

INDICE

Página

- Índice 1
- Medida de la tensión superficial 2

por el método de la presión de
burbuja

- Cinética de Reacción entre los Iones 10

Peroxodisulfato y Yoduro

- Diagrama de solubilidad. Sistema 23

Líquido de tres componentes

- Determinación de la Presión de 30

Vapor por el método del Isoteniscopio

Medida de la tensión superficial por el método de la presión de burbuja

El objetivo de esta práctica es la determinación de la tensión superficial del n-hexano, ciclohexano y etanol. Utilizaremos el método de la presión de burbuja y para ello debemos calcular primero el radio del capilar utilizando otro líquido cuya tensión superficial sea conocida (agua).

1. –INTRODUCCIÓN

Las fuerzas intermoleculares son las responsables del comportamiento de la superficie de los líquidos. Una molécula del interior del líquido está rodeada de otras moléculas y es atraída con la misma intensidad por cada una de ellas. Sin embargo, una molécula de la superficie sólo es atraída por las moléculas de la semiesfera normal de atracción que dan lugar a una fuerza resultante dirigida hacia abajo, la cual tiende a llevar a la molécula hacia el interior y como consecuencia reducir la superficie del líquido (el cual se comporta como si estuviese envuelto en una membrana elástica).

La magnitud de esta fuerza resultante, actuando perpendicularmente sobre la unidad de longitud de una línea de superficie, se llama tensión superficial().

Consecuencias de la tensión superficial:

- resistencia a que se rompa la superficie de los líquidos (insectos).
- forma casi esférica de las gotas de agua y la forma esférica de pequeñas masas de mercurio sobre las superficies planas.
- elevación de líquidos en tubos capilares con la forma curvada del menisco.

Si deseamos modificar la superficie de una interfase líquido-vapor en una cantidad infinitesimal dA , realizaremos un trabajo también infinitesimal (W). Este trabajo es proporcional a la variación de superficie y la constante de proporcionalidad es la tensión superficial:

$$W = \gamma dA$$

por tanto:

$$\gamma = W/dA$$

Podemos definir la tensión superficial como el trabajo que es preciso realizar para modificar la unidad de área de la superficie de una interfase líquido-vapor. La tensión superficial depende de la temperatura y de la naturaleza del líquido al igual que las fuerzas intermoleculares.

Puesto que $W = \text{fuerza} \times \text{desplazamiento}$ podemos expresar la tensión como:

Fuerza x desplazamiento fuerza

$$= \frac{\text{Fuerza}}{\text{desplazamiento}} = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área longitud}}$$

Área longitud

2. –MÉTODO EXPERIMENTAL

Material

- 1 Calibre
- Tubo capilar con índice
- 2 Vasos de precipitados de 50 mL
- 1 Vaso de precipitados de 1L.
- Soporte elevador
- Termómetro (temperatura ambiente)

Reactivos

- Agua destilada
- Acetona
- n-Hexano, Ciclohexano, Etanol

Procedimiento experimental

Poseemos varios métodos para poder determinar la tensión superficial de un líquido, en esta práctica utilizaremos el método de la presión de burbuja. Éste consiste en obligar a una burbuja de gas a pasar a través de un tubo sumergido en un líquido midiendo así la presión máxima antes de que se separe la burbuja.

Introduciremos en un vaso el líquido del cual queremos medir su tensión superficial y en su interior meteremos el capilar de radio R (dicho radio lo calcularemos después) que estará conectado al manómetro. A medida que aumenta la presión se va formando una pequeña burbuja en el extremo del capilar, el radio de esta burbuja va disminuyendo hasta alcanzar un radio mínimo $r = R$ que luego aumentara de nuevo una vez salga totalmente del capilar. La fuerza que sujeta a la burbuja al capilar es 2γ y la que separa a la burbuja es rP . Estas dos fuerzas son iguales en el momento que la presión está al máximo, con lo que sacamos que:

$$2 \gamma = r P_{\max}$$

$$P_{\max} = 2 \gamma / r$$

como la presión máxima se presenta cuando $r = R$:

$$P_{\max} = 2 \gamma / R$$

A continuación vamos a determinar experimentalmente el radio del capilar.

a) Determinación del radio del capilar

Primeramente con un calibre mediremos la distancia que separa el índice adosado al capilar del extremo libre del capilar, dicha distancia la denominamos h_0 . También mediremos la temperatura del laboratorio, ya que la tensión superficial depende de la temperatura.

El capilar lo limpiamos primero con detergente comercial y lo enjuagamos bien con agua, después con agua destilada y por último con acetona. Para que quede bien limpio y seco, después de realizar una limpieza exhaustiva lo secaremos con el secador para evitar que queden posibles restos de acetona u otra sustancia.

El montaje experimental lo podemos ver en la figura 1. Para realizar la medida de la tensión superficial sumergimos el capilar en el vaso de precipitados que contiene el agua destilada, debemos de tener igualada el agua en las dos ramas del manómetro.

Enrasaremos la superficie libre del líquido con el índice del vidrio que posee el capilar.

A continuación abrimos muy despacio la llave que comunica el manómetro con el reservorio, observando la altura del agua en las dos ramas. En el momento en el que las ramas de agua sufran una pérdida de presión apuntaremos la medida que marca, así durante 8 ó 10 veces; lo que estamos midiendo es la diferencia de alturas (h) que habrá existido instantes antes de que la burbuja saliera.

El hecho de que se repitan las medidas 8 ó 10 veces es alcanzar la máxima fiabilidad en los resultados. Primeramente realizamos las medidas con agua destilada ya que conocemos su tensión superficial y es lo que nos va a ayudar a calcular el radio del capilar, dicha tensión superficial en función de la temperatura viene dada por la expresión:

$$(\gamma_{H_2O}) = 73,5 - 0,15 (t - 15) \text{ dinas/cm}$$

donde la t es la temperatura expresada en grados centígrados.

b) Determinación de la tensión superficial de los siguientes compuestos orgánicos: n-hexano, ciclohexano y etanol.

