

7 PRÁCTICAS DE EQUILIBRIO QUÍMICO (CLAVE 8988)

Este capítulo trata conceptos fundamentales para el estudio de Equilibrio Químico, como:

- Ilustración de conceptos de equilibrio mediante analogías físicas.
- Estudio del equilibrio químico en una reacción homogénea.
- Determinación de las variables termodinámicas ΔH , ΔG y ΔS en el proceso de disolución de urea.
- Determinación de la presión de vapor de líquidos puros.
- Determinación de los Coeficientes de Distribución de un soluto en dos solventes (Ley de Nernst).

7.1 Equilibrio líquido-vapor del agua

Objetivo

Esta práctica tiene como finalidad lo siguiente:

- 1) Medir de forma experimental la presión de vapor
- 2) Estimar la entalpía de vaporización
- 3) Conocer los procedimientos por los cuales se obtienen relaciones para calcular presiones de vapor a diferentes temperaturas. Este procedimiento ilustrará directamente como se obtiene una ecuación simplificada para lograr tal propósito. Esta ecuación simplificada es la ecuación de Clausius-Clapeyron. Una ecuación similar a la de Clausius-Clapeyron es la ecuación de Antoine.

Introducción

El proceso que será estudiado en esta práctica es el paso de agua líquida a agua gaseosa, descrito por:



Este proceso es descrito por la ecuación de Clausius-Clapeyron; que asume que el vapor se comporta como gas ideal, y que la entalpía de vaporización

es independiente de la temperatura. La ecuación de Claussius-Clapeyron es la siguiente:

$$\ln(P_{vap}) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{1}{T} + C \quad (30)$$

Donde P_{vap} es la presión de vapor a cierta temperatura, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización, T la temperatura absoluta en grados kelvin, R la constante del gas ideal (8.3143 J/molK o 1.987 cal/molK) y C una constante.

Nota: Graficando en el eje de las “y” $\ln(P_{vap})$ y en el eje de las “x” $(1/T)$ se obtiene una línea recta, la pendiente de ésta es el cociente de la entalpía de vaporización dividida por la constante del gas ideal

Procedimiento

1. Determine el volumen del tubo de dimensiones menores (las dimensiones dadas anteriormente son aproximadas, por lo tanto mida el volumen midiendo el agua necesaria para llenarlo).
2. Relacione el volumen del tubo de dimensiones menores con algo fácilmente medible (la altura).
3. Agregue 4/5 partes de agua al tubo, y póngalo invertido en el tubo de dimensiones mayores previamente lleno con agua. Inserte la pipeta graduada de un mililitro y el termómetro.
4. Lo que obtuvo en el paso 3 sumérjalo en el vaso de precipitados de 1 o 2 litros que contiene agua y hielo.
5. Espere hasta que la temperatura del sistema sea 5 °C y mida el volumen de la burbuja formada (en este punto se supone que la burbuja esta formada sólo por aire, dado que la presión de vapor de agua a esta temperatura puede despreciarse).
6. Retire el agua con hielo y caliente el sistema hasta 90 °C (a temperaturas de 55 a 90 °C la burbuja estará compuesta por aire y vapor de agua).

7. Una vez alcanzada esta temperatura mida el volumen de la burbuja formada usando la información del paso 2, anote este valor y la temperatura.
8. Continué repitiendo el paso 7 cada vez que la temperatura descienda $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta llegar a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nota: Todos los datos que se obtendrán en esta práctica serán a presión atmosférica. Por lo tanto investigue/calcule cual es la presión atmosférica de Hermosillo.

Materiales y sustancias

- 1 tubo de ensaye de 20 cm X 3 cm (disponible en el laboratorio, no lo pida en química)
- 1 tubo de ensaye de 10 cm X 1 cm (disponible en el laboratorio, no lo pida en química)
- 2 pipeta de 1 ml graduada con divisiones de 0.01 ml (las que tienen casi 100 marcas)
- 2 placas calentadoras (disponible en el laboratorio, no lo pida en química)
- 2 termómetros graduados de 0 a 100°C
- 2 vasos de precipitados de 1 o 2 litros
- 2 telas de asbesto
- 2 soportes universales
- 2 pinzas para sujetar los tubos y fijarlos al soporte universal
- Agua
- 4 kg de hielo (conseguir esto con anticipación para ahorrar tiempo el día de la práctica)

Resultados, cálculos y análisis

1. Con los datos del paso 5 determine la cantidad de moles de aire atrapadas en la burbuja.
2. Para cada dato experimental obtenido entre 55 y 90°C calcule la presión parcial de aire (la presión total será igual a la atmosférica, la contribución a la presión por la columna de agua es despreciable). Para hacer esto se cuenta con el volumen de la burbuja, las moles de aire y la temperatura.

3. Calcule la presión de vapor del agua para cada dato experimental obtenido entre 55 y 90°C. Ésta se calculará como sigue:

$$(\text{Presión de vapor}) = (\text{Presión atmosférica}) - (\text{Presión parcial del aire}) \quad (31)$$

4. En el eje de las “y” grafique $\ln(P_{\text{vap}} [\text{atm}])$ y en el eje de las “x” $(1/T[\text{K}])$; calcule el valor de la entalpía.

5. Compare el valor experimental de la entalpía de vaporización del agua con el valor reportado en libros. Calcule el error como:

$$\text{Error} = \frac{(\text{valor experimental} - \text{valor reportado})}{\text{valor reportado}}(100) \quad (32)$$

6. Reportar la ecuación de Clausius-Clapeyron que describe este proceso.

7. Usando la ecuación de Clausius-Clapeyron obtenida, calcule la presión de vapor del agua a 100 °C.

8. La presión de vapor de varias sustancias es expresada comúnmente por la ecuación de Antoine, la cual se presenta a continuación:

$$\text{Log}_{10}(P) = A - \frac{B}{C + T} \quad (33)$$

Donde P es la presión de vapor, A, B, y C son constantes, y T es la temperatura. Para el agua los valores de $A=7.96687$, $B=1668.21$, y $C=228$ permiten calcular la presión de vapor en mmHg cuando la temperatura T es usada en grados centígrados. Usando esta información de la ecuación de Antoine calcule la presión de vapor del agua a 100 grados centígrados y compare los resultados experimentales (4, 7) con los resultados teóricos (los resultados teóricos se calcularán evaluando la ecuación de Antoine a las temperaturas de estudio).

9. Comente acerca de los datos obtenidos en (6), (7) y (8).

10. Con los datos experimentales en las unidades adecuadas obtenidos en (8) estime los valores de A, B y C y compárelos con los valores reportados.

7.1.1 Análisis de resultados y conclusiones

Paso 1. A continuación se muestran los datos obtenidos en el experimento.

Dimensiones del Tubo:

Volumen: 33 ml.

Longitud: 90 Marcas.

Altura de la burbuja de aire a 5 °C =12 Marcas de la pipeta.

Volumen de la burbuja a 5 °C = 0.004304 ml.

Presión Atmosférica en Hermosillo=0.97 atm.

Moles de Aire=0.000182971 moles.

Temperatura=278.15 K

Paso 2. Una vez obtenidos los datos se pasa a realizar todos los cálculos para la obtención de los resultados.

$$90 \text{ marcas} \rightarrow 0.033\text{L}$$

$$12 \text{ marcas} \rightarrow X= 0.004304\text{L}$$

Para el número de moles tenemos:

$$n = \frac{(0.97\text{atm})(0.0043\text{L})}{(0.08205\text{atm} - \text{L} / \text{gmolK})(278.15\text{K})}$$

$$n = 0.000182971 \text{ moles}$$

Para el volumen tenemos:

$$V = \frac{NRT}{P}$$

$$V = \frac{(0.000182971\text{mol})(0.08205\text{atm} - \text{L} / \text{gmolK})(278.15)}{0.97\text{Atm}}$$

$$V = 0.004304\text{L}$$

Tabla 7-I: Datos experimentales para de la presión de vapor del agua

T(°C)	T(K)	Marcas	V(ml)	V(L)	P _{paire} (atm)	P _{VH₂O} (atm)	Ln P _v (atm)	1/T (K) 10 ⁻³
74	347.15	22	8.12	0.00812	0.641440	0.328559	- 1.1132	2.88
70	343.15	20	7.38	0.00738	0.697626	0.272374	- 1.3005	2.91
65	338.15	18	6.64	0.00664	0.764076	0.205924	- 1.5802	2.95
60	333.15	17	6.27	0.00627	0.797200	0.1728	- 1.7556	3.00
55	328.15	16	5.91	0.00591	0.833067	0.136933	- 1.9882	3.04

