



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

*Colección CBI*

*Manual de prácticas*



# Fisicoquímica

Licenciatura en química

Hugo Sánchez Soriano

Laura Galicia Luis

Margarita Viniegra Ramírez

María Luisa Lozano Camargo

Nancy C. Martín Guaregua (coordinadora de la  
publicación)

---

# Fisicoquímica

*Licenciatura en química*

Hugo Sánchez Soriano  
Laura Galicia Luis  
Margarita Viniegra Ramírez  
María Luisa Lozano Camargo  
Nancy C. Martín Guaregua

---

Manual de prácticas



Casa abierta al tiempo

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

*Rector General*

Dra. Norma Rondero López

*Secretaria General*

Dra. Verónica Medina Bañuelos

*Rectora de la Unidad Iztapalapa*

Dr. Javier Rodríguez Lagunas

*Secretario de Unidad*

Dr. Román Linares Romero

*Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería*

Dr. Rodolfo Palma Rojo

*Coordinador de Extensión Universitaria*

Lic. Adrián Felipe Valencia Llamas

*Jefe de la Sección de Producción Editorial*

---

Fisicoquímica, Manual de prácticas

Primera edición: 2023

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Col. Leyes de Reforma, 09310, CDMX,

Mexico

ISBN Colección: 978-607-28-2107-1

ISBN Volumen: 978-607-28-3014-1

*Impreso y hecho en México / Printed in Mexico*





# Índice general

Presentación .....	9
--------------------	---

## I Termodinámica química

Fundamentos teóricos .....	13
<b>1</b> Calorimetría: Estandarización del calorímetro .....	15
1.1 Objetivos	15
1.2 Cuestionario previo	15
1.3 Introducción	15
1.4 Parte experimental	16
1.5 Procedimiento	16
1.6 Resultados	19
1.7 Cuestionario	20
<b>2</b> Calor de disolución de sales en medio acuoso .....	21
2.1 Objetivos	21
2.2 Cuestionario previo	21
2.3 Introducción	21
2.4 Parte experimental	21
2.5 Procedimiento	22
2.6 Resultados	22
2.7 Cuestionario	22
<b>3</b> Calor de reacción: Precipitación de cloruro de plata .....	23
3.1 Objetivos	23
3.2 Cuestionario previo	23

3.3	Introducción	23
3.4	Parte experimental	23
3.5	Procedimiento	24
3.6	Resultados	24
3.7	Cuestionario	24
<b>4</b>	<b>Determinación del volumen molar parcial de una solución binaria</b>	<b>27</b>
4.1	Objetivos	27
4.2	Cuestionario previo	27
4.3	Introducción	27
4.4	Parte experimental	29
4.5	Procedimiento	29
4.6	Resultados	29
4.7	Cuestionario	30

## II

## Cinética química

	<b>Fundamentos teóricos</b> .....	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>Efecto de la temperatura y un catalizador en una reacción redox</b>	<b>39</b>
5.1	Objetivos	39
5.2	Cuestionario previo	39
5.3	Introducción	39
5.4	Parte experimental	40
5.5	Procedimiento	40
5.6	Resultados	41
<b>6</b>	<b>Oxidación del ion yoduro por el ion persulfato</b> .....	<b>43</b>
6.1	Objetivos	43
6.2	Cuestionario previo	43
6.3	Introducción	43
6.4	Parte experimental	44
6.5	Procedimiento	45
6.6	Resultados	46
6.7	Cuestionario	47
<b>7</b>	<b>Oxidación de un colorante de alimentos con hipoclorito de sodio</b>	<b>49</b>
7.1	Objetivos	49
7.2	Cuestionario previo	49
7.3	Introducción	49
7.4	Parte experimental	50
7.5	Procedimiento	50
7.6	Resultados	51
7.7	Cuestionario	52

<b>8</b>	<b>Ley de velocidad; energía de activación y constante de equilibrio de la disociación de la ferroína .....</b>	<b>53</b>
8.1	Objetivos	53
8.2	Cuestionario previo	53
8.3	Introducción	53
8.4	Parte experimental	54
8.5	Procedimiento	54
8.6	Resultados	55
8.7	Cuestionario	56

### III

## Electroquímica

	<b>Fundamentos teóricos .....</b>	<b>59</b>
<b>9</b>	<b>Determinación del área real de electrodos de platino por adsorción de hidrógeno usando voltamperometría cíclica .....</b>	<b>65</b>
9.1	Objetivos	65
9.2	Cuestionario previo	65
9.3	Introducción	65
9.4	Parte experimental	66
9.5	Preparación de los electrodos (por el profesor, antes de la sesión de práctica)	66
9.6	Procedimiento	66
9.7	Resultados	68
9.8	Cuestionario	68
<b>10</b>	<b>Evaluación de la corrosión de acero en medio acuoso .....</b>	<b>69</b>
10.1	Objetivos	69
10.2	Cuestionario previo	69
10.3	Introducción	69
10.4	Parte experimental	71
10.5	Preparación del electrodo de trabajo (previa al experimento, realizada por el profesor)	71
10.6	Procedimiento	71
10.6.1	Preparación de la superficie del acero .....	71
10.7	Resultados	72
10.8	Cuestionario	73
<b>11</b>	<b>Comportamiento electroquímico de una solución de ferricianuro de potasio aplicando voltamperometría cíclica .....</b>	<b>75</b>
11.1	Objetivos	75
11.2	Cuestionario previo	75
11.3	Introducción	75
11.4	Parte experimental	76
11.5	Preparación de los electrodos (antes de la sesión de práctica)	77

11.6	Soluciones electrolíticas	77
11.7	Procedimiento	77
11.8	Resultados	77
11.9	Cuestionario	78
<b>12</b>	<b>Estructura y contenido de algunas pilas primarias .....</b>	<b>81</b>
12.1	Objetivos	81
12.2	Cuestionario previo	81
12.3	Introducción	81
12.4	Parte experimental	82
12.5	Procedimiento	83
12.6	Datos	85
12.7	Resultados	85
12.8	Cuestionario	86

## IV

## Anexos

Anexo I. Normas de seguridad .....	91
Anexo II. Calorímetro Parr .....	93
Anexo III. Fundamentos de espectrofotometría .....	95
Anexo IV. Calibración del pH-metro .....	99



## Presentación

El plan de estudios del tronco básico profesional para la Licenciatura en Química de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa (UAM-I) fue aprobado por el Colegio Académico de nuestra universidad en la sesión 343 del 29 de febrero de 2012.

La reestructuración de este plan de estudios la inició, en junio del 2009, el jefe del Departamento de Química, Dr. Marcelo Galván Espinosa, quien formó a la Academia de Fisicoquímica, integrada por varios profesores de este departamento y que fuera coordinado por la Dra. Laura Galicia. Esta Academia posteriormente se dividió en dos secciones: la llamada Fisicoquímica Experimental y la llamada Fisicoquímica Computacional. La primera sección quedó integrada por: Laura Galicia, Nancy Martín, Hugo Sánchez y Margarita Viniegra. Esta sección fue la encargada de elaborar el presente manual de actividades experimentales de la UEA **Laboratorio de Fisicoquímica** clave 2141090 y se contó, además, con la participación de la Dra. María Luisa Lozano, profesora del TESOEM y de la UAM-I (por tiempo determinado). Inicialmente participó también el Dr. Marcos Esparza, a quién agradecemos su colaboración en la práctica 1 de Termodinámica.

El manual se divide en tres secciones con 4 actividades experimentales cada una, para un total de doce prácticas. La primera sección está relacionada con la Termodinámica Química, la segunda con la Cinética Química y la tercera con la Electroquímica. Estos temas son parte de las UEA obligatorias de la Licenciatura en Química de la UAM-I: Fisicoquímica I (2141080), Fisicoquímica II (2141081) y Fisicoquímica III (2141082). Al final del manual hay cuatro anexos con las medidas de seguridad básicas, la descripción del calorímetro Parr, el manual de uso de un colorímetro y el manejo del pH-metro.

La UEA Laboratorio de Fisicoquímica tiene asignada una sesión de cinco horas por semana. Cada una de las actividades experimentales fue preparada para realizarse por equipos de 3 ó 4 personas en un tiempo máximo de tres horas en la sesión del laboratorio para permitir en la primera hora, programar una pre-evaluación de media hora antes de la sesión y la explicación del experimento y, en la última hora, el análisis de los datos.

El trimestre en la UAM-I consta de 11 semanas. Como cada actividad experimental debe realizarse en equipo, en la primera semana del laboratorio se formarán los equipos de trabajo y en las 10 semanas restantes se podrán realizar 9 ó 10 prácticas, que se eligen de las 12 que se presentan.

En cada una de las prácticas se incluyó un cuestionario con los conceptos básicos que debe saber el alumno antes de iniciar el experimento, que se sugiere sean evaluados de manera individual; se incluye también otro cuestionario que le servirá a los alumnos como guía para una mejor

comprensión de sus resultados y para la elaboración del informe escrito, el cual entregarán por equipo a la semana siguiente de realizado el experimento.

Para el óptimo aprovechamiento de esta UEA se sugiere al alumno que antes de cada una de las secciones, lea detenidamente toda la información suministrada incluyendo la introducción con los conceptos básicos y las medidas de seguridad correspondientes, que se encuentran en los **Anexos I-IV**. Además, debe contar con una bitácora de laboratorio para todas sus anotaciones y de la bata de laboratorio, que es obligatoria durante la sesión.

A continuación, se presentan los **objetivos generales** de esta UEA.

Que al final del curso el alumno sea capaz de:

- Reconocer la importancia de llevar a cabo experimentos para contrastar los resultados experimentales con los modelos de la Físicoquímica.
- Conocer la teoría y operación de los instrumentos utilizados en la resolución de los problemas experimentales de Físicoquímica planteados.
- Valorar métodos y procedimientos de forma constructiva y crítica.
- Utilizar instrumentos de laboratorio de forma segura y eficiente.
- Comunicar sus resultados de manera idónea.

Hugo Sánchez Soriano  
Laura Galicia Luis  
Margarita Viniegra Ramírez  
María Luisa Lozano Camargo  
Nancy C. Martín Guaregua

# Termodinámica química

## Fundamentos teóricos ..... 13

### **1 Calorimetría: Estandarización del calorímetro ..... 15**

- 1.1 Objetivos
- 1.2 Cuestionario previo
- 1.3 Introducción
- 1.4 Parte experimental
- 1.5 Procedimiento
- 1.6 Resultados
- 1.7 Cuestionario

### **2 Calor de disolución de sales en medio acuoso ..... 21**

- 2.1 Objetivos
- 2.2 Cuestionario previo
- 2.3 Introducción
- 2.4 Parte experimental
- 2.5 Procedimiento
- 2.6 Resultados
- 2.7 Cuestionario

### **3 Calor de reacción: Precipitación de cloruro de plata ..... 23**

- 3.1 Objetivos
- 3.2 Cuestionario previo
- 3.3 Introducción
- 3.4 Parte experimental
- 3.5 Procedimiento
- 3.6 Resultados
- 3.7 Cuestionario

### **4 Determinación del volumen molar parcial de una solución binaria ..... 27**

- 4.1 Objetivos
- 4.2 Cuestionario previo
- 4.3 Introducción
- 4.4 Parte experimental
- 4.5 Procedimiento
- 4.6 Resultados
- 4.7 Cuestionario





## Fundamentos teóricos

La liberación de energía que produce una reacción química puede utilizarse para proveer calor cuando un combustible se quema en un horno, para producir trabajo mecánico cuando se quema en un motor y para generar trabajo eléctrico cuando una reacción química genera e impulsa electrones a través de un circuito. La **termodinámica** estudia todas estas, y más, transformaciones de energía.

Un sistema puede intercambiar energía con el entorno, en términos del trabajo que pueda hacer o del calor que pueda producir. La **entalpía** es una propiedad de estado muy útil que nos permite conocer la generación o los requerimientos de calor de los procesos físicos y las reacciones químicas a presión constante. La variación de entalpía ( $\Delta H$ ) es igual a la energía proporcionada o emitida como calor a presión constante:  $\Delta H = q$  (a presión constante). Por tanto, para un proceso a presión constante,  $\Delta H = q_p$ .

La calorimetría es el estudio de la transferencia de calor durante procesos físicos y químicos. Un calorímetro es un dispositivo para medir la transferencia de energía en forma de un flujo de calor. El cambio de entalpía puede determinarse en forma calorimétrica, midiendo el cambio de temperatura que acompaña un proceso fisicoquímico que ocurre a presión constante. El calorímetro usado para estudiar procesos a presión constante se llama calorímetro isobárico. La **capacidad calorífica molar** ( $\bar{C}_p$ ) a presión constante es la capacidad calorífica por mol de sustancia y se relaciona con la entalpía por la siguiente ecuación:  $\Delta H = n\bar{C}_p\Delta T$  (a presión constante). Si la capacidad calorífica es constante en el intervalo de interés, para una variación medible de la temperatura el cambio de entalpía es:  $\Delta H = \bar{C}_p\Delta T$  (a presión constante).

El cambio de entalpía estándar de una reacción química ( $\Delta H_R^0$ ) es el cambio en la entalpía del proceso en el cual las sustancias iniciales y finales se hallan en su estado estándar, esto es, se encuentran en su forma pura a 1 atm de presión, a una temperatura específica. El **cambio de entalpía molar estándar de formación** ( $\Delta \bar{H}_f^0$ ) de un compuesto es la variación en la entalpía estándar de síntesis del compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia. El estado de referencia de un elemento es el estado más estable a una temperatura específica y 1 atm de presión. Entonces, el cambio de **entalpía estándar de una reacción** ( $\Delta H_R^0$ ) es la variación en la entalpía del sistema cuando los reactivos en sus estados estándar forman los productos también en sus estados estándar, lo cual se expresa como:

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta \bar{H}_{f,i}^0(\text{Productos}) - \sum v_j \Delta \bar{H}_{f,j}^0(\text{Reactivos})$$

Donde  $v_i$  corresponde al coeficiente estequiométrico de cada producto y  $v_j$  es el coeficiente estequiométrico de cada reactivo en la ecuación química balanceada.

En esta sección también es importante destacar que al ser la entalpía una función de estado, las entalpías estándar de reacciones individuales se pueden combinar para obtener la entalpía estándar desconocida de otra reacción, lo cual se conoce comúnmente como la **Ley de Hess**.

En termodinámica existen dos tipos de variables, las llamadas *extensivas* que dependen de la cantidad de materia, por ejemplo: V, E, H, S, A, G; y las *intensivas* que son independientes de la cantidad de materia, como son P y T. Entre las variables intensivas de interés en la termodinámica están las *cantidades molares parciales* ( $\bar{Q}_i$ ) definidas como la relación entre el cambio de la variable y el cambio en el número de moles:

$$\bar{Q}_i = \left( \frac{dQ}{dn_i} \right)_{P,T,n_j}$$

## Bibliografía

1. Atkins P. y De Paula J. *Química Física*. Ed. Médica Panamericana. México. 2008.
2. Levine I. *Fisicoquímica*. Ed. Mc Graw Hill. México. 1990.
3. Laidler K. J. y Meisser J. H. *Fisicoquímica*. Cccsa. México. 1998.



# Práctica 1. Calorimetría: Estandarización del calorímetro

## 1.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Utilizar adecuadamente un calorímetro marca Parr (modelos:1451 (analógico) o 6755 (digital) para la obtención de calores de reacción en solución acuosa.
- Determinar la constante calorífica del calorímetro ( $e$ ) utilizando la reacción recomendada por el fabricante del calorímetro que consiste en la neutralización del compuesto orgánico Tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) con una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0.10 M.

## 1.2 Cuestionario previo

1. Indica el intervalo de cambio de energía que puede ser medido con el calorímetro Parr (consulta el manual).
2. ¿Por qué es necesario realizar la estandarización del calorímetro?
3. ¿Cuál es el valor esperado para el calor asociado con la estandarización y cómo se utilizará este valor para calcular el calor de una reacción de interés?
4. Realiza los cálculos necesarios para obtener el calor asociado con los datos contenidos en la Tabla I que se dan al final de esta práctica y que corresponden al compuesto TRIS valorado con HCl 0.10 M estandarizado. El compuesto TRIS es el estándar primario (NBS, National Bureau of Standards) proporcionado por el fabricante del equipo y la solución de HCl se prepara con agua desionizada y HCl de grado reactivo analítico (o en su caso, usar una solución comercial de HCl 0.10 M).

## 1.3 Introducción

El calor liberado o absorbido de las reacciones químicas puede determinarse mediante la técnica de calorimetría. En esta actividad experimental se hará uso del calorímetro marca Parr para determinar calores tanto de procesos físicos como de procesos químicos en condiciones de presión constante. Primeramente, el alumno se familiarizará con su uso y manejo, así como realizar su estandarización con la finalidad de obtener su capacidad calorífica.

## 1.4 Parte experimental

### Material y reactivos (Por grupo)

1. Calorímetro Parr Modelo 1451 (analógico).
2. 1 Multímetro.
3. 3 Cables caimán-caimán.
4. 1 Cronómetro.
5. 1 Matraz aforado de 250 mL.
6. 1 Vaso de precipitado de 100 mL.
7. 1 Vaso de precipitado de 50 mL.
8. 1 Pipeta graduada de 2 mL.
9. 1 Probeta de 100 mL.
10. 1 Propipeta
11. 1 Espátula.
12. 1 Termómetro.
13. HCl concentrado.
14. Compuesto TRIS.
15. Agua desionizada o destilada (2 L).

## 1.5 Procedimiento

Preparar 250 mL de una disolución acuosa de HCl 0.1 M con agua desionizada.

### Procedimiento general sobre la obtención de las lecturas de temperatura con un multímetro digital

El calorímetro permite medir el calor liberado o absorbido por reacciones químicas que ocurren en disolución acuosa. Es importante realizar la calibración del equipo para conocer el valor de  $e$ , la constante calorífica del calorímetro, que permite calcular los calores de los procesos químicos o físicos.

La celda rotatoria de medición (porta-muestras) permite manejar cantidades líquidas de hasta 20.0 mL y muestras sólidas de hasta 1.00 g; el vaso Dewar (baño térmico) tiene una capacidad de 100.0 mL de líquido.