Una vez hechas las medidas con agua, se limpia el capilar de la forma ya descrita y se sustituye el vaso de precipitados por otro que contenga el líquido problema (primero n-hexano, después ciclohexano, luego etanol

y por último ácido acético). Medimos las alturas 8 ó 10 veces con cada líquido, y conocido el radio del capilar la incógnita será ahora la tensión superficial de los líquidos.

3. -CÁLCULOS

La distancia que separa el índice adosado al capilar del extremo libre del capilar es: **4,075cm (h₀)**.

Primero calculamos la tensión superficial del agua aplicando la fórmula anteriormente expuesta y conociendo la temperatura del laboratorio que es de **22 °C**:

$$(H_2O) = 73.5 - 0.15(22 - 15) = 72.45 \text{ dinas/cm} = 72.45 \text{ grcm/s}^2$$

Tabla de medidas de alturas en el agua por duplicado:

24	16,8	7,2
24,2	17,2	7
25	18	7
25,6	18,7	6,9
26,5	19,5	7
27	20,2	6,8
28,1	21	7,1
28,6	21,7	6,9
29,5	22,5	7
29,8	22,8	7

Media total: h = 6,99 cm

23,5	16,3	7,2
24	16,7	7,3
24,8	17,8	7
25,1	17,79	7,2
26,5	19,4	7,1
27,6	20,4	7,2
28,2	20,9	7,3
28,9	21,7	7,2
29,3	22	7,3
30	22,7	7,3

Media total: h = 7,21 cm

Media de altura de agua de las dos experiencias **7,1 cm**

Ahora calculamos el radio del capilar aplicando la siguiente fórmula:

Rg

$$= \frac{2\gamma}{r(h - h_0)}$$

2

Despejando obtenemos:

$$2 \times 2 \times 72.45$$

$$R = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \underline{\underline{0.0488 \text{ cm}}}$$

$$g(h - h_0) 980,24(1 \times 7,1 - 1 \times 4,075)$$

Tablas de medidas de las Alturas de los líquidos problema por duplicado:

Hexano

15.5	12	3.5
16	12.5	3.5
18	14.5	3.5
18.5	15	3.5
19	15.6	3.4
19.6	16.1	3.5
20.5	17.2	3.3
20.9	17.5	3.4
21.8	18.4	3.4
22.3	18.8	3.5

Media total: $h = 3.45 \text{ cm}$

8.5	5	3.5
8.7	5.4	3.3
9.1	5.6	3.5
9.4	6	3.4
9.6	6.2	3.4
10.1	6.7	3.4
10.4	7	3.4
10.8	7.3	3.5
11.3	7.8	3.5
11.6	8.2	3.4

Media total: $h = 3.43 \text{ cm}$

Media de las dos experiencias **3.44 cm**

Ciclohexano

11.4	7.2	4.2
11.9	7.7	4.2
12.4	8.2	4.2

12.9	8.6	4.3
13.5	9.3	4.2
14.1	9.8	4.3
14.8	10.6	4.2
15.3	11.1	4.2
15.9	11.8	4.1
16.7	12.5	4.2

Media total: $h = 4.21 \text{ cm}$

11.6	7.5	4.2
17.4	13.3	4.1
18.4	14.2	4.2
18.7	14.5	4.2
19.3	15	4.3
20.3	16.1	4.2
20.7	16.4	4.3
21.3	17.1	4.2
21.8	17.7	4.1
22.5	18.4	4.1

Media total: $h = 4.19 \text{ cm}$

Media de las dos experiencias **4.2 cm**

Etanol

9.8	5.7	4.1
10.3	6.3	4
10.8	6.9	3.9
11.2	7.3	3.9
11.6	7.4	4.2
12	7.9	4.1
12.3	8.2	4.1
12.8	8.7	4.1
13.6	9.5	4.1
14	9.8	4.2

Media total: $h = 4.07 \text{ cm}$

15.4	11.2	4.2
15.7	11.6	4.1
16.4	12.4	4
16.9	12.8	4.1
17.3	13.2	4.1

18.4	14.3	4.1
19.3	15.1	4.2
19.7	15.6	4.1
20.3	16.1	4.2
20.7	16.6	4.1

Media total: $h = 4.12 \text{ cm}$

Media de las dos experiencias **4.095 cm**

Cálculo de las tensiones superficiales:

Hexano:

$$0.0488 \times 980.240 (1 \times 3.44 - 0.65762 \times 4.075)$$

$$= \underline{\hspace{2cm}} = 18.20 \text{ dinas/cm}$$

2

$$= \mathbf{0.0182 \text{ N/m (valor bibliográfico a } 22^\circ\text{C } 18.216 \text{ dinas/cm)}}$$

Ciclohexano:

$$0.0488 \times 980.240 (1 \times 4.2 - 0.77666 \times 4.075)$$

$$= \underline{\hspace{2cm}} = 24.79 \text{ dinas/cm}$$

2

$$= \mathbf{0.02479 \text{ N/m (valor bibliográfico a } 22^\circ\text{C } 25.004 \text{ dinas/cm)}}$$

Etanol:

$$0.0488 \times 980.240 (1 \times 4.095 - 0.78772 \times 4.075)$$

$$= \underline{\hspace{2cm}} = 21.19 \text{ dinas/cm}$$

2

$$= \mathbf{0.02119 \text{ N/m (valor bibliográfico a } 22^\circ\text{C } 22.132 \text{ dinas/cm)}}$$

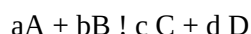
Después de realizar todos los cálculos observamos que los valores experimentales salen bastante aproximados a los bibliográficos. Aquellas posibles desviaciones en los valores obtenidos se pueden deber a las dificultades de tomar los datos ya que no hay una gran precisión y una variación de décimas en las alturas pueden suponer una variación de varias unidades en las tensiones superficiales

CINÉTICA DE REACCIÓN ENTRE LOS IONES PEROXODISULFATO Y YODURO

1. –FUNDAMENTO TEÓRICO

En el estudio de una reacción química hay que tener en cuenta dos aspectos diferentes, uno estático y otro dinámico. El primero estudia la dirección y extensión con que se produce la reacción, estudio que se hace con ayuda de la Termodinámica; el segundo es objeto de la Cinética Química y trata esencialmente de la velocidad con la que se lleva a cabo la reacción y el camino que sigue. Estudiando la velocidad de la reacción y las variables de las que depende podemos obtener conclusiones respecto al mecanismo de la reacción.