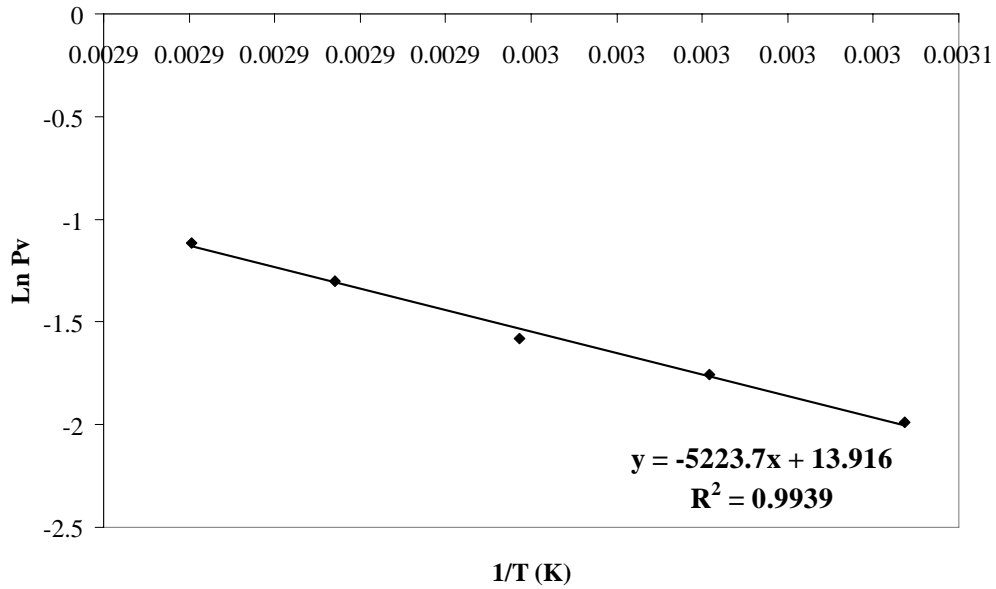


Figura 7-1: Presión de vapor como función de la temperatura

Como se conoce el valor de la pendiente se calcula ΔH_{Vap} de la siguiente manera.

$$m = \frac{-\Delta H_V}{R}$$

$$-\Delta H_v = (-5223.7) (1.987 \text{ cal})$$

$$\Delta H_v = 10379.49 \text{ cal/mol}$$

Al comparar el valor experimental de la entalpía de vaporización del agua con el valor reportado en libros y utilizando las ecuaciones descritas en la práctica se tiene un % de error.

$$\text{Error} = \frac{(10379.49 \text{ cal}) - (9717.1 \text{ cal})}{(9717.1 \text{ cal})} (100)$$

$$\text{Error} = \underline{6.8 \%}$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron que describe este proceso es.

$$\ln (P_v[\text{atm}]) = \frac{-5223.7}{T} + 13.916$$

Entonces, para $T = 100^\circ\text{C}$ (373.15K).

$$\ln (P_v [\text{atm}]) = \frac{-5223.7}{373.15} + 13.916$$

$$P_v = \underline{0.92 \text{ atm}}$$

Usando la ecuación de Antoine se obtiene que la presión de vapor del agua a 100°C :

$$\log_{10} P_v = A - \frac{B}{C + T}$$

$$\log_{10} (P_v) = 7.96687 - \frac{1668.21}{228 + 100}$$

$$P_v = \underline{760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm.}}$$

Y se comparan P_v experimentales con los P_v teóricos en la Tabla 7-II (los resultados teóricos se calcularon evaluando la ecuación de Antoine a las temperaturas de estudio).

Tabla 7-II: Resultados experimentales y teóricos

T (°C)	P_v Experimental	P_v	P_v
--------	--------------------	-------	-------

		Teórica/Antoine (mmHg)	Teórica/Antoine (atm)
74	0.328559	277.3293462	0.364907034
70	0.272374	233.802885	0.307635375
65	0.205924	187.6378776	0.246891944
60	0.1728	149.4425146	0.196634888
55	0.136933	118.0687642	0.155353637

Observamos en los datos que hay un considerable margen en la presión vapor del marco teórico al experimental.

Para Determinar los valores de A, B y C que mejor describen los resultados experimentales. Se utilizan los valores propuestos en la ecuación de Antoine de $A=7.96687$, $B=1668.21$, y $C= 228$ los resultados experimentales son descritos como lo muestra la Tabla 7-II. Aplicando el método de mínimos cuadrados en Microsoft Excel 2003® se obtienen los siguientes valores de estas constantes.

$$A = 8.12567182$$

$$B = 1668.83258$$

$$C = 220.643832$$

Los valores anteriores de A, B y C proporcionan la mejor aproximación a la presión de vapor del agua medida experimentalmente. La Tabla 7-III presenta las presiones vapor experimentales así como los valores de A, B y C usando la ecuación de Antoine.

Tabla 7-III: Temperatura y presión vapor

T (°C)	P_v Experimental (atm)	P_v por ecuación de Antoine (mmHg)	P_v (mmHg)/760 (atm)
74	0.328559	247.4353293	0.325572802
70	0.272374	206.781669	0.272081143
65	0.205924	164.0608359	0.215869521
60	0.1728	129.0971036	0.16986461

55	0.136933	100.7051973	0.132506839
----	----------	-------------	-------------

7.2 Determinación de ΔH , ΔG , ΔS para la disolución de urea

Objetivo

Aprender a determinar y comprender el significado de las propiedades termodinámicas: Variación de entalpía, variación de entropía y variación de la energía libre de Gibbs, en un proceso de disolución espontánea, en este caso, la disolución de urea en agua.

Introducción

La disolución de urea ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) sólida en agua es un proceso que ocurre con consumo de energía, es decir, es un proceso endotérmico, ocurre también con un aumento en el grado de desorden, y sucede en forma espontánea [15,16,19].

Procedimiento

I. Determinación del calor molar de disolución (ΔH)

Se pesan con precisión 5 gramos de urea y se disuelven en 50 ml de agua destilada contenida en un calorímetro y previamente a la cual se le ha medido la temperatura (T_1). Se tapa el calorímetro, se agita por espacio de 15 segundos y se detecta el descenso de la temperatura (T_2) por efecto del proceso endotérmico de disolución. Se determina el calor de disolución en la forma acostumbrada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H = \frac{\left[(\text{Masa de agua} + \text{Masa de urea}) \cdot (\text{Calor específico de la solución} + \text{Capacidad calorífica del calorímetro}) \right] (T_2 - T_1)}{\text{Masa de Urea}} \quad (34)$$

Si la capacidad calorífica del calorímetro se desconoce aproxime sus cálculos con la siguiente ecuación:

$$\Delta H = \frac{[(\text{Masa de agua} + \text{Masa de urea})(\text{Calor específico de la solución})](T_2 - T_1)}{\text{Masa de Urea}} \quad (35)$$

Reporte sus resultados en Kcal/mol.

II. Determinación de la solubilidad de la urea en mol/litro y el valor de ΔG .

La solubilidad de la urea en el agua a diversas temperaturas se presenta a continuación:

108 g/100 ml de agua a 20 °C

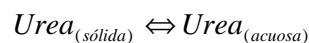
167 g/100 ml de agua a 40 °C

251 g/100 ml de agua a 60 °C

400 g/100 ml de agua a 80 °C

733 g/100 ml de agua a 100 °C

Utilizando la información mostrada de la solubilidad de la urea y la temperatura a la que se realizó el experimento, calcule ΔG de disolución de la urea (Densidad de la urea: 768 Kg/m³).



La constante de equilibrio (K_{eq}), de esta reacción será:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Actividad de Urea}_{(acuosa)}]}{[\text{Actividad de Urea}_{(sólida)}]} = [\text{Actividad de Urea}_{(acuosa)}] \quad (36)$$

Por lo que es preciso conocer la concentración, actividad, de urea disuelta (en mol/L) para conocer el valor de la constante de equilibrio, K_{eq} . Se determina la concentración de urea.

Material y reactivos

1 Matraz Erlenmeyer de 125 ml

1 Matraz volumétrico de 25 ml

1 Matraz volumétrico de 200 ml
1 Balanza
1 Cronometro
1 Termómetro
80 gramos de urea
300 ml agua destilada

Resultados, cálculos y análisis

ΔG (Kcal/mol) mediante:

$$\Delta G = -RT \ln(K_{eq}) \quad (37)$$

ΔS (Kcal/mol K) mediante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (38)$$

7.2.1 Análisis de resultados y conclusiones

Paso 1. Utilizando las ecuaciones descritas en la práctica se obtiene que:

$$\Delta H = \frac{(50g + 5g) + (1cal \cdot g \cdot ^\circ C)(20 - 15)^\circ C}{5g}$$
$$\Delta H = -55cal / g$$

Donde el valor que resulto de ΔH está representando que el agua pierde energía en la reacción. Para obtener el valor de ΔH en Kcal/mol si 60 gr contienen un mol $NH_2-CO-NH_2$ tenemos que:

$$\Delta H = \frac{(55cal / g \times 60g)}{1000} = 3.3kcal / mol$$

Paso 2. Ahora, para determinar la solubilidad de la urea y los valores de ΔG , ΔS se procede como se describe a continuación.

