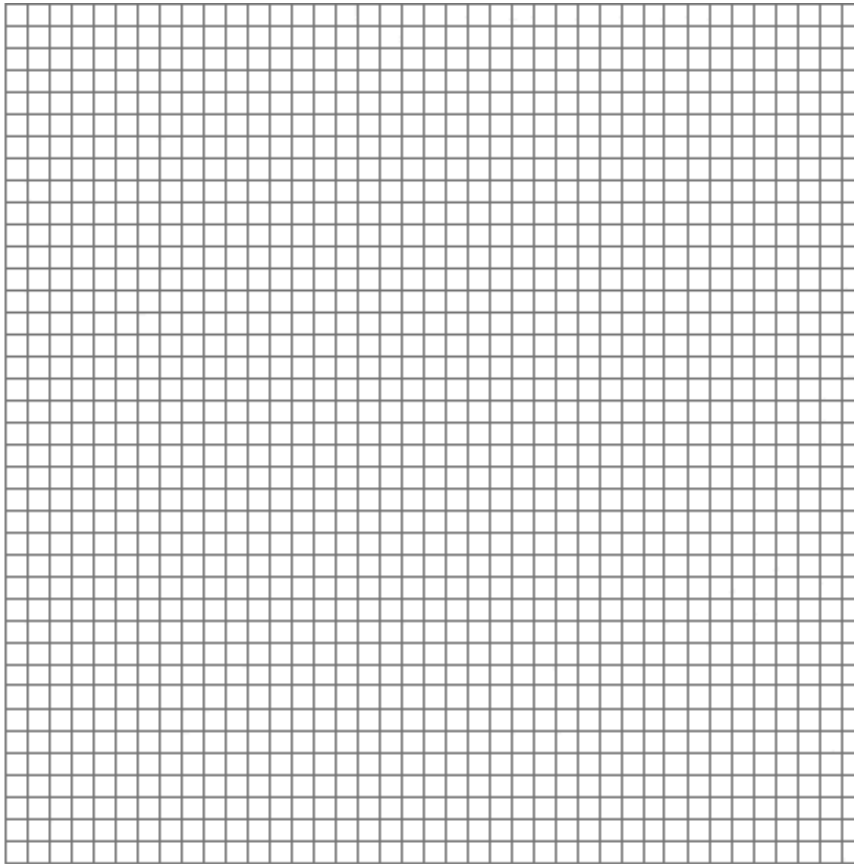
T =			
V _{Ac} (mL)	V _{NaOH} (mL)	C _{ácido} (M)	C _{ácido} (M)
T =			
V _{Ac} (mL)	V _{NaOH} (mL)	C _{ácido} (M)	C _{ácido} (M)

Entalpía de disolución:

T (°C)	T (K)	C _{ácido} (M)	ln C _{ácido} (M)

Representa gráficamente la ecuación lineal:

$$\ln c_2 = -\frac{\Delta H_s}{R} \frac{1}{T} + \text{cte}$$



Entalpía de disolución y Temperatura de fusión del soluto puro:

ΔH_s experimental (J/mol)	T_f experimental (°C)	ΔH_s bibliográfica (J/mol)	T_f bibliográfica (°C)	Referencia bibliográfica

Análisis de los resultados: ¿Coincide el resultado obtenido con el que aparece en la bibliografía? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse?

P-4. COEFICIENTE DE REPARTO

1. OBJETIVO

Determinar la constante de reparto de una sustancia (ácido acético) entre dos fases inmiscibles (agua y alcohol isoamílico).

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Cuando una sustancia se distribuye entre dos líquidos no miscibles entre sí o ligeramente miscibles, la relación entre las concentraciones del soluto en las dos fases tendrá un valor constante que se denomina *coeficiente de reparto*, K.

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

Donde C_1 : concentración del soluto en la fase I y C_2 : concentración del soluto en la fase II.

La expresión matemática se denomina **ley de distribución de Nernst**.

Para que sea válida, el reparto debe efectuarse en las siguientes condiciones:

1. Las disoluciones deben ser diluidas, ya que las leyes de distribución se pueden considerar como un caso particular de la Ley de Henry, que sólo se cumple en estas condiciones.
2. El soluto no debe experimentar ningún tipo de asociación ni de disociación molecular en ninguna de las fases.
3. No debe producirse ninguna reacción química entre el soluto y los demás componentes del sistema.
4. Temperatura constante, puesto que la temperatura influye sobre la cantidad de soluto disuelta en cada líquido.

3. PROCEDIMIENTO

MATERIAL

2 matraces aforados de 250 mL.

3 embudos de decantación.

2 probetas de 100 mL.

1 vaso de precipitados de 100 mL.

3 matraces aforados de 100 mL.

1 bureta.

1 cuentagotas.

1 erlenmeyer de 50 mL.

PRODUCTOS

Ftalato ácido de potasio.

Hidróxido de potasio.

Alcohol isoamilico.

Etanol.

Ácido acético.

Agua destilada.

Fenofaleína.