La velocidad de la reacción la definimos como la variación con el tiempo de la concentración de una de las sustancias, reactivos o productos, que toman parte en la siguiente reacción:



reactivos productos

Esta velocidad la podemos expresar como la velocidad con la que desaparece un reactivo o como la velocidad con la que aparece un producto, es decir,

$$-d[A]/dt; -d[B]/dt; d[C]/dt; d[D]/dt$$

El hecho de que la concentración sea negativa significa que la concentración de A o B disminuye a lo largo del tiempo. Para que la velocidad de la reacción sea independiente del componente utilizado debemos tener en cuenta los coeficientes estequiométricos; con esto podemos definir la velocidad de la reacción como:

$$-1/d[A] = -1/d[B] = 1/d[C] = 1/d[D]$$

$$V = \frac{-1}{dt} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{dt} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{dt} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{dt} \frac{d[D]}{dt}$$

$$a \frac{d[A]}{dt} = b \frac{d[B]}{dt} = c \frac{d[C]}{dt} = d \frac{d[D]}{dt}$$

también la podemos expresar como el producto de una constante por las concentraciones elevadas a una cierta potencia:

$$V = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots c_j^{n_j}$$

La c_j es la concentración de la sustancia j . La constante de proporcionalidad, k , se llama **constante de velocidad de la reacción**. Para este tipo de ecuaciones de velocidad el orden de la reacción se define como la suma de los exponentes:

$$\text{Orden de la reacción} = n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j$$

El **orden de la reacción con respecto a un componente** es el exponente a que esta elevado en la ecuación de la velocidad.

En la mayoría de las reacciones la velocidad es sensible a la temperatura, y fue Arrhenius (en 1899) el primero en dar una fórmula cuantitativa de dicha variación mediante la ecuación:

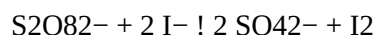
$$K = A e^{-E_a/(RT)}$$

Donde E_a es la energía de activación, A es el llamado factor de frecuencia y R es la constante de los gases ideales. Si tomamos logaritmos tenemos que:

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT)$$

Si representamos $\ln K$ frente a $1/T$, obtenemos una recta con pendiente igual a $(-E_a/R)$ y ordenada en el origen igual a $\ln A$.

El objetivo de esta experiencia es mostrar que el proceso es de primer orden con relación al ión peroxodisulfato, y además, calcular la constante de velocidad k a distintas temperaturas. Con esto obtendremos el valor de la energía de activación de esta reacción:



$$V = k'[S_2O_8^{2-}]^{n_1}[I^-]^{n_2}$$

Para el estudio del orden de reacción con respecto al ión peroxodisulfato se tiene que trabajar con un elevado exceso estequiométrico de iones yoduro, para que la concentración de estos iones pueda considerarse prácticamente constante y no influya en el estudio de la cinética de la reacción. Así, llamando $k = k' [I^-]^{n_1}$ nos queda:

$$V = k [S_2O_8^{2-}]^{n_1}$$

De acuerdo con la definición de velocidad de reacción, si la reacción anterior es de primer orden con respecto a los iones peroxodisulfato podemos escribir:

$$- \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

$$= k[S_2O_8^{2-}]$$

$$dt$$

Llamando c a la concentración de peroxodisulfato:

$$-dc/dt = kc$$

Integrando esta ecuación de velocidad:

$$c \ t$$

$$-\frac{dc}{c} = -k \ dt$$

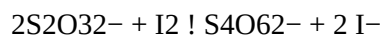
$$c_0 \ t_0$$

$$c_0$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k(t-t_0)$$

$$c$$

El tiempo que tarda en reaccionar una cierta cantidad del ión peroxodisulfato se puede conocer añadiendo una cantidad determinada de tiosulfato y almidón, ninguno de los cuales influye en el orden de la reacción, y medir el tiempo, $(t - t_0)$, que transcorre hasta la aparición de una coloración azul-violeta que se debe al complejo de adsorción que forma el yodo junto con el almidón. El tiosulfato reacciona instantáneamente con el yodo según la siguiente reacción:



La concentración de peroxodisulfato (c) permanece sin reaccionar al cabo del tiempo ($t - t_0$), pudiéndose calcular según lo definido en el párrafo anterior.

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción se refleja en el valor de la constante cinética: disponiendo de valores de la constante cinética a distintas temperaturas, y representando $\ln k$ gráficamente frente a $1/T$ podemos analizar la influencia que tiene la temperatura sobre la cinética de la reacción, y además obtener el valor de la energía de activación.

2. – MÉTODO EXPERIMENTAL

Material

- Gradilla con tubos de ensayo
- Buretas
- Dos baños termostatzados (uno a 30 °C y otro a 40 °C)
- Cronómetro

Reactivos

- Disolución de peroxodisulfato de amonio 0'00625 M
- Disolución de yoduro de potasio 0'5 M
- Disolución de tiosulfato de sodio 0'00125 M
- Disolución indicadora de almidón en agua

Procedimiento experimental

- Comprobación del orden de reacción

Se homogeneizan las buretas con las disoluciones y se etiquetan. Se preparan cuatro tubos de ensayo limpios y secos con las siguientes disoluciones (disoluciones A):

Disolución de $S_2O_8^{2-}$	Agua destilada	Tubo
5 mL	1 mL	A-1
4 mL	2 mL	A-2
3 mL	3 mL	A-3
2 mL	4 mL	A-3

Se toman cuatro tubos de ensayo limpios y secos y se echa en cada uno de ellos 5 mL de la disolución de yoduro de potasio, 1'5 mL de la disolución de tiosulfato de sodio y 4 o 5 gotas de la disolución de almidón (disoluciones B).

Observamos que la temperatura ambiente del laboratorio es de 22 °C y la anotamos.