135g/100ml de agua a 25°C
104g/100ml de agua a 25°C
119.68g/100ml de agua a 25°C

5g → 3 ml

$$119.68\text{g} \rightarrow X=71.81\text{ml}$$

$$V_t=71.80\text{ml}+100\text{ml}=171.80\text{ ml}$$

$$171.80\text{ml} \rightarrow X=0.17180\text{ml}$$

$$1000\text{ml} \rightarrow 1\text{L}$$

$$1\text{ mol NH}_2\text{-CO-NH}_2 \rightarrow 60\text{ gr}$$

$$X=1.99\text{mol} \rightarrow 119.68\text{ gr}$$

$$1.99\text{mol} \rightarrow 0.17180\text{L}$$

$$X=11.58 \rightarrow 1\text{L}$$

$$k_{eq} = \frac{\text{actividad de la urea acuosa}}{\text{actividad de la urea s\u00f3lida}} = \text{actividad de la urea en soluci\u00f3n}$$

$$k_{eq} = \frac{11.58\text{mol/L}}{1} = 11.58\text{mol/L}$$

Y ΔG , ΔH :

$$\Delta G = -(1.987)(298.15)\ln(11.58)$$

$$\Delta G = -1451\text{ cal/mol} = -1.451\text{kcal/molK}$$

$$\Delta S = \frac{-1.451 - 3.3}{-298.15}$$

$$\Delta S = 0.015\text{Kcal/molK}$$

7.3 Sistemas de 2 componentes: volúmenes molares parciales

Objetivo

Determinar los volúmenes molares parciales de agua y acetona (agua y alcohol etílico) de forma gráfica en distintas soluciones binarias.

Introducción

El volumen de un líquido puro puede expresarse como:

$$V = (n)_M (V^\circ) \quad (39)$$

Donde n es el número de moles, ${}_M V^\circ$ es el volumen molar del líquido puro para soluciones ideales o para líquidos completamente inmiscibles, el volumen total será:

$$V = \sum_i (n_i) ({}_M V^\circ_i) \quad (40)$$

Para soluciones no ideales, el volumen no se ajusta a la expresión anterior, pero puede demostrarse que:

$$V = \sum_i (n_i) \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (41)$$

Si se define volumen molar parcial del componente i :

$${}_m \bar{V}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (42)$$

Se obtiene una expresión de la misma forma que la expresión (39):

$$V = \sum (n_i) ({}_M \bar{V}_i) \quad (43)$$

Donde ${}_M \bar{V}_i$ es el volumen molar parcial del componente i . En particular para un sistema de dos componentes:

$$V = (n_1) ({}_m \bar{V}_1) + (n_2) ({}_M \bar{V}_2) \quad (44)$$

Determinación Gráfica del Volumen Molar

El volumen molar de una solución puede expresarse como:

$${}_M V = \frac{V}{n} \Rightarrow V = (n)({}_M V) \quad (45)$$

Donde V es el volumen de la solución y n el numero de moles. Por definición:

$${}_M \bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (46)$$

Reemplazando Ecuación (45) en (46) y derivando:

$${}_M \bar{V}_1 = {}_M V + n \left(\frac{\partial {}_M V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (47)$$

Aplicando las propiedades de la derivada:

$${}_M \bar{V}_1 = {}_M V + n \left(\frac{\partial {}_M V}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{T,P} \quad (48)$$

Pero:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = -\frac{x_2}{n} \quad (49)$$

Finalmente, sustituyendo en Ecuación (48):

$${}_M \bar{V}_1 = {}_M V - x_2 \cdot \left(\frac{\partial {}_M V}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (50)$$

De forma análoga:

$${}_M \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \Rightarrow {}_M \bar{V}_2 = {}_M V + n \left(\frac{\partial {}_M V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \Rightarrow {}_m \bar{V}_2 = {}_M V + n \left(\frac{\partial {}_M V}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial n_2} \right)_{T,P} \quad (51)$$

Pero:

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \frac{x_1}{n} \quad (52)$$

Por último:

$${}_M \bar{V}_2 = {}_M V + x_1 \left(\frac{\partial {}_M V}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (53)$$

De las expresiones (50) y (53) se deduce que los volúmenes molares parciales de los componentes 1 y 2, en una solución de composición X están representados por las intersecciones de la recta tangente a la curva del volumen molar vs. fracción molar, con los ejes correspondientes a $x_1 = 1$ y $x_2 = 1$ [15,16,19].

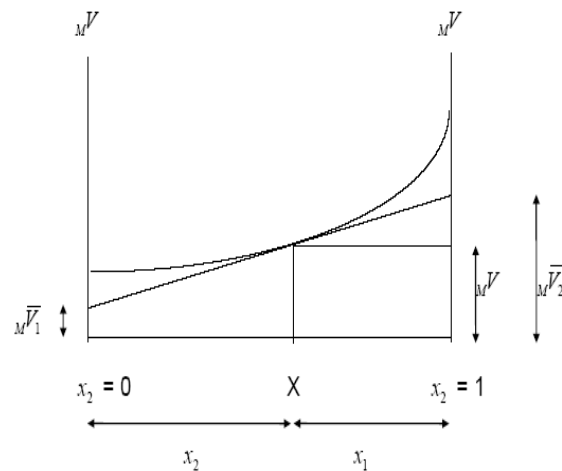


Figura 7-2: Volumen molar como función de la fracción mol

En el trabajo práctico se emplea un picnómetro, que permite medir la masa de un volumen conocido de líquido y calcular entonces la densidad. Conocida la densidad y la masa total de solución es posible determinar el volumen total de la misma. Si se conoce la cantidad total de moles, se puede determinar el volumen molar. Esto se hará para una serie de soluciones acetona-agua (y agua-alcohol etílico), y para la acetona (o alcohol etílico) pura(o). Con estos datos se puede construir la gráfica de volumen molar vs. composición y determinar así los volúmenes parciales molares.

Procedimiento

1. Determinar la densidad del agua y acetona (o alcohol etílico).
Uso del picnómetro:
 - a) Pesar el picnómetro y anotar el peso.
 - b) Agregar muestra suficiente para completar el volumen del picnómetro, retire el exceso de muestra de las paredes del picnómetro y péselo. Anote el peso.
 - c) Finalmente la densidad se obtiene tomando la diferencia del peso en (b) menos el peso en (a) y dividiendo el resultado entre el volumen del picnómetro.
2. Etiquete las probetas como sigue: agua, solución y acetona (o alcohol etílico).
3. Prepare soluciones con volúmenes diferentes de agua y acetona (o alcohol). Los volúmenes indicados de agua y acetona (se usaran los mismos para alcohol etílico) se miden con la probeta etiquetadas para tal propósito, después de preparar la solución, agite.
4. Una vez preparadas las 7 soluciones mida el volumen en la probeta etiquetada como solución y la densidad de ésta. Repita esta operación hasta analizar todas ellas.

Materiales y sustancias

3 Probetas de 100 ml

7 Matraces Erlenmeyer de 125 ml con tapón

- 1 Picnómetro (disponible en el laboratorio)
- 1 Balanza (disponible en el laboratorio)
- 1 Termómetro (disponible en el laboratorio)
- 500 ml de agua (disponible en el laboratorio), 500 ml de acetona (disponible en el laboratorio), 500 ml de alcohol etílico (disponible en el laboratorio)

Resultados, cálculos y análisis

1. Con las densidades de las sustancias puras calcular las masas de acetona (alcohol etílico) y de agua, empleadas para preparar cada solución.
2. Determinar la masa total de cada solución.
3. Calcular la cantidad de moles de acetona (alcohol etílico), de agua y la cantidad total de moles en cada solución.
4. Con las masas medidas y el volumen del picnómetro determinar la densidad de cada solución.
5. Con las densidades determinadas experimentalmente, calcular el volumen total de cada solución.
6. Calcular el volumen molar de cada solución.
7. Determinar las fracciones molares de acetona (alcohol etílico) y de agua en cada solución.
8. Representar el volumen molar en función de la fracción molar de agua.
9. Hallar mediante el método gráfico el volumen molar parcial de la acetona (alcohol etílico) y de agua para una fracción molar de agua de 0,4.
10. Defina volumen parcial molar y describa su significado conceptual.