3.1. Preparación de las disoluciones:

Una disolución de 250 mL de ácido acético 0,5 M.

A partir de la anterior disolución madre de ácido acético, prepara dos disoluciones de ácido acético de 100 mL cada una y de concentraciones 0,25 y 0,125 M, respectivamente.

Una disolución de 250 mL de hidróxido potásico KOH (riqueza 85%) 0,2 M, por pesada.

3.2. Valoración de la disolución de KOH

Para conocer la concentración real de KOH es necesario que valores con una Sustancia Patrón Tipo Primario (SPTP). Este proceso se denomina valoración y se realiza de la forma siguiente:

Se pesa en la balanza analítica directamente en un pequeño erlenmeyer limpio y seco la cantidad necesaria del patrón primario ftalato ácido de potasio para valorar unos 5 mL de KOH. Se disuelve totalmente el ftalato ácido de potasio en agua destilada, añadiendo unas gotas de fenoftaleína como indicador.

Se realiza la valoración, situando el KOH en la bureta.

Se repite el proceso a partir de una nueva pesada de ftalato ácido de potasio, y la molaridad resultante para la disolución de KOH será la media de las molaridades obtenidas en cada uno de los ensayos realizados.

3.3. Determinación de la constante de reparto

Introduce en un frasco de 25 mL de la disolución de ácido acético 0,5 M y 25 mL de alcohol isoamílico. (Trabaja preferentemente en la campana extractora de gases).

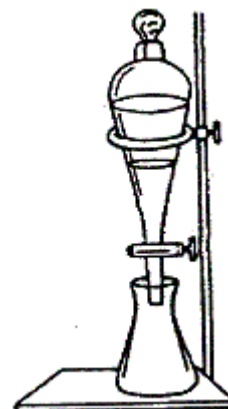
Agita repetidamente durante un tiempo de 10 a 15 minutos.



Alcanzado el equilibrio, verterlo en un embudo de decantación, se separa la fase acuosa por decantación, excluyendo la porción de la interfase. La pérdida de algo de fase orgánica y acuosa al excluir dicha fase no afecta a los resultados ya que solamente interesan las concentraciones de ácido en cada fase. La fase orgánica debe mantenerse en el embudo cerrado ya que es muy volátil.

A continuación se procede al análisis independiente de cada una de las capas, orgánica y acuosa. Se comienza con la fase acuosa. Así, se toman dos alícuotas de 5 mL y se adicionan en sendos erlenmeyers unas gotas de fenofaleína. Éstos se valoran con la disolución de KOH preparada en la bureta. Para realizar la valoración de la fase orgánica es conveniente añadir algo de etanol con el fin de facilitar el análisis.

Simultáneamente se realiza el mismo proceso (a partir del apartado 3) para las correspondientes disoluciones de ácido acético 0,25 M y 0,125 M.



Observación: Realiza al menos dos valoraciones de cada fase cuyos volúmenes gastados sólo difieran como máximo en 0,1 mL.

4. SEGURIDAD

Precaución: Quitar el tapón del embudo y del frasco después de cada agitación para eliminar la sobrepresión creada.

Consulta las Fichas de Datos de Seguridad de las sustancias que utilizas.

Alcohol isoamilico: N° CAS 123-51-3.

Etanol: N° CAS 64-17-5.

Ácido acético: N° CAS 64-19-7.

Hidróxido sódico: N° CAS 1310-73-2.

5. BIBLIOGRAFÍA

D. Brennan y C. F. H. Tipper. *Manual de laboratorio para prácticas de físico-química*. Ed. Urmo, 1974, pág. 127.

Bryan Philip Levitt. *Química física practica de Findlay*. Ed. Reverte, 1979, pág. 144.

Farrington Daniels, Robert A. Alberty ... [et al.] *Curso de fisicoquímica experimental*. VoII, McGraw-Hill, 1972, pág. 118.

QUÍMICA GENERAL II: **CONSTANTE DE REPARTO**

NOMBRE Y

APELLIDOS:

--

Preparación de 250 mL de disolución Ac. Acético 0,5 M.

Volumen de Ac. Acético pipeteado =

Preparación de 100 mL de disolución de Ac. Acético 0,25 M por dilución de la preparada Ac. Acético 0,5 M.

Volumen de Ac. Acético 0,5 M pipeteado =

Preparación de 100 mL de disolución de Ac. Acético 0,125 M por dilución de la preparada Ac. Acético 0,5 M.

Volumen de Ac. Acético 0,5 M pipeteado =

Preparación de KOH 0,2 M en 250 mL.