Mediante un cronómetro medimos el tiempo que tarda en iniciarse el cambio de color, es decir, en consumirse todo el tiosulfato, cuando se vierte cada tubo de disolución B sobre cada tubo de disolución A. Se empieza a contar el tiempo cuando se ha añadido la mitad de la disolución B, cuando se ha vertido todo el contenido del tubo B, se agita levemente el tubo de disolución A para conseguir una mezcla uniforme sin calentarlo con la mano.

Hacemos esta experiencia por duplicado y sacamos la media de los tiempos obteniendo los siguientes

datos.

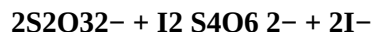
1ª Determinación	
A-1	96 s
A-2	109 s
A-3	154 s
A-4	242 s

2ª Determinación	
A-1	97 s
A-2	120 s
A-3	158 s
A-4	245 s

Media	
A-1	96'5 s
A-2	114'5 s
A-3	156 s
A-4	243'5 s

Para la disolución A-1

Se produce la reacción:



La disolución A-1 contiene: 5 mL $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

5 mL I^-

1'5 mL $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

1 mL H_2O

Volumen almidón despreciable.

Cuando se mezcla el tubo A-1 con el tubo de disolución B, empieza a reaccionar el peroxodisulfato con el yoduro, produciéndose yodo, que a su vez reacciona con el tiosulfato produciéndose a su vez más yoduro. Cuando a reaccionado todo el tiosulfato es cuando aparecerá la coloración azul.

$$\text{Moles de tiosulfato} = V \times M = 0'0015 \times 0'00125 = 1'875 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

Según la estequiometría de la reacción por cada dos moles de tiosulfato reacciona uno de I_2 . Luego:

Moles de I_2 que reaccionan con el tiosulfato:

$$1'875 \times 10^{-6} / 2 = 9'375 \times 10^{-7} = \text{moles de } \text{I}_2 = \text{moles de } \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$$

Concentración inicial de S₂O₈²⁻

$$C_0 = \frac{V_{S_2O_8^{2-}} \times M_{S_2O_8^{2-}}}{V_{total}}$$

V_{total}

$$C_0 = \frac{0.005 \times 0.00625}{0.0125} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

0.0125

Concentración remanente de S₂O₈²⁻

$$C = \frac{\text{moles iniciales S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{moles reaccionados S}_2\text{O}_8^{2-}}{V_{total}}$$

V_{total}

$$\text{Moles iniciales S}_2\text{O}_8^{2-} = V \times M = 3.125 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{Moles reaccionados S}_2\text{O}_8^{2-} = 9.375 \times 10^{-7} \text{ moles}$$

$$\text{Volumen total} = 0.0125 \text{ litros}$$

$$C = \frac{3.125 \times 10^{-5} - 9.375 \times 10^{-7}}{0.0125} \Rightarrow C = 2.4258 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

0.0125

$\ln(C_0/C) = 0.03046$

Para la disolución A-2

Se produce la misma reacción que para la disolución A-1, y que para el resto de disoluciones.

La disolución A-2 contiene: 4 mL S₂O₈²⁻

5 mL I⁻

1.5 mL S₂O₃²⁻

2 mL H₂O

Volumen almidón despreciable.

El planteamiento es igual que para la disolución A-1, el número de moles de tiosulfato es el mismo en todos los experimentos, al igual que el número de moles de yodo, y por lo tanto de peroxodisulfato, consumidos.

$$\text{Moles de tiosulfato} = V \times M = 0.0015 \times 0.00125 = 1.875 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

$$1.875 \times 10^{-6} / 2 = 9.375 \times 10^{-7} = \text{moles de I}_2 = \text{moles de S}_2\text{O}_8^{2-}$$

Concentración inicial de S₂O₈²⁻

$$C_0 = \frac{V_{S_2O_8^{2-}} \times M_{S_2O_8^{2-}}}{V_{total}}$$

V_{total}

$$C_0 = \frac{0.004 \times 0.00625}{0.0125} \quad C_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

0.0125

Concentración remanente de $S_2O_8^{2-}$

$$C = \frac{\text{moles iniciales } S_2O_8^{2-} - \text{moles reaccionados } S_2O_8^{2-}}{V_{total}}$$

V_{total}

$$\text{Moles iniciales } S_2O_8^{2-} = V \times M = 2.5 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{Moles reaccionados } S_2O_8^{2-} = 9.375 \times 10^{-7} \text{ moles}$$

$$\text{Volumen total} = 0.0125 \text{ litros}$$

$$C = \frac{2.5 \times 10^{-5} - 9.375 \times 10^{-7}}{0.0125} \Rightarrow C = 1.925 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

0.0125

$\ln(C_0/C) = 0.03822$

Para la disolución A-3

Se produce la misma reacción que para el resto de disoluciones.

La disolución A-3 contiene: 3 mL $S_2O_8^{2-}$

5 mL I^-

1.5 mL $S_2O_3^{2-}$

3 mL H_2O

Volumen almidón despreciable.

El planteamiento es igual que para el resto de las disoluciones.

Concentración inicial de $S_2O_8^{2-}$

$$C_0 = \frac{V_{S_2O_8^{2-}} \times M_{S_2O_8^{2-}}}{V_{total}}$$

V_{total}

$$C_0 = \frac{0.003 \times 0.00625}{0.0125} \quad C_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

0.0125

Concentración remanente de S₂O₈²⁻

$$C = \frac{\text{moles iniciales S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{moles reaccionados S}_2\text{O}_8^{2-}}{V_{\text{total}}}$$

V_{total}

$$\text{Moles iniciales S}_2\text{O}_8^{2-} = V \times M = 1'875 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{Moles reaccionados S}_2\text{O}_8^{2-} = 9'375 \times 10^{-7} \text{ moles}$$

$$V_{\text{total}} = 0'0125 \text{ litros}$$

$$C = \frac{1'875 \times 10^{-5} - 9'375 \times 10^{-7}}{0'0125} \Rightarrow C = 1'425 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

$$0'0125$$

$\ln(C_0/C) = 0'0513$

Para la disolución A-4

Se produce la misma reacción que para el resto de disoluciones.

La disolución A-4 contiene: 2 mL S₂O₈²⁻

5 mL I⁻

1'5 mL S₂O₃²⁻

4 mL H₂O

Volumen almidón despreciable.