7.3.1 Análisis de resultados y conclusiones

Todos los resultados, cálculos y análisis se harán en base alcohol etílico y agua.

Paso 1. Con las densidades de las sustancias puras calcular las masas de alcohol etílico y agua, empleadas para preparar cada solución.

Densidad_{ALCOHOL}=0.79g/ml

Densidad_{AGUA}= 1g/ml

Tabla 7-IV: Masa, volumen: alcohol y agua

Solución	Volumen de Alcohol (ml)	Volumen de Agua (ml)	Masa Alcohol (g)	Masa de Agua (g)
1	80	20	63.2	20
2	68	32	53.72	32
3	64	36	50.56	36
4	60	40	47.4	40
5	56	44	44.24	44
6	40	60	31.6	60
7	20	80	15.8	80

Paso 2. A continuación se obtiene la masa total para cada solución alcohol-agua.

Tabla 7-V: Masa: alcohol-agua

Solución	Masa alcohol-agua (g)
1	83.2
2	85.72
3	86.56
4	87.4

5	88.24
6	91.6
7	95.8

Paso 3. Para calcular la cantidad de moles de alcohol etílico y agua y la cantidad total de moles en cada solución, tenemos que los pesos moleculares de dichas sustancias son 46g/mol y 18g/mol respectivamente y se obtienen los valores reportados en la Tabla 7-VI.

Tabla 7-VI: Moles: alcohol, agua y moles totales

Solución	Alcohol (g)	Agua (g)	Moles de alcohol	Moles de agua	Moles totales
1	67.2	20	1.461	1.111	2.572
2	57.12	32	1.242	1.778	3.020
3	53.76	36	1.169	2.000	3.169
4	50.4	40	1.096	2.222	3.318
5	47.04	44	1.023	2.444	3.467
6	33.6	60	0.730	3.333	4.064
7	16.8	80	0.365	4.444	4.810

Paso 4. Ahora, con las masas obtenidas en el Paso 2 y el volumen del picnómetro (30ml) se puede determinar la densidad de cada solución, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7-VII.

Tabla 7-VII: Volumen total (alcohol-agua)

Solución	Masa total alcohol-agua (g)	Volumen total (ml)	Densidad alcohol-agua (g/ml)
1	83.2	98.695	0.843
2	85.72	97.078	0.883
3	86.56	96.178	0.900
4	87.4	96.468	0.906

5	88.24	No reportado	No reportado
6	91.6	96.421	0.950
7	95.8	99.481	0.963

Paso 5. Con los valores de volumen total de cada solución y las moles totales de las mismas se calcula el volumen molar de cada solución y se reportan en la Tabla 7-VIII.

Tabla 7-VIII: Volumen molar de las soluciones

Solución	Volumen total alcohol-agua (ml)	Moles total alcohol-agua (mol)	Volumen molar (ml/mol)
1	98.695	2.572	38.373
2	97.078	3.020	32.150
3	96.178	3.169	30.352
4	96.468	3.318	29.075
5	No reportado	3.467	No reportado
6	96.421	4.064	23.727
7	99.481	4.810	20.684

Paso 6.- En la Tabla 7-IX se reportan las fracciones molares de alcohol etílico y agua en cada solución.

Tabla 7-IX: Fracciones molares: alcohol y agua

Solución	Moles de alcohol	Moles de agua	Moles totales	Fracción mol de alcohol	Fracción mol de agua
1	1.461	1.111	2.572	0.568	0.432
2	1.242	1.778	3.020	0.411	0.589
3	1.169	2.000	3.169	0.369	0.631
4	1.096	2.222	3.318	0.330	0.670
5	1.023	2.444	3.467	0.295	0.705
6	0.730	3.333	4.064	0.180	0.820
7	0.365	4.444	4.810	0.076	0.924

Paso 7. La Figura 7-3 muestra volumen molar de la solución como función de la fracción molar de agua

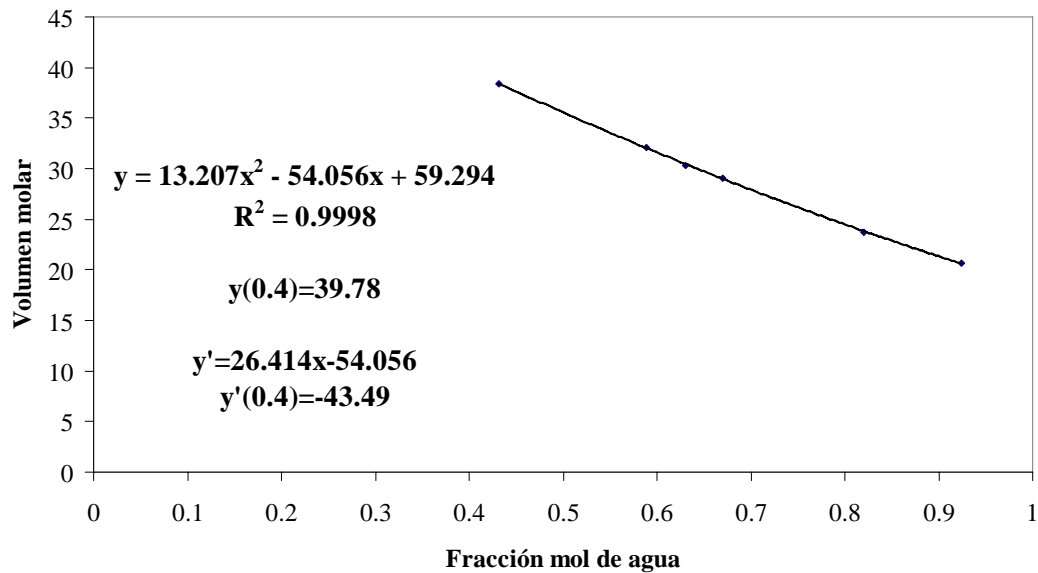


Figura 7-3: Volumen molar y fracción mol experimentales

Usando la ecuación que representa el volumen molar como función fracción mol fue calculado el volumen molar cuando la fracción mol del agua tiene un valor de 0.4. El volumen molar encontrado fue de 39.78ml/mol. Derivando la ecuación del volumen molar con respecto a la fracción molar de agua se

encontró la tangente a la curva de volumen molar en el punto deseado. La ecuación de la recta tangente a este punto es $y=57.18-43.49x$. Evaluando esta ecuación cuando $x=1$ se obtiene el volumen molar parcial del agua y usando el valor $x=0$ se obtiene el volumen molar parcial del alcohol. El volumen molar parcial del agua calculado es de 13.69ml/mol, mientras que el volumen molar parcial calculado para el alcohol es de 57.18ml/mol.

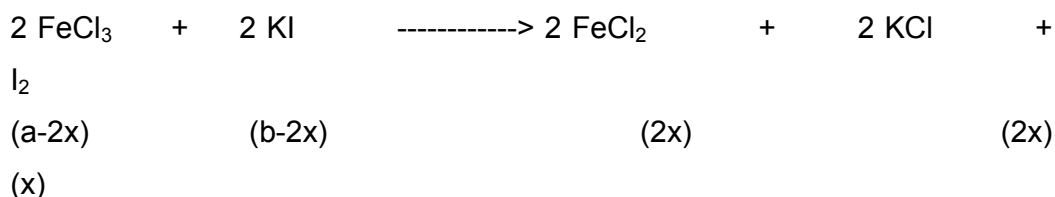
7.4 Estudio del equilibrio químico en una reacción homogénea

Objetivo

Calcular la constante de equilibrio (K_{eq}) en una reacción química.

Introducción

Basándose en la reacción



a = Concentración inicial de FeCl_3 (0.03 M)

b = Concentración inicial de KI (0.03M)

x = Concentración de I_2 [M]

De acuerdo con la ecuación anterior, la constante de equilibrio, es igual a:

$$K_{eq} = \frac{[\text{FeCl}_3]^2 [\text{KI}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}_2\text{Cl}_3]^2 [\text{KI}]^2} = \frac{[2x]^2 [2x]^2 [x]}{[a-2x]^2 [b-2x]^2} \quad (54)$$

Procedimiento

1. Etiquetar numéricamente 2 matraces Erlenmeyer secos de 125 ml de capacidad, verter en ellos las cantidades de las soluciones siguientes:

	Matraz #1	Matraz #2
FeCl_3 0.03 M	50 ml	55 ml

KI 0.03 M	50 ml	45ml
-----------	-------	------

2. Mezclar el contenido del matraz 1 tomando bien el tiempo del inicio de la reacción. Anotar la temperatura ambiente.
3. Después de haber transcurrido 10 minutos, mezclar el contenido del matraz 2, tomando bien el tiempo del inicio de la reacción.
4. Después de transcurrir 15 minutos del primer matraz y 5 minutos del segundo, tomar una alícuota de 10 ml con una pipeta volumétrica para cada matraz y luego titular.
5. Titular el yodo formado en la reacción con una solución de almidón como indicador al 1%, titulando hasta la desaparición del azul. Hacer titulaciones a intervalos de 5 minutos por cada matraz. Anotar en la tabla que se muestra a continuación los ml gastados de Tíosulfato de Sodio para cada tiempo y cada matraz.