Gramos pesados de KOH =

Valoración de disolución de KOH 0,2 M:

ftalato ácido de potasio	V_{KOH} (mL)	C_{KOH} (M)	Valor real de la disolución de KOH (M)

Determinación constante de reparto:

Partiendo de Ac. Acético 0,5 M:

Vfase acuosa (mL)	V _{KOH} (mL)	C _{Acético acuosa} (M)	Vfase orgánica (mL)	V _{KOH} (mL)	C _{acético orgánica} (M)	K	K _{media}

Partiendo de Ac. Acético 0,25 M:

V _{fase} acuosa (mL)	V _{KOH} (mL)	C _{Acético, acuosa} M	V _{fase} orgánica (mL)	V _{KOH} (mL)	C _{acético, orgánica} (M)	K	K _{media}

Partiendo de Ac. Acético 0,125 M:

V _{fase} acuosa (mL)	V _{KOH} (mL)	C _{Acético, acuosa} (M)	V _{fase} orgánica (mL)	V _{KOH} (mL)	C _{Acético, orgánica} (M)	K	K _{media}

Análisis de los resultados: ¿Coincide el resultado obtenido con el que aparece en la bibliografía? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse?

P-5. CINÉTICA QUÍMICA: PERSULFATO-YODURO

1. OBJETIVOS

Demostrar que dicha reacción es de primer orden con respecto al ion persulfato.

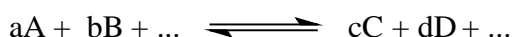
Determinar la energía de activación.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Desarrollo teórico-conceptos cinéticos

La **cinética química** estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas.

Si se tiene una reacción que de forma general se puede escribir como:



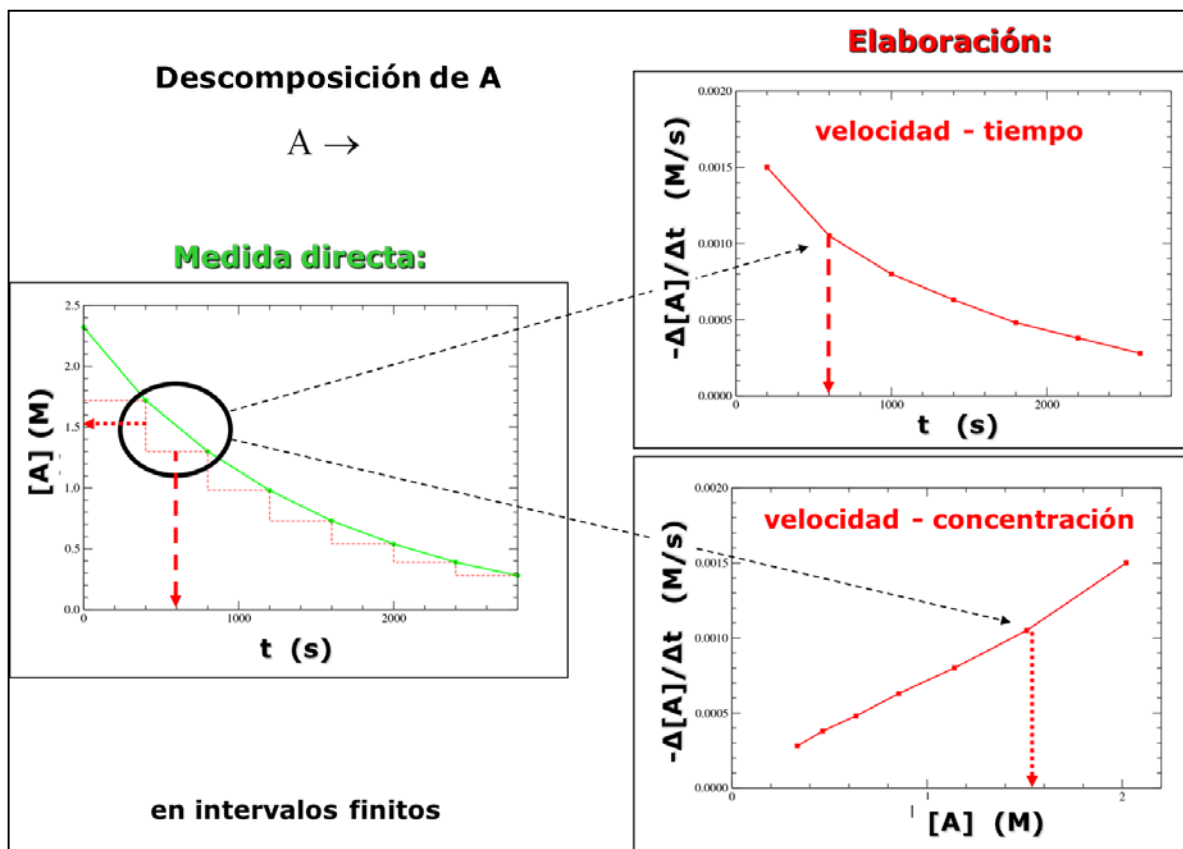
estudiamos la reacción a lo largo del tiempo, y se define la **velocidad de reacción** como la cantidad de reactivos que desaparecen a lo largo del tiempo, o la cantidad de productos que aparecen a lo largo del tiempo. Se pueden definir tantas velocidades de reacción como reactivos y productos.

$$v_r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \Rightarrow v_r = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

$k = k(T)$: **Constante de velocidad** que no depende de la concentración de los reactivos. Depende de la temperatura, por lo que los experimentos se hacen a temperatura constante. Las unidades de la constante dependen del orden de reacción.