El planteamiento es igual que para el resto de disoluciones

$$\text{Moles de tiosulfato} = V \times M = 0'0015 \times 0'00125 = 1'875 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

$$1'875 \times 10^{-6} / 2 = 9'375 \times 10^{-7} = \text{moles de I}_2 = \text{moles de S}_2\text{O}_8^{2-}$$

Concentración inicial de S₂O₈²⁻

$$C_0 = \frac{V_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \times M_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{V_{\text{total}}}$$

V_{total}

$$C_0 = \frac{0'002 \times 0'00625}{0'0125} = 1 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

$$0'0125$$

Concentración remanente de S₂O₈²⁻

$$C = \frac{\text{moles iniciales S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{moles reaccionados S}_2\text{O}_8^{2-}}{V_{\text{total}}}$$

V_{total}

Moles iniciales S₂O₈²⁻ = V x M = 1'25 x 10⁻⁵ moles

Moles reaccionados S₂O₈²⁻ = 9'375 x 10⁻⁷ moles

Volumen total = 0'0125 litros

C = $\frac{1'25 \times 10^{-5} - 9'375 \times 10^{-7}}{0'0125} \Rightarrow C = 9'25 \times 10^{-4}$ moles/litro

0'0125

ln (C₀/C) = 0'07796

A continuación procedemos a comprobar que la reacción es de primer orden, representando graficamente los valores de $\ln (C_0/C)$ frente a $(t-t_0)$. Pero antes de representarlos hay que ajustarlos mediante un procedimiento de mínimos cuadrados a una recta. Si es de primer orden la recta pasará por el pto (0,0), y la pendiente será la constante cinética k.

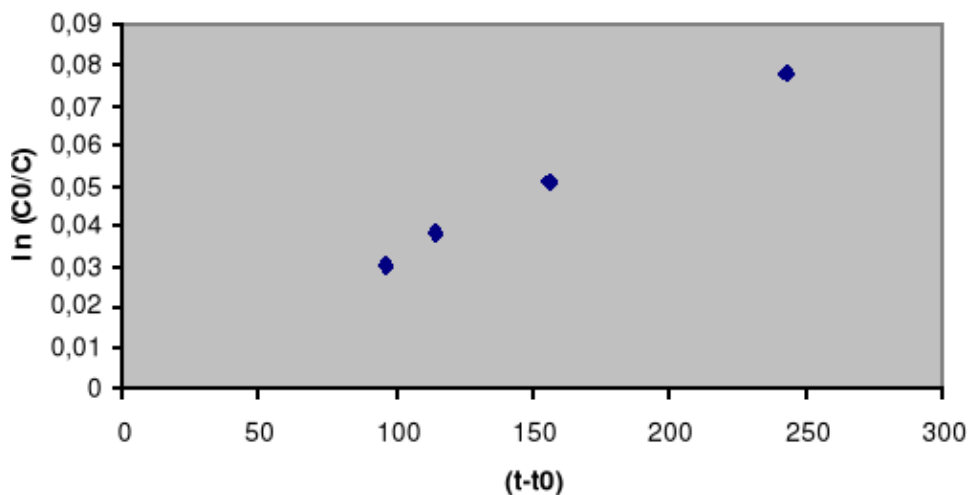
Realizando la aproximación por mínimos cuadrados de:

ln (C ₀ /C)	(t-t ₀)
0'030456	96'5 s
0'03822	114'5 s
0'0513	156 s
0'07796	243'5 s

Obtenemos la ecuación de la recta igual a:

Y = 9'7936 x 10⁻⁴ + 3'178 x 10⁻⁴ X

REPRESENTACIÓN GRÁFICA



Donde $b = 3'178 \times 10^{-4}$ representa la pendiente de la recta y por lo tanto la constante cinética. Representándolo gráficamente:

La recta pasa por el punto $(0, 9'7936 \times 10^{-4})$, ya que el logaritmo neperiano de C_0/C , no puede dar nunca 0 ya que correspondería con un cociente $C_0/C=1$, y esto no puede ocurrir.

• **Influencia de la temperatura**

Para comprobar que la constante de reacción se ve afectada por los cambios de temperatura, pasaremos a determinar los tiempos de reacción al igual que lo hemos calculado en las experiencias anteriores pero a las temperaturas de 30 °C y 40 °C.

Volvemos a preparar de nuevo y por duplicado las disoluciones A y B, las introducimos en la gradilla teniendo cuidado de introducirlas en tubos de ensayo con un cierto peso ya que sino flotarían en el baño termostatzado, y las dejamos estabilizar durante unos 5 minutos. Se realizan las mismas operaciones que en las experiencias anteriores tomando tiempos cuando se ha echado la mitad de las disoluciones B.

Cuando hemos mezclado todos los tubos obtenemos los siguientes datos:

30 °C

1ª Determinación	
A-1	55 s
A-2	83 s
A-3	110 s
A-4	154 s

2ª Determinación	
A-1	63 s
A-2	80 s
A-3	109 s
A-4	160 s

Media	
A-1	59 s
A-2	81'5 s
A-3	109'5 s
A-4	157 s

40 °C

1ª Determinación	
A-1	40 s
A-2	47 s
A-3	61 s
A-4	104 s

2ª Determinación	
A-1	37 s
A-2	49 s

A-3	62 s
A-4	101 s

Media	
A-1	38'5 s
A-2	48 s
A-3	61'5 s
A-4	102'5 s

30 °C => Para calcular la constante cinética se debe de proceder de igual manera que a 22 °C, haciendo una aproximación por mínimos cuadrados a la recta que pasa por el (0,0), y la pendiente corresponderá con la constante cinética. Haciendo la aproximación de:

$\ln(C_0/C)$	(t-t ₀)
0'030456	59 s
0'03822	81'5 s
0'0513	109'5 s
0'07796	157 s

Obtenemos la ecuación de la recta igual a:

$$Y = -5'1 \times 10^{-4} + 4'913247 \times 10^{-4} X$$

Donde $b = 4'913247 \times 10^{-4}$ representa la pendiente de la recta y por lo tanto la constante cinética. Representando el cuadro anterior gráficamente:

40 °C => Se hace lo mismo que con las dos temperaturas anteriores.