Materiales y reactivos

- 1 Bureta de 50 ml
- 4 Probetas de 100 ml
- 2 Pipetas volumétricas de 10 ml
- 1 Soporte universal completo
- 8 Matraces erlenmeyer de 125 ml
- FeCl₃ 0.03 M
- KI 0.03 M
- Na₂S₂O₃ 0.015 M
- Almidón 1%

Resultados, cálculos y análisis

1. Investigar la reacción que ocurre entre los iones Yodo y Tíosulfato, reportar la ecuación balanceada del proceso.
2. Basados en la información obtenida determinar el valor de k_{eq} .

7.4.1 Análisis de resultados y conclusiones

Paso 1. A continuación se muestran la K_{eq} para los matraces 1 y 2 respectivamente.

Tabla 7-X: Matraz 1: K_{eq} para $FeCl_3$ 0.015 M

t (min)	V (ml)	I₂ (M)x10⁻³	K_{eq}
28	4.3	3.225	0.00104
38	4.6	3.45	0.00181
43	5	3.75	0.00375
51	5.4	4.05	0.00769
57	5.6	4.2	0.00110
61	5.9	4.425	0.01242
67	6	4.5	0.02278
74	7	5.025	0.08538

Tabla 7-XI: Matraz 2: K_{eq} para $FeCl_3$ 0.015 M

t (min)	V (ml)	I₂ (M)x10⁻³	K_{eq}
35	4.4	3.3	0.00125
43	4.5	3.375	0.00151
46	4.6	3.45	0.00181
52	5.2	3.9	0.00537
63	6.3	4.725	0.03971
66	4.8	3.6	0.00261
71	5.5	4.125	0.00920
76	5.7	4.275	0.01319

La constante de equilibrio promedio para el Matraz 1 resulto de $K_{eq}=0.017$ mientras que para el Matraz 2 resulto de $K_{eq}=0.0093$

7.5 Isoterma de solubilidad de un sistema de tres componentes

Objetivo

Determinar la curva de solubilidad de un sistema compuesto por agua, ácido acético y un líquido orgánico que puede ser: tolueno, benceno, tricloroetileno, o cloroformo.

Introducción

La curva de solubilidad de un sistema ternario de líquidos tiene su aplicación cuando se separan/purifican sustancias por extracción líquido-líquido. El principio de esta técnica se basa en que una sustancia tiene mayor afinidad por uno de los componentes. Esta afinidad se determina 1) obteniendo la curva de solubilidad y 2) determinando las líneas de operación del sistema. Un sistema líquido de tres componentes tiene 4 grados de libertad; por que la temperatura, presión y concentraciones de 2 componentes se pueden variar de forma independiente. Los grados de libertad están dados por la regla de las fases:

$$L = C + F + 2 \quad (55)$$

Donde L es el número de grados de libertad, C es el número de componentes químicos y F el número de fases. Cuando $C=3$, $F=1$ (por que el sistema esta en el estado líquido) $L=3-1+2=4$. Los sistemas ternarios se representan en diagramas de triangulo equilátero, como el mostrado en la página 2. Los vértices de este triangulo representan los compuestos A, B, C puros (100%). Los lados opuestos a los respectivos vértices de A, B y C representan respectivamente una composición de 0% de A, B y C. La composición en porcentaje de los componentes se refiere a porcentaje en masa. El triangulo equilátero mostrado en la pagina 3 tiene localizados los siguientes coordenadas que corresponden a (A, B, C): P1 (80, 10,10), P2 (10, 20,70) Y

P3 (20, 20,60). Estudie la forma en que fueron encontrados, esta habilidad se requiere para realizar la práctica.

Nota: Utilice este diagrama para graficar los datos durante la realización del experimento.

Asigne:

Vértice A para el Agua

Vértice B para el Líquido Orgánico

Vértice C para el Ácido Acético

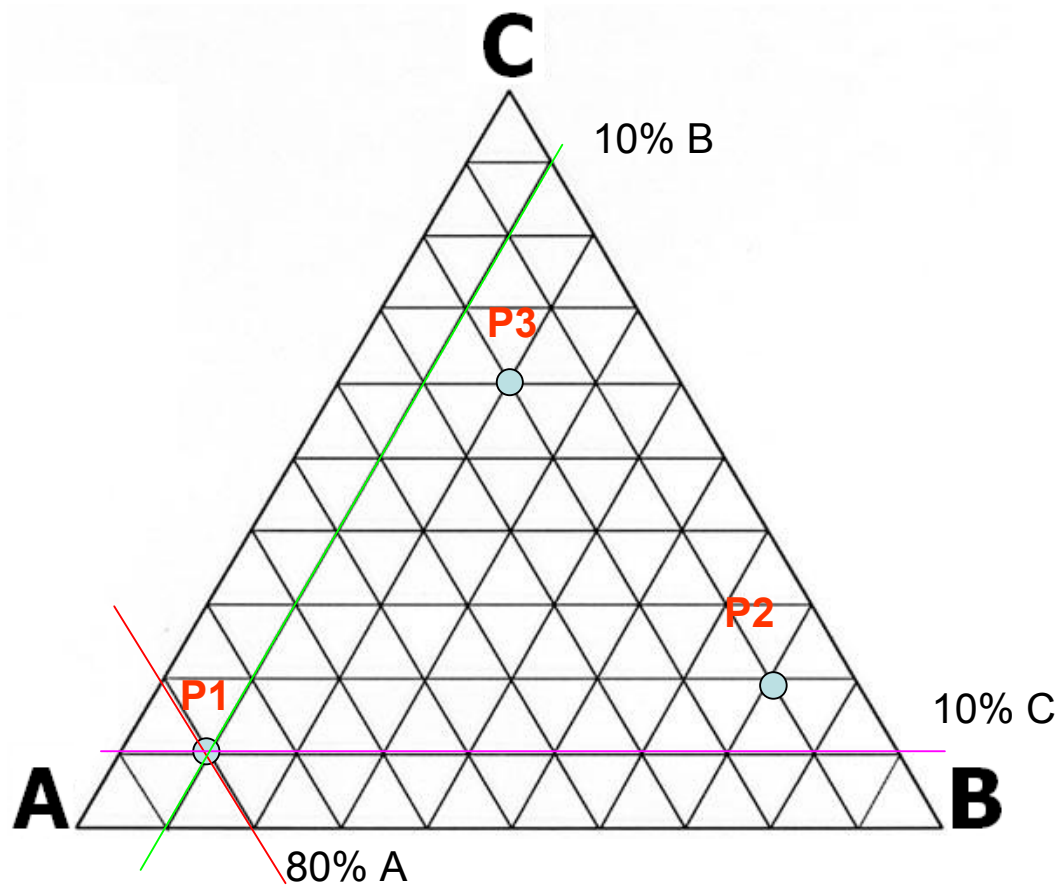


Figura 7-4: Composiciones en diagrama triangular

Procedimiento

Determinación de la curva de solubilidad

1. Agregar 10 ml del líquido orgánico en el matraz de 125 ml.
2. Titular lentamente con agua (agitando intensamente después de agregar cada gota) hasta la aparición de turbidez después de por lo menos un minuto de intensa agitación.
3. Transformar los volúmenes empleados en masas mediante las densidades de las sustancias a la temperatura de trabajo (ambiente). Calcular la composición porcentual en masa del punto y graficarla en un diagrama triangular.
4. Agregar al sistema 2 ml de ácido acético, con lo cual desaparecerá la turbidez, y volver a titular con agua, hasta nueva aparición de turbidez.
5. Transformar nuevamente los volúmenes en masas (ahora teniendo en cuenta también el ácido acético) y volver a calcular y graficar la composición porcentual en masa.
6. Continuar procediendo de esta forma hasta llegar al máximo de la curva de solubilidad, tratando de obtener puntos equiespaciados, para lo cual puede ser necesario aumentar los volúmenes agregados de ácido acético a medida que se avanza.
7. Una vez alcanzado el máximo de la curva repetir todo el procedimiento pero partiendo con 10 ml de agua y titulando con el líquido orgánico.