1. Instala cada una de las partes del calorímetro modelo 1451 de acuerdo con las instrucciones del manual. Ten cuidado con la manipulación del termistor (Figura 1) ya que éste es la parte más delicada y fundamental del calorímetro Parr.
2. Realiza la conexión del calorímetro al multímetro digital (consulta la Figura 2). Nota: cuando el selector de escala del multímetro se coloca en la posición de 100 mV, la temperatura corresponderá a 1.0 °C.
3. Se recomienda encender el calorímetro 30 minutos antes de las mediciones, sin embargo, con 10 minutos puede ser suficiente para alcanzar sus condiciones de trabajo (evitando flujo de aire).
4. Llena el vaso Dewar con 100.0 mL de agua destilada y con un termómetro mide la temperatura del agua; ajusta la temperatura del calorímetro con el botón que se indica en la Figura 3 (PANEL DE TEMPERATURA) lo más cercana a la lectura del termómetro.
5. Enciende el multímetro y utiliza el botón correspondiente para tener las lecturas en la escala completa de 100 mV.
6. Coloca la posición del switch central (ver Figura 4) en la posición *ZERO* y verifica que la lectura en el multímetro sea de 0.000 volt.
7. Mueve ahora el switch a la posición *NULL* y verifica que el multímetro también marque una lectura de 0.000 volt (con este procedimiento estamos tomando como referencia la temperatura elegida en el panel de control del paso 4, p.ej. 20 °C).
8. Mueve el switch ahora a la posición *CAL* y asegúrate que en el multímetro se tenga una lectura de 1.000 volt (1000 mV).



9. Una vez realizados los pasos anteriores coloca el switch en la posición *READ*. En este momento, las lecturas mostradas en el multímetro deben ser sumadas a las de la temperatura correspondiente a la línea base.

Nota: en caso de que las lecturas de los pasos 6, 7 y 8 no sean las indicadas, utiliza los correspondientes botones de cada instrucción (*ZERO*, *NULL* y *CAL*) para tener las lecturas deseadas en el multímetro.



Figura 1. Termistor para el calorímetro Parr modelo 1451.

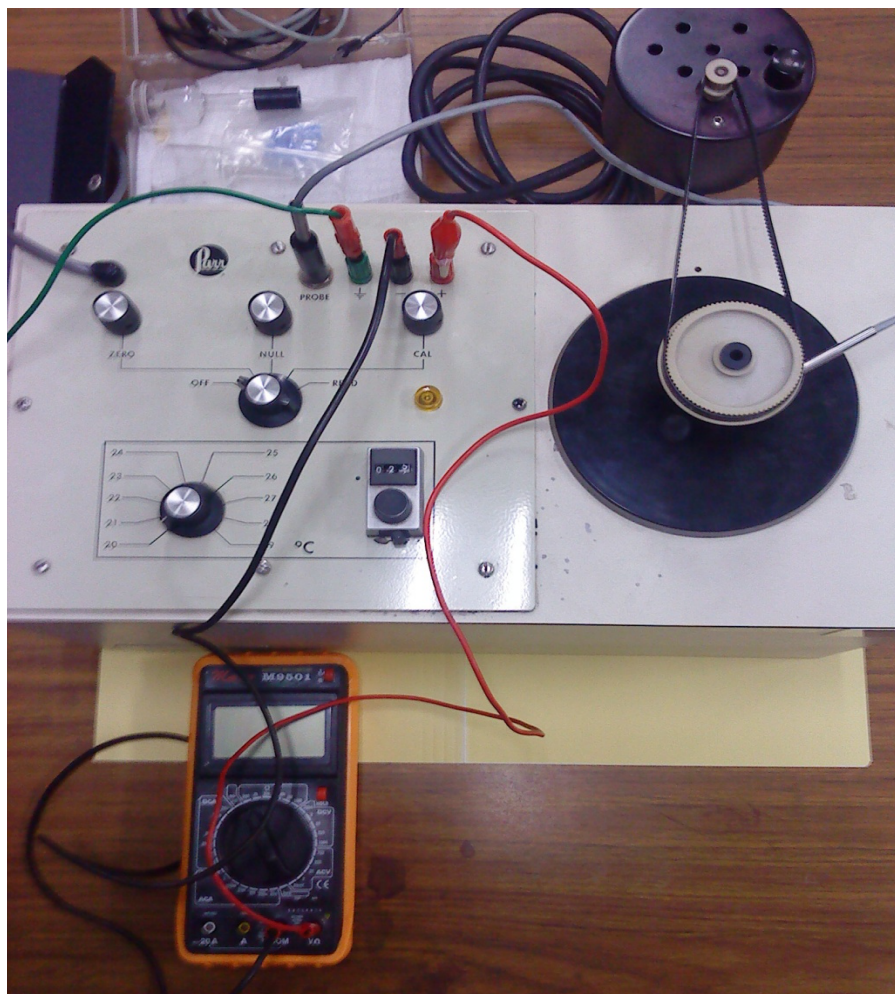


Figura 2. Esquema de conexión entre el calorímetro y el multímetro.



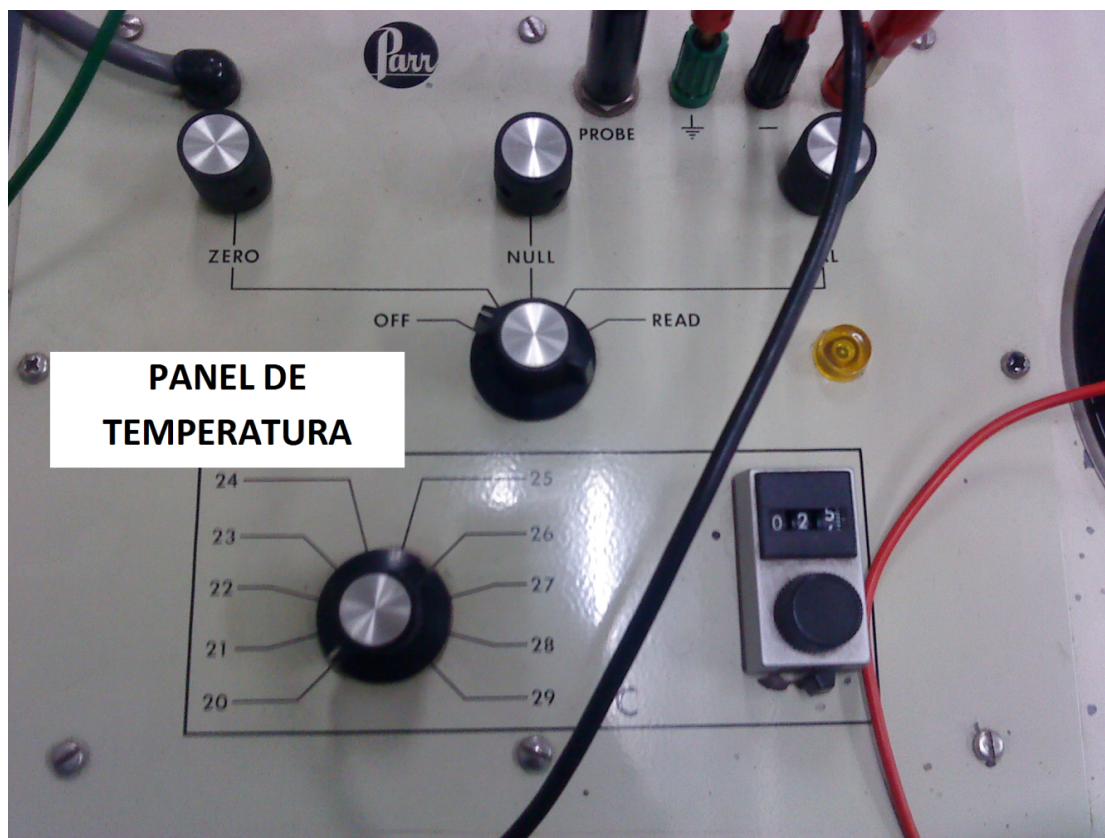


Figura 3. Con el botón del panel de temperatura (botón izquierdo) se ajusta la temperatura del calorímetro, la cual tiene que ser muy cercana a la del baño térmico (agua contenida en el vaso Dewar).

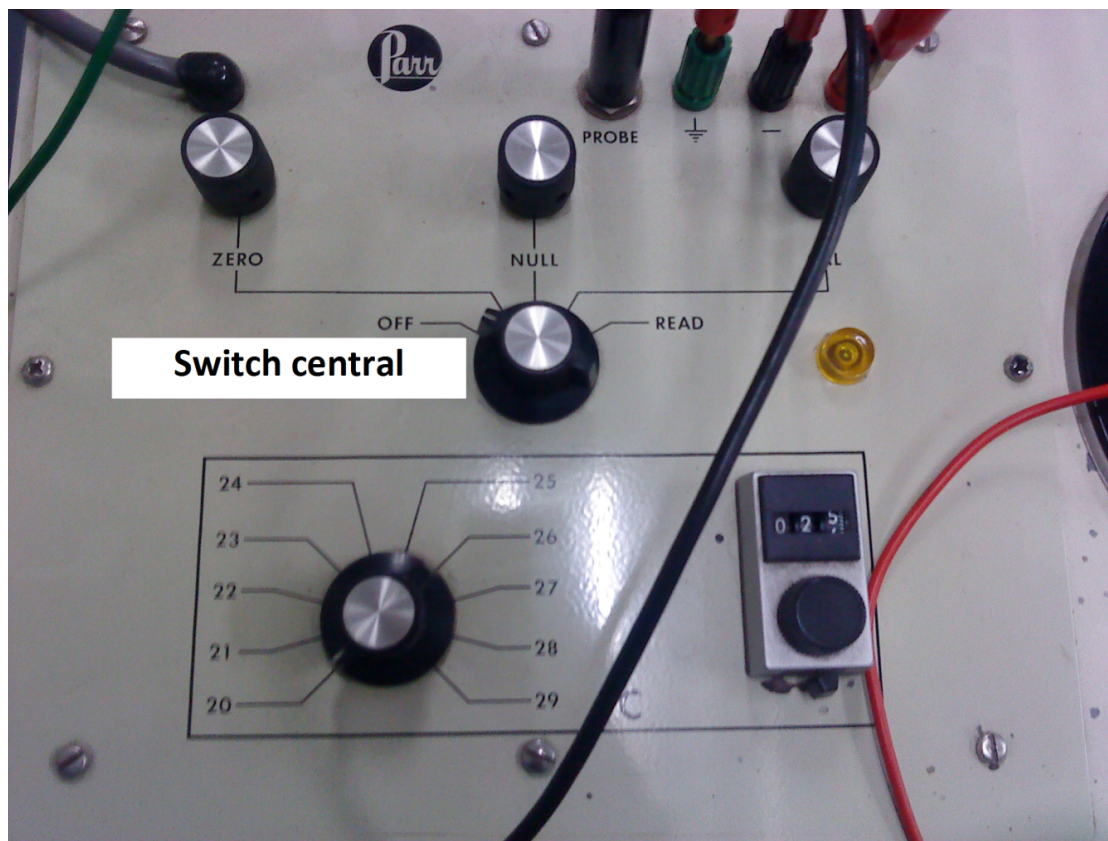


Figura 4. Con el botón del switch central se establece la relación temperatura-voltaje entre el calorímetro y el multímetro.

### Obtención del termograma para la estandarización del calorímetro

1. Pesa en la celda del calorímetro 0.500 g del compuesto TRIS.
2. Prepara 250.0 mL de una disolución acuosa 0.10 M de ácido clorhídrico estandarizado y coloca 100.0 mL en el vaso Dewar.
3. Ensambla e instala cada una de las partes anteriores en el calorímetro.
4. Para el paso del inicio de la reacción, hay que oprimir con firmeza la varilla de vidrio que permite la apertura de la celda porta-muestra del calorímetro. Esto permite la mezcla rápida de los reactivos y no se generan salpicaduras.
5. Enciende el motor para activar las poleas que hacen girar a la celda del calorímetro.
6. Asegúrate que el termistor esté perfectamente colocado.
7. Coloca el botón central en la posición *READ*, esto permite que la celda y el baño térmico lleguen al equilibrio térmico (3 a 4 minutos); durante este tiempo puedes iniciar las lecturas de voltaje cada 10 segundos.
8. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, procede a iniciar la reacción entre el compuesto TRIS y la disolución acuosa de HCl 0.10 M, registra las lecturas de tiempo y temperatura, cada 5 ó 10 segundos hasta llegar a un estado de equilibrio en donde las lecturas de temperatura ya no varíen apreciablemente con el tiempo.
9. Lava y limpia el vaso dewar y la celda del calorímetro con precaución y desconecta sus componentes al terminar la actividad experimental.

### Lectura del termograma

Lee el procedimiento correspondiente en el manual del calorímetro (Anexo II).

## 1.6 Resultados

- Anota en tu bitácora la masa precisa del compuesto TRIS utilizada en el experimento.
- Realiza una tabla que contenga el voltaje en función del tiempo con los datos obtenidos durante todo el experimento (ver ejemplo en la Tabla 1).
- Realiza la conversión de voltaje a temperatura considerando que la temperatura del calorímetro (elegida en el paso 4) es la línea base del experimento.
- Determina el calor de reacción del compuesto TRIS con la solución de HCl y la constante de calibración ( $e$ ) del calorímetro.

Tabla 1. Ejemplo de datos experimentales obtenidos de la estandarización del calorímetro con el compuesto TRIS con solución acuosa de HCl 0.10 M.

Tiempo/s	Voltaje/V	Temperatura/°C
10	0.151	21.51
20	0.151	21.51
30	0.151	21.51
40	0.151	21.51
50	0.151	21.51
60	0.151	21.51
70	0.151	21.51
80	0.151	21.51
90	0.151	21.51
100	0.151	21.51
110	0.151	21.51

120	0.141	21.61
130	0.138	21.64
140	0.137	21.65
150	0.137	21.65
160	0.137	21.65
170	0.137	21.65
180	0.137	21.65
190	0.137	21.65
200	0.137	21.65
210	0.137	21.65
220	0.137	21.65
230	0.137	21.65
240	0.137	21.65
250	0.137	21.65
260	0.137	21.65

### 1.7 Cuestionario

1. Describe los pasos a seguir para obtener el cambio de temperatura de la reacción a partir del termograma obtenido (Con ayuda del Anexo II).
2. Describe y realiza los pasos a seguir para obtener el calor de reacción del compuesto TRIS con la solución acuosa de HCl y la constante de calibración ( $e$ ) del calorímetro.

### Bibliografía

1. Manual Parr Instructions for the 1451 solution calorimeter, Parr Instrument Co.
2. <https://chemlab.truman.edu/parr-1451-solution-calorimeter/>





## Práctica 2. Calor de disolución de sales en medio acuoso

### 2.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Determinar el calor de disolución de sales por la técnica de calorimetría.
- Realizar la actividad para los casos de: (i) proceso endotérmico de disolución, (ii) proceso exotérmico de disolución.
- Determinar el calor de disolución de la sal NaCl.
- Determinar el calor de disolución de la sal  $\text{AgNO}_3$ .

### 2.2 Cuestionario previo

1. Cita ejemplos en donde la disolución de una sal sea un proceso exotérmico y otro en donde sea endotérmico.
2. Busca en la literatura el calor de disolución de las sales citadas en el enunciado anterior.

### 2.3 Introducción

El proceso de disolución de una sal involucra el desprendimiento o absorción de calor. En esta actividad el alumno tendrá la oportunidad de cuantificar dicho calor por la técnica de calorimetría a presión constante; se pretende obtener el valor del calor de la disolución de la sal NaCl y de la sal  $\text{AgNO}_3$ , con la finalidad de que en la actividad experimental 3 el alumno lo utilice para determinar el calor de la reacción de precipitación de la sal insoluble de plata: AgCl, a partir de las sales  $\text{KNO}_3$  o  $\text{AgNO}_3$  y NaCl. El profesor puede analizar el proceso de disolución de otras sales o compuestos moleculares como:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl, Urea, etc.

### 2.4 Parte experimental

#### Material y reactivos (Por grupo)

1. 1 Calorímetro Parr modelo 1451.
2. 1 Multímetro.
3. Caimanes.
4. 1 Cronómetro.
5. 1 Espátula.
6. 1 Probeta de 100 mL.

7. 1 Vaso de precipitado de 50 mL.
8. NaCl.
9. KNO<sub>3</sub>.
10. AgNO<sub>3</sub>.
11. Agua destilada.

## 2.5 Procedimiento

1. No olvides lavar y enjuagar perfectamente cada parte del calorímetro necesaria y secar la celda para evitar que la sal se humedezca.
2. Pesa 1.00 g de NaCl en el recipiente de la celda de medición del calorímetro.
3. Utiliza 100.0 mL de agua destilada en el vaso Dewar.
4. Ensambla el calorímetro para realizar la actividad de disolución (Ver práctica 1).
5. Anota los datos de tiempo y temperatura.
6. En caso de que el tiempo lo permita, realiza el mismo procedimiento para KNO<sub>3</sub>.

## 2.6 Resultados

- Sigue las mismas recomendaciones mencionadas en la práctica 1.
- Traza la curva temperatura vs. tiempo para la disolución del cloruro de sodio en agua. Realiza el cálculo del cambio de temperatura de acuerdo con las instrucciones del manual del calorímetro (Anexo II).
- Realiza la determinación del calor de disolución de 1.00 g de NaCl.

## 2.7 Cuestionario

1. Investiga en la literatura el calor de disolución de NaCl y de AgNO<sub>3</sub>.
2. De acuerdo con los valores encontrados en la literatura y los obtenidos, sobre el calor de disolución de las sales, ¿cuál es tu conclusión?

## Bibliografía

1. Manual Parr Instructions for the 1451 solution calorimeter, Parr Instrument Co. 2010.
2. Atkins P. y de Paula J. *Química Física*. Ed. Médica Panamericana, 8<sup>a</sup>. ed. México. 2008.
3. Klotz I. M., Irving M. y Rosenberg T. *Chemical Thermodynamics*. 6a. Ed. John Wiley & Sons. USA. 2000.

## Práctica 3. Calor de reacción: Precipitación de cloruro de plata

### 3.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Determinar el calor de la reacción de precipitación de la sal AgCl por la técnica de calorimetría.