$\ln(C_0/C)$	(t-t ₀)
0'030456	38'5 s
0'03822	48 s
0'0513	61'5 s
0'07796	102'5 s

Obtenemos la ecuación de la recta:

$$Y = 3,3853 \times 10^{-4} + 7'3608 \times 10^{-4} X$$

Donde $b = 7'3608 \times 10^{-4}$ representa la pendiente de la recta y por lo tanto la constante cinética. Representando el cuadro anterior gráficamente:

Los valores de las constantes de reacción aumentan conforme aumenta la temperatura de reacción, con el consiguiente aumento en las pendientes de las rectas.

El último objetivo de la práctica es calcular la energía de activación (E_a) de la reacción. Para ello contamos con la ecuación de Arrhenius que dice principalmente que al representar $\ln k$ frente $1/T$, se ha de obtener una recta con pendiente igual a $(-E_a/R)$ y ordenada en el origen igual a $\ln A$.

Con lo que al aproximar por mínimos cuadrados las distintas constantes de reacción a sus correspondientes temperaturas, por medio de una recta, la pendiente será igual a $(-E_a)$, por lo que despejando se puede calcular fácilmente la E_a .

$$T_1 = 22^\circ\text{C} + 273,15 = 295,15\text{ K} \quad 1/T_1 = 3,388 \times 10^{-3}$$

$$T_2 = 30^\circ\text{C} + 273,15 = 303,15\text{ K} \quad 1/T_2 = 3,2987 \times 10^{-3}$$

$$T_3 = 40^\circ\text{C} + 273,15 = 313,15\text{ K} \quad 1/T_3 = 3,2 \times 10^{-3}$$

$$-k_1 = 3,1779 \times 10^{-4} \quad \ln k_1 = -8,05$$

$$-k_2 = 4,913247 \times 10^{-4} \quad \ln k_2 = -7,62$$

$$-k_3 = 7,36078 \times 10^{-4} \quad \ln k_3 = -7,21$$

Luego con estos datos debemos de realizar la gráfica:

Realizando la aproximación por mínimos cuadrados obtenemos la siguiente ecuación de la recta que mejor se aproxima.

$$Y = 6,8102 - 4384,274 X$$

Según Arrhenius la pendiente, $-4384,274 = (-E_a/R)$

$$\text{Luego } E_a = 4384,274 \times R$$

$$\text{Si } R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

$$E_a = 36,45 \text{ KJ/mol K}$$

DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD. SISTEMA LÍQUIDO DE TRES COMPONENTES

1. – INTRODUCCIÓN

El objetivo de nuestra práctica es la determinación del diagrama ternario de solubilidad del sistema agua, cloroformo y ácido acético en porcentajes en volumen, suponiendo que la mezcla se comporta como ideal, es decir, que los volúmenes son aditivos.

El diagrama a determinar lo tenemos que dibujar sobre un triángulo equilátero, en el cual los puntos del interior son las mezclas ternarias y los puntos de los lados las mezclas binarias.

En esta práctica podremos observar que el agua y el acético son miscibles, pero por el contrario el agua y el cloroformo no lo son a T^a ambiente.

La miscibilidad del cloroformo y el agua se verá afectada por la presencia del acético, aumentando dicha miscibilidad.

Por ello, el método que vamos a utilizar para determinar la forma del diagrama consiste en añadir ácido acético a dos fases de cloroformo y agua, que se encuentran en el mismo matraz, hasta que las dos fases formen una.

Los puntos determinados experimentalmente, que corresponden a los volúmenes de los tres componentes en el momento en que forman una sola fase, nos permitirán trazar la curva binodal, la cual separa la zona homogénea y la zona en la que existen las dos fases.

Para completar el diagrama, se hallan líneas de reparto correspondientes a la zona de miscibilidad parcial. Aquí, los puntos interiores (M) representan la coexistencia de dos fases inmiscibles, cada una de las cuales contiene los tres componentes del sistema en determinadas proporciones. Éstas vienen dadas por la recta de reparto, así la composición de la fase acuosa es determinada por el punto A y la composición de la fase orgánica por el punto B.

2. – MÉTODO EXPERIMENTAL

Material a utilizar:

- 3 vasos de precipitados con su etiqueta, colocados en la campana extractora.
- 3 buretas con su etiqueta, colocadas en la campana extractora.
- 1 placa agitadora situada en la campana extractora
- 6 erlenmeyer
- núcleo magnético
- Varilla con imán para extraer el núcleo magnético del erlenmeyer.
- Pipeta de 5 ml
- Pera de succión
- 2 matraces de 50 ml
- 1 vaso de precipitados con su etiqueta, para el NaOH, en la mesa de trabajo.
- 1 bureta para el NaOH, en la mesa de trabajo.

Reactivos a emplear:

- Agua destilada, líquida a temperatura ambiente.
- Cloroformo (CHCl_3), líquido a temperatura ambiente.
- Ácido acético (CH_3COOH), líquido por encima de 16°C .
- Fenolftaleína, indicador ácido-base, líquido a temperatura ambiente.
- Disolución acuosa de NaOH, aproximadamente 1N (ver concentración exacta en la etiqueta de la botella que se usará para los cálculos).

2.1. –PROCEDIMIENTO A SEGUIR

Antes de comenzar con la práctica tendremos que limpiar, homogeneizar y secar bien todo el material que vamos a utilizar.

Primeramente debemos obtener la curva binodal, para esto tendremos que seguir un procedimiento.

Esta práctica la debemos realizar dentro de una campana extractora, en la que NO introduciremos la cabeza; los residuos obtenidos deberán echarse en un recipiente para residuos, nunca en el fregadero.

Tomamos 6 matraces erlenmeyer de 50 ml cada uno, dentro de los que añadiremos la cantidad de agua y cloroformo indicadas en la tabla 1.