Materiales y sustancias

2 pipetas volumétricas de 10 ml

2 pipetas volumétricas de 2 ml

2 matraz erlenmeyer de 125 ml

1 bureta de 25 ml

1 soporte universal

1 pinza para bureta

Agua

Ácido acético

Líquido orgánico (disponible en el laboratorio)

Resultados, cálculos y análisis

1. Graficar la curva de solubilidad en el diagrama de triangulo equilátero con la composición expresado en porcentaje en masa.

2. Graficar la curva de solubilidad en el diagrama de triangulo equilátero con la composición expresado en porcentaje en fracción mol.
3. Investigue diagramas ternarios de líquidos de importancia industrial (que se usen en algún proceso) y reporte algunos ejemplos.

7.5.1 Análisis de resultados y conclusiones

Tabla 7-XII: Composiciones de agua (A), benceno (B) y ácido acético(C)

<i>Punto</i>	(% masa) <i>A</i>	(% masa) <i>B</i>	(% masa) <i>C</i>
1	4.3	95.6	0
2	18.7	70	11.1
3	30.9	57.6	11.4
4	39.3	48.9	11.6
5	45.6	42.5	11.8
6	92.1	2.4	5.4
7	65.2	15.5	19.2
8	45.2	30.6	24
9	33.8	40.2	25

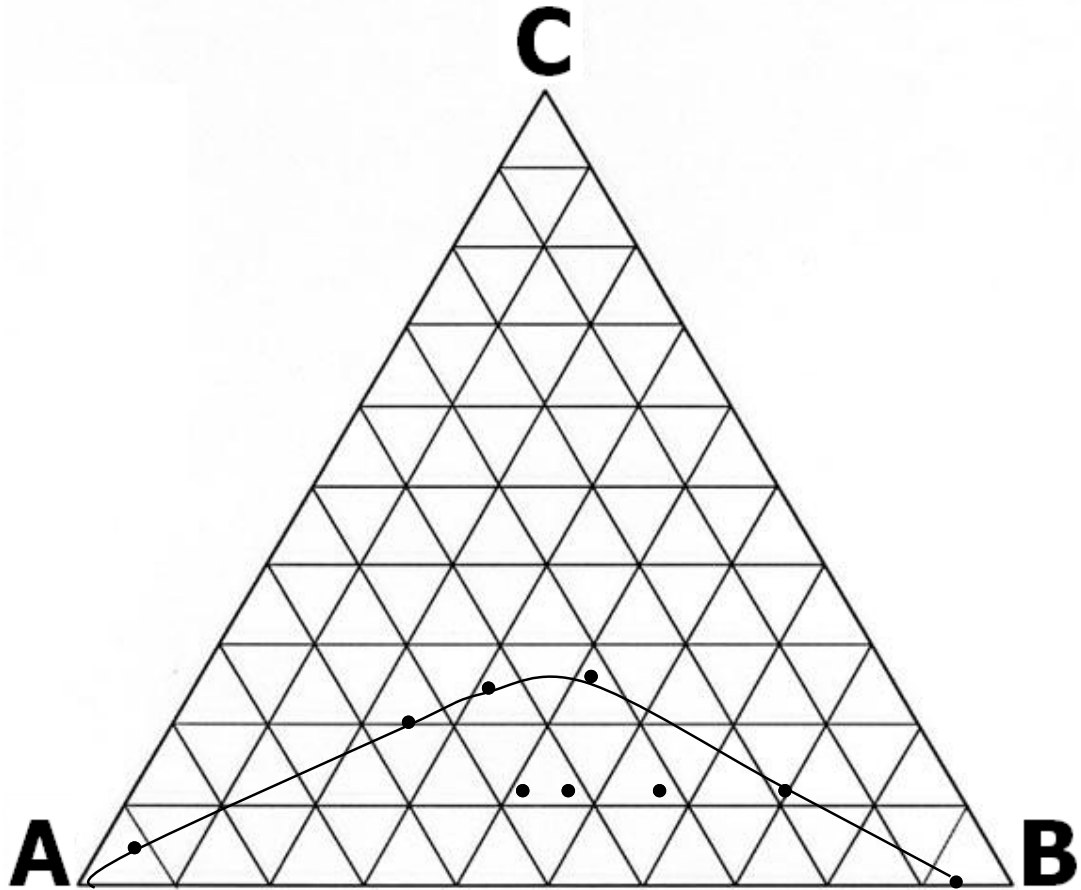


Figura 7-5: Solubilidad del sistema agua-benceno-ácido acético a 25°C

7.6 Líneas de operación de un sistema ternario

Objetivo

Determinar las líneas de operación de un sistema compuesto por agua, ácido acético y un líquido orgánico que puede ser: tolueno, benceno, tricloroetileno, o cloroformo.

Introducción

Considere un sistema de tres líquidos del cual se conoce la curva de solubilidad

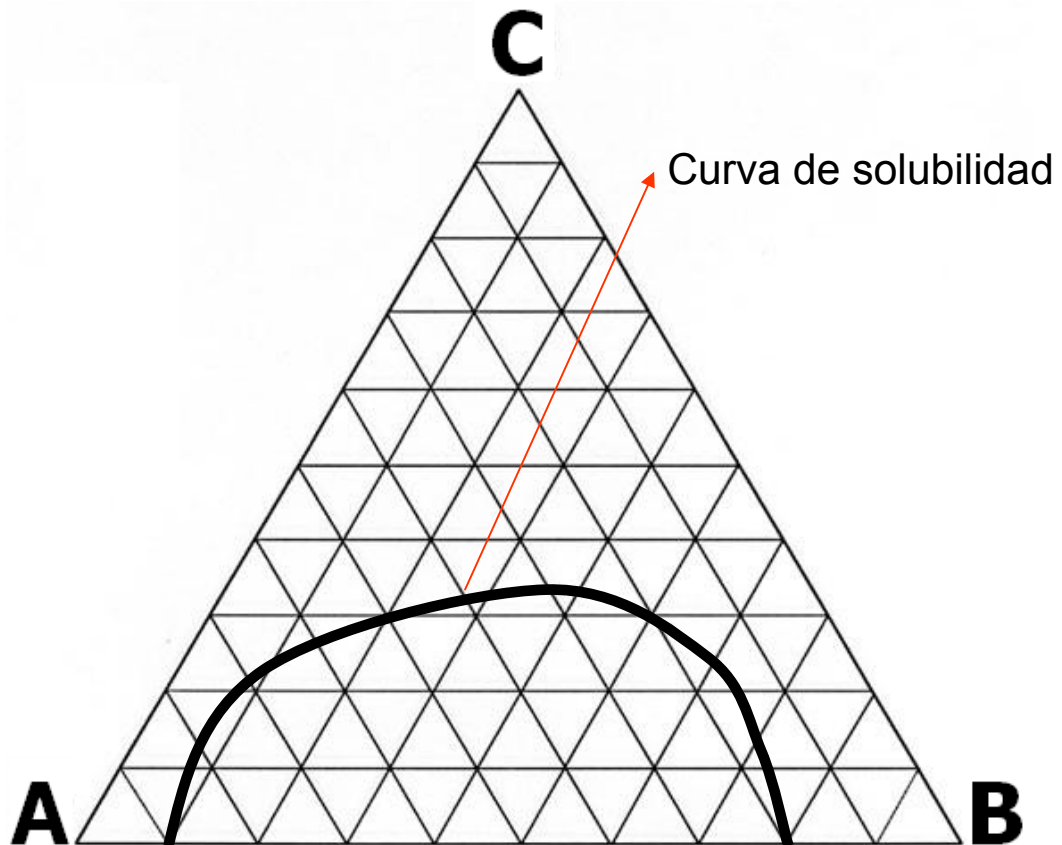


Figura 7-6: Curva de solubilidad de un sistema de tres componentes

Si se mezclan A y B en ausencia de C, el sistema obtenido se separará en dos fases cuyas composiciones se podrán leer en el segmento AB del triángulo. Si ahora se agrega algo de C al sistema (se obtendrá un sistema de composición global **X**), como es completamente miscible con A y B, se distribuirá en las dos capas que formaran ahora soluciones ternarias. Las composiciones de estas soluciones estarán dadas por los puntos **a'** y **b'** mostrados en el siguiente diagrama. El punto **a'** y **b'** en el diagrama de triángulo equilátero describen una línea que toca al punto **X**, la cual describe las composiciones de las fases en que **X** se separa, a esta línea se le llama **línea de operación**.