### 3.2 Cuestionario previo

1. Realiza los cálculos sobre la cantidad de AgNO<sub>3</sub> necesaria y suficiente para que se lleve a cabo la reacción de precipitación con la disolución 0.10 M de NaCl (Con los datos obtenidos en la práctica 2).
2. ¿Qué consideraciones se deben tomar en cuenta si la reacción no ocurre por completo?
3. ¿El  $\Delta T$  obtenido en esta práctica estará directamente relacionado con la reacción de precipitación del AgCl?
4. ¿Qué consideraciones hay que tomar en cuenta para la correcta determinación de  $\Delta T$ ?

### 3.3 Introducción

En esta actividad se determinará el calor asociado con la reacción de precipitación de la sal AgCl, a partir de una disolución acuosa 0.10 M de NaCl y 1.00 g de la sal AgNO<sub>3</sub>, según la reacción siguiente:  $\text{NaCl}_{(ac)} + \text{AgNO}_{3(ac)} \rightarrow \text{AgCl}_{(s)} + \text{NaNO}_{3(ac)}$ . Para ello, se usará el valor del calor de disolución de NaCl obtenido en la Práctica 2. Posteriormente, se aplicará la ley Hess para la obtención del calor de la reacción de precipitación de AgCl. Se sugiere usar el calorímetro digital modelo 6755.

### 3.4 Parte experimental

#### Material y reactivos (Por grupo)

1. Calorímetro Parr digital modelo 6755.
2. 1 Multímetro.
3. Caimanes.
4. 1 Cronómetro.
5. 1 Espátula.
6. 1 Propipeta.

7. 1 Matraz aforado de 250 mL.
8. 1 Matraz aforado de 100 mL.
9. 1 Pipeta graduada de 2 mL.
10. 1 Vaso de precipitado de 100 mL.
11. 1 Vaso de precipitado de 50 mL.
12. 1 Probeta de 100 mL.
13. 1 Agitador de vidrio.
14. 1 Termómetro.
15. Sal TRIS.
16. HCl concentrado.
17.  $\text{AgNO}_3$ .
18. NaCl.
19. Agua destilada.

### 3.5 Procedimiento

1. Preparar 100 mL de una solución acuosa de HCl 0.1 M y 250 mL de NaCl 0.1 M.
2. Antes de iniciar, realizar el procedimiento de calibración del calorímetro seguida en la práctica 1 con 0.500 g el compuesto TRIS en solución acuosa de HCl 0.10 M.
3. Transfiere 100.0 mL de esta disolución al vaso Dewar del calorímetro.
4. Se obtiene el calor de reacción entre el compuesto TRIS y solución acuosa de HCl 0.10 M (Pueden utilizar los valores de la práctica 1).
5. Luego, usar 1.00 g de sal NaCl y 100.0 mL de agua destilada, para medir el cambio de temperatura de la disolución. Posteriormente continuar, midiendo el volumen preciso de la solución, y los cambios de tiempo y temperatura de la disolución (pueden usar los datos obtenidos en la práctica 2).
6. A continuación, pesa 1.00 g de la sal  $\text{AgNO}_3$  en la celda de medición del calorímetro e instala el calorímetro para obtener el equilibrio térmico.
7. En este paso, la reacción se inicia, hay que oprimir con firmeza la varilla de vidrio que permite la apertura de la celda porta-muestra del calorímetro. Esto permite la mezcla rápida de los reactivos y no se generan salpicaduras.
8. Anota los valores de temperatura y tiempo.
9. Una vez terminada la actividad no olvides lavar el vaso Dewar y la celda de medición del calorímetro, así como guardar cada una de sus partes.
10. Si usaste el calorímetro digital debes pasar tus datos a una memoria SD para después trabajar con ellos con la hoja de cálculo de EXCEL de Microsoft.

### 3.6 Resultados

- Traza la curva temperatura vs. tiempo para la disolución del cloruro de sodio en agua. Realiza el cálculo del cambio de temperatura de acuerdo con las instrucciones del manual del calorímetro (Anexo II).
- Determina o usa el calor de disolución de la sal  $\text{AgNO}_3$  según las mismas recomendaciones mencionadas en la práctica 2.
- Determina el calor de precipitación de AgCl, considerando el valor del calor de disolución de NaCl (práctica 2) y el de disolución de  $\text{AgNO}_3$  determinados antes, siguiendo la ley de Hess.
- Si realizaste los dos procesos juntos hay que determinar el calor de la reacción empleando el calor de disolución (NaCl) y el de la precipitación (AgCl).

### 3.7 Cuestionario

1. Compara el calor de disolución de  $\text{AgNO}_3$  y el calor de precipitación de AgCl determinados en la práctica con los reportados en la literatura. Comenta al respecto.
2. Cita la fuente utilizada para conocer el valor reportado para el calor de disolución de la

■ sal  $\text{AgNO}_3$ .

### Bibliografía

1. Garland C. W., Shoemaker D. P. y Nibler J. W. *Experiments in Physical Chemistry*. McGraw-Hill Ed. 2009.
2. Levitt B. P. *Química-física de Findlay*. Reverté Ed. 1979.
3. Farrington D. *Curso de Fisicoquímica Experimental*. McGraw-Hill Ed. 1972.
4. Manuales de operación del calorímetro Parr, modelo 1451. 2010.
5. Manual de operación del calorímetro Parr Modelo 6755.





## Práctica 4. Determinación del volumen molar parcial de una solución binaria

### 4.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Determinar el volumen molar parcial de los componentes una solución salina a partir de una serie de valores de densidad de varias soluciones de diferentes concentraciones. Los valores de densidad se obtienen usando un picnómetro.

### 4.2 Cuestionario previo

1. ¿Qué es una propiedad extensiva?
2. ¿Qué es una cantidad molar parcial?
3. Da tres ejemplos de variables intensivas
4. ¿Cuál es el principio de operación de un picnómetro?
5. ¿Qué precauciones deben tomarse para el uso de un picnómetro?

### 4.3 Introducción

El volumen total ( $V$ ,  $\text{cm}^3$ ) de una solución binaria acuosa conteniendo 1 kg de agua y  $m$  de soluto está dado por la ecuación siguiente:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = 55.51 \bar{V}_1 + m \bar{V}_2 \quad (4.1)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al volumen molar del solvente y volumen del molar soluto, respectivamente;  $n_1$  y 55.51, son moles de solvente y  $n_2$ , son moles de soluto. Como  $n_2$  son los moles de soluto que están contenidos en 1 kg de agua;  $n_2$  y la molalidad  $m$  (mol/kg) de la solución, son similares numéricamente.

Si se llama  $\bar{V}_1^0$  al volumen molar del agua pura ( $M/\rho = 18.016 \text{ g mol}^{-1}/0.9997044 \text{ g cm}^{-3} = 18.069 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a 25 °C) y, al volumen molar del soluto ( $\bar{V}_2^0$ ), que está en soluciones diluidas, lo definimos como el volumen molar aparente del soluto,  $\phi$  ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), por tanto se tiene:

$$V \approx n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \phi = 55.51 \bar{V}_1^0 + m \phi \quad (4.2)$$

De la ecuación (4.2), al despejar  $\phi$  y reagrupando términos, se obtiene:

$$\phi = (1/n_2)[V - n_1 \bar{V}_1^0] = (1/m)[V - 55.51 \bar{V}_1^0] \quad (4.3)$$

## 28 Práctica 4. Determinación del volumen molar parcial de una solución binaria

Si se utiliza el valor experimental de la densidad de la solución  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) obtenido con un picnómetro y  $M_2$ , la masa molar del soluto en  $\text{g mol}^{-1}$ , se tiene:

$$V(\text{cm}^3) = \frac{1000 + mM_2}{\rho} \quad (4.4)$$

donde el número 1000 es la conversión en gramos; si se utiliza también el valor experimental de la densidad del solvente puro  $\rho_0$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) se obtiene:

$$n_1 \bar{V}_1^0(\text{cm}^3) = \frac{1000}{\rho_0} \quad (4.5)$$

donde,  $\rho$  es la densidad de la solución y  $\rho_0$  es la densidad del solvente puro, ambos en unidades de  $\text{g cm}^{-3}$ , y  $M_2$  es la masa molar del soluto en  $\text{g mol}^{-1}$ . Si se sustituye (4.4) y (4.5) en (4.3), se tiene:

$$\phi = (1/d) \left\{ M_2 - \left[ \frac{1000}{m} \right] \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right\} \quad (4.6)$$

Y usando la definición de la densidad (masa/volumen) y la masa del picnómetro lleno con solución,  $W$ , además de la masa del picnómetro vacío ( $W_e$ ) y cuando está lleno con solvente puro ( $W_0$ ):

$$\phi = \frac{1}{\rho} \left[ M_2 - \frac{1000}{m} \left( \frac{W - W_0}{W_0 - W_e} \right) \right] \quad (4.7)$$

Esta ecuación es preferible de usar para determinar el volumen molar aparente ( $\phi$ ) que la ecuación (4.6), ya que es difícil obtener con mucha precisión los valores de las densidades y en consecuencia, que la diferencia ( $\rho - \rho_0$ ) sea detectable.

Conociendo las definiciones de volumen molar parcial, considerando las ecuaciones (4.1) y (4.2) y las siguientes igualdades:

$$\bar{V}_2 = \phi + m \frac{d\phi}{dm} \quad (4.8)$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \frac{m^2}{55.51} \frac{d\phi}{dm} \quad (4.9)$$

Al graficar,  $\phi$  versus  $m$ , se obtiene una tendencia de los puntos como una recta ligeramente curva; por tanto, no es evidente determinar la pendiente. Sin embargo, se ha reportado en soluciones de electrolitos, un comportamiento lineal entre el volumen molar aparente  $\phi$  y  $\sqrt{m}$ , incluso en concentraciones moderadas, en acuerdo con la teoría Debye-Huckel. Entonces, es posible considerar el cambio:  $d\phi/dm = (1/2\sqrt{m})(d\phi/d\sqrt{m})$ , se obtiene que:

$$\bar{V}_2 = \phi + \left[ \frac{m}{2\sqrt{m}} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \right] = \phi + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} = \phi^0 + \frac{3\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \quad (4.10)$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \frac{m}{55.51} \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \quad (4.11)$$

Donde,  $\phi^0$  es el volumen molar aparente extrapolado a concentración cero. La ecuación linealizada queda como:

$$d\phi = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1^0} - \frac{m}{(55.51)(2)} d\sqrt{m} \quad (4.12)$$

Por tanto, una gráfica de  $\phi$  en función de  $\sqrt{m}$  en una solución de electrolitos, es una función lineal donde, a partir de la pendiente  $d\phi/d\sqrt{m}$  y con el valor de  $\phi^0$ , extrapolado a concentración cero, es posible obtener los valores de  $\bar{V}_1$  y  $\bar{V}_2$ .



## 4.4 Parte experimental

### Material y reactivos

1. 1 Picnómetro de 50 mL.
2. 1 Matraz aforado de 250 mL.
3. 2 Matraces aforados de 100 mL.
4. 1 Espátula.
5. 1 Vaso de precipitado de 250 mL.
6. 1 Vaso de precipitado de 100 mL.
7. 1 Agitador de vidrio.
8. 1 Pipeta graduada de 20 mL.
9. 1 Pipeta graduada de 10 mL.
10. 1 Pipeta volumétrica de 50 mL.
11. 1 Piceta.
12. Papel absorbente.
13. 1 Balanza analítica.
14. 1 Baño térmico con circulación de agua ( $\pm 0.1$  °C).
15. 1 Termómetro.
16. Guantes de látex.
17. Agua destilada (2 L).
18. Acetona para secado (50 mL).
19. Cloruro de sodio (NaCl).

## 4.5 Procedimiento

Preparar 250 mL de una solución 3.0 M de cloruro de sodio en agua ( $A_1$ ).

Preparar 100 mL de cinco soluciones, con varias diluciones (1/2, 1/4, 1/8, y 1/16, de la molaridad inicial) a partir de ( $A_1$ ), la solución original, Tendrás las soluciones  $A_2 - A_6$ .

Se calcularán las concentraciones molares de cada una.

Lavar muy bien el picnómetro con agua destilada y secarlo antes de cada uso; pueden usar acetona y un aspirador para acelerar el secado. Pesa el picnómetro vacío ( $W_e$ ) y el picnómetro con el solvente puro ( $W_0$ ). Luego, de cada solución, llena el picnómetro y determina su masa en g ( $W$ ). Seca bien con papel absorbente antes de cada pesada. Anotar los datos en la Tabla 1.

Es importante mantener la temperatura constante ( $25 \pm 0.1$  °C). Se recomienda usar para el picnómetro un baño térmico con circulación de agua.

Tabla 1. Datos de concentración molar de A y masas (W).

Soluciones	[A]/M	$W_e/g$	$W_0/g$	$W/g$
$A_1$	3.0			
$A_2$				
$A_3$				
$A_4$				
$A_5$				
$A_6$				

## 4.6 Resultados

- Dados los valores de la Tabla 1 y sabiendo que el volumen del picnómetro ( $V_p$ ) está dado por:  $V_p = (W_0 - W_e)/\rho_0$ , donde  $\rho_0$  es la densidad del agua pura a 25 °C ( $\rho_0=0.997044$  g cm<sup>-3</sup>), calcular la densidad ( $\rho$ ) para cada solución con la incertidumbre y las cifras significativas correspondientes, y vaciar los valores en la Tabla 2:

$$\rho = W_{soln}/V = (W - W_e)/V$$

### 30 Práctica 4. Determinación del volumen molar parcial de una solución binaria

- En la Tabla 2 vaciar los valores de molalidad y molaridad de la solución. La molalidad ( $m$ ) es la concentración dada en mol de soluto por kilogramo de solvente. Se tiene la concentración molar ( $M$ ), que es la concentración en mol de soluto por litro de solución. Por tanto:

$$m = 1/(\rho/M) - (M_2/1000)$$

Donde,  $M$ , es la molaridad de la solución,  $M_2$  es la masa molar del soluto y  $\rho$  es la densidad experimental en  $\text{g cm}^{-3}$ .

- Graficar los valores de  $\phi$  en función de  $\sqrt{m}$  (Tabla 2 y Figura 1). Determinar los valores de la pendiente y la ordenada al origen.
- Calcular los valores de  $\bar{V}_2$  y  $\bar{V}_1$  para cada solución con diferente  $m$  (Tabla 3).
- Graficar  $\bar{V}_2$  y  $\bar{V}_1$  en función de  $m$  (Figuras 2 y 3) ¿Qué tendencia obtiene? ¿Hay diferencias entre la Figura 1 con la 2 y 3?

Tabla 2. Valores de densidad ( $\rho$ ), molaridad ( $M$ ), molalidad ( $m$ ) y volumen molar ( $\phi$  de las soluciones.

Soluciones	M/mol L <sup>-1</sup>	m/mol kg <sup>-1</sup>	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$\phi/\text{cm}^3$	$\sqrt{m}/\sqrt{\text{mol kg}^{-1}}$
A <sub>1</sub>	3.0				
A <sub>2</sub>					
A <sub>3</sub>					
A <sub>4</sub>					
A <sub>5</sub>					
A <sub>6</sub>					

Tabla 3. Valores de  $\bar{V}_2$  y  $\bar{V}_1$ .

Soluciones	m/mol kg <sup>-1</sup>	$\bar{V}_2/\text{cm}^3$	$\bar{V}_1/\text{cm}^3$
A <sub>1</sub>			
A <sub>2</sub>			
A <sub>3</sub>			
A <sub>4</sub>			
A <sub>5</sub>			
A <sub>6</sub>			

#### 4.7 Cuestionario

- Conociendo que la densidad de  $\text{NaCl}_{(s)}$  es  $2.265 \text{ g cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Explicar por qué la solubilidad del  $\text{NaCl}$  en agua se ve afectada por un cambio de presión.
- ¿Las Figuras 2 y 3 se comportan según la ecuación:  $d\bar{Q}_1/d\bar{Q}_2 = X_1/X_2$ ? donde  $\bar{Q}$  es una cantidad molar parcial cualquiera y  $X$  es la fracción molar. Explica.

#### Bibliografía

- Gucker F.T. Jr. The calculation of the partial molal solute quantities as functions of the volume concentration, with special reference to the apparent molal volume. *J. Phys. Chem.*, 38, 307, 1934.
- Garland C.W., Shoemaker D. P., Nibler J. W. *Experiments in Physical Chemistry*, 8a ed., p. 187-194. New York, USA. 2009.



# Cinética química

	<b>Fundamentos teóricos</b> .....	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>Efecto de la temperatura y un catalizador en una reacción redox</b> .....	<b>39</b>
5.1	Objetivos	
5.2	Cuestionario previo	
5.3	Introducción	
5.4	Parte experimental	
5.5	Procedimiento	
5.6	Resultados	
<b>6</b>	<b>Oxidación del ion yoduro por el ion persulfato</b> .....	<b>43</b>
6.1	Objetivos	
6.2	Cuestionario previo	
6.3	Introducción	
6.4	Parte experimental	
6.5	Procedimiento	
6.6	Resultados	
6.7	Cuestionario	
<b>7</b>	<b>Oxidación de un colorante de alimentos con hipoclorito de sodio</b> .....	<b>49</b>
7.1	Objetivos	
7.2	Cuestionario previo	
7.3	Introducción	
7.4	Parte experimental	
7.5	Procedimiento	
7.6	Resultados	
7.7	Cuestionario	
<b>8</b>	<b>Ley de velocidad; energía de activación y constante de equilibrio de la disociación de la ferroína</b> .....	<b>53</b>
8.1	Objetivos	
8.2	Cuestionario previo	
8.3	Introducción	
8.4	Parte experimental	
8.5	Procedimiento	
8.6	Resultados	
8.7	Cuestionario	



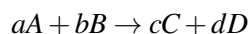


## Fundamentos teóricos

La cinética química es la parte de la fisicoquímica que se ocupa del estudio de las tasas de las reacciones químicas (velocidades) y de los mecanismos involucrados en la conversión de reactivos a productos.

### Velocidad de reacción<sup>1</sup>

Una reacción es homogénea si ocurre en una sola fase y una reacción heterogénea es aquella que ocurre en más de una fase. Si se considera un sistema cerrado con la reacción homogénea siguiente:



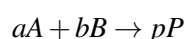
donde  $A, B, C, D$ , representan a las diferentes sustancias químicas y  $a, b, c, d$ , son los coeficientes estequiométricos de la reacción balanceada, la velocidad a la cual los reactantes se consumen y los productos se generan es:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

donde  $t$  es el tiempo de reacción. Observa que el signo menos en las derivadas de la concentración respecto del tiempo de los reactivos se debe a que éstos se están consumiendo; en el caso de los productos, dado que se están formando durante la reacción, el signo es positivo.

### Órdenes de reacción

El orden de una reacción es el exponente de cada concentración de reactivo en la ley de velocidad<sup>2</sup>. A continuación, se muestra una ecuación química en donde cierta cantidad de  $A$  (en mol) reacciona con  $B$  para formar el producto  $P$ :



Si la velocidad de formación de  $P$  es  $d[P]/dt$ , podemos escribir la ley de velocidad como sigue:

$$v = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n$$

<sup>1</sup>La palabra formal es tasa de reacción. Pero la mayoría de los químicos usamos “velocidad de reacción”

<sup>2</sup>La ley de velocidad no es otra cosa que una ecuación algebraica.

En esta expresión los exponentes  $m$  y  $n$  son los órdenes parciales de los reactivos  $A$  y  $B$ , respectivamente,  $a$  y  $p$  son los coeficientes estequiométricos. La constante  $k$  es la constante de velocidad. La suma de los órdenes parciales ( $m+n$ ) es el orden total de la reacción. Los exponentes  $m$  y  $n$  en la ley de velocidad se obtienen experimentalmente y pueden diferir de los coeficientes estequiométricos  $a$  y  $b$ . Esto es, la ley de velocidad no puede ser derivada de la estequiometría de la reacción, sino que sólo se obtiene de forma experimental, como se dijo anteriormente. Existen varios métodos para la determinación de los órdenes experimentales de reacción entre ellos están el método gráfico y el método de velocidades iniciales.

### Reacciones de primer orden

Para una reacción de primer orden del tipo  $A \rightarrow P$ , como  $m = 1$ , la ley de velocidad es:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$v = -\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

Integrando, entre la concentración al tiempo cero  $[A]_0$  y la concentración al tiempo  $t[A]$ , se tiene:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \text{ o } \ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

Una gráfica de  $\ln[A]$  vs  $t$  nos da una línea recta con pendiente igual a  $-k$  y ordenada al origen igual a  $-\ln[A]_0$ .

El tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) es otro parámetro para considerar y se define como el tiempo requerido para que la concentración inicial del reactivo  $A$  se reduzca a la mitad. Así cuando  $t = t_{1/2}$   $[A] = [A]_0/2$ . El  $t_{1/2}$  para una reacción de primer orden no depende de la concentración inicial de  $A$  y es:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Un ejemplo de reacciones de primer orden son las de decaimiento radiactivo.

### Reacciones de segundo orden

Para una reacción de segundo orden del tipo:  $aA + bB \rightarrow pP$  se tienen dos opciones: si las concentraciones iniciales de  $A$  y  $B$  son o no iguales. Se considerará el caso cuando las concentraciones iniciales de  $A$  y  $B$  son iguales y tienen órdenes parciales de uno. Entonces, se tiene una reacción elemental del tipo:

$$2A \rightarrow P$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$v = -\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

Integrando se tiene:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

esto es,

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Una gráfica de  $1/[A]$  vs  $t$  resulta en una línea recta con pendiente igual a  $k$  y ordenada al origen igual a  $1/[A]_0$ .

Si las concentraciones iniciales de  $A$  y  $B$  no son iguales se tiene que integrar por fracciones parciales y la ecuación final queda como sigue:

$$v = k[A][B]$$

$$v = -\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$$

Siendo  $a$  y  $b$ , los coeficientes estequiométricos de los reactivos  $A$  y  $B$ , respectivamente.

### Reacciones de orden $n$

Existen muchas reacciones de orden  $n$ . Para este tipo de reacciones la ley de velocidad se expresa como:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Considerando el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) para este tipo de reacciones se tiene:

Con  $n \neq 1$ :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1}k}$$

La ecuación linealizada es:

$$\ln t_{1/2} = \ln k' - (n-1) \ln [A]_0$$

Donde,  $k' = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}$ .

### Reacciones de orden cero

Una gran mayoría de reacciones que envuelven un solo reactivo, del tipo:  $aA \rightarrow P$ , son de orden 0:

$$v = k[A]^0 = k$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

esto es, una gráfica de  $[A]_t$  vs  $t$  es una recta de pendiente  $-k$ , ordenada al origen igual a  $[A]_0$  y  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ .

### Mecanismos de reacción

La estequiometría de una reacción no brinda información sobre el mecanismo de la misma, esto es, en cómo son los procesos por los cuales los reactivos se convierten en productos.

Por ejemplo, en la reacción:  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ , se tiene la siguiente ley de velocidad experimental:  $v_r = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ , y ocurre a través del siguiente mecanismo de tres etapas:

- i)  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2 \quad v_1 = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]$
- ii)  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2 \quad v_2 = k_2 [\text{NO}_3] [\text{NO}_2]$
- iii)  $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 \quad v_3 = k_3 [\text{NO}] [\text{NO}_3]$

Un **mecanismo** tiene validez cuando cumple con las dos siguientes condiciones:

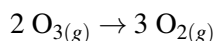
- a) La suma de las reacciones elementales es igual a la reacción global balanceada;
- b) El mecanismo es consistente con la ley de velocidad experimental.

En el mecanismo anterior  $\text{NO}_3$  y  $\text{NO}$  se consideran como intermediarios, ya que son especies que se forman en una etapa y se consumen en otra. El compuesto  $\text{NO}$  se produce en la etapa (ii) y se consume en la etapa (iii)  $\text{NO}_3$ , por su parte, se produce en la etapa (i) y se consume en la (ii) y en la (iii). Cada etapa del mecanismo se llama reacción elemental (reacción en un solo paso) y el orden en una reacción elemental es definido por la **molecularidad** del reactivo (coeficiente estequiométrico en reacciones elementales). La etapa (i) es una reacción unimolecular pues solo se tiene una molécula de reactivo. Las etapas (ii) y (iii) son bimoleculares, ya que se tienen dos moléculas de reactivo. Una reacción es simple cuando ocurre en una sola etapa. Una reacción es compleja cuando sucede en dos o más etapas.

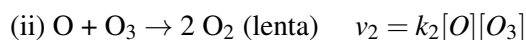
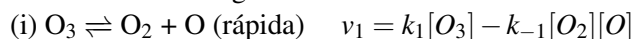
La velocidad de reacción de cada etapa puede ser diferente. Sin embargo, la ley de velocidad de la reacción global se define por la etapa más lenta del mecanismo, la cual se llama **etapa limitante de la reacción**. En el mecanismo anterior, la etapa (i) puede considerarse como la etapa lenta,

ya que si comparamos la ley de velocidad individual de la etapa 1 ( $v_1$ ) con la ley de velocidad experimental ( $v_r$ ), éstas coinciden.

Consideremos otro ejemplo, la reacción de descomposición del ozono:



Y el mecanismo sugerido es:



La etapa (i) es un equilibrio rápido y la (ii) es la etapa lenta, sin embargo, la ley de velocidad experimental dice que es orden 1 con respecto a la concentración de ozono e inhibida por el oxígeno, así al comparar  $v_2$  con  $v_r$  se observa que no coinciden. Además, en  $v_2$  aparece la [O], la cual corresponde a un intermediario, por tanto, hay que sustituirla.

Si asumimos que la velocidad de formación del intermediario O cambia muy poco, entonces, podemos tomar la [O] como constante (**aproximación del estado estacionario**), por tanto, es una buena aproximación considerar que:  $d[\text{O}]/dt = 0$ . Así, se tiene que los átomos de oxígeno aparecen en las etapas i y ii, y desaparecen en la (-i), entonces se tiene:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] - k_2[\text{O}][\text{O}_3]$$

Despejando,

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

Sustituyendo la [O] en la ecuación de  $v_2$ , y suponiendo que  $k_2 \ll k_{-1}$ , se tiene:

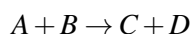
$$v_2 = \frac{k[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

donde  $k = k_2 k_1 / k_{-1}$ .

Esta ecuación está en acuerdo con la velocidad experimental,  $v_r$ , esto es, orden uno con respecto a  $[\text{O}_3]$  e inhibida por la  $[\text{O}_2]$ , por tanto, el mecanismo propuesto es válido.

## Mediciones de la velocidad de reacción

El método más sencillo y común para determinar la ley de velocidad es el **método de las velocidades iniciales**. En este método se miden y comparan las velocidades iniciales ( $v_0$ ) y las concentraciones iniciales de los reactivos  $[ ]_0$  de varios experimentos, para una reacción dada. Por ejemplo, en la reacción siguiente:



La ley de velocidad es:  $v_r = [A]^m[B]^n$ , donde  $m$  y  $n$  son los órdenes parciales de A y B, respectivamente. Por ejemplo, para determinar  $m$  y  $n$ , se obtuvieron los siguientes datos en condiciones iniciales:

Experimentos	[A] <sub>0</sub> (mol/L)	[B] <sub>0</sub> (mol/L)	$v_0$ (mol/L·s)
1	0.100	0.0050	$1.40 \times 10^{-6}$
2	0.100	0.010	$2.80 \times 10^{-6}$
3	0.200	0.010	$5.60 \times 10^{-6}$

En los experimentos 1 y 2 se observa que mientras la  $[A]_0$  se mantiene constante, la  $[B]_0$  se duplica, y también la velocidad inicial. Por tanto, la reacción es de orden 1 con respecto a la [B]. Matemáticamente para los experimentos 1 y 2, se tiene la ley de velocidad  $v_1$  y  $v_2$ :  $v_1 = k'[B]_0^n$  y  $v_2 = k'[B]_0^n$ , donde  $k' = k[A]_0^m$ . Del cociente de las velocidades iniciales:  $v_1/v_2$  se tiene que:  $(0.005/0.010)^n = 1/2$ ; resolviendo se obtiene,  $n = 1$ .

En los experimentos 2 y 3, se tienen las velocidades  $v_2$  y  $v_3$ , respectivamente, se observa que  $[B]_0$  es constante, en tanto que la  $[A]_0$  se duplica y se duplica también la velocidad. Entonces, el



orden parcial con respecto a  $[A]$  es 1. De igual forma, del cociente de velocidades iniciales:  $v_2/v_3$  se tiene que:  $(0.100/0.200)^m = (2.80/5.60)$ , resolviendo se obtiene,  $m = 1$ .

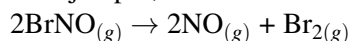
Por tanto, la ley de velocidad queda como:  $v_r = k[A][B]$ . Y el valor de  $k$  es:  $k = 2.80 \times 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

## Teoría de colisiones y cinética química

La dependencia de la velocidad de una reacción con la concentración se expresa con la ley de velocidad. Experimentalmente se ha demostrado que, para una gran cantidad de reacciones, la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) aumenta exponencialmente con la temperatura ( $T$ ). Generalmente  $k$  se duplica por cada aumento de  $10^\circ\text{C}$  en la temperatura.

La teoría de colisiones dice que los reactivos colisionan para poder reaccionar. Si la temperatura aumenta, en conjunto también lo harán la velocidad de las moléculas y la frecuencia de colisión. Sin embargo, la velocidad de reacción experimental resulta ser más lenta que la calculada por la teoría de colisiones. Este hecho permite suponer que no todas las colisiones son efectivas, solo un porcentaje de ellas lo serán. Para cada reacción existe una coordenada de reacción que conlleva el paso de una barrera de energía, llamada **energía de activación**, que será la que permita que la reacción ocurra.

Por ejemplo, se tiene la reacción exotérmica:



En esta reacción se tienen que romper dos enlaces Br-N, lo que implica un gasto de energía. De acuerdo con la teoría de colisiones, esta energía proviene de la energía cinética de las moléculas antes de la colisión, la cual será transformada en energía potencial y que será almacenada en un estado de transición llamado **complejo activado**. Los enlaces Br-N se romperán y se formarán los enlaces Br-Br y N-O. La velocidad de reacción dependerá de la energía de activación, no de la cantidad de energía liberada. El perfil de reacción muestra que las moléculas que colisionan tienen una energía cinética equivalente a la energía de activación ( $E_a$ ). A una temperatura dada sólo una fracción de las moléculas requerirá de esta energía. La **energía de activación** es la diferencia entre la energía de los reactivos ( $A + B$ ) y la del estado de transición (o complejo activado) ( $\text{AB}^\ddagger$ ) (Figura 1).

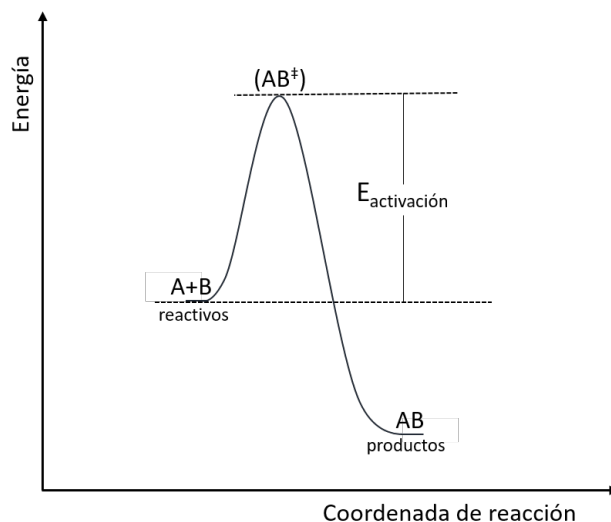


Figura 1. Diagrama de energía en función de la coordenada de reacción.

Arrhenius fue quien propuso la dependencia entre la constante de velocidad de reacción,  $k$ , y la energía de activación,  $E_a$ :

$$k = Ae(-E_a/RT)$$

donde  $k$  = constante de velocidad de reacción;  $E_a$  = energía de activación (J/mol);  $T$  = temperatura absoluta en Kelvin;  $R$  = constante universal de los gases ( $R = 8.31447 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ) y  $A$  = factor de frecuencia o factor pre exponencial que tiene las mismas unidades que  $k$ .

Aplicando logaritmos a la ecuación se obtiene la ecuación linealizada:

$$\ln k = \ln A - (E_a/R)(1/T)$$

La gráfica de  $\ln k$  vs  $1/T$  es una recta con pendiente igual a  $(-E_a/R)$  y ordenada al origen igual a  $\ln A$ .

### **Bibliografía**

1. Laidler K. J. *Cinética de reacciones*. Ed. Alhambra S.A. 1987.
2. Atkins P. y De Paula J. *Química Física*. Ed. Médica Panamericana. México. 2008.
3. Logan S.R. *Fundamentos de Cinética Química*. Addison Wesley Iberoamericana. Madrid, 2000.



## Práctica 5. Efecto de la temperatura y un catalizador en una reacción redox

### 5.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

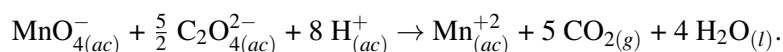
- Estudiar, de forma cuantitativa, la influencia de la temperatura y la presencia de un catalizador, sobre la velocidad de la reacción redox entre los iones permanganato y oxalato en medio ácido.

### 5.2 Cuestionario previo

1. ¿Qué método usarás para determinar la velocidad de la reacción?
2. ¿Qué papel tiene el ácido sulfúrico en la reacción?
3. ¿El ácido sulfúrico y el sulfato de manganeso tienen el mismo efecto en la reacción de oxidación del ion permanganato?

### 5.3 Introducción

En esta práctica vamos a utilizar un método químico de observación para estudiar cinéticamente la reacción de oxidación del permanganato de potasio por el ácido oxálico según la reacción iónica siguiente:



Se estudiará el efecto de la temperatura y de un catalizador sobre esta reacción. En 1889, Svante Arrhenius estableció empíricamente que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura según la expresión:

$$k = Ae(-E_a/RT)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción,  $E_a$  es la energía de activación, y  $A$  es la constante de Arrhenius o factor pre exponencial.

Tomando logaritmo natural en ambos miembros de la ecuación, se tiene:

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

## 40 Práctica 5. Efecto de la temperatura y un catalizador en una reacción redox

Así, si se representa gráficamente  $\ln k$  frente a  $1/T$ , se obtiene una línea recta, donde,  $E_a$  es la energía de activación ( $\text{Jmol}^{-1}$ ) y  $R$  es la constante de los gases ( $8.31447 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Otra forma de que una reacción avance más rápidamente es utilizando un **catalizador**, que es una sustancia que proporciona una secuencia alternativa con etapas que resultan en una menor energía de activación, lo que permite que un mayor número de moléculas por unidad de tiempo sean capaces de superar dicha energía y, por tanto, reaccionar. El catalizador participa en la reacción química sin experimentar un cambio permanente, por lo que su fórmula puede o no aparecer en la reacción química global; por lo que se suele situar generalmente sobre la flecha de la reacción.

### 5.4 Parte experimental

#### Material y reactivos

1. Gradilla con 6 tubos de ensayo.
2. 3 Pipetas de 5 mL.
3. 5 Vasos de precipitados de 50 mL.
4. 3 Matraces aforados de 100 mL.
5. 1 Matraz aforado de 50 mL.
6. 1 Agitador de vidrio.
7. 1 Cronómetro.
8. 1 Baño térmico con recirculación de agua.
9. 1 Propipeta.
10. 1 Pinza para tubos de ensayo.
11. Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
12. Ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).
13. Sulfato de manganeso (II) ( $\text{MnSO}_4$ ).
14. Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ).

### 5.5 Procedimiento

**Preparar las siguientes soluciones acuosas:** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0.25 M (100.0 mL); ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )  $1.5 \times 10^{-3}$  M (100 mL); ( $\text{MnSO}_4$ ) 0.010 M (50.0 mL); ( $\text{KMnO}_4$ )  $5 \times 10^{-4}$  M (100.0 mL).

#### 1. Estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción (ensayos 1 a 4).

En un tubo de ensayo (tubo A) se ponen 2.0 mL de disolución de permanganato de potasio  $5 \times 10^{-4}$  M y 3.0 mL de disolución de ácido sulfúrico 0.25 M. En otro tubo de ensayo (tubo B) se ponen 5.0 mL de disolución de ácido oxálico  $1.5 \times 10^{-3}$  M. Se introducen los dos tubos en el baño de agua a 55 °C y se espera unos cinco minutos hasta que las disoluciones alcancen la temperatura del baño. A continuación, se vierte el contenido del tubo de ácido oxálico sobre el que contiene el permanganato y a la vez se pone en marcha el cronómetro; agita la mezcla con el agitador de vidrio (por seguridad, usa las pinzas para tomar el tubo de ensayo). Mide el tiempo desde que se realiza la mezcla hasta que desaparece el color rosa del permanganato. Repite el ensayo y verifica que no exista una gran diferencia entre las dos medidas de tiempo obtenidas.

Realiza ensayos similares a 45 °C, 35 °C y 25 °C. Realiza todos los ensayos por duplicado. En caso de una diferencia notable en alguno de los valores de los ensayos 1 a 4, se debe hacer una tercera medición.

#### 2. Estudio del efecto de un catalizador sobre la velocidad de reacción (ensayo 5)

En el ensayo 5, que se realizará por duplicado, se medirá el tiempo que tarda en desaparecer el permanganato desde que se produce la mezcla del contenido de los dos tubos (A y B) a 45 °C. En el tubo A se colocan 2.0 mL de permanganato potásico  $5 \times 10^{-4}$  M, 3.0 mL de ácido sulfúrico 0.25 M y una gota de sulfato de manganeso (II) 0.01M, y en el tubo B, 5.0 mL de disolución de ácido oxálico  $1.5 \times 10^{-3}$  M. Una vez añadidos los reactivos a la pareja de tubos, los dos tubos se introducen en el baño de agua a 45 °C y se espera unos cinco minutos

hasta que las disoluciones alcancen la temperatura del baño. Sigue las mismas instrucciones que en el punto 1. Anota tus datos en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de tiempo.

Ensayos	T (°C)	Tiempo 1 (s)	Tiempo 2 (s)
1 y 1'			
2 y 2'			
3 y 3'			
4 y 4'			
5 y 5'			

### Precauciones de seguridad

Los residuos de todos los tubos de la práctica se etiquetarán como disoluciones ácidas de metales y se depositarán en el recipiente correspondiente que les proporcione el técnico de laboratorio, el laboratorista o el coordinador de laboratorios.

## 5.6 Resultados

1. Escribe la reacción iónica que tiene lugar.
2. Completa la tabla 2, con los resultados obtenidos.
3. Representa en una gráfica la variación de la velocidad de reacción con la temperatura (Figura 1) utilizando los datos de los cuatro primeros ensayos. Describe y comenta esta gráfica.

Tabla 2. Resultados obtenidos.

Ensayos	T/°C	T/K	[MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]/M	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]/M	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/M	t <sub>p</sub> <sup>*/s</sup>	v=Δ [MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]/t <sub>p</sub>
1							
2							
3							
4							
5							

\*t<sub>p</sub> es el tiempo promedio de los dos experimentos que se realizaron por duplicado.

4. Utilizando los datos de los ensayos 1 a 4, determina la energía de activación mediante la representación gráfica de ln(v) frente a (1/T) (Tabla 3 y Figura 2).

Tabla 3. Datos del ln de velocidad e inverso de temperatura

Ensayos	1/T K <sup>-1</sup>	ln(v)
1		
2		
3		
4		

5. ¿Cómo afecta la adición de sulfato de manganeso a la velocidad de la reacción? ¿Es un catalizador o un inhibidor de esta reacción? ¿Qué tipo de catálisis se produce?
6. En los ensayos (1-4) a distintas temperaturas, ¿se modifica la velocidad de reacción? Argumenta clara y brevemente tu respuesta.

### Bibliografía

1. Gómez, M.; Matesanz, A. I.; Sánchez, A.; Souza, P. *Laboratorio de Química*. 2ª ed. Práctica 4. Ed. Ediciones UAM. México. 2005.
2. Petrucci, R.H.; Harwood, W.S.; Herring, F.G. *Química General*. 8ª ed. Capítulo 15. Ed. Prentice Hall. México. 2003.





## Práctica 6. Oxidación del ion yoduro por el ion persulfato

### 6.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Aplicar el método de velocidades iniciales para determinar la velocidad de reacción.
- Distinguir los factores que afectan a la velocidad de reacción.

### 6.2 Cuestionario previo

1. ¿Qué métodos se aplican para determinar la constante de velocidad en la reacción de oxidación del ion yoduro por el persulfato en esta práctica?
2. En el laboratorio se dispone de  $\text{HNO}_3$  concentrado, el cual está al 69 % en masa y tiene una densidad de 1.42 g/mL. Se quiere preparar 100.0 mL de una solución acuosa 3.0 M, ¿Qué volumen de la solución concentrada se requiere?;  $M_M(\text{HNO}_3) = 63.0 \text{ g/mol}$
3. ¿Cuál es el orden global de la reacción a estudiar?

### 6.3 Introducción

La reacción entre el ion persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) y el ion yoduro ( $\text{I}^-$ ) puede representarse como sigue:



El ion tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) reacciona con el yodo ( $\text{I}_2$ ) producido según la reacción (2). Cuando todo el ion tiosulfato se consume y no queda más para reaccionar con el  $\text{I}_2$ , éste reacciona con el almidón, formando un complejo de color azul, funcionando como un indicador.

La velocidad de la reacción (1) depende de las concentraciones del ion yoduro ( $\text{I}^-$ ) y del ion persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Se han reportado diversos experimentos sobre la cinética de esta reacción usando los métodos de velocidades iniciales y volumetría.

En la presente práctica se aplicará el método de velocidades iniciales para determinar el orden de la reacción. Además, se determinarán otros parámetros cinéticos como la energía de activación, la constante de velocidad y el efecto de un catalizador.



## 6.4 Parte experimental

### Material y reactivos (Por grupo)

1. 3 Matraces erlenmeyer de 100 mL.
2. 2 Matraces aforados de 250 mL.
3. 1 Matraz aforado de 100 mL.
4. 2 Matraces aforados de 50 mL.
5. 1 Matraz aforado de 10 mL.
6. 2 Vasos de precipitado de 100 mL.
7. 1 Vaso de precipitado de 250 mL.
8. 2 Tapones monohoradados.
9. 1 Termómetro.
10. 1 Cronómetro.
11. 1 Parrilla eléctrica.
12. 2 Pipetas volumétricas de 20 mL.
13. 1 Pipeta volumétrica de 5 mL.
14. 1 Pipeta volumétrica de 10 mL.
15. 1 Probeta de 20 mL.
16. 1 Propipeta.
17. 1 Baño térmico con recirculación de agua.
18. 1 Espátula.
19. 1 hoja de papel de color blanco.
20. 1 frasco con gotero.
21. Ioduro de potasio (KI).
22. Persulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) o de potasio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).
23. Nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>) o Cloruro de potasio (KCl).
24. Sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
25. Tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
26. Sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>).
27. Almidón.
28. Agua destilada.

Preparar las siguientes soluciones acuosas:

- 250 mL de solución de yoduro de potasio (KI) 0.20 M.
- 250.0 mL de solución de persulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ó de potasio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 0.20M. *(La sal de persulfato de potasio es difícil de solubilizar en agua. Se sugiere calentar un poco la solución).*
- 50.0 mL de solución de nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>) 0.20 M.
- 50.0 mL de solución de sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.20 M.
- 100.0 mL de solución de tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0.010 M.
- 10.0 mL de solución de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) 0.020 M *(Se sugiere preparar una solución para todo el grupo).*
- Solución de almidón al 0.20% en masa *(Se sugiere preparar una solución para todo el grupo).*

Solución acuosa de almidón (0.20% en masa). Para la solución de almidón: pesar 0.20 g de almidón y transferir a un vaso de precipitado de 50.0 mL. Agitar y disolver con 20.0 mL de agua destilada hasta que quede libre de grumos. En otro vaso de precipitado de 250.0 mL calentar aproximadamente 80.0 mL de agua destilada hasta ebullición. Mientras hierve, agregar el almidón disuelto y dejar hervir hasta que esté transparente. Dejar enfriar. Colocar en un frasco gotero.

## 6.5 Procedimiento

### Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración

La Tabla 1 presenta los volúmenes de reactivos, en mililitros, para los cinco experimentos. A **todos los matraces de reacción (matraz 1)** se les debe agregar 5.0 mL de la solución acuosa de almidón al 0.20% en masa.

El **procedimiento a seguir** para los cinco experimentos es el siguiente (como ejemplo, se tomarán los datos correspondientes al experimento 1 de la **Tabla 1**):

1. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL o **matraz 1**, coloquen 25.0 mL de la solución 0.20 M de KI. Adicionen 10.0 mL de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.010 M. Coloquen bajo el matraz una hoja de papel de color blanco para visualizar mejor el cambio de coloración.
2. En el **matraz 2**, que será un vaso de precipitado de 50 mL, coloquen 25.0 mL de la solución 0.20 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
3. Las medidas de los volúmenes de las soluciones de KI,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  deben hacerse con **pipetas**. Las otras soluciones, KCl y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , se pueden medir con **probetas**. El volumen total en todos los matraces es de **65.0 mL**. Se obtendrán los datos de la **Tabla 2**.

Tabla 1. Volúmenes de reactivos (mL) a usar para cada uno de los experimentos.

No. Exp	Matraz 1			Matraz 2	
	[KI] 0.20 M	[KNO <sub>3</sub> ] 0.20 M	[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] 0.010 M	[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] 0.20 M	[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 0.20 M
1	25.00	0	10.0	25.00	0
2	25.00	0	10.0	12.50	12.50
3	25.00	0	10.0	6.25	18.75
4	12.50	12.50	10.0	25.00	0
5	6.25	18.75	10.0	25.00	0

4. Viertan el contenido del matraz 2 en el matraz de reacción (matraz 1). Inmediatamente comiencen a tomar el tiempo con el cronómetro ( $t=0$ , es el momento en que realizó la mezcla). Tápenlo con el tapón al que se le ha introducido el termómetro. Agiten y paren el cronómetro en el momento en que aparezca un cambio de color, a una coloración azul-verdosa. Registren el tiempo y la temperatura en la **Tabla 2**.
5. Repitan este procedimiento para cada uno de los experimentos de la **Tabla 1**.

Tabla 2. Datos de tiempo a temperatura constante.

No. Experimento	1	2	3	4	5
Tiempo, s (para aparición de color azul)					
Temperatura, °C					

### Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura

1. Tomen como volúmenes de reactivo los correspondientes al **experimento 3** y realicen las mediciones de tiempo a otras dos o tres temperaturas diferentes según la Tabla 3. Midan la temperatura de los experimentos que se encuentran en el baño térmico y el que está a temperatura ambiente. Anoten su magnitud.
2. El tiempo y temperatura del experimento 3 lo tomarán de la sección anterior. Para los experimentos 6, 7, y 8, coloquen los matraces en un baño térmico con la temperatura indicada en cada caso. Anote sus datos (**Tabla 3**).

Tabla 3. Efecto de la temperatura.

No. Experimento	3	6	7	8
Temperatura, °C	Ambiente	≈35	≈45	≈55
Tiempo, s				

**Dependencia de la velocidad de reacción con la presencia de un catalizador.**

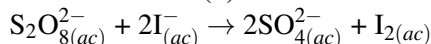
Repitan el experimento 3, con un catalizador a temperatura ambiente. Antes de mezclar las soluciones añadan dos gotas de solución de  $\text{CuSO}_4$  0.020 M al matraz 1 de 50 mL. Anoten el tiempo. El tiempo en el experimento 3 sin catalizador servirá para su comparación.

Tabla 4. Efecto de un catalizador.

No. Experimento	Exp. 3 (sin catalizador)	Exp. 9 (2 gotas de catalizador)
Tiempo, s		

**6.6 Resultados**

- Para la reacción (1):



se tiene la siguiente ecuación de velocidad:

$$v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8]}{dt} = k[\text{I}^-]^m[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n \quad (6.1)$$

Se estima la velocidad de reacción como una velocidad relativa ( $v_r$ ) tomando el inverso del tiempo ( $\text{s}^{-1}$ ) y dado que los cambios en la concentración son muy pequeños se toma un valor constante de 100. La ecuación (6.1) queda como sigue:

$$v_r = k[\text{I}^-]^m[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n = \frac{100}{t} \quad (6.2)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad absoluta.

- Velocidades relativas.** De los datos de las Tablas 1 y 2, con sus cálculos respectivos, llenen la Tabla 5.

Tabla 5. Datos de velocidad relativa.

No. Experimento	$t/s$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/M$	$[\text{I}^-]_0/M$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/M$	$v_r = (100/t)/\text{s}^{-1}$
1					
2					
3					
4					
5					

- Órdenes de reacción.** Para encontrar los valores de los órdenes de reacción,  $m$  y  $n$ , con respecto a los reactivos  $\text{I}^-$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  respectivamente, se aplica el método de velocidades iniciales, esto es, sabiendo que:

$$v_0 = k[\text{I}^-]_0^m[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^n \quad (6.3)$$

Se deben correlacionar las velocidades relativas iniciales con los valores de las concentraciones iniciales:  $[\text{I}^-]_0$  y  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ , de dos experimentos en donde primero permanezca constante la  $[\text{I}^-]_0$  y varíe la  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ ; el cociente de las velocidades iniciales de los dos experimentos seleccionados permitirá encontrar al orden “ $n$ ”. Luego, escojan otros dos experimentos en donde la  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  permanezca constante y varíe la  $[\text{I}^-]_0$  y correlacionando sus velocidades iniciales encontrarán al orden “ $m$ ”. En un caso la concentración permanece constante, en tanto que la otra cambia por una fracción de 2 o una fracción racional. Deduzcan los valores de los órdenes parciales “ $m$ ” y “ $n$ ”, respectivamente.

$$m =$$

$$n =$$

- Constantes de velocidad.** Una vez encontrados los órdenes parciales “ $m$ ” y “ $n$ ”, evalúen el valor de  $k$  según la ecuación (2) para cada experimento.

Tabla 6. Datos de constantes de velocidad.

No. experimento	1	2	3	4	5
$k'$					

Escriban el valor de la constante de velocidad absoluta,  $k_{promedio}$ , con sus unidades respectivas:

$$k =$$

- **Energía de activación.** Organicen sus datos en la Tabla 7.

Tabla 7. Efecto de la temperatura.

No. experimento	3	6	7	8
Tiempo/s				
Temperatura/K				
$(1/T) \text{ K}^{-1}$				
$v_r : (100/t) \text{ s}^{-1}$				
$\ln(100/t)$				

A partir de la ecuación linealizada de Arrhenius, grafiquen  $\ln v_r$  vs  $1/T$ . Calculen el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) en unidades de kJ/mol.

$$E_a =$$

- **Efecto del catalizador.** Comparen los valores de  $v_r : (100/t)$  para el experimento 3 (sin catalizador) y el experimento 9 (con catalizador).

$$v_r : (3) =$$

$$v_r : (9) =$$

## 6.7 Cuestionario

1. ¿Qué pueden comentar con relación a los órdenes parciales de reacción y a la ecuación de velocidad encontrada? ¿Concuerdan con los datos dados en la literatura?
2. ¿Por qué en los experimentos 2-5 fue necesario agregar cierta cantidad de reactivos o productos adicionales? Para ello, analicen sus reacciones y observen si hay efecto de ion común. Expliquen clara y brevemente.
3. ¿Qué efecto tiene el  $\text{Cu}^{2+}$  en la velocidad de reacción y en la  $E_a$ ?
4. ¿Qué otros métodos recomendarían para determinar las velocidades absolutas de reacción?
5. ¿Cuáles consideran que fueron las principales fuentes de error y cómo podrían minimizarlas?
6. ¿Se cumplió el objetivo de la práctica?

## Bibliografía

1. Laidler K. J. *Cinética de Reacciones*. Ed. Alambra S.A. Madrid. 1987.
2. Frost A. A. & Pearson R. G. *Kinetics and Mechanism*. John Wiley, N. Y. 1953.
3. Moews Jr. P. C., Petrucci R. H. The oxidation of iodide ion by persulfate ion. *J. Chem. Ed.*, 10, 549. 1964.
4. King C. V., Jacobs M. B., The oxidation of iodide ion by persulfate ion: IV. Kinetics of the reaction in highly dilute aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1704. 1931.





## Práctica 7. Oxidación de un colorante de alimentos con hipoclorito de sodio

### 7.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

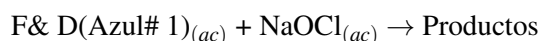
- Aplicar un método físico para la determinación de los órdenes de reacción con respecto a los reactivos y el valor de la constante de velocidad a temperatura constante.

### 7.2 Cuestionario previo

1. Se tiene una solución acuosa de NaOCl al 5% v/v con una masa molar de 74.5 g/mol. Determina la concentración molar de esta solución. Supón una densidad de 1 g/mL.
2. ¿Qué método usarás para la determinación de la constante de velocidad ( $k$ )?
3. La reacción por estudiar es la oxidación de un colorante de alimentos, ¿Cuál es la magnitud física a medir? ¿La concentración de cuál reactivo seguirás en tus mediciones?

### 7.3 Introducción

En esta práctica se seguirá la cinética de reacción entre un colorante de alimentos comercial (F&D Azul #1) y el hipoclorito de sodio (blanqueador comercial). El estudio de la reacción se hará a través de la técnica de espectrofotometría siguiendo la desaparición del color azul de la solución, según la reacción:



y la ecuación general de la ley de velocidad está dada por:

$$v = k[\text{F\&D(Azul\#1)}]^a[\text{NaOCl}]^b \quad (7.1)$$

El colorante F&D Azul #1 tiene la estructura dada en la Figura 1.

Se determinarán los órdenes parciales “ $a$ ” y “ $b$ ”. En primer lugar, se mantendrá constante la  $[\text{NaOCl}]$  para la determinación del orden “ $a$ ”, y por el método gráfico se obtendrá el valor de la constante de velocidad aparente  $k'$  (o de pseudo orden):  $k' = k[\text{NaOCl}]^b$ .

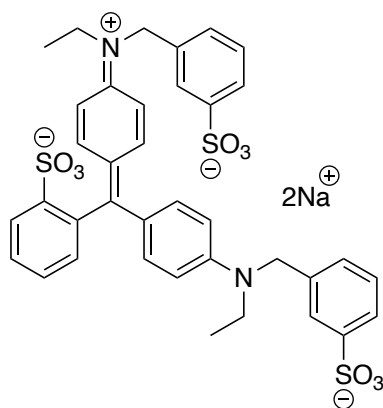


Figura 1. Estructura del Colorante F&D Azul #1 [4].

Luego, conociendo el valor de “ $a$ ”, se variará la  $[\text{NaOCl}]$ . Por el método gráfico se obtendrá un segundo valor de constante aparente,  $k'$ , de los experimentos 1 y 2. Con los dos valores obtenidos de las constantes aparentes y las dos concentraciones de  $\text{NaOCl}$ , se determinará el orden con respecto al hipoclorito de sodio: “ $b$ ”, aplicando el método de velocidades iniciales. Por último, se obtendrá el valor de la constante absoluta de velocidad ( $k$ ), a temperatura ambiente.

## 7.4 Parte experimental

### Material y reactivos (Por grupo)

1. 1 Espectrofotómetro Spectronic 20 (ver Anexo III).
2. 1 Juego de celdas para el espectrofotómetro.
3. 1 Matraz aforado de 1 L.
4. 3 Matraces aforados de 50 mL.
5. 1 Pipeta volumétrica de 25 mL.
6. 1 Pipeta volumétrica de 2 mL.
7. 1 Propipeta.
8. 2 Vasos de precipitados de 100 mL.
9. 2 Vasos de precipitados de 50 mL.
10. 1 Cronómetro.
11. 1 Termómetro.
12. Colorante comercial de alimentos F&D (Azul#1) (*Se puede adquirir en cualquier supermercado y será proporcionado por el profesor*).
13. Blanqueador comercial ( $\text{NaOCl}$ ) (*Se puede adquirir en cualquier supermercado y será proporcionado por el profesor*).
14. Agua destilada.

## 7.5 Procedimiento

1. El profesor preparará una solución acuosa de referencia usando 18 gotas del colorante comercial azul ( $\approx 1$  mL) aforadas a 1.0 L con agua destilada. Esto da una concentración molar aproximada de  $1 \times 10^{-6}$  M (**Solución C1**).
2. Obtengan en el Spectronic 20 un barrido rápido del espectro visible del colorante, con la solución de referencia del colorante (C1) preparada en (1), en el intervalo de  $\lambda$  de 400 a 800 nm, (Gráfica 1: absorbancia (A) vs longitud de onda ( $\lambda$ )). Determinen y anoten el valor de la longitud de onda máxima de la solución  
 $\lambda_{\text{máx}} =$
3. Partiendo de la solución concentrada comercial del blanqueador comercial (5 % v/v) (cloro: solución: A), la cual tiene una concentración molar de  $\approx 0.671$  M, preparen una dilución a la mitad de la concentración inicial de la solución de cloro ( $\text{NaOCl}$ ) (Solución B) con los



volúmenes dados en la Tabla 1. En esta solución B, la dilución se realiza con la solución 0.671 M de NaOCl (25 ml) para mantener la fuerza iónica.

Tabla 1: Preparación de soluciones acuosas de cloro (NaOCl) por diluciones.

Solución	[NaOCl] <sub>A</sub> /M	Volumen, mL	Volumen total, mL
cloro comercial (Solución. A)	0.671	–	–
Solución B	0.335	25 (de Solución A)	50

4. Se harán dos experimentos con las cantidades de NaOCl y colorante indicadas en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Mezclas para la determinación del orden con respecto a [NaOCl].

Mezcla	[NaOCl], M	Volumen, mL (NaOCl)	Volumen, mL colorante (C1)
1	0.671 (A)	1	25
2	0.335 (B)	1	25

5. Según la Tabla 2, se hará la mezcla 1. Inmediatamente después de hacer la mezcla, inicien las mediciones de tiempo y coloquen una porción en la celda del espectrofotómetro. A cada cierto tiempo ( $t$ ) midan la absorbancia ( $A$ ) hasta la desaparición del color de la solución, esto es, una absorbancia constante (aproximadamente 25 minutos) (Tabla 3).
6. Repitan el mismo procedimiento para la mezcla 2. Anoten la temperatura ( $T$ ).

Tabla 3. Datos de Absorbancia y tiempo.

Experimento 1	Absorbancia Tiempo/min
Experimento 2	Absorbancia Tiempo/min

## 7.6 Resultados

- Calculen las concentraciones iniciales de NaOCl y colorante en cada experimento ( $V_1M_1 = V_2M_2$ ).

Tabla 4. Concentraciones molares iniciales de los reactivos.

Experimento	1	2
	[Colorante] <sub>0</sub> , M	
	[NaOCl] <sub>0</sub> , M	

- De los datos del Experimento 1, determinen el orden “a” con respecto al colorante, con las Tablas y gráficas de las absorbancias ( $A$ ) con el tiempo ( $t$ ) siguientes: a) *Orden 0*:  $[A]$  vs  $t$ ; b) *Orden 1*:  $\ln[A]$  vs  $t$ ; c) *Orden 2*:  $1/[A]$  vs  $t$ . Valor del orden “a” con respecto al colorante.
- Conociendo el orden “a” y con las gráficas respectivas, indiquen la magnitud de las constantes aparentes de velocidad de pseudo-orden, “ $k'_1$ ” y “ $k'_2$ ”, de los **experimentos 1 y 2**.
- De los **experimentos 1 y 2**, comparando las constantes de velocidad aparente,  $k'_1$  y  $k'_2$  obtenidas, donde  $k' = k[NaOCl]^b$ , y las concentraciones de [NaOCl] (Exp. 1) y [NaOCl] (Exp. 2), determinen el orden “b” con respecto al NaOCl. Valor del orden “b” con respecto al NaOCl.
- Conociendo los órdenes parciales, establezcan la ley de velocidad y calculen la magnitud de la constante de velocidad absoluta  $k$ , con sus unidades respectivas.

Ley de velocidad:


Constante  $k$ :

### 7.7 Cuestionario

1. ¿Cuáles son las principales fuentes de error de la metodología usada?
2. Los órdenes obtenidos experimentalmente ¿coincidieron con los reportados en la literatura? En caso de que no, ¿a qué lo atribuyen?
3. ¿Qué otras metodologías podrían aplicarse para seguir la cinética de la reacción estudiada?

### Bibliografía

1. Arce J., Betancourt R., Rivera Y. y Pijem J. The reaction of a food colorant with sodium hypochlorite: a student-designed kinetics experiment. *J. of Chem. Ed.*, 75 (9), 1142-1144, 1998.
2. Laidler K. J. *Cinética de Reacciones*. Ed. Alhambra S.A., Madrid. 1987.
3. Frost A. A., y Pearson R. G. *Kinetics and Mechanism*. John Wiley, New York 1953.
4. Jaramillo Madrid, A. C.; Echavarría, A. M.; Hormaza, A. Box-Behnken. Design for optimizing the acid blue dye adsorption on flower wastes. *Ing.Cienc.*, 9, 75-91, 2013.



## Práctica 8. Ley de velocidad; energía de activación y constante de equilibrio de la disociación de la ferroína

### 8.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

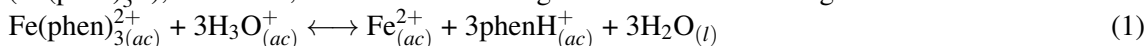
- Determinar la ley de velocidad y la energía de activación de la disociación de ferroína.
- Determinar la constante de equilibrio de la formación de ferroína.

### 8.2 Cuestionario previo

1. ¿Cómo se relacionan la constante de equilibrio y las constantes de velocidad en una reacción reversible?
2. Si se tiene una solución A con una concentración de  $3.5 \times 10^{-3}$  M y se quieren preparar 25 mL de una solución  $6.0 \times 10^{-5}$  M, ¿Qué volumen, en mL, de la solución A se debe usar?
3. Según la ley de Beer-Lambert la concentración de una solución coloreada es proporcional a la absorbancia. Si la reacción a estudiar es de primer orden, ¿qué gráfica me proporcionará la constante de velocidad? Explica.

### 8.3 Introducción

Un experimento que permite combinar la cinética y la termodinámica es el que se presenta en esta práctica. La reacción de trabajo es la disociación de tris(1,10-fenantrolina) de hierro (II) ( $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ), o ferroína, en solución ácida según la reacción iónica siguiente:



Esta práctica se realizará en dos sesiones de laboratorio. En la primera parte (Secciones A y B), se determinará la ley de velocidad para la reacción entre ferroína y ácido (reacción 1) y su energía de activación, por un método espectrofotométrico.

En la segunda parte (Sección C), se determinará la constante de equilibrio de la reacción (1) inversa, esto es, la formación de la ferroína, a partir de la orto-fenantrolina ( $\text{phenH}^+$ ) y una sal de hierro, por espectrofotometría. Esta parte se inicia en la primera sesión y se termina en una segunda sesión de laboratorio.

## 8.4 Parte experimental

### Material y reactivos (Por grupo)

#### Sección A y B: Cinética Química

- 1 Pipeta aforada de 2 mL.
- 1 Pipeta graduada de 5 mL.
- 1 Pipeta graduada de 10 mL.
- 1 Baño térmico con circulación de agua.
- 1 Termómetro.
- 1 Cronómetro.
- 4 Vasos de precipitado de 50 mL.
- 1 Espátula.
- 1 Agitador de vidrio.
- 2 Matraces aforados de 50 mL.
- 1 Piceta.
- 1 Propipeta.
- Espectrofotómetro Spectronic 20 (Ver **Anexo III**).
- 1 Juego de Celdas para el espectrofotómetro.
- Tris 1,10-fenantrolina de hierro (II) o ferroína  $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ .
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado.
- Agua destilada.

#### Sección C: Termodinámica.

1. Sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).
2. Orto-Fenantrolina clorhidrato monohidrato. ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Almacenada como indicador).
3. Agua destilada.

## 8.5 Procedimiento

### Sección A. Cinética: Determinación de la ley de velocidad.

1. El profesor preparará una solución acuosa al 0.1 % de Tris 1,10-fenantrolina de hierro (II) o ferroína  $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$  para todo el grupo. El equipo preparará las siguientes soluciones acuosas: 50.0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.50 M y 50.0 mL de ferroína  $7.5 \times 10^{-5}$  M. A partir de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.50 M preparará, por dilución, otra de ácido sulfúrico 0.050 M (50.0 mL). Ver hoja de seguridad de los reactivos: sulfato de hierro, ferroína y o-fenantrolina. Soliciten al técnico de laboratorio (o laboratorista o coordinador de laboratorios) un frasco para desechos de los residuos de las soluciones acuosas.
2. Para la determinación del orden de reacción, se llevarán a cabo dos experimentos a temperatura ambiente, usando una misma concentración inicial de ferroína:  $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 7.5 \times 10^{-5}$  M y variando la de  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ . Para el primer experimento  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.50$  M, y para el segundo será de  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.050$  M.
3. Se mezclan volúmenes iguales (3.0 mL) de las soluciones acuosas de ferroína y ácido sulfúrico, e inmediatamente se comienza a medir el tiempo. Se harán las mediciones de absorbancia (A) y tiempo (t) a una  $\lambda = 510$  nm, a intervalos de tiempo de 3 a 5 minutos por aproximadamente 50 minutos (Tabla 1). La misma metodología se aplica para el experimento 2.

Tabla 1. Datos de absorbancia (A) y tiempo (t).

t/min	3	6	9	12	15	.....	50
Exp. 1							
A							
Exp. 2							
A							

4. Deben demostrar que la reacción es de orden cero con respecto a la concentración del ácido sulfúrico y orden uno con respecto a  $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ .

### Sección B. Cinética: Determinación de la energía de activación

1. Se usarán las mismas concentraciones de ferroína y ácido sulfúrico que en el experimento 1, Sección A), pero variando la temperatura (Ej. 30 °C, 40 °C y 50 °C). Para ello emplearán un baño térmico con circulación de agua (Tabla 2).

Tabla 2. Datos de absorbancia (A) y tiempo (t) a cada temperatura (T).

T/°C	A	t/min
20		
30		
40		
50		

### Sección C. Termodinámica: Determinación de la constante de equilibrio

Se hará la determinación de la constante de equilibrio para la reacción inversa de (1) siguiente:

$$\text{Fe}_{(ac)}^{2+} + 3\text{phenH}_{(ac)}^+ + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \longleftrightarrow \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}_{(ac)} + 3\text{H}_3\text{O}_{(ac)}^+ \quad (2)$$

- Se prepararán dos soluciones acuosas: 50.0 mL de  $\text{FeSO}_4$   $2.5 \times 10^{-5}$  M y 50.0 mL de o-fenantrolina  $5.0 \times 10^{-4}$  M. Para mejorar la solubilidad de la o-fenantrolina se sugiere usar el clorhidrato de esta.
- Se mezclan volúmenes iguales (3.0 mL) de ambas soluciones; como la reacción es lenta a temperatura ambiente, **la lectura de absorbancia (A)** ( $\lambda=510$  nm) de esta mezcla se hará **una semana después**, que es cuando se considera que la reacción alcanzó el equilibrio (segunda sesión de laboratorio). Se espera que la solución cambie de color (de incolora a rosa) por la formación del complejo de hierro. Guarden su frasco etiquetado con el nombre de la solución, del alumno y fecha.
- Aparte, deberán hacer una curva de calibración con la solución de ferroína con al menos 4 concentraciones dentro del intervalo de concentración esperado ( $3.0-7.5 \times 10^{-5}$  M). Las soluciones se prepararán por dilución a partir de la solución concentrada ( $7.5 \times 10^{-5}$  M). Se sugiere usar un volumen total de 10.0 mL. Hagan las mediciones de absorbancia (A) de cada una de las soluciones.

Tabla 3. Datos de: concentración [Ferroína] vs absorbancia (A).

[Ferroína]/M				
A				

4. Después de una semana, hagan la lectura de absorbancia (A).  
Lectura de la absorbancia de la mezcla de equilibrio:  $A = \text{___}$  ( $\lambda=510$  nm).

## 8.6 Resultados

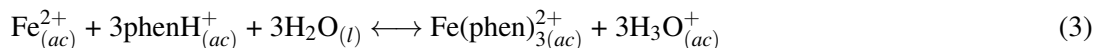
### Secciones A y B. Determinación de los órdenes y constantes de reacción (k).

- Experimento 1.  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.50$  M. Datos de A y t para gráfica:  $\ln A$  vs  $t$ .
- Experimento 2:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.050$  M. Datos de A y t para gráfica:  $\ln A$  vs  $t$ .
- Verificar el orden parcial uno con respecto a la ferroína.
- Indicar los valores de las constantes de pseudo primer orden,  $k'_1$  y  $k'_2$ .
- Verificar el orden "b" con respecto al ácido sulfúrico por el método de velocidades iniciales con los datos de los experimentos 1 y 2, sabiendo que la  $k'_1 = k [\text{H}_2\text{SO}_4]_1^b$  y  $k'_2 = k [\text{H}_2\text{SO}_4]_2^b$
- Establecer la ley de velocidad de la reacción.
- Determinar el valor de la constante de velocidad absoluta  $k$ , con sus unidades respectivas.

**Determinación de los valores de  $k$  para cada temperatura.**

- Figuras de  $\ln A$  vs  $t$  para cada temperatura ( $T$ ).
- Tabla 4. Valores de  $k$ ,  $T$ (K),  $\ln k$  y  $1/T$  ( $K^{-1}$ )
- Figura de  $\ln k$  vs  $1/T$ . Valor de la pendiente
- Determinar la energía de activación ( $E_a$ ) en unidades de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Sección C. Determinación de la constante de equilibrio (K) para la reacción inversa de (1)**



- Curva de calibración. Hacer la gráfica de [Ferroína] vs Absorbancia ( $A$ ).
- En la curva de calibración, con la lectura de absorbancia ( $A$ ) una semana después, determinen el valor de la  $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_{eq}$ .
- Establezcan cuáles serán las concentraciones al equilibrio de cada una de las especies. Completen la tabla 5.
- Escriban la expresión de la constante de equilibrio. Valor de la constante de equilibrio:  $K = \dots$ . Indica la temperatura ambiente:  $T = \dots^\circ\text{C}$

Tabla 5. Datos de las concentraciones.

	$[\text{FeSO}_4]/\text{M}$	$[\text{H}^+]/\text{M}$	$[\text{PhenH}^+]/\text{M}$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]/\text{M}$
Inicial				
Equilibrio				

**8.7 Cuestionario**

1. ¿El orden experimental coincidió con el dado en la literatura? En caso de que no, ¿a qué lo atribuyen?
2. ¿La linealidad de las gráficas fue determinante para decidir sobre el orden con respecto a la ferroína? Expliquen.
3. ¿Qué otro método podrían aplicar para la determinación de la constante de velocidad?
4. A partir de los órdenes obtenidos para la ferroína y para el ácido sulfúrico, ¿Podrían decir que la reacción se lleva a cabo en una sola etapa? Expliquen.
5. ¿El valor de la energía de activación coincidió con el dado en la literatura? ¿En qué porcentaje varió?
6. El valor obtenido para su constante de equilibrio ¿coincidió con el reportado en la literatura? ¿En qué porcentaje varió?

**Bibliografía**

1. Laidler K. J. *Cinética de Reacciones*. Ed. Alambra S.A., 1987.
2. Avery H. E. *Basic Reaction Kinetics and Mechanisms*, McMillan Press, London 1974.
3. Lee T. S., Kolthoff I.M., and Leussing D.L. Reaction of ferrous and ferric iron with 1,10-phenantroline. I. Dissociation constants of ferrous and ferric phenantroline. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2348. 1948. DOI: <https://doi.org/10.21/ja1187a012>
4. Sattar S. A unified kinetics and equilibrium experiment: rate law, activation energy, and equilibrium constant for the dissociation of ferroin. *J. Chem. Ed.*, 88 (4) 457, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed100797s>.



# Electroquímica

**Fundamentos teóricos** ..... 59

## **9** **Determinación del área real de electrodos de platino por adsorción de hidrógeno usando voltamperometría cíclica** .... 65

- 9.1 Objetivos
- 9.2 Cuestionario previo
- 9.3 Introducción
- 9.4 Parte experimental
- 9.5 Preparación de los electrodos (por el profesor, antes de la sesión de práctica)
- 9.6 Procedimiento
- 9.7 Resultados
- 9.8 Cuestionario

## **10** **Evaluación de la corrosión de acero en medio acuoso** ..... 69

- 10.1 Objetivos
- 10.2 Cuestionario previo
- 10.3 Introducción
- 10.4 Parte experimental
- 10.5 Preparación del electrodo de trabajo (previa al experimento, realizada por el profesor)
- 10.6 Procedimiento
- 10.7 Resultados
- 10.8 Cuestionario

## **11** **Comportamiento electroquímico de una solución de ferricianuro de potasio aplicando voltamperometría cíclica** ..... 75

- 11.1 Objetivos
- 11.2 Cuestionario previo
- 11.3 Introducción
- 11.4 Parte experimental
- 11.5 Preparación de los electrodos (antes de la sesión de práctica)
- 11.6 Soluciones electrolíticas
- 11.7 Procedimiento
- 11.8 Resultados
- 11.9 Cuestionario

## **12** **Estructura y contenido de algunas pilas primarias** ..... 81

- 12.1 Objetivos
- 12.2 Cuestionario previo
- 12.3 Introducción
- 12.4 Parte experimental
- 12.5 Procedimiento
- 12.6 Datos
- 12.7 Resultados
- 12.8 Cuestionario





## Fundamentos teóricos

El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química es la **electroquímica**. Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad en una celda galvánica, o la electricidad se usa para inducir una reacción química no espontánea; éste último proceso se llama electrólisis y se efectúa en una celda de electrolítica.

Una celda electroquímica (Figura 1) es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. Los componentes fundamentales de las celdas electroquímicas son el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación o **ánodo** y el electrodo donde se efectúa la reducción o **cátodo**, ambos sumergidos en disoluciones que contienen a los cationes o aniones correspondientes. Además, para completar el circuito eléctrico, las disoluciones se conectan a un conductor o puente salino, que permite el paso de los cationes o aniones de una semicelda a otra. Las reacciones electroquímicas son de naturaleza heterogénea ya se efectúan en la interfase electrodo/solución por lo que el área del electrodo es fundamental en la determinación de la respuesta de este tipo de procesos redox.

La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo se mide experimentalmente con un voltímetro donde la lectura, en volts, es el voltaje o potencial de la celda ( $E^0_{celda}$ ). Los electrones generados durante la reacción redox fluyen a través de un circuito externo que da lugar a una corriente eléctrica (I) que se mide por medio de un amperímetro donde la lectura está en Amperes (A).

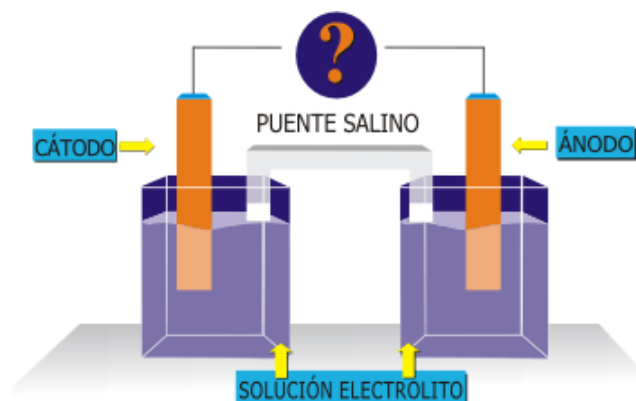


Figura 1. Esquema de una celda electroquímica.

De acuerdo con el sistema internacional de unidades (SI), la energía se reporta en joule (J), la corriente en ampere (A), el tiempo en segundos (s) y el potencial eléctrico en volt (V). En estas unidades el producto de corriente por el tiempo da la cantidad de carga eléctrica (q) en coulomb (C). Por tanto, se tiene:

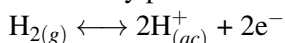
$$q = I \cdot t \quad (1)$$

En tanto que el producto del voltaje de la celda (volt) por la carga eléctrica total (C) se expresa como:

$$\text{Energía eléctrica [=} \text{volts (V) } \times \text{Coulombs (C) [=} \text{Joules (J); (1J [=} 1\text{C} \times 1\text{V)} \quad (2).$$

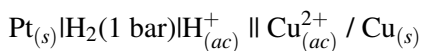
En una **celda galvánica**, en la cual se produce una reacción química, existe una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos que se ocasiona por el flujo de electrones en el circuito externo. Este potencial o **fuerza electromotriz** (fem) de la celda permite predecir la dirección de una reacción química. Existe una relación termodinámica entre el cambio de la energía de Gibbs ( $\Delta G$ ) y la fem de la celda que conduce a la determinación de la constante de equilibrio (K). La conocida **ecuación de Nernst** relaciona la fem de la celda con las actividades de las especies en solución.

El electrodo que se utiliza normalmente como estándar se denomina electrodo estándar de hidrógeno. Consta de un electrodo de platino sumergido en una solución 1 M de iones de hidrógeno que se mantiene a la presión de 1 bar y 25 °C. Se hace burbujear hidrógeno gaseoso sobre el electrodo y pasa a la solución formando iones hidrógeno o protones y electrones según:



El **electrodo estándar de hidrógeno** no es el más conveniente por la necesidad de hacer burbujear hidrógeno sobre un electrodo de platino. Es posible usar otros electrodos estándar, como el de calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), el de vidrio que contiene una solución de HCl, o el de sulfato de mercurio ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).

En una celda en la cual se combina un electrodo estándar de hidrógeno con un electrodo de cobre sumergido en una solución de  $\text{Cu}^{2+}$ , cuya concentración es diferente de uno, se representa como:



El cambio de energía de Gibbs para esta reacción es:

$$\Delta G = -RT[\ln K^0 - \ln \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)]$$

Y además se tiene que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 = -nFE^0 \quad (3)$$

Donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción de la celda,  $E^0$  es la fem, y  $F$  es la constante de Faraday.

Entonces, reordenando, se tiene al final la **ecuación de Nernst**:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) \quad (4).$$

Por otra parte, en la **electrocatalisis**, que es un área de la catálisis heterogénea que estudia a las reacciones electroquímicas, uno de los parámetros más importantes es el área real de la superficie del electrodo, lo cual determina la actividad del electrocatalizador. El estudio de los procesos en superficies sólidas es fundamental ya que estos procesos pueden ser constructivos, como en la catálisis, o destructivos, como en la corrosión.

El mecanismo de la electrocatalisis está basado en la transferencia de carga entre el electrodo y la especie electroactiva a través de la superficie del electrodo. Por ello la velocidad de reacción, y en consecuencia la corriente, es proporcional al área superficial real del electrodo.

El ojo humano no es capaz de observar la microtopografía de un electrodo. Por esto, existen instrumentos de medición capaces de determinar el área geométrica de los electrodos, pero no son capaces de determinar el área real involucrada en procesos microscópicos. La Figura 2, muestra la representación de la vista lateral de una superficie dependiendo de la escala de observación. Desde un punto de vista macroscópico la **superficie del electrodo** puede parecer perfectamente lisa, pero

la presencia de escalones, hoyos, grietas y terrazas dan un área superficial real que es mayor a la aparente.

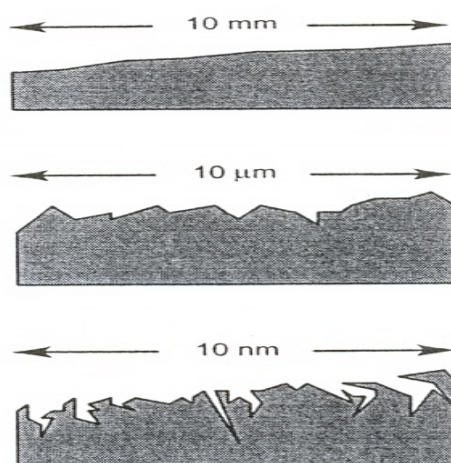


Figura 2. Diferencias en detalle de una superficie sólida dependiendo de la resolución del instrumento de observación.

Para medir un **área superficial real de electrodo** se requiere un sensor microscópico. Una opción para esto es la adsorción de átomos gaseosos o moléculas sobre la superficie sólida. Una molécula de gas puede ser adsorbida sobre una superficie sólida por interacciones débiles (**fisisorción**) o por interacciones fuertes (**quimisorción**). Si la fisisorción tiene lugar, las partículas de gas cubren la superficie del electrodo formando una **monocapa** sobre la cual sucesivas capas de gas pueden adsorberse (figura 3-a). En este caso el área superficial real puede ser evaluada midiendo la cantidad de gas adsorbido y el área ocupada por cada átomo o molécula gaseosa. Entonces, el **área superficial real**,  $S_r$ , está dada por:

$$S_r = n_a N_a a_a \quad (5)$$

Donde  $n_a$  es la cantidad en moles de gas adsorbido en la monocapa,  $N_a$  es el número de Avogadro, y  $a_a$  es el área ocupada por cada partícula adsorbida.

Cuando el gas está adsorbido por quimisorción, cada átomo o molécula de gas está unido a un sitio de adsorción por un enlace. En el caso de una superficie metálica este sitio de adsorción es, generalmente, un átomo (figura 3-b). La evaluación del área superficial real requiere, en este caso, de la determinación de la cantidad de gas adsorbido y de la densidad atómica superficial del metal teóricamente liso (a partir de datos cristalográficos).  $S_r$  está dado en este caso como:

$$S_r = \frac{n_a N_a}{d_m} \quad (6)$$

donde  $d_m$  es la densidad atómica superficial del metal.

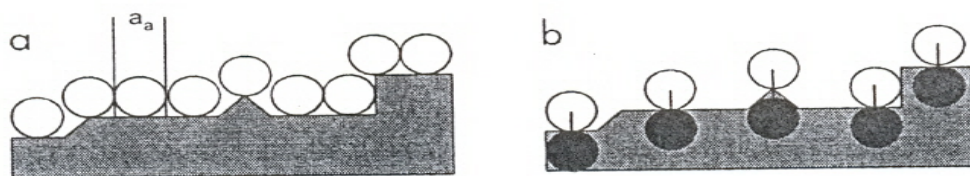


Figura 3. Acomodo de las partículas de adsorbato en: (a) fisisorción y (b) quimisorción.

## Conceptos básicos

La adsorción de hidrógeno sobre la superficie de un electrodo de platino se logra por la aplicación de potenciales suficientemente negativos al electrodo cuando éste está en solución acuosa. En la **voltamperometría cíclica**, se aplica una diferencia de potencial variable a una celda electrolítica, que contiene un microelectrodo. Al aplicar el voltaje, se genera una determinada intensidad de corriente, que varía a medida que se realiza un barrido de voltaje aplicado al electrodo,

así se obtiene el **voltamperograma cíclico** (I vs E) del electrodo de platino en medio ácido (Figura 4.a).

En la figura 4.a se observan tres regiones en las que pueden distinguirse: a) la “región del oxígeno” que se encuentra a potenciales positivos y se observa durante el barrido de potencial en sentido positivo antes de la evolución de O<sub>2</sub>. En esta región se forma una monocapa de óxido de platino hidratado que implica una corriente anódica; b) en la parte central del voltamperograma solo se observa una corriente positiva (anódica) muy pequeña durante el barrido en sentido positivo y otra corriente negativa muy pequeña (catódica) durante el barrido en sentido negativo. Esta es la región de “doble capa” donde sólo ocurren procesos capacitivos; c) finalmente, se encuentra la “región del hidrógeno” a potenciales negativos y ésta es la región más importante para los fines de esta práctica. Conforme se aplican potenciales más negativos, la reducción de H<sup>+</sup> y la adsorción de átomos de H se hace mayor:



Este proceso continúa conforme el potencial del electrodo se hace más y más negativo, hasta que se logra la formación de una monocapa de H<sub>(ads)</sub>. Una vez que la superficie de Pt está totalmente cubierta por átomos de hidrógeno, tiene lugar la formación de moléculas adsorbidas de H<sub>2</sub>:



Estas moléculas adsorbidas tienden a unirse para formar burbujas de hidrógeno que abandonan la superficie del electrodo cuando han llegado a ser suficientemente grandes:



En este punto se está aplicando al electrodo un potencial alto y negativo y muchos sitios libres están expuestos a la solución. Los pasos 7, 8 y 9 ocurren sucesivamente a alta velocidad y generan el crecimiento agudo de la corriente catódica conocido como la evolución de hidrógeno. La formación de la monocapa de H<sub>(ads)</sub> puede ser fácilmente detectada por el potencial al cual la corriente catódica aumenta rápidamente. Cuando el barrido de potencial es invertido tienen lugar los procesos descritos en sentido opuesto y se observa la corriente anódica en la región del hidrógeno. Se trata de procesos de quimisorción y se puede usar la ecuación (6) para calcular el área superficial real del electrodo de platino. El valor de  $d_m$  está basado en el criterio de Anderson [5], que para un electrodo policristalino de Pt toma el valor de  $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [6].

Puesto que se trata de un proceso de transferencia de carga en el cual la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre un sitio de Pt involucra un electrón, los moles de átomos de hidrógeno adsorbidos pueden calcularse por:

$$n_a = \frac{Q_m}{F} \quad (10)$$

Donde  $Q_m$  es la carga asociada con la formación de la monocapa y  $F$  es la constante de Faraday. Entonces la ecuación (6) se escribe como:

$$S_r = \frac{Q_m N_A}{F d_m} = \frac{Q_m}{e d_m} \quad (11)$$

En la que  $e$  es la carga del electrón y en este caso,  $e \times d_m = (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}) = 208 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Para calcular  $Q_m$ , téngase en cuenta que la corriente que fluye es en general:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (12)$$

Por lo que

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt \quad (13)$$

Donde  $t_1$  es el tiempo al cual la adsorción de hidrógeno inicia y  $t_2$  es el tiempo al cual la monocapa se ha completado. En la Figura 4.(a<sub>1</sub>),  $t_1$  corresponde a la línea vertical discontinua que está más a la izquierda y  $t_2$  es el tiempo justo antes de invertir el barrido de potencial. Se puede tomar  $t_1 = 0$  segundos y  $t_2$  se calcula de la diferencia de potenciales entre los puntos  $t_1$  a  $t_2$  y usando la velocidad de barrido de potencial. Esto genera un valor de carga eléctrica  $Q$  que aún debe corregirse por la carga asociada a los procesos capacitivos de la doble capa en la región de adsorción del hidrógeno,  $Q_{dl}$ , (**Double Layer Capacitive Charge**) por lo que finalmente  $Q_m$  está

dado por:

$$Q_m = Q - Q_{dl} = \int_{t_1}^{t_2} I dt - Q_{dl} \quad (14)$$

Lo antes expuesto queda más claro en el cuadro insertado en la gráfica: Corriente (I) vs Potencial (V) (Figura 4.a).

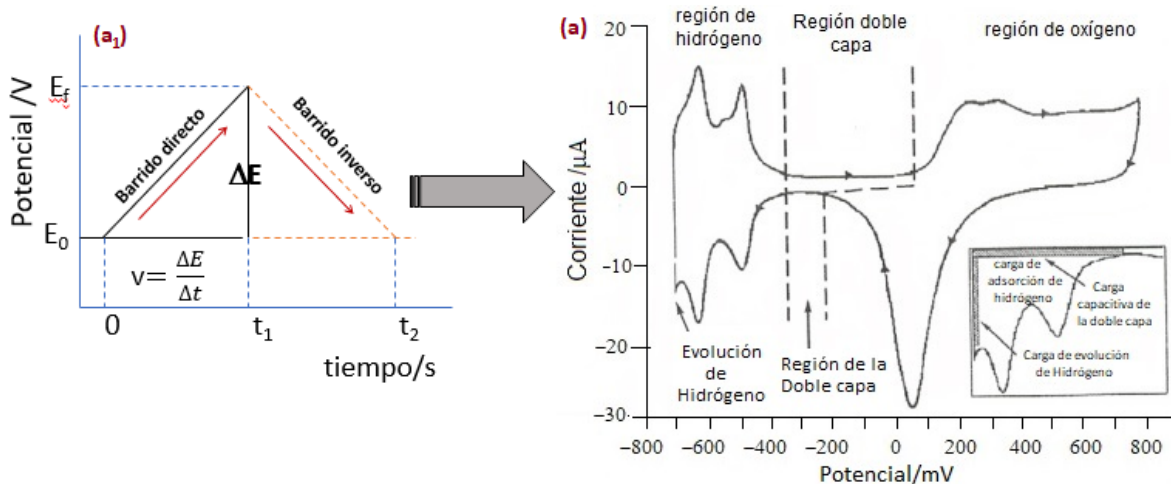


Figura 4: a<sub>1</sub>) Programa de barrido cíclico de potencial ( $E$  vs  $t$ ); a) Voltamperograma.

(I vs E) de un electrodo de platino en solución acuosa de ácido sulfúrico 0.5 M. Los potenciales están dados con respecto al Electrodo de Sulfato de Mercurio (ESM) [1].

Las integrales  $\int I dt$  necesarias se pueden realizar de varias maneras. Sea a través del método gráfico, haciendo las mediciones de áreas a cada tiempo en la gráfica, o usando el método de pesada, que se describe en la práctica 9 (página 65).

## Bibliografía

1. Rodríguez, J. M. D.; Melián, J. A. H.; Peña, J. P. Determination of the real Surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltametry. *J. Chem. Educ.*, 77, 1195-1197. 2000.
2. Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Roberts, J. L. *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed. Wiley. New York, 1995.
3. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley: New York, Reimpresión 2001.
4. Bockris J.O.M., Reddy A.K. *Electroquímica Moderna*. Ed. Reverté. México. 1979.
5. Anderson, J. R. *Structure of Metallic Catalysts*. Academic: London, 1975.
6. Biegler, T.; Rand, D. A. J.; Woods, R. J. *Electroanal. Chem.*, 29, 269. 1971.
7. Atkins P. y De Paula J. *Química Física*. Ed. Médica Panamericana. México. 2008.







## Práctica 9. Determinación del área real de electrodos de platino por adsorción de hidrógeno usando voltamperometría cíclica

### 9.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Conocer los aspectos básicos de la técnica de voltamperometría cíclica.
- Obtener el voltamperograma de un electrodo de platino policristalino.
- Conocer los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en las diferentes regiones del voltamperograma.
- Calcular el área real de la superficie de un electrodo de platino.
- Calcular el factor de rugosidad de un electrodo de platino.

### 9.2 Cuestionario previo

1. Explica brevemente ¿en qué consiste la técnica de voltamperometría cíclica?
2. ¿Qué significa “electrodo policristalino”?
3. ¿Para qué sirve un electrodo de referencia?
4. ¿Por qué se burbujea con  $N_2$  antes del experimento?
5. ¿Cómo funciona la trampa de oxígeno de pirogalol?

### 9.3 Introducción

En esta práctica se realiza un experimento relativamente sencillo basado en los conceptos de la fisicoquímica y específicamente de la electroquímica, con el cual el área real de la superficie de un electrodo es determinada a partir de la técnica de voltamperometría cíclica. En esta técnica al aplicar el voltaje se genera una determinada intensidad de corriente, que va variando a medida que cambia el voltaje aplicado, así se obtiene el voltamperograma del electrodo. (Ver explicación y Figura 4, de la sección: Fundamentos teóricos).

Este experimento está basado en la referencia 1 y detalles de la técnica que se aplica se pueden consultar en las referencias [2] y [3]. Para realizar esta práctica solo se requieren conocimientos básicos de la química general, electroquímica (referencia [4]) y matemáticas.

## 9.4 Parte experimental

### Material y reactivos (Por grupo)

1. Potenciostato - galvanostato, con control computarizado.
2. Celda electroquímica con tapa de cinco entradas esmeriladas (Proporcionada por el profesor).
3. Tanque de nitrógeno, pureza 95 %, con manómetro y manguera.
4. Trampa de oxígeno, con base en pirogalol.
5. Electrodo de platino: disco o alambre.
6. Electrodo de referencia de sulfatos (ESM),  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ .
7. Electrodo auxiliar de alambre de platino.
8. 1 Termómetro de 0 a 100 °C.
9. 1 Parrilla eléctrica.
10. 1 Agitador magnético.
11. 1 Matraz aforado de 250 mL.
12. 1 Pipeta graduada de 2.0 mL.
13. 2 Vasos de precipitados de 100 mL.
14. 1 Soporte.
15. 1 Pinza.
16. 1 Propipeta.
17.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.
18.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .
19. Agua desionizada.

## 9.5 Preparación de los electrodos (por el profesor, antes de la sesión de práctica)

Los electrodos de trabajo que se utilizarán en esta práctica serán discos (o alambre) metálicos empujados en cápsulas de teflón. La superficie de los electrodos requiere de una limpieza mecánica, la cual consiste en pulir la superficie con alúmina de tamaño de partícula  $0.05 \mu\text{m}$ , lavarlos con agua desionizada y someterlos a un baño de ultrasonido por 15 minutos, esto con la finalidad de desprender cualquier partícula de alúmina que estuviera incrustada en la superficie metálica, finalmente el electrodo se lava con agua desionizada y se seca.

## 9.6 Procedimiento

1. Preparar 250 mL de una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.50 M.
2. Preparar unos 10 mL de una solución acuosa saturada de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  para el electrodo de referencia.
3. Esta práctica se realiza usando una celda convencional de vidrio de tres electrodos y de preferencia con temperatura controlada (Figura 1). Es necesario que la celda tenga tapa con cinco juntas esmeriladas; se usan tres para los electrodos y dos para la entrada y salida de nitrógeno.
4. El electrodo de trabajo puede ser una pequeña lámina o inclusive alambre de platino con área geométrica aproximada de  $0.2 \text{ cm}^2$ . Se debe medir el diámetro del electrodo que en este caso es un círculo. Como contra-electrodo se puede usar un alambre de platino con área mayor a la del electrodo de trabajo (Pt). El electrodo de referencia es un electrodo de sulfato de mercurio (ESM), que se representa como  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ . Este electrodo se sumerge en una solución saturada de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

No se recomienda el uso de electrodos de referencia que contienen cloruros, tales como  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  o  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; esto se debe a la posible difusión del ion  $\text{Cl}^-$  hasta la superficie del electrodo de trabajo. Aún a baja concentración, el ion  $\text{Cl}^-$  se adsorbe fuertemente a la superficie de platino y bloquea los sitios activos, lo cual enmascara la superficie real del electrodo. Si se desea, los potenciales medidos con respecto al ESM pueden transformarse a la escala del electrodo normal de hidrógeno (ENH) con solo sumar 640 mV.

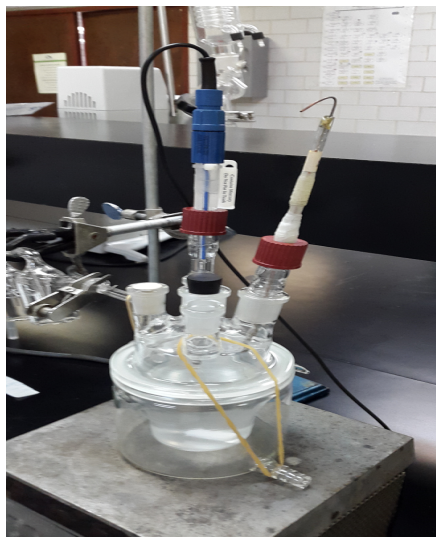


Figura 1. Foto de la celda electrolítica.

5. La solución electrolítica se prepara con base en agua desionizada y es 0.50 M de ácido sulfúrico. Esta solución se introduce en la celda. El profesor realiza el montaje de la celda, donde el electrodo de referencia se conecta al cable blanco, el electrodo auxiliar al cable rojo y el electrodo de trabajo al cable negro. Se burbujea nitrógeno por al menos 20 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Durante todo el experimento se mantiene el flujo de  $N_2$  sobre la superficie de la solución, con lo cual se evita la entrada de aire y se mantiene en agitación (agitador magnético). Es importante verificar que no haya burbujas en el electrodo de trabajo.
6. Se elige y anota el potencial de corriente nula y se procede a hacer la medición. Los voltamperogramas (Corriente (I) vs Potencial (E)) se obtienen a 25 °C (pero puede ser otra temperatura, constante) aplicando una velocidad de barrido de potencial entre 50 mV/s y 70 mV/s y entre los límites de -665 mV a 800 mV. Para obtener un voltamperograma reproducible se requiere aplicar barridos continuos por al menos 10 minutos; este tratamiento, llamado “activación del electrodo”, sirve para oxidar posibles impurezas orgánicas adsorbidas en la superficie del electrodo. Se quita la agitación mientras se realiza el barrido. Algunas veces este proceso no es capaz de oxidar a algunas impurezas y se requiere extender el potencial a valores un poco más positivos durante algunos ciclos. Una vez que se logra obtener un voltamperograma que ya no cambia en barridos sucesivos, éste se registra y su apariencia debe ser como el de la Figura 2.
7. Al final, grabar los datos en una memoria USB.

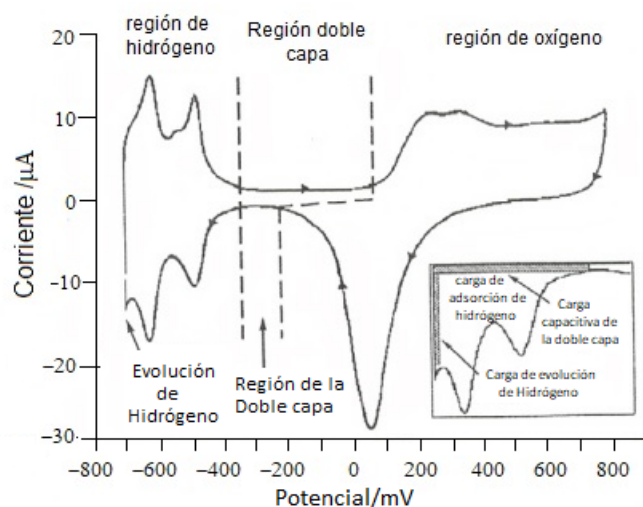


Figura 2. Voltamperograma (Corriente vs Potencial) del electrodo de Pt en medio ácido usando como electrodo de referencia el ESM.

## 9.7 Resultados

- Graficar el voltamperograma cíclico a partir de los datos de corriente (I) y Potencial (E).
- Determinar  $Q_m$  integrando la parte catódica de la gráfica I vs t, que corresponde a la región del hidrógeno adsorbido, haciendo la corrección por la parte que corresponde a la carga de la doble capa  $Q_{dl}$  (parte sombreada en recuadro de la gráfica de la Figura 2) (**Método gráfico**). Hay que fraccionar la gráfica en diferentes partes para determinar las áreas y luego obtener la sumatoria correspondiente  $\int Idt$ . Es posible estimar los valores de tiempo asociados a cada valor de voltaje mediante la velocidad de barrido que está dada en mV/s.
- Comparen el valor  $Q_m$  con el obtenido por el **Método de pesada**, que consiste en trasladar la parte correspondiente a la región de adsorción de hidrógeno (recuadro de la Figura 2), a una hoja tamaño carta. Midan los lados de la hoja para conocer el área total, eliminar la parte sombreada y pesar la hoja ( $m_{hoja}$ ). Calculen la carga ( $Q_{hoja}$ ). Luego, recorten el área de interés y pesen ( $m_{Hads}$ ). Determinen la  $Q_{ads}$  o  $Q_m$  por correlación con el de la hoja ( $Q_{hoja}$ ).
- Comparen el valor obtenido del área geométrica ( $S_g$ ) con el del área real ( $S_r$ ). Por ejemplo, para un electrodo de  $0.2 \text{ cm}^2$  de área geométrica es posible obtener un valor de  $Q_m$  de aproximadamente  $62.5 \mu\text{C}$ . Con la ecuación (14) (Sección: Fundamentos Teóricos de Electroquímica, página 81) se obtiene un valor de área real de  $0.3 \text{ cm}^2$ . Este resultado no es extraño aun cuando es 50% mayor a la superficie geométrica del electrodo. Debe tenerse en cuenta que el proceso de pulido, o ausencia de él, del electrodo afecta la rugosidad de la superficie y en consecuencia el valor de área real.
- El cociente del área real calculada con respecto al área geométrica se reporta como el factor de rugosidad del electrodo:

$$\gamma = \frac{S_r}{S_g} \quad (9.1)$$

- Discutan los resultados obtenidos y den las conclusiones que consideren pertinentes.

## 9.8 Cuestionario

1. ¿Qué factores pueden afectar la forma del voltamperograma del platino?
2. ¿Existe alguna otra forma de evaluar el área real de la superficie de un electrodo de platino? Si la respuesta es afirmativa, descríbanla brevemente.
3. ¿Por qué es importante conocer el factor de rugosidad?

## Bibliografía

1. Rodríguez, J. M. D.; Melián, J. A. H.; Peña, J. P. Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 77, 1195-1197. 2000.
2. Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Roberts, J. L. *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed. Wiley. New York, 1995.
3. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley. New York, (Reimpreso), 2001.
4. Bockris J.O.M., Ready A.K. *Electroquímica Moderna*. Ed. Reverté, México. 1979.
5. Anderson, J. R. *Structure of Metallic Catalysts*. Academic: London, 1975.
6. Biegler, T.; Rand, D. A. J.; Woods, R. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area hydrogen adsorption. *J. Electroanal. Chem.*, 29, 269. 1971.





## Práctica 10. Evaluación de la corrosión de acero en medio acuoso

### 10.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Calcular la velocidad de corrosión del acero en dos ambientes corrosivos.
- Determinar el potencial de corrosión del acero W-304.

### 10.2 Cuestionario previo

1. Explica ¿qué entiendes por corrosión?
2. ¿Por qué el medio ambiente favorece la corrosión de los metales?
3. La corrosión ¿se puede considerar como un proceso de tipo redox?
4. ¿Cuáles son los parámetros más importantes del proceso de corrosión?
5. ¿Cuáles son los factores que afectan a la velocidad de corrosión?

### 10.3 Introducción

La evaluación de la corrosión de metales en el área de Electroquímica es una práctica muy común, ya que este proceso es de gran importancia en la industria por las enormes pérdidas económicas que genera. La corrosión de los metales provoca daños estructurales y en el equipamiento de industrias como: petrolera, construcción, farmacia etc. Por lo que el estudio del proceso de corrosión es de fundamental importancia para los estudiantes de química y de ciencia de materiales.

El deterioro de los metales expuestos a diferentes medios industriales y ambientales genera la necesidad de estudiar las reacciones químicas involucradas en la corrosión, así como el diseño de estrategias para la prevención de materiales sometidos a diferentes ambientes químicos. El conocimiento de los factores que influyen en el proceso de corrosión y su velocidad de propagación, permitirán realizar la selección de los materiales más adecuados y resistentes al medio ambiente al que estarán sometidos, prolongando de esta manera su vida útil.

Una evaluación previa de la corrosión de metales permitiría ahorrar millones de dólares a la industria. Debido a la importancia de este proceso, se propone un estudio para evaluar la corrosión de materiales metálicos que se utilizan en la vida diaria.

Para que el estudiante tenga contacto con este proceso, se seleccionó como muestra una placa de acero que será sometida a uno de los procesos de corrosión en dos medios electrolíticos: a) ácido sulfúrico o b) cloruro de sodio.

Si tomamos a la ecuación de Nernst (ecuación (4)) de la Sección: Fundamentos Teóricos de Electroquímica y considerando que se tiene un sistema Red-Ox que está en equilibrio, esto es, cuando la intensidad de corriente neta por el electrodo es cero. Por tanto, la actividad faradaica puede definirse en términos de la intensidad de corriente de intercambio,  $i_o$ , dado que en estas condiciones la corriente catódica ( $i_c$ ) y la corriente anódica ( $i_a$ ) se igualan,  $i_c = i_a = i_o$ . Ahora, si a la diferencia ( $E - E_{eq}$ ) la llamamos sobretensión,  $\eta$ , tendremos la **ecuación de Butler-Volmer**:

$$i = i_o \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (10.1)$$

Cuando las desviaciones del potencial aplicado respecto del potencial de equilibrio son pequeñas, es decir, cuando la sobretensión aplicada es baja y positiva ( $\eta \leq 20 - 30$  mV) la corriente es anódica y cuando es baja y negativa la corriente es catódica. En estas condiciones las exponenciales de la ecuación original, se pueden desarrollar mediante la aproximación de  $e^x = (1 + x + \dots)$  cuando  $x \rightarrow 0$ , para finalmente obtener:

$$i = - \left[ \frac{i_o \alpha n F}{RT} \right] \eta \quad (10.2)$$

Si suponemos que se aplica una sobretensión grande ( $\eta$ ) en el sentido de la reducción, tendremos:

$$i = i_o \exp \left[ - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] \quad (10.3)$$

Tomando logaritmos se tiene:

$$\ln i = \ln i_o - \left[ \frac{\alpha n F}{RT} \right] \eta \quad (10.4)$$

Transformando a logaritmo decimal y despejando  $\eta$ :

$$\eta = \left[ \frac{2.3RT}{\alpha n F} \right] \log i_{(neta)} - \left[ \frac{2.3RT}{\alpha n F} \right] \log i_o \quad (10.5)$$

Esta expresión es equivalente a la **ecuación de Tafel**:

$$\eta = a + b \log i \quad (10.6)$$

La ecuación (5) permite obtener una gráfica del tipo de la Figura 1, donde a partir de la pendiente es posible obtener el término  $[(2.3R)/\alpha nF]$ , y el valor de  $\alpha$ , y del punto de intersección de las dos rectas, el potencial ( $nF$ ) y la intensidad de corrosión  $i_o$ .

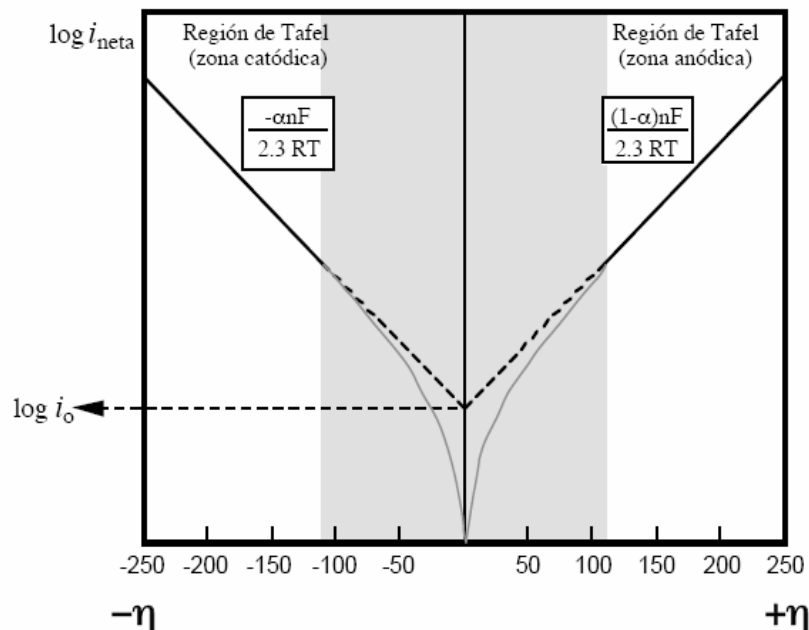


Figura 1. Gráfico de  $\log i$  vs  $\eta$  mV.

## 10.4 Parte experimental

### Material y reactivos (Por grupo)

1. Un potencióstato-galvanostato con control computarizado.
2. Celda electroquímica de vidrio con tapa de cinco entradas esmeriladas.
3. Electrodo de Referencia de calomel.
4. Electrodo auxiliar (una barra de grafito).
5. Trampa de oxígeno, con base en pirogalol.
6. Balanza Analítica.
7. 1 Parrilla eléctrica.
8. 1 Agitador magnético.
9. 1 Soporte con pinza.
10. 1 Multímetro digital.
11. Cables y caimanes.
12. 1 Matraz aforado de 250 mL.
13. 1 Pipeta graduada de 2 mL.
14. 2 Vasos de precipitado de 100 mL.
15. 1 Propipeta.
16. 1 Espátula
17. 1 Baño de ultrasonido (opcional, para limpieza del electrodo de trabajo).
18. Lijas de agua No. 4600 (opcional, para limpieza del electrodo de trabajo).
19. Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
20. Cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ )
21. Etanol o alcohol absoluto, grado analítico (opcional).
22. Acetona (grado analítico) (opcional).
23. Agua desionizada (18  $\text{M}\Omega\text{cm}$ ).
24. Tanque de nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ), pureza 95 %, con manómetro y manguera.
25. