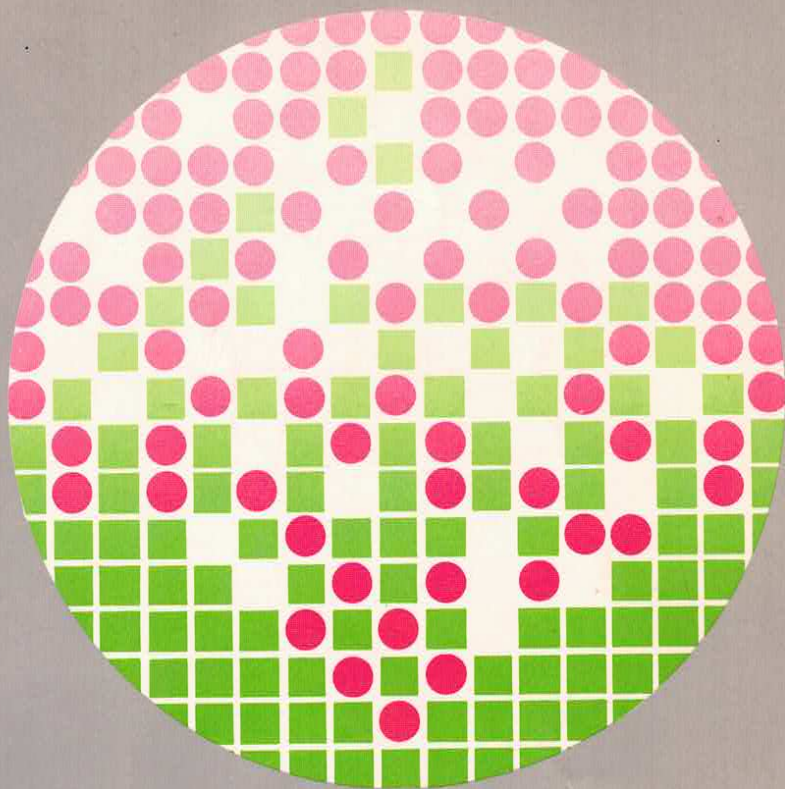


LIBROS DE TEXTO

y manuales de práctica



MANUAL DE LABORATORIO DE

Termodinámica II

María M. Teutli León
Gretchen Lapidus Lavine



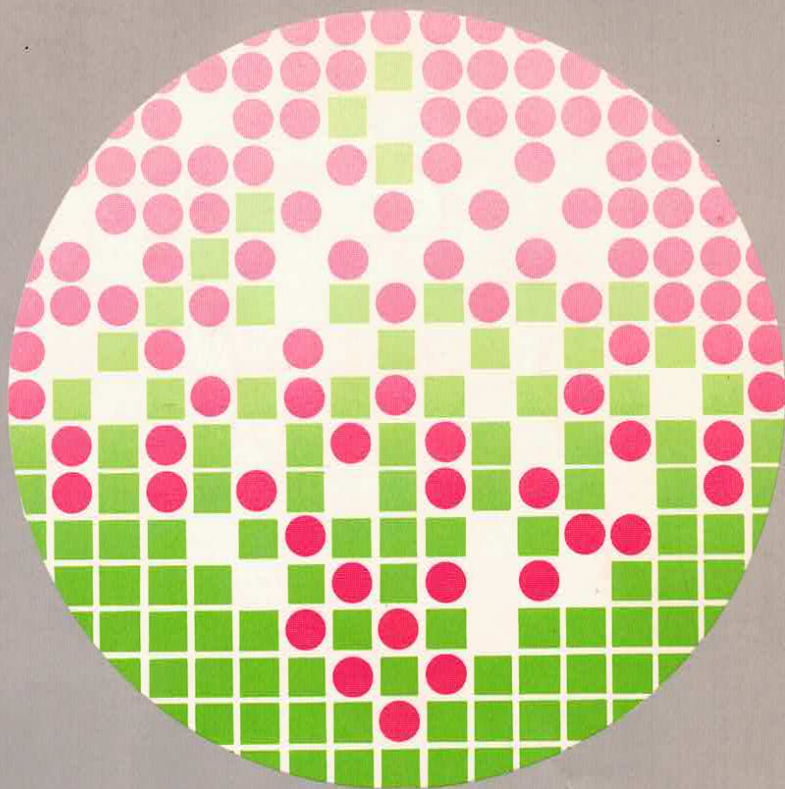
Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

LIBROS DE TEXTO

y manuales de práctica



MANUAL DE LABORATORIO DE

Termodinámica II

María M. Teutli León
Gretchen Lapidus Lavine



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

Dr. Gustavo A. Chapela Castañares
Rector general

Dr. Enrique Fernández Fassnacht
Secretario general

UNIDAD IZTAPALAPA

Dr. Julio Rubio Oca
Rector

Mtro. José Luis Rodríguez Herrera
Secretario

Dr. José Luis Gázquez Mateos
Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dr. Gustavo Fuentes F.
Jefe del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

MANUAL DE LABORATORIO DE

Termodinámica II

María M. Teutli León
Gretchen Lapidus Lavine



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

MANUAL DE LABORATORIO DE

Maestro M. Teófilo León
Gretchen Lapidus Lavino

Primera edición, 1992

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
Av. Michoacán y La Purísima
Iztapalapa, 09340, México D.F.

ISBN: 970-620-052-5

Impreso y hecho en México / *Printed in Mexico*

CONTENIDO

	Pág.
Introducción	11
PRÁCTICA I.	
PARTE I. Propiedades molares parciales	13
PARTE II. Calor diferencial de solución	19
— PRÁCTICA II. Equilibrio líquido-vapor en un sistema binario	25
X PRÁCTICA III. Sistemas de tres componentes	35
✓ PRÁCTICA IV. Constante de equilibrio	43
— PRÁCTICA V. Equilibrios simultáneos	49

INTRODUCCIÓN

OBSERVACIONES GENERALES:

Sobre Seguridad

En todas las prácticas presentadas en este manual se utilizan sustancias que producen quemaduras (ácidos y bases fuertes), que son inflamables (orgánicas), irritantes (ácido acético) y/o tóxicas. Por esta razón, pensando en la seguridad de los alumnos, se insiste tanto en el uniforme del trabajo: bata, guantes de hule y lentes. Quien no utilice este equipo de seguridad básica estará expuesto a serios problemas. Además, es peligroso usar zapatos abiertos en este laboratorio.

Algunas de las prácticas contienen instrucciones sobre seguridad en el manejo de ciertas sustancias, o especifican que deben manejarse dentro de las campanas. Es preciso seguirlas al pie de la letra porque de otra forma pueden causar daños irreparables a la salud a corto o a largo plazo. Por ejemplo, el benceno es carcinógeno.

Sobra decir que está prohibido fumar y consumir alimentos dentro del laboratorio o en la puerta.

Sobre Limpieza

Muchas veces los alumnos se quejan amargamente porque “no les sale la práctica” o, en otras palabras, porque sus datos no tienen ni ton ni son. Desde el punto de vista del alumno, esta situación afectaría su calificación; pero desde el punto de vista didáctico cada práctica sirve para demostrar una idea que quizás es difícil de captar en el pizarrón durante la clase de teoría.

Probablemente los aspectos más críticos para garantizar una buena calidad en los datos y un fin afortunado a la práctica son el cuidado en las mediciones y la limpieza. El primer factor es indiscutible, pero muchas veces olvidado. Como en todas estas prácticas se está trabajando con instrumentos de precisión (aunque no lo pareciera), es importante poner atención con el fin de ahorrar tiempo y no tener que buscar, posteriormente, nuevas teorías para explicar datos malos.

El segundo aspecto de importancia para el éxito en la experimentación es la limpieza. A los alumnos se entrega el material limpio, seco y en buen estado. Este hecho es un ahorro de tiempo y en cierta forma garantiza un mínimo error debido a mala limpieza. La grasa, que fomenta el atrapamiento de burbujas de aire y agua en las pipetas y los picnómetros, es la causa principal de la imprecisión. Es por esta razón por la que se insiste tanto en la limpieza de los materiales al final de la práctica. Hoy en día se emplea un limpiador líquido especial para material de laboratorio. Este es casi tan efectivo como la mezcla crómica que se usaba antes, sin ser tan corrosivo y ni carcinógeno. La mejor prueba para ver si un artículo de vidrio está limpio es un escurrimiento uniforme del agua cuando se voltea. Si el agua forma gotas, el vidrio tiene grasa.

Práctica I

PARTE I. PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

OBJETIVO:

Determinar propiedades parciales molares en una solución binaria.

TEORÍA:

Las propiedades parciales molares son de gran utilidad en el estudio de soluciones, en donde el sistema depende también de la concentración de los distintos componentes de la solución.

Para soluciones binarias, un cambio diferencial en una propiedad termodinámica X , se expresa:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} dn_2 \quad (1)$$

A P y T constantes,

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} dn_2 \quad (2)$$

Siendo \bar{X}_1 y \bar{X}_2 las propiedades parciales molares de X con respecto a n_1 y n_2 moles, se tiene:

$$\bar{X}_1 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad (3)$$

$$\bar{X}_2 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \quad (4)$$

Por lo tanto:

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (5)$$

Dado que la ecuación anterior es una función homogénea, podemos integrarla para obtener la siguiente:

$$X = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \quad (6)$$

Las propiedades parciales molares (\bar{X}), son propiedades intensivas y se considera que son la contribución por mol de cada constituyente al valor total de la propiedad X en el sistema en cuestión. Algunas propiedades parciales molares tienen nombres particulares, por ejemplo:

$$\bar{H}_i = L_i = \text{calor diferencial de solución de } i \text{ es la entalpía parcial molar de } i$$

$$\bar{G}_i = \mu_i = \text{potencial químico de } i \text{ es la energía libre parcial molar de } i$$

Volumen Parcial Molar

El volumen parcial molar (\bar{V}) es una propiedad que se puede determinar en el laboratorio. Se define como el cambio en volumen causado al agregar un mol de i a una cantidad muy grande de solución, de tal forma que la composición de la solución no cambia; matemáticamente se representa:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad V = \text{Vol total de Mezcla o } \bar{V}n \quad (7)$$

$$\bar{V} = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

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

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \quad (9)$$

donde \bar{V}_1 se refiere al solvente y \bar{V}_2 al soluto.

$\bar{V} =$
Volumen
molar
de la mezcla

$$n = \text{moles totales} \quad (8)$$

Para una solución binaria el volumen parcial molar se puede calcular a partir de los volúmenes específicos (inverso de las densidades) de soluciones cuya concentración se conoce. Las densidades se determinan con un picnómetro.

EXPERIMENTACIÓN:

Material requerido:

- 5 matraces volumétricos de 100 ml
- 1 pipeta graduada de 5 ml
- 1 pipeta graduada de 25 ml
- 5 pipetas volumétricas de 10 ml
- 1 picnómetro
- 1 par de guantes de hule
- 1 perilla

Reactivos requeridos:

- 200 ml de etanol
- Limpiador de vidrio de laboratorio*
- Agua destilada

Procedimiento

Se preparan cinco soluciones de 30, 35, 40, 45, 50% en volumen de etanol.

Para la determinación de las densidades se utiliza el picnómetro de la siguiente forma:

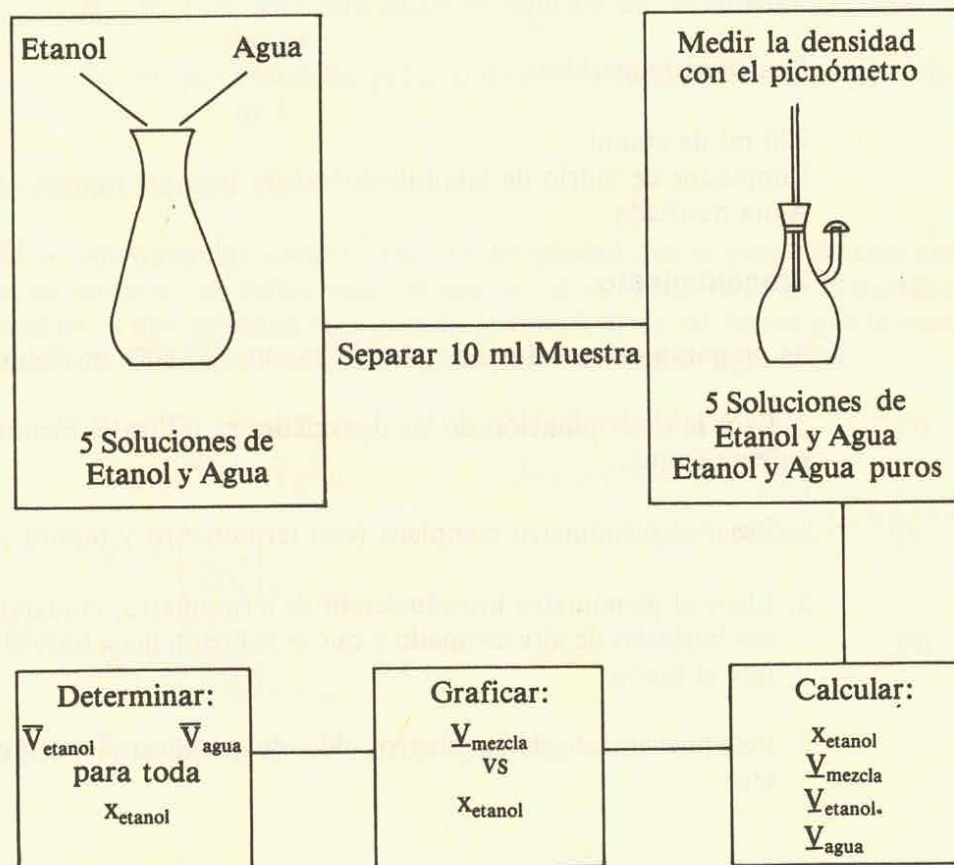
1. Pesar el picnómetro completo (con termómetro y tapón) seco y vacío.
2. Llene el picnómetro introduciendo su termómetro, cuidando que no existan burbujas de aire atrapado y que la solución llene todo el capilar. Coloque el tapón.
3. Pese nuevamente el picnómetro cuidando que el exterior esté completamente seco.

CÁLCULOS:

1. Determinar las fracciones mol de etanol, x_{etanol} , y los volúmenes específicos de las soluciones utilizadas: V_{mez} , V_{etanol} y V_{agua} .
2. Graficar V_{mez} vs x_{etanol} .
3. Determinar \bar{V}_{etanol} y \bar{V}_{agua} para los diferentes valores de x_{etanol} .

DIAGRAMA DE BLOQUES:

Preparar soluciones de 30, 35, 40, 45, 50% en volumen de etanol.



OBSERVACIONES AL INSTRUCTOR:

1. Coordinar con el laboratorista la previa limpieza y secado de los picnómetros que se ocuparán en la práctica.
2. Explicar al inicio de la sesión el uso correcto del picnómetro, el cual se entrega completamente seco: no manipularlo directamente debido a que la grasa de las manos altera la precisión de las pesadas, el llenado correcto para que no queden burbujas en el capilar y, lo más importante, el enjuague del picnómetro con una alícuota de la siguiente solución a pesar.
3. Procurar la presencia de una balanza analítica para la realización del pesado de muestras. La balanza granataria da una precisión insuficiente para el tipo de cálculos a realizar.

Práctica I

PARTE II. CALOR DIFERENCIAL DE SOLUCIÓN

OBJETIVO:

Determinación del calor diferencial de disolución para ácido benzoico.

TEORÍA:

El calor diferencial de solución (ΔH_s) es el calor absorbido cuando un mol de sólido se disuelve en una solución que está prácticamente saturada. Este calor se determina conociendo la solubilidad de una sustancia a diferentes temperaturas.

La relación termodinámica a utilizar es una extensión de la ecuación de Clausius-Clapeyron que se deriva de la siguiente manera. Considerando un sistema en donde un sólido está en equilibrio con una solución saturada del mismo, la ecuación de equilibrio es:

$$\bar{G}_s^l = \bar{G}_s^s \quad (1)$$

donde \bar{G}_s^l ó \bar{G}_s^s = Energía libre de Gibbs parcial en el líquido o en el sólido, respectivamente.

Utilizando la definición de $dG_i = RT d \ln f_i$ para ambas fases,

$$\bar{F}_s^l = \bar{F}_s^s \quad (2)$$

donde \bar{f}_s^l ó \bar{f}_s^s = Fugacidad parcial del soluto en el líquido o el sólido, respectivamente.

Expandiendo los términos de fugacidad en su partes y tomando el estado puro del soluto en la fase respectiva como el estado de referencia para la fugacidad (Convención I), la ecuación anterior es:

$$X_s^l \gamma_s^l f_s^l = X_s^s \gamma_s^s f_s^s \quad (3)$$

donde X_s^l ó X_s^s = Fracción mol del soluto en el líquido o en el sólido, respectivamente

γ_s^l ó γ_s^s = Coeficiente de actividad del soluto en el líquido o en el sólido, respectivamente

f_s^l ó f_s^s = Fugacidad del soluto puro en la fase a la temperatura y presión del sistema

Es preciso hacer algunas observaciones pertinentes. En primer lugar, el soluto sólido se encuentra como sustancia pura y por tal razón $X_s^s = \gamma_s^s = 1$ y la fugacidad parcial se reduce a la fugacidad del soluto puro. En el caso del líquido, el soluto S no existe como líquido puro a la temperatura y presión del sistema (esto sólo sucede en la temperatura de fusión), y por eso es necesario encontrar otro estado de referencia para la fugacidad. En el presente caso es conveniente escoger el estado de referencia como la fugacidad del soluto en una solución saturada (su límite de solubilidad) por la facilidad de determinar su fracción molar o molalidad experimentalmente. Entonces, haciendo las sustituciones necesarias,

$$f_s^s = X_s^l \gamma_s^l f_s^l = X_s^l \left(\frac{f_s^l}{f_s^{ss}} \gamma_s^l \right) f_s^{ss} = X_s^l \gamma_s^{ss} f_s^{ss} \quad (4)$$

donde f_s^{ss} = Fugacidad de una solución saturada del soluto
 γ_s^{ss} = Coeficiente de actividad de una solución saturada

Multiplicando por $R T$ y de nuevo aplicando la definición de $G_i = RT \ln f_i$, se obtiene otra forma de la ecuación anterior,

$$R T \ln f_s^s = G_s^s = R T \ln X_s^{ss} \gamma_s^{ss} + R T \ln f_s^{ss} \quad (5)$$

$$G_s^s = R T \ln X_s^{ss} \gamma_s^{ss} + G_s^{ss} \quad (6)$$

$$-\Delta G_s = G_s^s - G_s^{ss} = R T \ln X_s^{ss} \gamma_s^{ss} \quad (7)$$

donde ΔG_s = Energía libre diferencial de solución

Diferenciando la ecuación (7) con respecto a la temperatura y aplicando la expresión termodinámica que relaciona el cambio de la energía libre de Gibbs con la temperatura con la entalpía,

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G_s}{T}}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\Delta H_s}{T^2} \right) \quad (8)$$

se obtiene,

$$\frac{\partial \ln X_s^{ss} \gamma_s^{ss}}{\partial T} = \frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (9)$$

$$K_s = a_s = \gamma_s^{ss} X_s^{ss} \quad (10)$$

Al integrar la ecuación (9) y considerando $\Delta H_s \neq f(T)$ se obtiene: siendo K_s' la solubilidad del soluto a la temperatura T' .

$$\ln \frac{K_s'}{K_s} = \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{T' - T}{TT'} \right) \quad (11)$$

EXPERIMENTACIÓN:

Material requerido:

- 2 matraces Erlenmeyer de 250 ml
- 1 probeta de 100 ml
- 1 parrilla magnética
- 2 termómetros
- 2 baños con regulador de temperatura
- 1 pipeta graduada de 25 ml. y 2 sellos de hule con lana de vidrio o dos tubos muestreadores con fondo poroso
- 2 vasos de precipitados de 100 ml
- 1 bureta de 50 ml
- 2 tapones para matraz (horadados para insertar el termómetro)
- 1 bomba de vacío

Reactivos requeridos:

6 g de ácido benzoico

Agua destilada

Solución de NaOH 0.05 M

Procedimiento

Primero, poner a trabajar los recirculadores de calentamiento de los baños fijando el control a 25°C y a 45°C, respectivamente.

Poner 0.5 g de ácido benzoico en un matraz Erlenmeyer y agregar 100 ml de agua destilada. Calentar a ebullición durante 10 minutos y luego enfriar con un chorro de agua fría hasta 30°C. Colocar el tapón con el termómetro, llevarlo al baño de 25°C, dejando que alcance el equilibrio térmico, agitando ocasionalmente (aproximadamente 30 minutos).

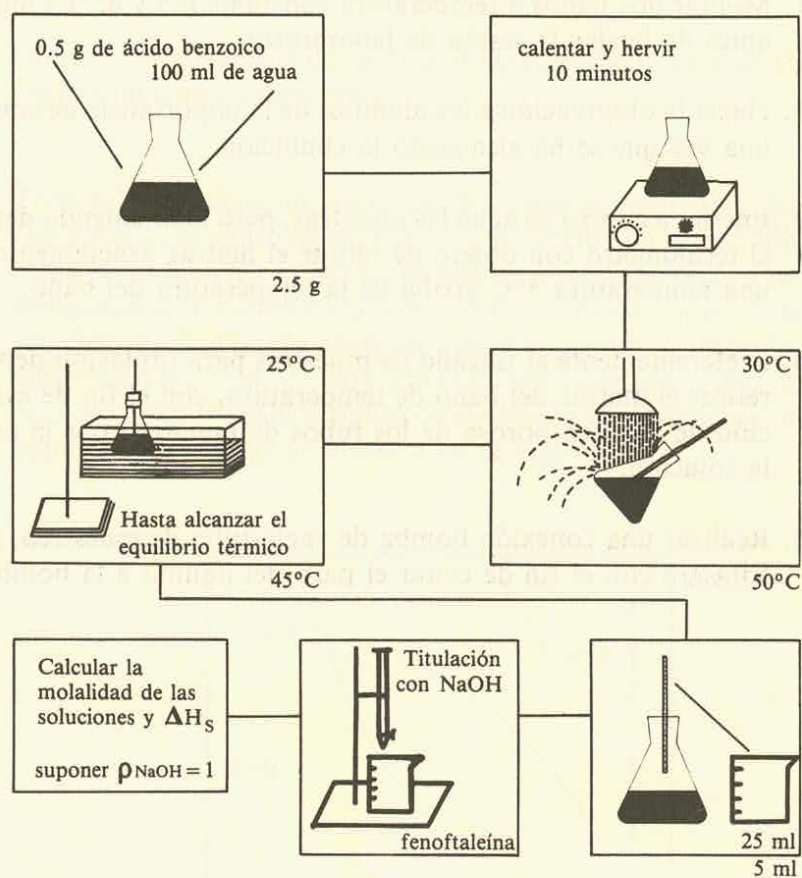
Muestrear 25 ml de solución y titular con solución de NaOH 0.05 M utilizando fenoftaleína como indicador.

En el segundo matraz poner 2.5 g de ácido benzoico y 100 ml de agua destilada, calentar a ebullición y enfriar a 50°C mediante un chorro de agua fría. Colocar el tapón con el termómetro y llevarlo al baño de 45°C. Cuando alcance el equilibrio térmico muestrear 5 ml, los cuales se titulan con la solución de hidróxido sódico.

CÁLCULOS:

1. Determinar la molaridad.
2. Calcular el calor diferencial de solución.

DIAGRAMA DE BLOQUES:



Nota: Se repite el procedimiento a las condiciones corregidas que se encuentran fuera de cada bloque.

OBSERVACIONES AL INSTRUCTOR:

1. Montar dos baños a temperatura constante (25 y 45°C) mínimo una hora antes de iniciar la sesión de laboratorio.
2. Hacer la observación a los alumnos de la importancia de contar 10 minutos una vez que se ha alcanzado la ebullición.
3. Enfriar a chorro de agua las muestras, pero manteniendo dentro del matraz el termómetro con objeto de retirar el matraz exactamente cuando tenga una temperatura 5°C arriba de la temperatura del baño.
4. Preferentemente el filtrado de muestras para titulación debe realizarse sin retirar el matraz del baño de temperatura, con el fin de evitar la obstrucción de la placa porosa de los tubos de muestreo por la cristalización de la solución.
5. Realizar una conexión bomba de vacío-tubo de muestreo, que incluya un Kitasato con el fin de evitar el paso del líquido a la bomba.

Práctica II

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR EN UN SISTEMA BINARIO

OBJETIVO:

Construir el diagrama de equilibrio líquido-vapor para un sistema binario de comportamiento azeotrópico.

TEORÍA:

Toda solución tiene un punto de ebullición característico. En el caso de mezclas binarias el punto de ebullición será función de la fracción de cada componente en la mezcla, entonces, es posible correlacionar, en un gráfico $X-T$, la composición (fracción mol) contra el punto de ebullición de la mezcla. En una solución ideal se puede observar que al aumentar la fracción del componente más volátil el punto de ebullición es menor y cuando es más abundante el componente menos volátil el punto de ebullición se incrementa, obteniéndose diagramas como el que se muestra en la Figura 1.

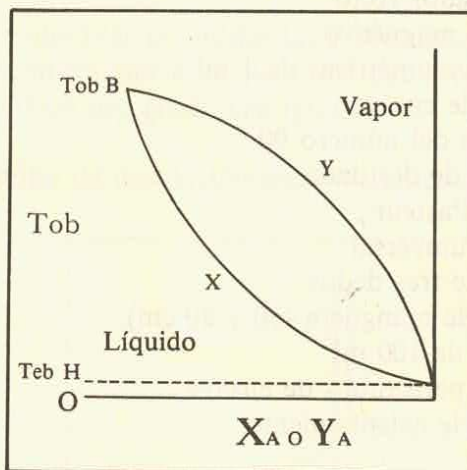


Figura 1 - Temperatura de ebullición versus fracción mol para una solución de comportamiento ideal.

Las soluciones de compuestos disímiles generalmente se desvían de la idealidad y sus gráficas X-T, a veces presentan máximos o mínimos, en los cuales la composición del vapor es igual a la del líquido (comportamiento azeotrópico). Hala, *et al.*¹ han descrito con claridad los métodos para el estudio experimental de estas soluciones y Horsley, *et al.*² presentan una lista extensa de azeotropos.

En esta práctica se analizará el comportamiento del sistema etanol-benceno, y de los resultados obtenidos se construirán los diagramas X,Y vs T y X vs Y.

EXPERIMENTACIÓN:

Material requerido:

- 1 vaso de precipitados de 500 ml
- 1 matraz de destilación de tres bocas
- 2 pipetas graduadas de 10 ml
- 7 matraces Erlenmeyer de 125 ml
- 1 termómetro
- 1 condensador recto
- 1 agitador magnético
- 4 pipetas volumétricas de 1 ml
- 20 tubos de ensaye
- 20 tapones del número 00
- 1 colector de destilado
- 2 pipetas Pasteur
- 1 soporte universal
- 2 pinzas de tres dedos
- 2 tramos de manguera (50 y 80 cm)
- 1 probeta de 100 ml
- 1 gradilla para tubos de ensaye
- 1 parrilla de calentamiento
- 1 perilla
- 1 refractómetro

Reactivos requeridos:

- 100 ml de acetona
- 300 ml de ~~benceno~~ tolueno
- 250 ml de etanol

Procedimiento

Las concentraciones de las muestras se determinarán refractométricamente por lo que es necesario construir una curva de calibración de índice de refracción para mezclas de composición conocida.

Una serie de muestras que ha demostrado ser apropiada para construir esta curva es la siguiente:

tolueno

	Volumen en ml						
Benceno	10	10	8	6	4	2	0
Etanol	0	2	4	6	8	10	10

Una vez preparadas las muestras medir su índice de refracción mediante el refractómetro ABBE (su operación está descrita en el Apéndice 1).

Es importante observar que todas las determinaciones deberán ser hechas a la misma temperatura, debido a que el índice de refracción en líquidos orgánicos varía en 0.0004 por grado centígrado.

Instalar el equipo de destilación como se muestra en la Figura 2.

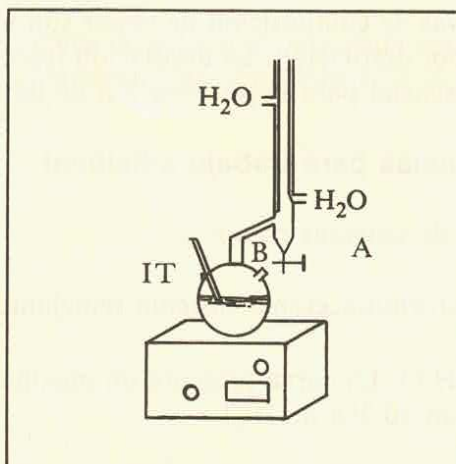


Figura 2. Equipo de destilación.

La solución se coloca en el matraz de destilación y al hervir el vapor generado se condensa y acumula en el colector de destilado. Entonces, la temperatura se ajusta tal que el líquido hierva lentamente; cuando se tiene aproximadamente 1 ml en el colector, se retira la parrilla y se espera 5 minutos, aproximadamente, para que el líquido enfríe. Entonces, proceder a tomar una muestra del destilado (colector) y una del residuo (matraz). Estas muestras deben ponerse a enfriar en el vaso de precipitados hasta que alcancen la temperatura ambiente.

El experimento se divide en dos etapas:

- tolueno*
1. Colocar 100 ml de benceno en el matraz, calentar hasta ebullición y anotar la temperatura. Adicionar sucesivamente 1, 2, 6, 15 y 20 ml de etanol; en cada adición determinar temperatura de ebullición, composición del destilado y del residuo.

Se lava el matraz y se seca perfectamente.

- C₆H₆*
2. Colocar 100 ml de etanol en el matraz y determinar su punto de ebullición. Posteriormente adicionar 8, 16, 20, 28 y 40 ml de ~~etanol~~ *tolueno*, determinando para cada adición temperatura de ebullición, composición del destilado y del residuo.

Aplicaciones prácticas

Las curvas de composición de vapor son necesarias para la separación de líquidos por destilación. La destilación fraccionada bajo condiciones controladas es esencial para la purificación de líquidos.

Sugerencias para trabajo adicional

Estudio de sistemas como:

1. Cloroformo-acetona. Sistema semejante al de etanol-benceno.
2. HCl-H₂O. La curva presenta un máximo a 108.5°C y a una P = 760 mm Hg con 20.2% de HCl.

Tolueno

3. Cloroformo-metanol. Sistema que presenta un mínimo en la curva de punto de ebullición. Se puede estudiar utilizando una balanza Westphal para densidades y así determinar las composiciones. Este método requiere volúmenes de muestra más grandes.
4. Variación de la presión total de un sistema, por ejemplo, el sistema acetonitrilo-agua presenta un azeotropo cuya composición varía considerablemente al reducirse la presión. Othmer y Morley⁴ describen un aparato para estudio de las composiciones vapor-líquido de hasta 33 atm.

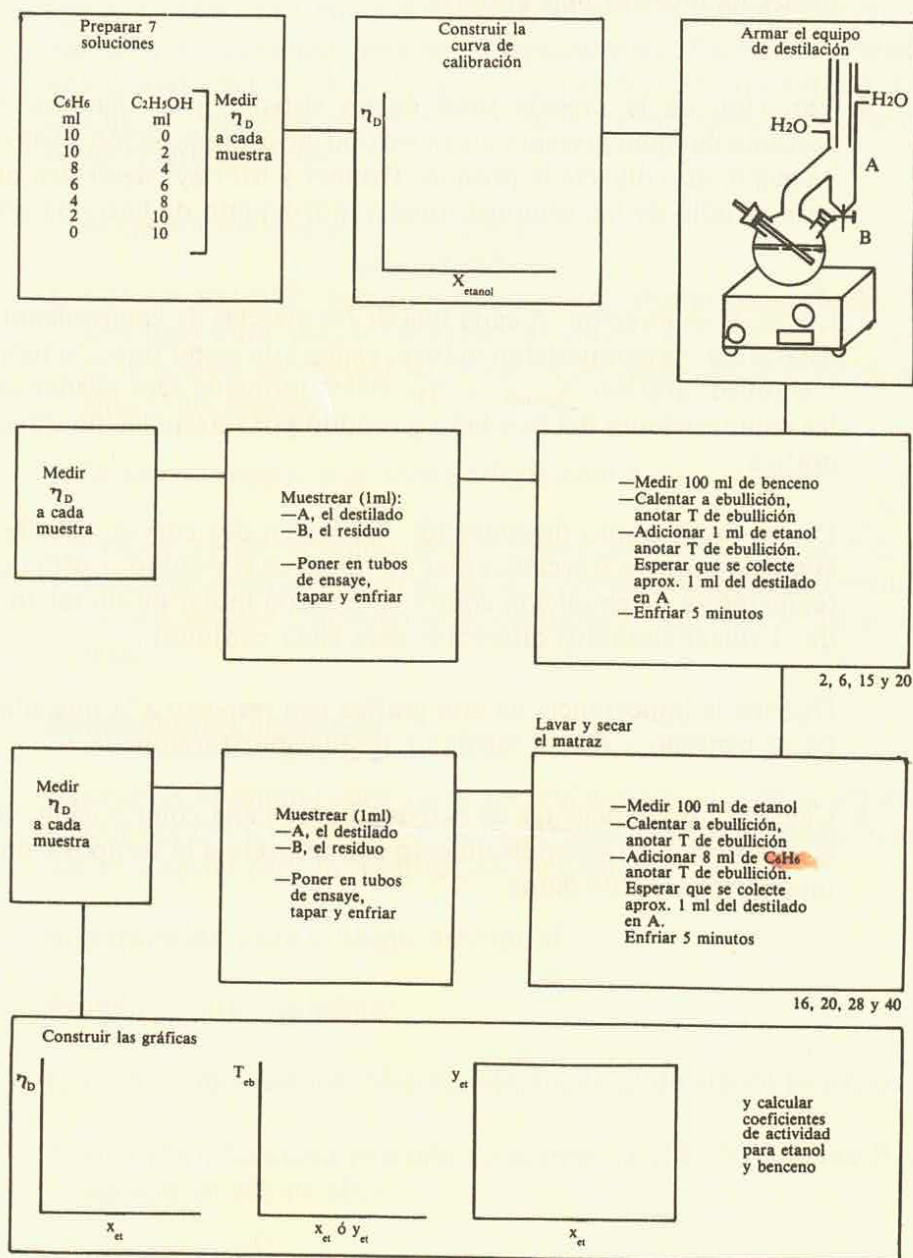
CÁLCULOS:

1. Curva de calibración. A cada una de las mezclas de composición conocida determinar su composición másica, expresarla como fracción mol de etanol y entonces graficar X_{etanol} vs η_D . Posteriormente será posible determinar las composiciones del destilado y residuo por interpolación directa en esta gráfica.
2. Diagrama de punto de ebullición. Se trazan dos curvas, una de punto de ebullición contra fracción molar de etanol en el residuo, y otra de la misma temperatura de ebullición contra la fracción molar de etanol en el destilado. Utilizar símbolos diferentes para cada conjunto.

Discutir la importancia de esta gráfica con respecto a la posibilidad de separar benceno y etanol mediante destilación fraccionada.

3. Calcular los coeficientes de actividad para cada composición. Interpretar el significado del comportamiento con respecto a la composición. Realizar una correlación de datos.

DIAGRAMA DE BLOQUES:



Nota: Las adiciones fuera del recuadro son sucesivas.

OBSERVACIONES AL INSTRUCTOR:

1. Es preferible que el instructor prepare las mezclas de composición conocida y que el manejo del refractómetro sea ejemplificado con estas muestras, con lo cual se tiene la ventaja de que todo el grupo tendrá como referencia la misma curva de calibración y aprenderá el manejo del refractómetro. Aún así es importante que el asesor esté pendiente del uso que hagan los alumnos del refractómetro para evitar descalibración y daños al prisma de medición.
2. Si existen limitaciones de material y el número de pipetas disponibles no corresponde al número de muestras a coleccionar, será necesario que la pipeta sea enjuagada con la solución a medir un mínimo de dos veces (succión-descarga, succión-descarga, toma de muestra).
3. Las muestras deberán mantenerse en agua fría hasta que alcancen la temperatura a la cual se leyeron las muestras para la curva de calibración.

BIBLIOGRAFÍA:

1. Hala, E., Pick, J., Fried, V. y Vilim, O. 1958. *Vapor-liquid equilibrium*, Pergamon Press, New York.
2. Horsley, L. H., et al. 1952. *Azeotropic data*, Advances in Chemistry Series, 6.
3. Horsley, L. H., et al. 1962. "Tables of azeotropes and non-azeotropes", *Anal. Chem.*, 19, 35.
4. Othmer, D. F. y Morley, F. R. 1946. *Ind. Eng. Chem.*, 38, 751.

APÉNDICE 1:

El refractómetro ABBE-3L es un ensamble de un prisma refractor (con iluminador), una escala de medición interna y un sistema de prismas de compensación.

Las partes del ABBE-3L se muestran en la Figura 3 siendo:

1. Lámpara del campo del prisma
2. Prisma superior
3. Prisma de medición
4. Prisma inferior
5. Difuminador de luz
6. Escala de compensación
7. Termómetro ensamblado
8. Conexión de entrada de agua para mantener la temperatura constante

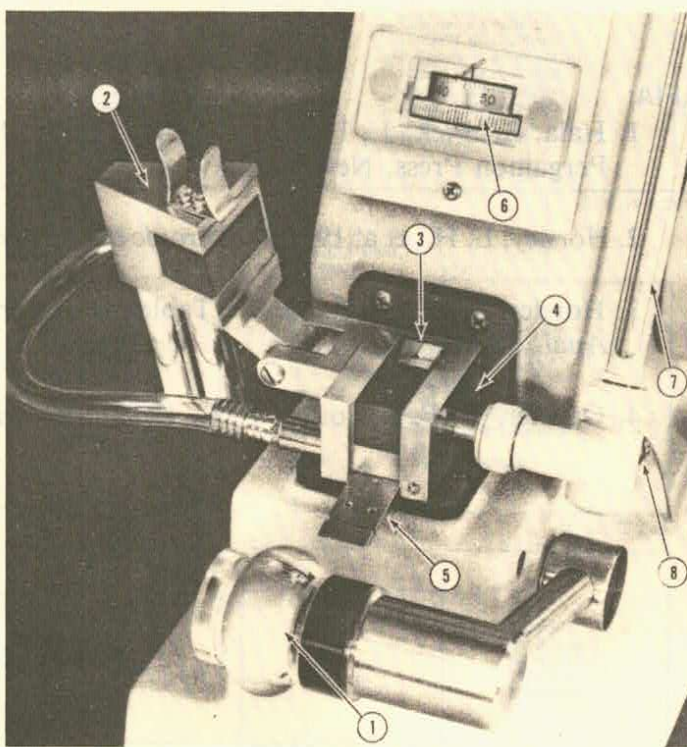


Figura 3. Refractómetro.