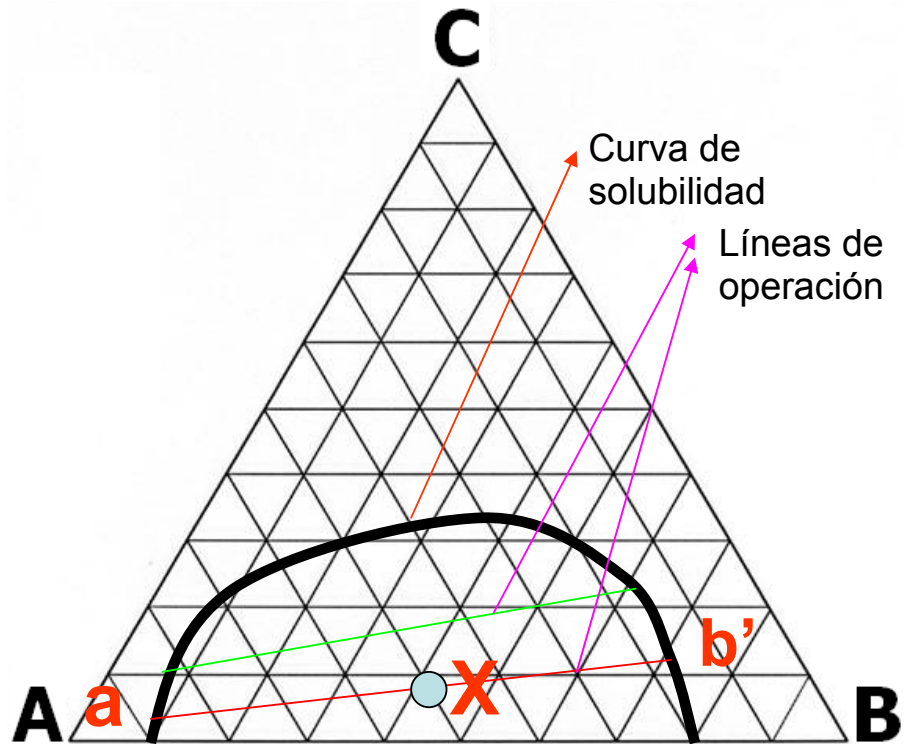


Figura 7-7: Líneas de operación

Nota: Utilice este diagrama para graficar la curva de solubilidad obtenida en la practica 10 y las curvas de operación determinadas en esta práctica.

Asigne:

Vértice A para el Agua

Vértice B para el líquido orgánico

Vértice C para el ácido acético

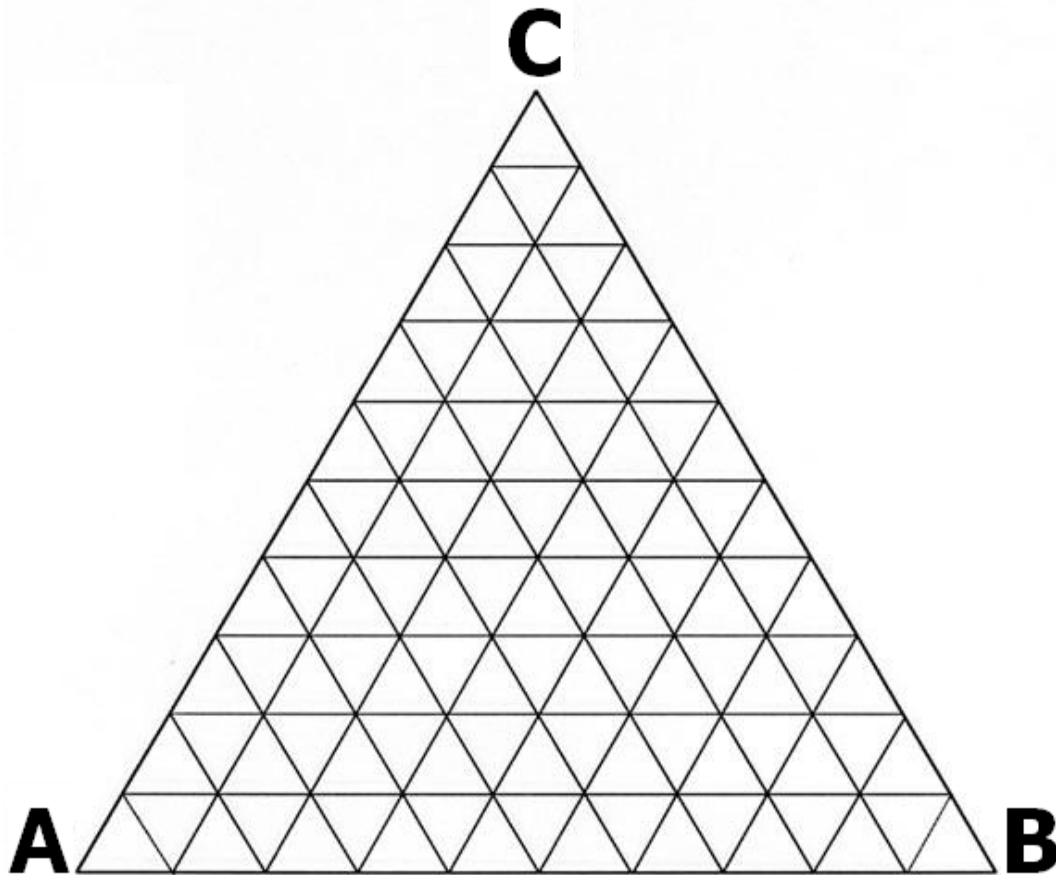


Figura 7-8: Diagrama de triángulo equilátero

Procedimiento

Determinación de la curva de solubilidad

1. Colocar 25 ml de agua y 25 ml de líquido orgánico en un embudo de separación de 125 ml.
2. Agregar de 2 a 10 ml de ácido acético (la cantidad a agregar depende del sistema en estudio) y agitar intensamente.
3. Mientras se separan las fases, calcular la composición porcentual en masa del sistema y marcar el punto correspondiente en el diagrama.
4. Cuando se separen las dos fases transferir 2 ml de cada una de ellas a un matraz Erlenmeyer de 125 ml previamente tarados y pesados.
5. Diluir con 20 ml de agua y titular con NaOH, usando fenolftaleína como indicador.
6. Calcular el porcentaje en masa de ácido acético de las muestras extraídas, marcar los puntos correspondientes en el diagrama y trazar

la línea de unión (estos dos puntos deben estar alineados con el punto correspondiente a la composición global del sistema).

7. Agregar más ácido acético al embudo de separación, agitar vigorosamente y calcular la nueva composición del sistema teniendo en cuenta las masas de las muestras extraídas y la composición de las mismas. Marcar el punto correspondiente en el diagrama.
8. Repetir la toma de muestras y proceder o repetir una segunda línea de unión.
9. Repetir todo una vez más y determinar una tercera línea de unión.

Materiales y sustancias

- 1 Embudo de separación de 125 ml
- 1 Pipeta volumétrica de 25 ml (disponible en el laboratorio)
- 2 Matraz Erlenmeyer de 125 ml
- 2 Pipetas volumétricas de 2 ml
- 2 Pipetas volumétricas de 10 ml
- 1 Bureta de 25 ml
- 1 Soporte universal
- 1 Pinza para bureta
- Agua
- Ácido acético
- Líquido orgánico (disponible en el laboratorio)
- Solución de hidróxido de sodio 0.5 o 0.1 M
- Fenofaleína

Resultados, cálculos y análisis

1. Graficar la curva de solubilidad en el diagrama de triángulo equilátero con la composición expresado en porcentaje en masa y localizar las líneas de operación
2. Graficar la curva de solubilidad en el diagrama de triángulo equilátero con la composición expresado en porcentaje en fracción mol y localizar las líneas de operación
3. ¿Por cuál líquido el ácido acético tiene mayor afinidad?

7.6.1 Análisis de resultados y conclusiones

1. Graficar la curva de solubilidad en el diagrama de triángulo equilátero con la composición expresado en porcentaje en masa y localizar las líneas de operación.

$$(25\text{ml de Benceno}) \rightarrow (25\text{ml}) (0.88\text{g/ml}) = 22\text{g}$$

$$(25\text{ml de Agua}) \rightarrow (25\text{ml}) (1\text{g/ml}) = 25\text{g}$$

$$(5\text{ml de Ácido Acético}) \rightarrow (5\text{ml}) (1.18\text{g/ml}) = 5.9\text{g}$$

$$\text{Masa Total fue de} = \frac{52.9\text{g}}{100\%}$$

$$52.9 \text{ gr}$$

$$22\text{g Benceno} = 41.58 \%$$

$$25\text{g Agua} = 47.25 \%$$

$$5.9\text{g Ácido Acético} = 11.15 \%$$

Matraz 1 (Benceno)

Peso del Matraz = 74.9g

Peso del Matraz con Solución = 76.7g

Peso de la Solución = 1.8g

10ml de Agua

2ml de Solución

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$C_1 = \frac{V_2C_2}{V_1} = \frac{(2.4 \text{ ml } NaOH)(0.1\text{mol } NaOH / \text{lt})}{(2\text{ml } NaOH)} = 0.12 \text{ mol de NaOH}$$

$$(0.12 \text{ mol NaOH/L}) (0.002 \text{ L}) = 0.00024 \text{ mol NaOH}$$

$$(0.00024 \text{ mol}) (60\text{g/mol } \text{Ác. Acético}) = 0.0144\text{g } \text{Ác. Acético}$$

$$0.0144\text{g} \times 100 = 0.8 \%$$

Matraz 2 (Agua)

Peso del Matraz = 74.9g

Peso del Matraz con Solución = 76.7g

Peso de la Solución = 2g

10ml de Agua.