TABLA 1:

Matraz	Volumen cloroformo	Volumen de agua	Volumen de acético
1	1,2	10,2	9,5

2	2,4	8,4	10,8
3	3,6	6,6	11,5
4	4,8	4,8	10,7
5	6,0	3,0	9,0
6	7,2	1,2	5,4

- El volumen de acético es el que hemos determinado.

Para introducir el agua y el cloroformo utilizaremos las buretas (se añade primero el cloroformo y luego el agua).

En cada uno de los matraces seguiremos el procedimiento siguiente:

Introducimos un núcleo magnético (una vez que tenemos el cloroformo y el agua dentro del matraz), y lo agitamos. Seguidamente añadimos ácido acético con la bureta, observando un progresivo enturbiamiento de la mezcla (persisten aún las dos fases).

Seguiremos añadiendo ácido acético hasta que la mezcla se vuelva transparente, momento en el que los tres líquidos serán miscibles en esa proporción y por lo tanto observaremos y tendremos una sola fase.

Una vez obtenida dicha fase anotaremos el volumen de ácido acético consumido.

Realizaremos este proceso con los 6 erlenmeyer y anotaremos los 6 volúmenes obtenidos (se reflejan en la columna de volumen acético de la tabla 1). Con estos 6 datos obtenemos 6 puntos situados en la frontera entre la zona de miscibilidad parcial y total. Uniremos estos puntos con los correspondientes a la miscibilidad del agua en cloroformo y del cloroformo en agua, que vamos a tomar con un valor 0, es decir, los puntos de la curva binodal se unirán con los puntos correspondientes al 100% del agua y 100% del cloroformo.

Debemos trazar una línea lo más ajustada y regular posible.

Para realizar las rectas de reparto, deberemos seguir otro procedimiento.

En primer lugar prepararemos una mezcla cuyas composiciones vienen indicadas en la siguiente tabla.

TABLA 2:

Matraz	Volumen cloroformo	Volumen de agua	Volumen acético
1	20	10	4
2	30	10	8

Estas mezclas corresponden a dos puntos situados en la zona de miscibilidad parcial.

Nuevamente después de realizar las mezclas podremos observar dos fases. El ácido acético se ha repartido entre la fase acuosa y la orgánica; para que esto ocurra batiremos energéticamente los matraces durante cinco minutos. Después dejaremos que se separen las dos fases de nuevo y procederemos a determinar la composición de ambas fases, las cuales nos darán los extremos de la línea de reparto correspondiente a cada mezcla.

Para determinar la composición de la fase acuosa tendremos que realizar una neutralización. Su realización se hará tomando 5 ml. de la fase acuosa (fase superior) con una pipeta y trasvasada a un erlenmeyer de 100 ml., añadimos dos o tres gotas de fenolftaleína y se valora con NaOH 1M, hasta producirse el cambio de

transparente a rosa.

A lo largo de la valoración agitaremos continua y suavemente el erlenmeyer hasta que se mezcla el NaOH correctamente. (Anotamos el volumen del NaOH que hemos utilizado).

3. – RESULTADOS

Respecto a la tabla 1, en la cual se registran los volúmenes de cada componente, añadiremos los porcentajes para los distintos puntos, aplicando la fórmula: $\% = (V_i / V_t) \cdot 100$, siendo V_i el volumen de cada componente y V_t el volumen total.

PUNTO 1: $V_{total} = 20,9$

- $\% CHCl_3 = 5,74$
- $\% H_2O = 48,8$
- $\% AcH = 45,46$

PUNTO 2: $V_{total} = 21,6$

- $\% CHCl_3 = 11,11$
- $\% H_2O = 38,89$
- $\% AcH = 50$

PUNTO 3: $V_{total} = 21,7$

- $\% CHCl_3 = 16,6$
- $\% H_2O = 20,4$
- $\% AcH = 53$

PUNTO 4: $V_{total} = 20,3$

- $\% CHCl_3 = 23,6$
- $\% H_2O = 23,6$
- $\% AcH = 52,8$

PUNTO 5: $V_{total} = 18$

- $\% CHCl_3 = 33,33$
- $\% H_2O = 16,67$
- $\% AcH = 50$

PUNTO 6: $V_{total} = 13,8$

- $\% CHCl_3 = 52,17$
- $\% H_2O = 8,7$
- $\% AcH = 39,13$

Respecto a la segunda tabla, incluiremos los volúmenes de NaOH y el porcentaje en volumen de AcH.

Valoraciones

$$n_1 = V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0,0187 \cdot 1,024 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n_2 = V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0,0264 \cdot 1,024 = 2,703 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$m_1 = n_1 \cdot P_m = 1,9 \times 10^{-3} \cdot 60,05 = 1,15 \text{ gr}$$

$$m_2 = n_2 \cdot P_m = 2,703 \times 10^{-3} \cdot 60,05 = 1,623 \text{ gr}$$

$$V_1 = m_1 / \rho = 1,15 \text{ gr} / 1,05 \text{ (gr/cm}^3\text{)} = 1,095 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = m_2 / \rho = 1,623 \text{ gr} / 1,05 \text{ (gr/cm}^3\text{)} = 1,546 \text{ cm}^3$$

• Porcentaje en volumen:

$$\bullet \% V_1 = (1,095 / 5) \cdot 100 = 21,90$$

$$\bullet \% V_2 = (1,546 / 5) \cdot 100 = 30,92$$

Hallar el porcentaje en volumen de cada componente de la fase acuosa (punto A) y la fase orgánica (punto B) para cada uno de los puntos M de las dos rectas de reparto.