Procedimiento de uso:

1. Conecte el refractómetro a una salida de corriente de 115 V a.c./50-60 Hz.
2. Abra el prisma superior, limpie cuidadosamente el prisma de medición. Precaución: Usar un detergente no iónico o alcohol etílico. Cuide de no rayar las superficies del vidrio.
3. Coloque 1 ó 2 gotas de muestra y cierre el prisma superior.
4. Presione el interruptor energía/lámpara (lado izquierdo) a la posición media para activar la lámpara.
5. Observando en el ocular se distingue el campo dividido en dos sectores, uno oscuro y otro claro, como se observa en la Figura 4.

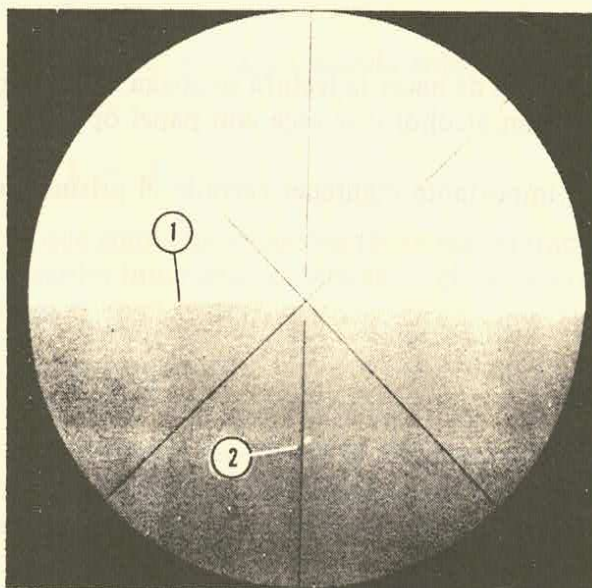


Figura 4. Vista dentro del ocular de un refractómetro.

6. El equipo contiene 2 escalas de medición: índice de refracción (n_D) y % de sólidos disueltos. Estas escalas se observan cuando el interruptor energía/lámpara se lleva a la posición más baja. Una vista de las escalas se muestra en la Figura 5.

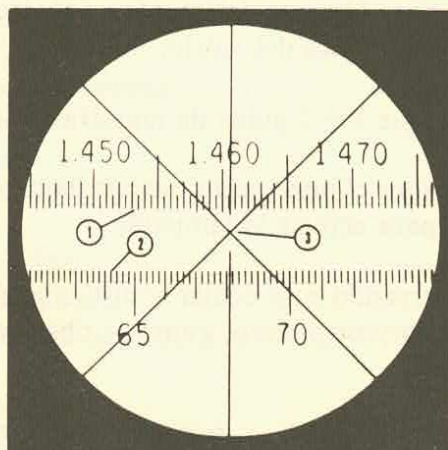


Figura 5

Después de hacer la lectura se apaga la lámpara, se destapa el prisma, se limpia con alcohol y se seca con papel óptico.

Es importante mantener cerrado el prisma cuando no se esté utilizando.

Práctica III

SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

OBJETIVO:

Construcción del diagrama de equilibrio líquido-líquido para un sistema ternario.

TEORÍA:

Para un sistema cuyo equilibrio está influido sólo por temperatura, presión y concentración, la Regla de Fases de Gibbs relaciona la variación v (número de grados de libertad) de un sistema en equilibrio con el número de componentes c , el número de fases p de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$v = c - p + 2 \quad (1)$$

v indica el número mínimo de variables independientes requeridas para fijar totalmente el estado del sistema.

Al realizar el experimento a T y P constantes la ecuación (1) se convierte en:

$$v = c - p \quad (2)$$

Para un sistema ternario $c = 3$ y teniendo solamente una fase líquida $p = 1$ entonces:

$$v = 3 - 1 = 2$$

lo cual representa que sólo debe especificarse la concentración de dos de las sustancias para describir totalmente el sistema. Si el sistema presenta dos fases líquidas inmiscibles

$$v = 3 - 2 = 1$$

Por lo tanto sólo se necesita especificar la concentración de un componente en equilibrio y las concentraciones de los otros están fijos. Es preferible representar el sistema sobre un diagrama triangular como el de la Figura 1 (triángulo equilátero).

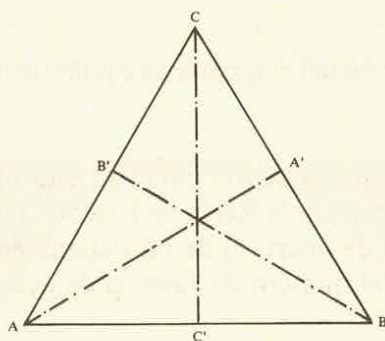


Figura 1. Diagrama triangular.

Los vértices A, B y C representan el componente puro (100%). La altura que pasa por el vértice considerado se divide en 100 partes iguales, con lo cual las composiciones intermedias resultan ser líneas paralelas al lado opuesto al vértice considerado (ver Figura 2).

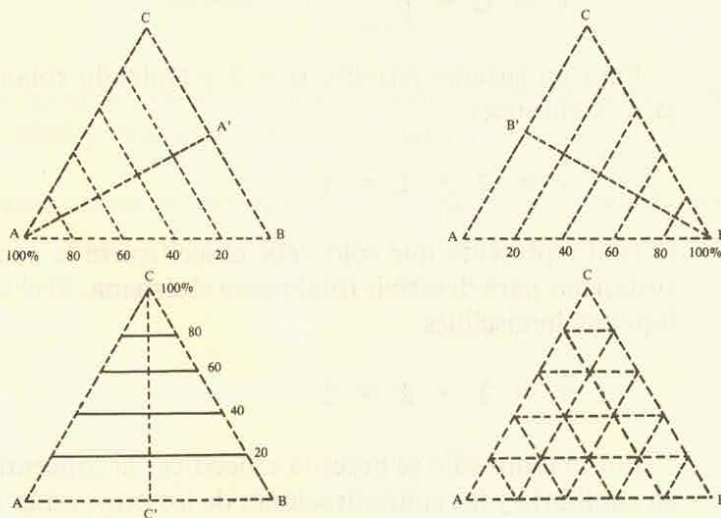


Figura 2. Construcción de escalas para cada componente.

Un punto sobre uno de los lados indica una mezcla de dos componentes únicamente. La composición de un punto dentro del triángulo se obtiene al ubicar las paralelas correspondientes a cada lado opuesto a un vértice específico, como se observa en la Figura 3.

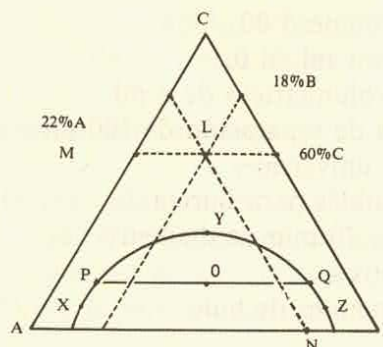


Figura 3. Representación de mezclas ternarias.

Sistemas miscibles: A-C y B-C.

Sistemas inmiscibles: A-B, excepto a altas concentraciones de alguno de ellos.

Toda mezcla dentro de la curva XYZ se separará en dos fases líquidas mutuamente inmiscibles, mientras que las mezclas fuera de la curva darán una fase líquida homogénea.

La mezcla representada por O (dentro de la curva XYZ), se separará en dos fases líquidas P y Q, la línea que conecta estas dos soluciones ternarias inmiscibles, en equilibrio entre sí, se denomina línea de unión.

La cantidad relativa de la fase P está representada por la relación OQ/PQ , mientras la cantidad relativa de Q está dada por OP/PQ .

El punto más alto (P o Q) de la línea de unión indica la mayor solubilidad de C en esa fase. A mayor cantidad de C, las composiciones de las soluciones conjugadas en equilibrio tienden a ser iguales como ocurre en Y, el punto de pliegue.

EXPERIMENTACIÓN:

Material requerido:

- 4 buretas de 50 ml
- 14 matraces Erlenmeyer de 125 ml
- 16 vasos de precipitados de 150 ml
- 10 tapones número 5

2 tapones número 00
1 pipeta de 1 ml en 0.1
8 pipetas volumétricas de 5 ml
4 embudos de separación de 100 ml
4 soportes universales
2 pinzas dobles para bureta
4 arillos de 70 mm de diámetro
2 picnómetros
1 par de guantes de hule

Reactivos requeridos:

300 ml de cloroformo
150 ml de ácido acético glacial
100 ml de acetona
Solución de NaOH 0.5 N
Agua destilada
Fenoftaleína

Procedimiento

Montar las cuatro buretas y llenarlas con sosa, agua destilada, ácido acético glacial y cloroformo. Estas dos últimas taparlas y sólo destapar (o perforar con una aguja) al momento de titular.

Determinación de los límites de dos fases (curva XYZ). Se preparan soluciones de composición conocida de acuerdo a la Tabla 1, y titularlas con cloroformo.