2ml de Solución.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$C_1 = \frac{V_2 C_2}{V_1} = \frac{(52.2 \text{ ml NaOH})(0.1 \text{ mol NaOH / lt})}{(2 \text{ ml NaOH})} = 2.61 \text{ mol NaOH}$$

$$(2.61 \text{ mol NaOH})(0.002 \text{ L}) = 0.00522 \text{ mol NaOH}$$

$$(0.00522 \text{ mol})(60 \text{ g mol Ác. Acético}) = 0.3132 \text{ g}$$

$$(0.3132 \text{ g}) / 2 \text{ g} \times 100 = 15.66 \%$$

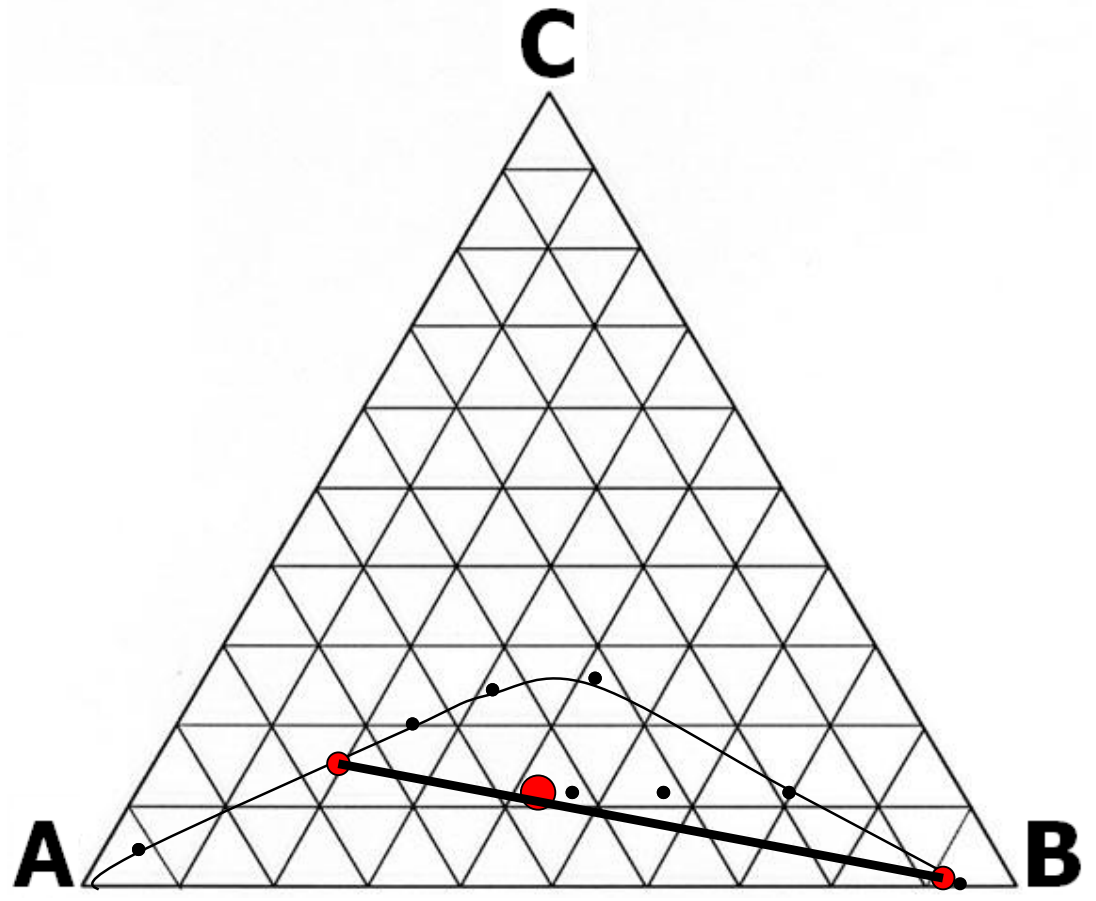


Figura 7-9: Línea de operación experimental

7.7 Determinación de coeficientes de distribución

Objetivo

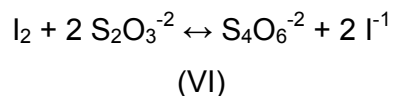
Determinar el coeficiente de distribución de un soluto en dos solventes.

Introducción

En un sistema formado por dos líquidos inmiscibles al disolver una sustancia en ellos, se disolverá entre los dos líquidos de acuerdo con un coeficiente de distribución. La ley de distribución de Nernst establece que una sustancia se distribuye entre dos solventes hasta que en equilibrio se alcanza una relación constante de las actividades de la sustancia en las dos capas a una temperatura dada. El yodo es soluble en agua y tetracloruro de carbono (CCl₄), el cual es inmiscible en agua, el yodo tiende a disolverse entre el agua y el tetracloruro de CCl₄ de manera que en el equilibrio, la relación de concentraciones de yodo en ambas capas es constante a una temperatura dada. La distribución anterior de un soluto en dos solventes inmiscibles puede realizarse con cualquier soluto para el cual se encuentre el par de solventes inmiscibles adecuados.

Yodometría

La detección de yodo se basa en la siguiente:



Un mol de yodo reacciona con dos moles de tiosulfato (S₂O₃⁻²) {considere esto en su reporte}. El yodo molecular I₂ al contacto con almidón se torna negro, y al convertirse en iones yoduro el color negro inicial desaparece.

Procedimiento

1. Preparar una serie de mezclas como se indica a continuación.

Mezcla	Cantidad de solución de yodo de concentración 0.1 M en CCl ₄ (ml)	Cantidad de CCl ₄ (ml)	Cantidad de agua (ml)
1	5	15	100
2	10	10	100
3	12	8	100
4	15	5	100

2. Después a cada una de las mezclas:
 - Agitar por 30 minutos
 - Reposar por 15 minutos
 - Separar en matraces erlenmeyer la capa inorgánica de la orgánica
 - Tomar 1 ml de la capa orgánica y titularlos con tiosulfato de sodio 0.015 N, después de agregar 39 ml de agua y 1 ml de almidón al 1%.
 - Tomar 40 ml de la capa inorgánica y titularlos con tiosulfato de sodio 0.015N, después de agregar 1 ml de almidón al 1%.
3. Encuentre la concentración (mol/litro) de yodo en las capas inorgánica (capa acuosa) y orgánica y determine el coeficiente de distribución de yodo (k_d), que será el promedio de la razón de yodo en agua a yodo en la fase orgánica.

$$k_d = \frac{[I_2]_{\text{agua}}}{[I_2]_{\text{CCl}_4}} \quad (54)$$

Materiales y sustancias

4 Matraces Erlenmeyer de 250 ml

2 Matraces Erlenmeyer de 125 ml

1 Pipeta de 1 ml

2 Pipetas graduadas de 10 ml

1 Bureta de 50 ml

1 Pinzas para bureta

1 Soporte universal

Almidón al 1% como indicador

Na₂S₂O₃ 0.015 N (0.0075 M)

Agua

Tetracloruro de Carbono

Solución de Yodo en Tetracloruro de Carbono de concentración 0.1 M

Resultados, cálculos y análisis

1. Obtenga un promedio del coeficiente de distribución del yodo, y calcule la desviación estándar de los datos.
2. Basados en el valor promedio y la magnitud del error estándar, evalúe el experimento.

7.7.1 Análisis de resultados y conclusiones

En la titulación de la mezcla de agua y yodo para determinar la cantidad de este último fueron requeridos 60 ml de tiosulfato lo que nos da como resultado una concentración de 0.0125 en tanto que en la solución formada por tetracloruro y yodo se utilizaron 185 ml de tiosulfato en este caso obtenemos una concentración de 0.0346875

Con la obtención de las concentraciones es posible calcular el coeficiente de distribución de *Nernst*.

$$\text{Coeficiente de distribución de yodo} = \frac{0.045}{0.69375} = 0.06486$$

$$\text{Coeficiente de distribución de yodo} = 0.0117$$

$$\% \text{ error} = \left(\frac{(0.06486 - 0.0117)}{0.0117} \right) \times 100 = 454.35\%$$