$n = \alpha + \beta + \dots$ **orden total** de reacción, donde α , β , son órdenes parciales de reacción, que no tienen porque coincidir con los coeficientes estequiométricos.

La velocidad de reacción no es un valor específico porque varía con el tiempo (Gráfica: $[A]$ vs t). La velocidad de la reacción es la pendiente de la recta tangente en un punto, es la derivada de la concentración con respecto al tiempo. Si se sigue un reactivo, A, al principio, la velocidad ($-\Delta[A]/\Delta t$) es alta, pero a medida que la reacción transcurre la velocidad va disminuyendo, hasta que no existe variación porque la reacción ha terminado. (Gráfica $-\Delta[A]/\Delta t$ vs t). Sin embargo, la relación velocidad - concentración (Gráfica $-\Delta[A]/\Delta t$ vs $[A]$) tiene un valor constante (pendiente de la recta) y es la constante de velocidad, k .



Desarrollo del seguimiento de una reacción:

Las técnicas que se utilizan en cinética para seguir una reacción son variadas y dependen de la especie que se elija para realizar el seguimiento.

La elección de la especie de control o seguimiento supone que, de esta sustancia, reactivo o producto, se disponen de datos concentración - tiempo. Si es un reactivo desaparecerá y si es un producto aparecerá.

Hay que tener en cuenta, en la elección de la especie, que el seguimiento casi siempre se realiza a través de una propiedad de ésta que varía con el tiempo, con una relación de proporcionalidad entre la concentración y dicha propiedad.

Seguimiento de la reacción:

Métodos químicos: estáticos (precauciones)

 dinámicos

Métodos físicos: barométricos

 dilatométricos

 eléctricos

 ópticos (espectrofotométricos, polarimétricos)

Los *métodos químicos, estáticos*, consisten en hacer extracciones a ciertos intervalos de tiempo. Interesa parar la reacción a ese tiempo porque lleva un tiempo hacer el análisis. Uno de los trucos es diluir la muestra. Otra posibilidad que nos permite paralizar la reacción es congelar la muestra. Un ΔT de 10 °C duplica la velocidad de reacción o incluso más, se pueden añadir cubitos de hielo de agua destilada si el disolvente es el agua. Los *métodos dinámicos* son mejores que los estáticos porque permiten realizar un seguimiento continuado de la reacción.

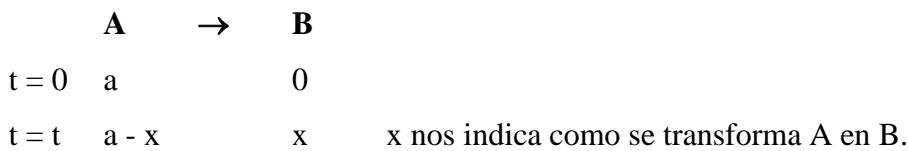
Los *métodos físicos* permiten seguir una propiedad física que varíe con el transcurso de la reacción química. Tienen que ser propiedades proporcionales a la concentración. De entre ellos, los métodos eléctricos, dependen de la conductividad de los iones. Los métodos espectroscópicos, miden como varía la absorbancia con el tiempo (ley de Lambert). Los métodos polarimétricos miden el plano de luz polarizada.

Ecuaciones intregadas y orden de reacción:

El estudio cinético de una reacción implica la determinación de la constante de velocidad y el orden de dicha reacción. Para ello, los datos experimentales concentración - tiempo, se ajustan a una ecuación de velocidad integrada.

Normalmente obtenemos simultáneamente el orden de reacción y la constante de velocidad. El **método de integración** integra la ecuación diferencial de la ley de velocidad. Si para un orden uno los datos no se ajustan, se procede a integrar otra ecuación diferencial, y así sucesivamente hasta que los datos se ajustan a la ecuación integrada. **Las reacciones de las prácticas serán de orden 1 ó 2.**

Reacciones de orden uno



$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Teniendo en cuenta el balance de materia:}$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad \text{Como a es constante} \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)} = kdt$$

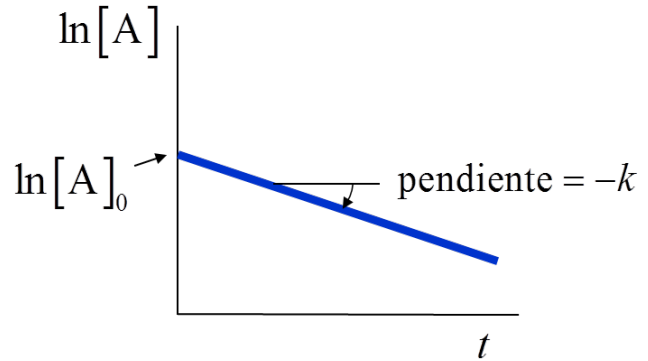
Integrando entre $t = 0$ y $t = t$ se obtiene la ecuación de velocidad integrada:

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_{t=0}^t k dt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \Rightarrow \quad \ln(a-x) = \ln a - kt$$

donde $[A]_0 = a$, es la concentración inicial a $t = 0$ y $[A] = (a - x)$ es la concentración restante del reactivo a tiempo t .

Hay que hacer una tabla de tiempos frente a logaritmo neperiano de concentraciones en cada instante.

La representación de $\ln [A]$ vs. t y ajuste a una función lineal, produce una recta de pendiente $-k$. Así se puede comprobar que es de orden uno y se determina la constante de velocidad, k .



Reacciones de orden dos

Una reacción puede ser de orden dos con respecto a un reactivo o puede ser de orden uno con respecto a dos reactivos distintos, en cualquier caso el orden global es dos.

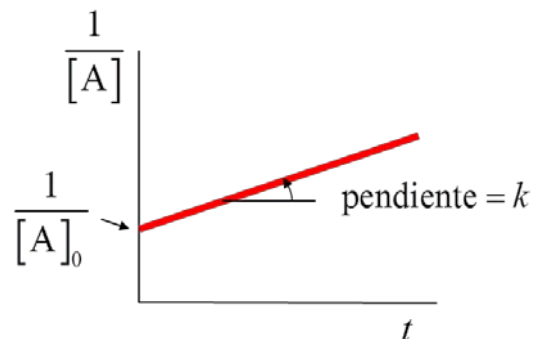
	A	+	A	→	C
t = 0	a		a		0
t = t	a-x		a-x		x

$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

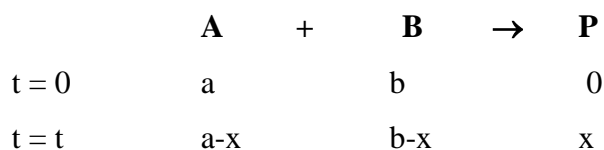
Integrando entre $t = 0$ y $t = t$ se obtiene la ecuación de velocidad integrada:

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_{t=0}^t k dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt$$

donde $[A]_0 = a$ y $[A] = a - x$



Si los reactivos de partida son diferentes:



$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \cdot [B] \quad \Rightarrow \quad -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

Integrando entre t = 0 y t = t se obtiene la ecuación de velocidad integrada:

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_{t=0}^t k dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

Se obtiene la ecuación de una recta de pendiente k que pasa por el origen. Así se puede comprobar que es de orden dos y se determina la constante de velocidad.

Importante: Las constantes de velocidad presentan diferentes unidades dependiendo del orden de reacción que sea.

Influencia de la temperatura. Ecuación de Arrhenius

Las constantes de velocidad dependen fuertemente de la temperatura, aumentando normalmente con ella. Para los casos normales, aproximadamente, un aumento de 10 °C duplica la velocidad de reacción.

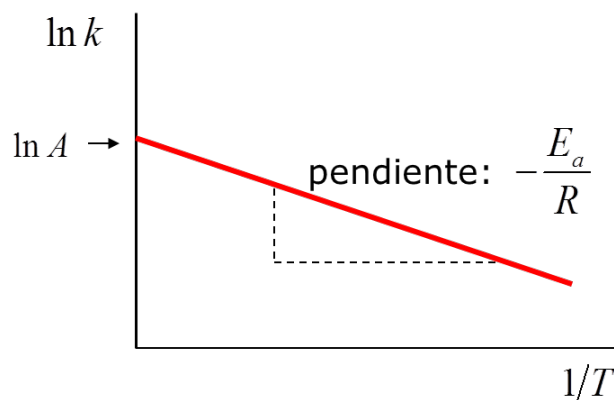
Arrhenius demostró que los pares de valores, constante de velocidad - temperatura se ajustan a la siguiente ecuación:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \Rightarrow \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

E_a : es la energía de activación. Un valor pequeño indica que la reacción es rápida y un valor alto que la reacción es lenta y A es el factor de frecuencias.

Cálculo de la energía de activación, E_a :

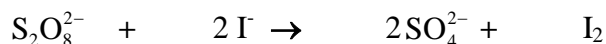
para ello se calcula la constante de velocidad a varias temperaturas, se representa gráficamente $\ln k$ vs. $1/T$ (K). De la pendiente se obtiene la energía de activación y de la ordenada en el origen $\ln A$.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta práctica se va a seguir la cinética de la reacción entre los iones persulfato y los iones yoduro en disolución acuosa, mediante un control dinámico.

La reacción estequiométrica es la siguiente:



Prepara las siguientes disoluciones:

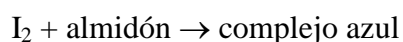
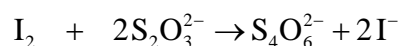
250 mL de KI 0,4 M. (A)

250 mL de persulfato de sodio 0,01 M. (B)

250 mL de tiosulfato de sodio 5- hidratado 0,01 M y KI 0,2 M. (C)

La velocidad de reacción es medible a temperatura ambiente. Se realiza la práctica a cuatro temperaturas: 25, 30, 35 y 40 °C. A temperaturas bajas la reacción va más lenta.

La especie de control es el ion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), pero se sigue indirectamente porque lo que vamos a medir es el yodo que reacciona con el tiosulfato para dar tetratiónato y yoduro, según la reacción auxiliar:



La concentración de I^- es constante, porque se recupera por la reacción del tiosulfato. Empleando un método dinámico, la disolución de tiosulfato de la bureta debe tener también yoduro, para que su concentración se mantenga constante.

Explicación de la cinética: Cuando la reacción del persulfato con yoduro tiene lugar se forma yodo, como hay almidón en el medio se forma un complejo de color azul. Al añadir tiosulfato el color desaparece porque se forma yoduro. Como la reacción del persulfato sigue avanzando se forma yodo, entonces el color azul vuelve a aparecer cuando el tiosulfato añadido se agota, puesto que es el reactivo limitante.

Para seguir la reacción propuesta experimentalmente, rellenamos la bureta con la disolución que contiene (C) (KI (0,2 M) y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,01M)).

A partir de las disoluciones ya preparadas de los reactivos pipetea en dos matraces: uno (A) con 50 mL de I^- (0,4 M) y el otro (B) con 50 mL de persulfato (0,01 M) junto con 2 mL de almidón. Los pones a temostatizar a la temperatura de trabajo. Añades 1 mL de la disolución de la bureta en el matraz A y cuando se haya alcanzado el equilibrio térmico, viertes el contenido del erlenmeyer B sobre el erlenmeyer A, sin dejar de agitar con un agitador magnético. En ese instante, se pone en marcha

simultáneamente el cronómetro (que no pararemos hasta finalizar el experimento a cada temperatura), porque en este momento comienza la cinética.

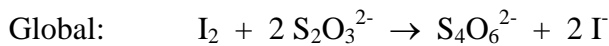
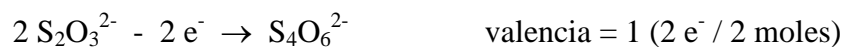
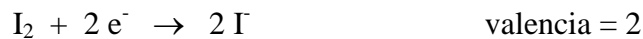
Anota el instante en que aparezca el color azul, y añade en ese momento tiosulfato de una bureta. Anota el volumen gastado de la bureta hasta que desaparece el color azul.

Como la reacción principal prosigue, volverá a aparecer color azul en la disolución. Anota el tiempo al cual aparece y vuelve a añadir tiosulfato hasta su desaparición y así sucesivamente hasta que no se genere más yodo en la disolución porque la reacción se haya completado y por tanto no aparezca color azul.

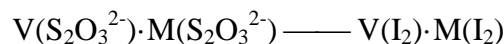
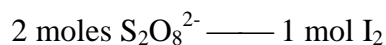
Haz una tabla de tiempos y volúmenes de tiosulfato añadidos ($t - V_{S_2O_3^{2-}}$). $V_{S_2O_3^{2-}}$ es el volumen de cambio, es decir, todo el volumen de tiosulfato añadido, la suma de todo el volumen añadido hasta ese momento.

Repite el proceso a las distintas temperaturas.

Mediante la reacción redox que tiene lugar tiosulfato - yodo, calcula la concentración de yodo, x .



Hay que relacionar estos volúmenes de tiosulfato con la concentración de persulfato.



$$x = M(I_2) = \frac{1}{2} \frac{M(S_2O_3^{2-}) V(S_2O_3^{2-})}{V(I_2)} \quad \text{donde } V(I_2) \text{ es el volumen total}$$

$$(V_{S_2O_8^{2-}} + V_{I^-} + V_{alm}) + V_{S_2O_3^{2-}}$$

Teniendo en cuenta que la concentración de persulfato, $M_{S_2O_8^{2-}}$, y de yoduro se ha reducido a la mitad, se ha hecho la dilución 50 / 102:

$$a = [S_2O_8^{2-}]_{t=0} = \frac{M_{S_2O_8^{2-}} \cdot V_{S_2O_8^{2-}}}{V_{S_2O_8^{2-}} + V_{I^-} + V_{alm}} \quad \text{y } V_{S_2O_8^{2-}} + V_{I^-} + V_{alm} = V_0 = \text{Vol. inicial } 50 + 50 + 2$$

= 102.

Por lo tanto:

$$(a - x) = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{t=t_i} = \frac{(M_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}) - (1/2 M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})}{(V_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} + V_{\text{I}^-} + V_{\text{alm}}) + V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$

Haz los cálculos y las representaciones gráficas de $\ln(a - x)$ vs. t y $\frac{1}{a - x}$ vs. t :

ORDEN 1: $\ln(a - x) = \ln a - kt$

ORDEN 2: $\frac{1}{a - x} = \frac{1}{a} + kt$

Determina cuál de los dos órdenes es el de nuestra reacción, porque tiene un mejor ajuste lineal.

Y una vez decidido, calcula k para las distintas T . Se calcula en todos los casos igual la constante de velocidad y mediante la ecuación de Arrhenius puedes calcular la Energía de activación y $\ln A$:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

4. SEGURIDAD

Consulta las Fichas de Datos de Seguridad de las sustancias que utilizas.

Persulfato sódico: N° CAS 7775-27-1.

Tiosulfato sódico pentahidratado: N° CAS 1762-95-4.

Ioduro potásico: N° CAS 7681-11-0.

5. BIBLIOGRAFÍA

Petrucci, R.H., Harwood, W.S. y Herring, F.G. *Química general*, 8ª ed, Pearson Education, 2003, págs. 578-625.

Gonzalez Ureña, A. *Cinética química*, Ed. Síntesis S.A., 2001.

QUÍMICA GENERAL II: CINÉTICA

NOMBRE

Y

APELLIDOS:

--

Preparación de KI 0,4 M en 250 mL (Pm = 166,01 g/mol):

Gramos pesados de KI =

Preparación de 250 mL de disolución de Na₂S₂O₈ 0,01 M. (Pm = 238,09 g/mol):

Gramos pesados de Na₂S₂O₈ =

Preparación de 250 mL de disolución de Na₂S₂O₃ 5-hidratado 0,01 M y KI 0,2M (Pm = 248,18 g/mol y Pm = 166,01 g/mol, respectivamente):

Gramos pesados de Na₂S₂O₃ =

Gramos pesados de KI =

Calculo de $a = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{t=0} =$

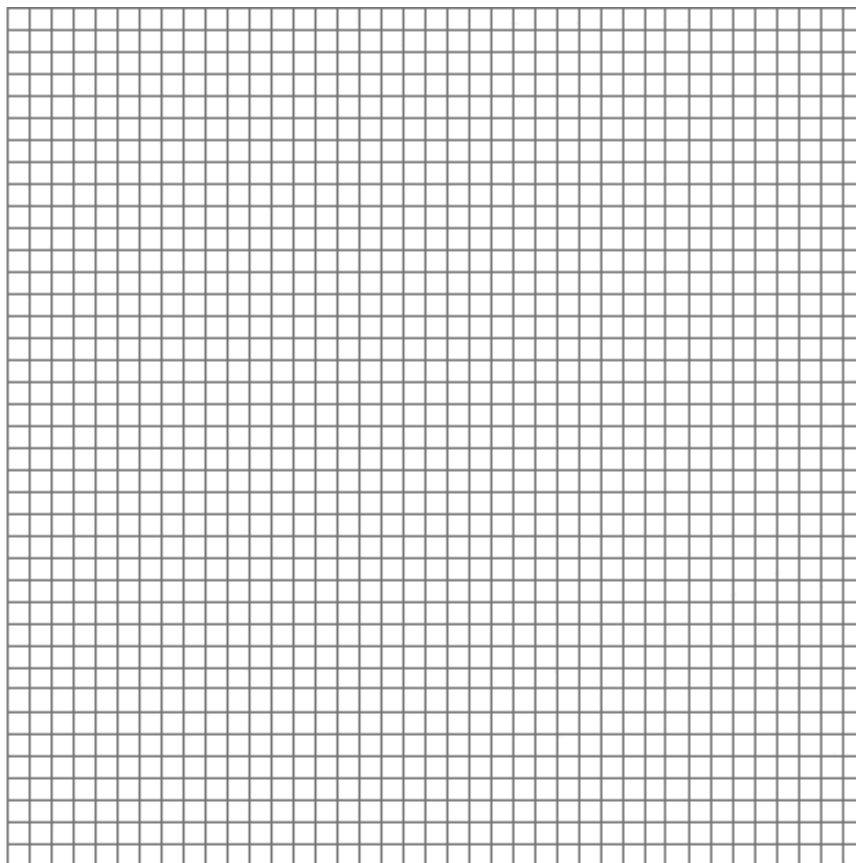
Tabla de datos:

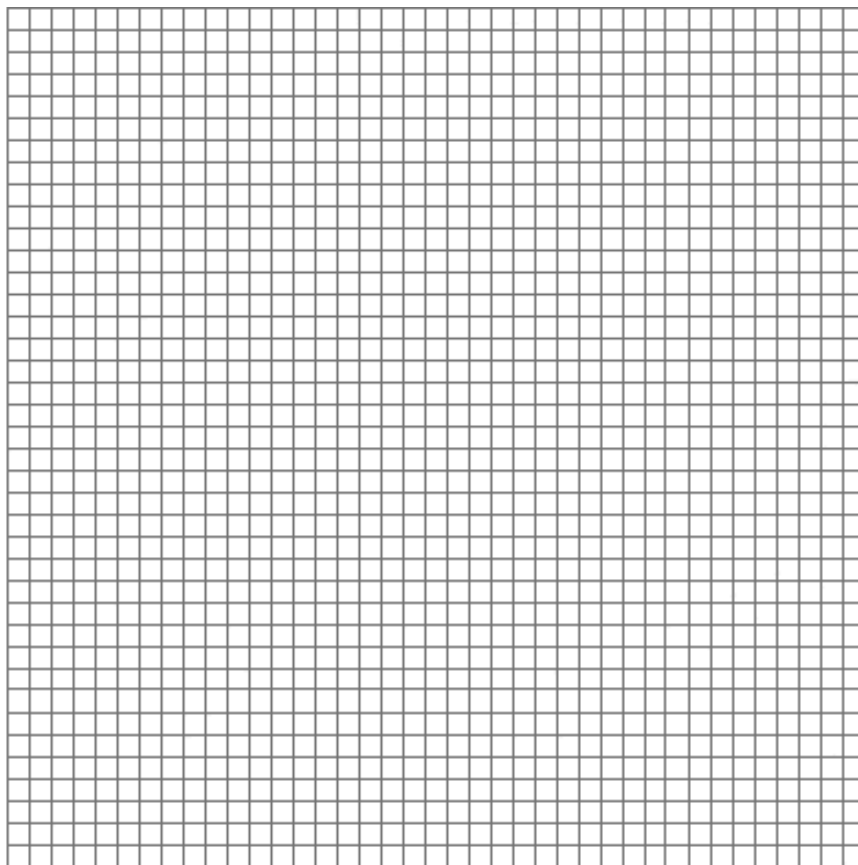
T (°C)	t (s)	V(S ₂ O ₈ ²⁻) (mL)	a - x	ln(a - x)	$\frac{1}{a - x}$

T (°C)	t (s)	V(S ₂ O ₈ ²⁻) (mL)	$a - x$	$\ln(a - x)$	$\frac{1}{a - x}$

T (°C)	t (s)	V(S ₂ O ₈ ²⁻) (mL)	$a - x$	$\ln(a - x)$	$\frac{1}{a - x}$

T (°C)	t (s)	V(S ₂ O ₈ ²⁻) (mL)	a - x	ln(a - x)	$\frac{1}{a - x}$

Representa gráficamente:ORDEN 1: $\ln(a-x)$ vs. t a cada temperatura.ORDEN 2: $\frac{1}{a-x}$ vs. t a cada temperatura.



Resultados obtenidos:

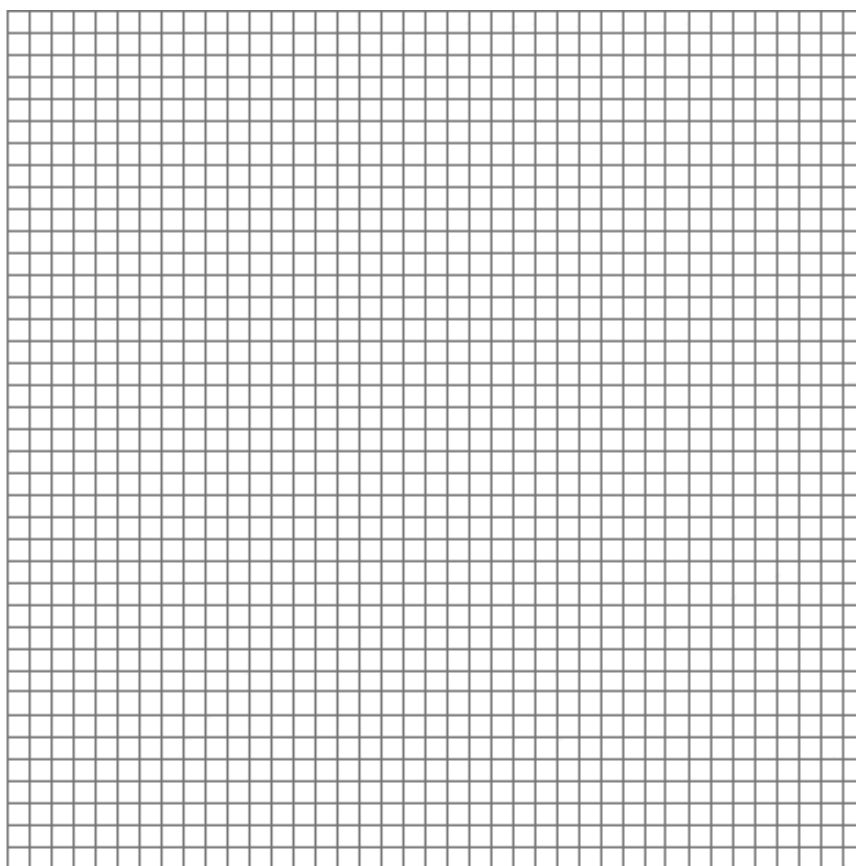
ORDEN 1			ORDEN 2		
T (°C)	k	a	T (°C)	k	a

Análisis de los resultados:

Con el orden de reacción elegido representa gráficamente la ecuación de Arrhenius

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \text{ por lo tanto } \ln k \text{ frente } 1/T \text{ (K):}$$

T (°C)	1/T(K)	k	ln k



$E_a =$

$A =$

Análisis de los resultados:





Autores: A. Marta Navarro Cuñado

Indalecio A. Peñacoba Maestre

Francisco Javier Hoyuelos Álvaro

¡Reconocimiento – NoComercial – CompartirIgual (by-nc-sa): No se permite un uso comercial de la obra original ni de las posibles obras derivadas, la distribución de las cuales se debe hacer con una licencia igual a la que regula la obra original.

Licencia disponible en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>