• **Porcentajes respecto de la tabla 2:**

PUNTO M1: $V_{\text{total}} = 34 \text{ ml}$

$$\bullet \% \text{CHCl}_3 = 58,82$$

$$\bullet \% \text{H}_2\text{O} = 29,41$$

$$\bullet \% \text{AcH} = 11,77$$

PUNTO M2: $V_{\text{total}} = 48 \text{ ml}$

$$\bullet \% \text{CHCl}_3 = 62,5$$

$$\bullet \% \text{H}_2\text{O} = 20,83$$

$$\bullet \% \text{AcH} = 16,67$$

Utilizando el diagrama de fases hallamos los puntos A1, A2, B1 y B2. Estos puntos se calculan con la ayuda de M1 y M2.

$$A1 = \% \text{CHCl}_3 = 0,8$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = 77$$

$$\% \text{AcH} = 22$$

$$A2 = \% \text{H}_2\text{O} = 68$$

$$\% \text{CHCl}_3 = 2$$

$$\% \text{AcH} = 29,5$$

$$B1 = \% \text{CHCl}_3 = 91$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = 1$$

$$\% \text{AcH} = 7,5$$

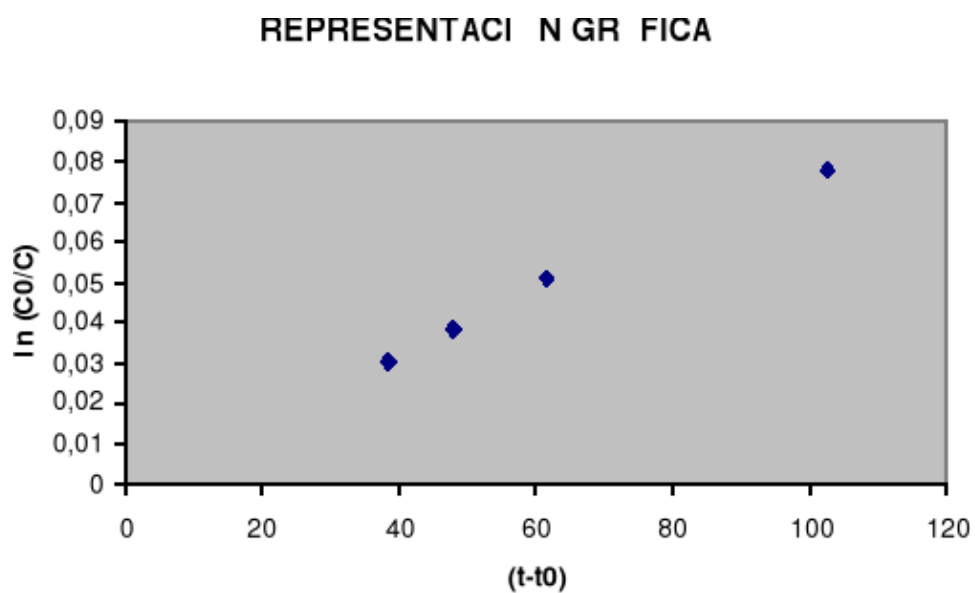
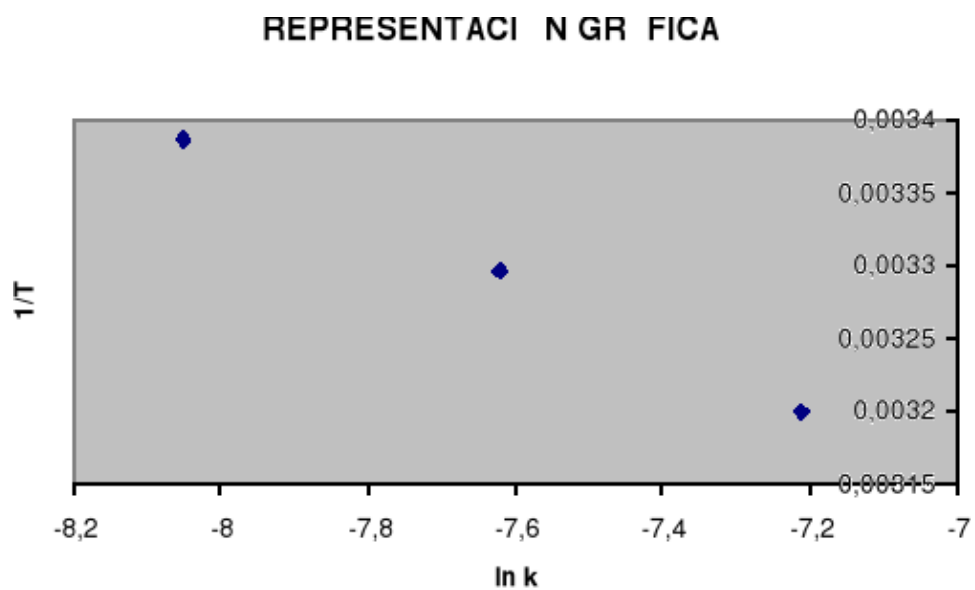
B2=%CHCl3=87

%AcH= 12,5

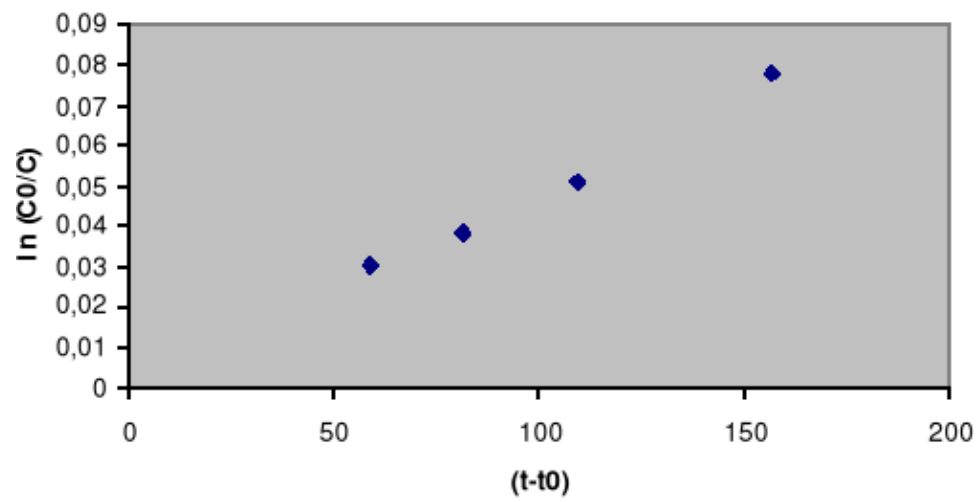
%H2O= 0,4

Seguidamente mostramos el diagrama obtenido tras haber realizado nuestra práctica.

1



REPRESENTACI N GR FICA



REPRESENTACI N GR FICA