TABLA 1

Preparar las siguientes cinco soluciones:

	Volumen en ml				
	1.5	3.5	5.5	12	12
Ácido acético					
Agua	15	15	8	8	4

El ácido acético debe utilizarse rápido, debido a su olor irritante. Estas cinco soluciones se colocan en los matraces Erlenmeyer.

Se debe trabajar a temperatura constante.

Se titulan con cloroformo cada una de las soluciones preparadas. Durante la titulación, el matraz se sacude vigorosamente después de cada agregado de cloroformo (procurando que sea gota a gota la titulación), y se toma como punto final cuando aparece la primera turbiedad permanente.

Esta turbiedad es producida por la formación de una segunda fase líquida con un índice de refracción diferente. Entonces, se preparan mezclas de ácido acético en cloroformo, en las cantidades que se indican en la Tabla 2 y se titulan con agua hasta permanecer una ligera turbiedad a temperatura ambiente. Se calcula en peso el porcentaje de cada componente presente en la primera aparición de la segunda fase y se grafican las composiciones sobre un diagrama ternario.

TABLA 2

Preparar las siguientes cinco soluciones:

	Volumen en ml				
	10	10	10	7.5	7.5
Ácido acético	10	10	10	7.5	7.5
Cloroformo	0.75	1.75	4.50	7.5	21

Determinación de las líneas de unión. En el experimento se estudian las relaciones de solubilidad del sistema de tres componentes cloroformo-ácido acético-agua. Las líneas de unión tienen sus dos extremos (fases en equilibrio) sobre la curva XYZ de la Figura 3. Los extremos se determinan titulando el ácido acético en las dos fases líquidas separadas, las cuales se separan después que han llegado al equilibrio.

Para determinar la línea de unión se mezclan las cantidades especificadas en la Tabla 3. Estas mezclas de dos fases se preparan en los matraces Erlenmeyer y luego las fases se separan mediante un embudo de separación. Colocar

cada fase, orgánica y acuosa, en un matraz limpio. *Es muy importante asegurar que el sistema ha arribado al equilibrio antes de llevarse a cabo la separación.* El equilibrio se logra agitando el embudo durante varios minutos para luego dejarlo en reposo veinte minutos.

Se determina la densidad de cada fase con los picnómetros para determinar el peso total de las alícuotas que se tomarán posteriormente para la cuantificación de ácido acético por titulación.

TABLA 3

Preparar las siguientes cuatro soluciones:

	Volumen en ml			
	10	15	18	8
Ácido acético	10	15	18	8
Cloroformo	16	10	20	28
Agua	18	20	12	4

Alícuotas de 5 ml se titulan con NaOH 0.5 N, usando fenoftaleína como indicador.

Se deberá proceder de la siguiente manera: tomar 5 ml de la fase acuosa, agregar tres gotas de fenoftaleína y gotear poco a poco NaOH 0.5 N hasta que se presenta el vire. Repetir esto con la fase orgánica.

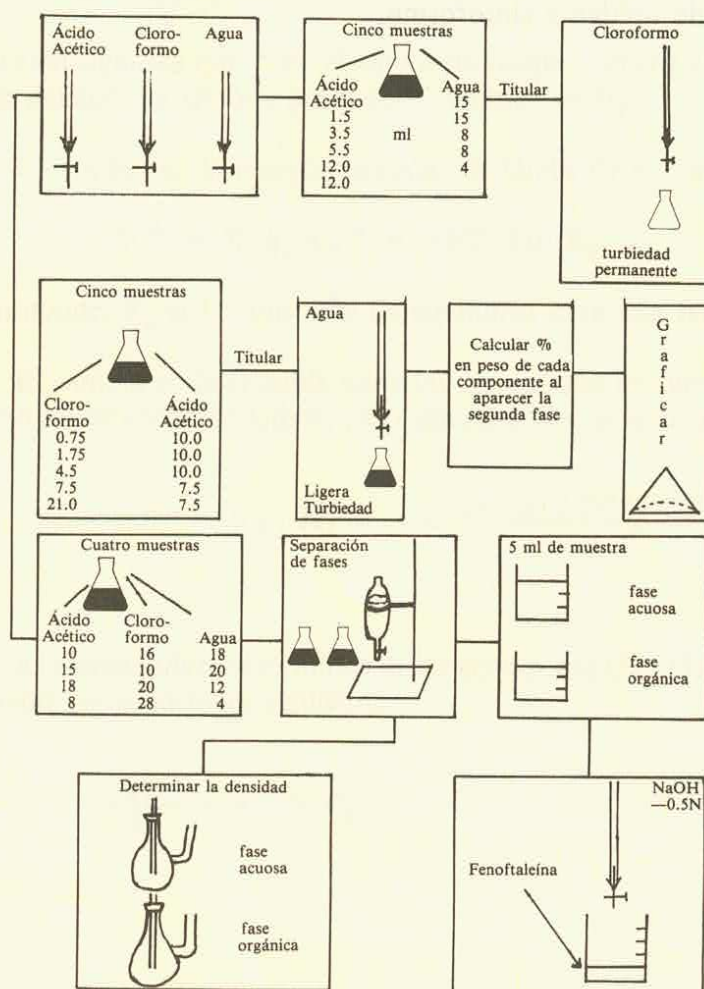
CÁLCULOS:

1. El porcentaje en peso de cloroformo, ácido acético y agua para cada una de las mezclas que mostró el primer indicio de turbiedad se coloca en un diagrama triangular. Pueden usar papel milimétrico triangular o hacer el diagrama.
2. La evaluación de las concentraciones de ácido acético en las mezclas de dos fases, separadas con un embudo de separación, permite localizar la composición de las fases conjugadas sobre la curva XYZ construida en el apartado anterior. Puede suponerse que la fase más densa es la rica en cloroformo. Las composiciones totales de las mezclas de dos fases también se ponen so-

bre el papel milimétrico triangular y las líneas de unión deberán pasar por estos puntos.

3. Se anotan las fases presentes en cada área y línea y se describe el efecto de adicionar más de los componentes en puntos significativos.
4. Dé por lo menos tres aplicaciones prácticas (breve).

DIAGRAMA DE BLOQUES:



OBSERVACIONES AL INSTRUCTOR:

1. Es recomendable que el instructor prepare 3 litros de NaOH al 0.5 N, y de ahí distribuir a los alumnos (promedio de seis equipos).
2. Colocar un recipiente en la campana extractora para que ahí depositen los residuos de las muestras tituladas.
3. Mantener bien ventilado el lugar (puertas y ventanas abiertas).
4. Indicar al inicio de la práctica los riesgos por acumulación de vapores de ácido acético y cloroformo.

Práctica IV

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

OBJETIVO:

Determinar la constante de equilibrio de una reacción homogénea en fase gaseosa.

TEORÍA:

En un sistema cerrado donde P y T son constantes se alcanza el estado de equilibrio termodinámico cuando la energía total de Gibbs es mínima con respecto a todos los cambios posibles. Así,

$$d(G_t)_{T,P} = 0 \quad (1)$$

lo cual significa que: "En el equilibrio pueden ocurrir variaciones diferenciales del sistema sin que produzcan cambios en G_t ".

El cambio en la energía estándar de Gibbs de la reacción está dado por:

$$\Delta G^\circ = \sum \alpha_i \Delta G_{f,i}^\circ = -RT \ln K_a \quad (2)$$

en donde, K_a es la constante de equilibrio para una reacción química.

El cambio en la entalpía estándar de reacción en función del cambio en la energía estándar de Gibbs, para esa reacción, se expresa como:

$$\Delta H^\circ = \sum \alpha_i H_{f,i}^\circ = -R T^2 \frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} \quad (3)$$

Al reacomodar los términos de las ecuaciones (2) y (3), se tienen respectivamente las ecuaciones siguientes:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = - \ln K_a \quad (2')$$

$$\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3')$$

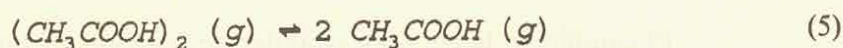
Sustituyendo (2') en (3'),

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4)$$

En esta práctica se estudiará la reacción homogénea en fase gaseosa de la disociación del dímero del ácido acético.

El ácido acético glacial es una molécula de estructura asimétrica, la cual alcanza un momento dipolar de cero cuando forma dímeros simétricos, vía un enlace de hidrógeno, con lo cual el momento dipolar se cancela. La estructura del dímero resulta ser un anillo en el que existen dos enlaces de hidrógeno, por lo que el calor de reacción será la energía necesaria para el rompimiento de esos enlaces de hidrógeno.

El equilibrio puede representarse por:



EXPERIMENTACIÓN:

Material requerido:

- 1 ampolleta
- 1 Kitasato de 500 ml
- 1 manómetro diferencial con escala de referencia
- 1 baño con controlador de temperatura
- 1 tapón No. 5
- 1 tapón No. 00
- 1 manguera de 50 cm de largo
- 1 soporte universal
- 2 pinzas

Reactivos requeridos:

50 ml de ácido acético glacial



Procedimiento

Se determinará el equilibrio a diferentes temperaturas, para lo cual se requiere instalar un sistema como se muestra en la Figura 1, después proceder de la manera siguiente:

1. Colocar en la ampolleta una cantidad suficiente y pesada de ácido acético glacial, tapar la ampolleta con el tapón No. 00 y conectar el manómetro diferencial.
2. Con objeto de medir la expansión térmica del aire encerrado, calentar el baño y medir la presión registrada a 30, 40, 50 y 60°C.
3. Drenar el agua del baño, adicionar agua fría. Esperar que la temperatura de la ampolleta se estabilice con el medio (10 min).
4. Romper la ampolleta con un movimiento brusco y calentar a 30, 40, 50 y 60°C, registrando la presión a cada temperatura.
5. Drenar el agua del baño y adicionar agua fría, antes de destapar el matraz Kitasato, esto último con el fin de minimizar los vapores de ácido acético.

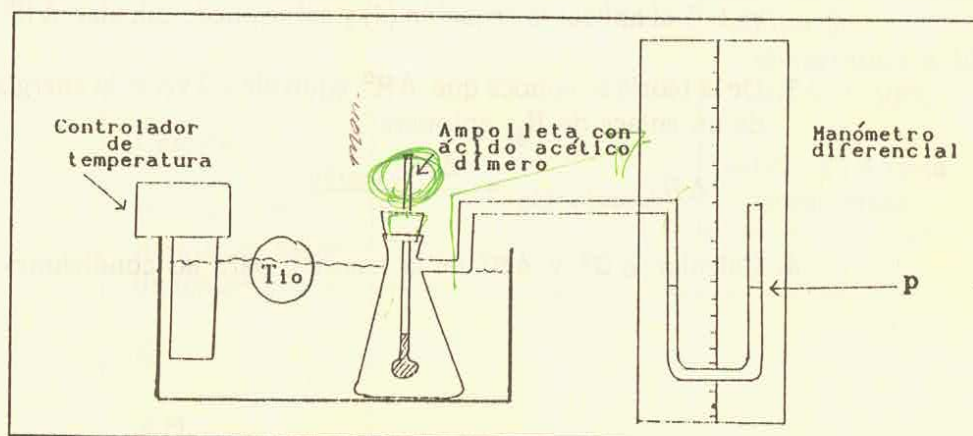


Figura 1. Sistema experimental.

CÁLCULOS:

1. Obtener la presión real del dímero (P) restando el valor de la presión registrada en la expansión térmica del aire contenido dentro del sistema.
2. Taylor (1951) demostró para este sistema que las presiones parciales del manómetro y el dímero son proporcionales a las lecturas registradas y a la presión de la no disociación P_i , obteniéndose la ecuación:

$$K_a = \frac{4(2P_i - P)^2}{(2P_i - P)} = 4(2P_i - P) \quad (6)$$

Aplicando la ley de los gases ideales al dímero, se puede calcular la presión de la no disociación.

$$P_i = \frac{W_a R T}{V} \quad (7)$$

en donde, W_a = masa de ácido acético empleada

R = constante de los gases

T = temperatura, °K

V = volumen del sistema

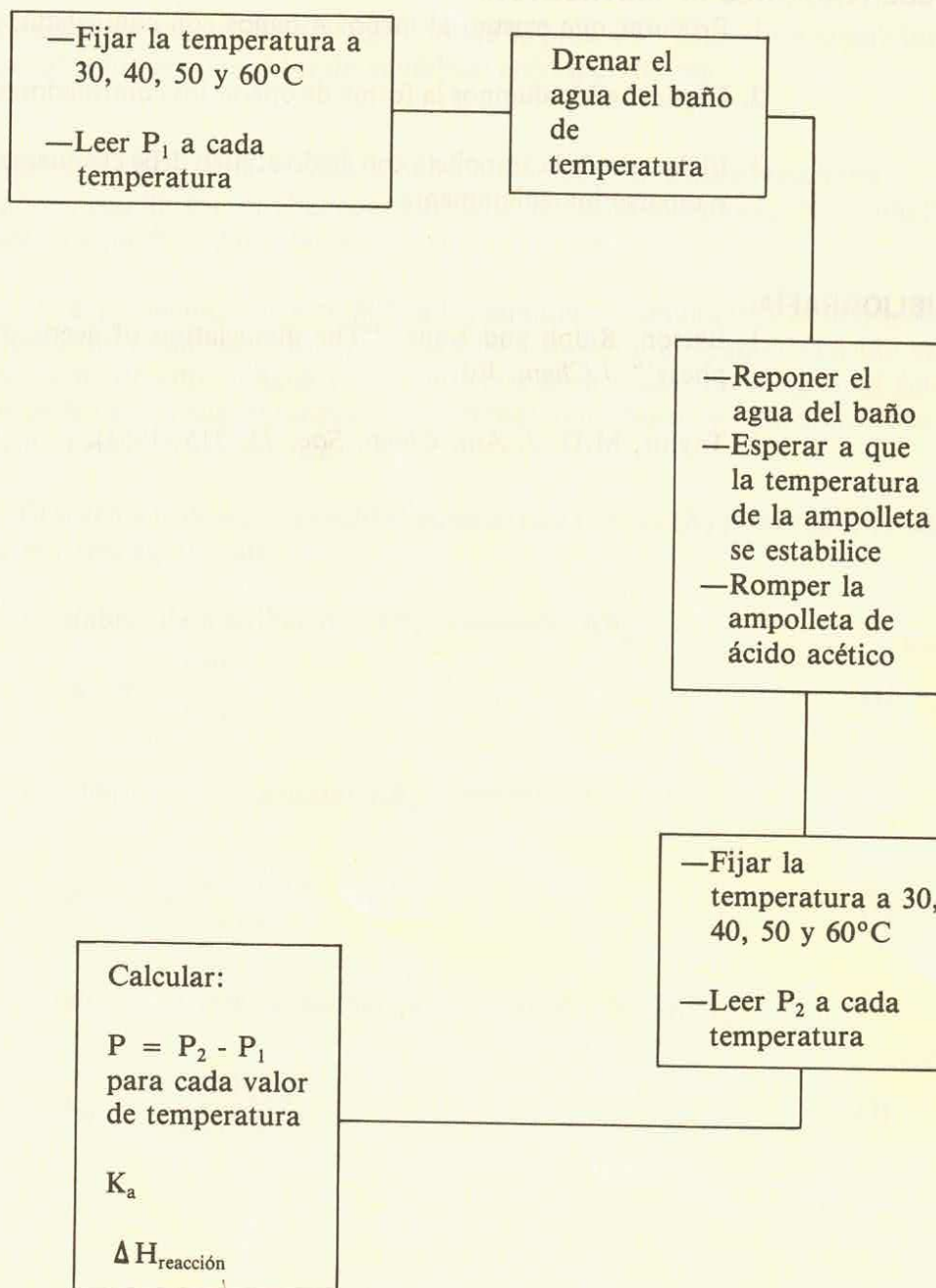
Con los cuatro datos se obtienen cuatro constantes, las que se usan para calcular el calor de reacción en los intervalos de trabajo. Se grafica $\ln K_a$ vs $1/T$ al aplicar la ecuación (4) y así se puede calcular ΔH° de la reacción.

3. De la teoría se conoce que ΔH° equivale a 2 veces la energía de disociación de un enlace de H_2 , entonces

$$\Delta H_{disociación} = \frac{\Delta H_{reacción}}{2}$$

4. Calcular ΔG° y ΔS° de la reacción para las condiciones establecidas.

DIAGRAMA DE BLOQUES:



OBSERVACIONES AL INSTRUCTOR:

1. Procurar que existan al menos 4 baños con controlador de temperatura.
2. Explicar a los alumnos la forma de operar los controladores de temperatura.
3. El llenado de la ampolleta con ácido acético debe efectuarse bajo la campana y taparse inmediatamente.

BIBLIOGRAFÍA:

1. Barton, Ralph and Kane. "The dissociation of acetic dimer in the gase phase". *J.Chem. Ed.*
2. Taylor, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 315 (1951).

Práctica V

EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS

OBJETIVO:

Estudiar un sistema de dos fases donde se presentan equilibrios simultáneos calculando las constantes de equilibrio correspondientes.

TEORÍA:

Apoyarse en la teoría de termodinámica II correspondiente a reacciones simultáneas, equilibrios simultáneos, constante de equilibrio en reacciones simultáneas y equilibrio entre fases.

Un experimento que ejemplifica los equilibrios simultáneos es la distribución de un ácido entre fases acuosas y no acuosas, por ejemplo, el ácido benzoico distribuido en agua y benceno (fase no acuosa). En el agua, el ácido benzoico se disocia en iones hidrógeno más iones benzoato. En el benceno el ácido benzoico se dimeriza.

El sistema benceno (B) - ácido benzoico (AB) - agua (A) puede caracterizarse por tres equilibrios:

1. Equilibrio de distribución: $AB_A \rightleftharpoons AB_B$

$$K_D = \frac{[AB]_B}{[AB]_A} \quad (1)$$

2. Equilibrio en fase acuosa: $AB_A \rightleftharpoons H^+ + B^-$

$$K_A = \frac{[H^+]_A [B^-]_A}{[AB]_A} \quad (2)$$

3. Equilibrio en fase no acuosa: $2 AB_B \rightleftharpoons (AB)_2$

$$K_M = \frac{[(AB)_2]_B}{[AB]_B^2} \quad (3)$$

En estas tres ecuaciones:

- K_D = coeficiente de distribución de Nernst
 K_A = constante de disociación del ácido
 K_M = constante del equilibrio monómero-dímero
 $[AB]_{A,B}$ = concentración molar al equilibrio de ácido benzoico en agua (A) y en benceno (B), respectivamente
 $[(AB)_2]_B$ = concentración molar al equilibrio del ácido benzoico dímero en fase benceno (B)
 $[B^-]_A$ = concentración de iones benzoato en fase acuosa (A)
 $[H^+]_A$ = concentración de iones hidrógeno en fase acuosa (A)

Las concentraciones totales de ácido benzoico están dadas por C_A = fase acuosa y C_B = fase benceno, de acuerdo a las expresiones siguientes:

$$C_A = [AB]_A + [B^-]_A = C_A (1-\alpha) + C_A \alpha \quad (4)$$

$$C_B = [AB]_B + 2[(AB)_2]_B \quad (5)$$

α = grado de disociación del ácido benzoico.

$$K_A = \frac{\alpha^2 C_A}{1-\alpha} \quad (\text{Constante de disociación})$$

$$\text{@ } 25^\circ\text{C, } K_A = 6.3 \times 10^{-5}$$

Ya que $[AB]_A = C_A (1-\alpha)$ combinando las ecuaciones (1) y (3), la ecuación (5) se modifica a:

$$\frac{C_B}{C_A (1-\alpha)} = K_D + 2 K_D^2 K_M C_A (1-\alpha) \quad (6)$$

Lo cual corresponde a una recta de pendiente $2K_D^2 K_M$ y ordenada al origen K_D , entonces al graficar $C_B/[C_A(1-\alpha)]$ vs $C_A(1-\alpha)$ es posible calcular K_M y K_D

EXPERIMENTACIÓN:**Material requerido:**

- 3 buretas de 50 ml (NaOH, C_6H_6 y AB)
- 6 embudos de separación de 100 ml
- 3 soportes universales
- 6 arillos para soporte de 70 mm de diámetro
- 13 pipetas volumétricas de 10 ml
- 12 matraces Erlenmeyer de 125 ml
- 2 tapones No. 00
- 2 pinzas dobles para bureta
- 2 probetas de 100 ml
- 3 matraces volumétricos de 1 litro

Reactivos requeridos:

- 200 ml de benceno
- Fenofaleína
- 5 g de ácido benzoico
- 4 g de NaOH

Para el asesor:

- 1 litro de solución de ácido benzoico
- 2 litros de solución de NaOH

Procedimiento

Preparar una solución de 5 g/l de ácido benzoico en benceno.

Colocar muestras de 30, 24, 18, 15, 12 y 6 ml de solución en los embudos de separación, agregar 20 ml de agua y el benceno necesario para llevar el volumen a 60 ml en cada embudo.

Se tapan los embudos y se agitan vigorosamente por varios minutos. Se colocan en un baño de temperatura constante (20-25°C) agitando ocasionalmente. Treinta minutos después, al alcanzar el equilibrio, se toman alícuotas de 10 ml de la capa acuosa titulando con NaOH y fenofaleína como indicador,

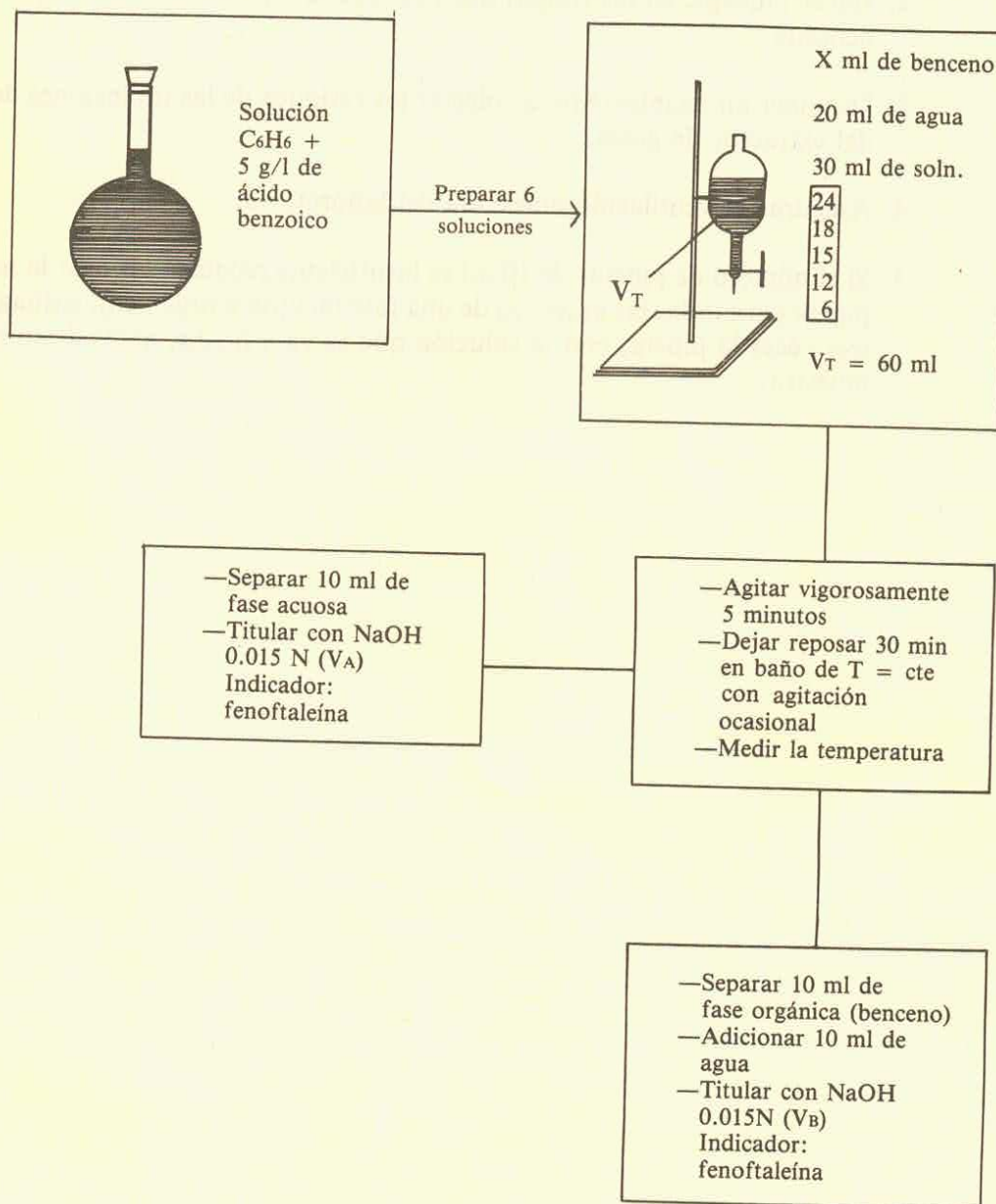
anotar los ml de NaOH empleado como V_A y la temperatura. Es muy importante que el sistema haya alcanzado el equilibrio, de otra manera no saldría la recta de la ecuación (6) y los valores de K_M y K_D derivados de la pendiente y el intercepto no serían verdaderos valores de equilibrio. Para asegurar que se ha arribado al equilibrio, es preciso repetir la valoración diez minutos después. Si no se reproduce la cantidad empleada de solución de NaOH, entonces la muestra anterior no estaba todavía en equilibrio.

Para titular la fase benceno, inicialmente se agregan 10 ml de agua a los 10 ml de la muestra. Se agita vigorosamente para acelerar el paso del ácido benzoico a la fase acuosa. Se titula con NaOH agitando después de cada adición hasta que el color rosa de la fenoftaleína persista mínimo 20 segundos; anotar el volumen de NaOH empleado como V_B y la temperatura. Aquí el papel del agua es de extractante del ácido. En la medida que se titula el ácido, se perturba el estado de equilibrio entre fases imperante y el ácido pasa desde la fase orgánica hacia la fase acuosa tratando de establecer un nuevo estado de equilibrio. Cuando todo el ácido haya pasado entonces el vire dura más de 20 segundos.

CÁLCULOS:

1. Con los ml de V_A calcular C_A para cada muestra; lo mismo con V_B
2. Calcular la relación C_B/C_A para cada mezcla.
3. Graficar $C_B/C_A(1-\alpha)$ vs $C_A(1-\alpha)$, y de la pendiente e intersección al origen determinar K_D y K_M .
4. Argumentar la razón por la cual el ácido benzoico se dimeriza en benceno y no en agua.

DIAGRAMA DE BLOQUES:



OBSERVACIONES AL INSTRUCTOR:

1. Se recomienda que sea el instructor quien prepare las soluciones de ácido benzoico y sosa a fin de minimizar el desperdicio de reactivos.
2. Hacer hincapié en los riesgos que provoca la aspiración de los vapores de benceno.
3. Disponer un recipiente para coleccionar los residuos de las titulaciones dentro del extractor de gases.
4. Asegurar la ventilación adecuada del laboratorio.
5. Si el número de pipetas de 10 ml es insuficiente recomendar usar la misma pipeta para todas las muestras de una fase (acuosa u orgánica), enjuagando tres veces la pipeta, con la solución que se va a medir, antes de tomar la muestra.

Manual de laboratorio de termodinámica II
se terminó de imprimir en mayo de 1992
Tipografía e impresión: Impresiones y Grabados M.
Serna, S.A. de C.V.
Tel. 694 11 97, Fax 694 31 47
La edición consta de 1000 ejemplares y estuvo al
cuidado de la Coordinación de Extensión
Universitaria de la UAM-I

MANUAL DE LABORATORIO DE TERMODINÁMICA II

La presencia del equilibrio químico se encuentra en todas las aplicaciones de la ingeniería química. Sin embargo, muchas veces resulta difícil para el alumno, que apenas empieza la carrera, captar los conceptos teóricos por su relativa abstracción. La enseñanza y el aprendizaje del equilibrio entre fases y en reacciones se facilitan cuando el alumno tiene la oportunidad de aplicar en situaciones prácticas los fundamentos que ha visto en la clase de teoría.

El objetivo de este Manual es de servir como guía para llevar a un grupo de alumnos junto con su maestro a través del mundo de equilibrio, empezando desde lo más elemental de los conceptos hasta el equilibrio complejo entre fases y reacciones. Cada práctica es sólo un comienzo, dejando sugerencias para posteriores experiencias. Se emplean solamente materiales y aparatos comunes en un laboratorio químico con la intención de que los alumnos puedan repetir las determinaciones, cuando se les requieran, en un momento posterior de su carrera. Se incluyen instrucciones para el maestro las cuales están diseñadas para que no sucedan sorpresas que podrían atrasar o afectar el buen desarrollo de las prácticas.

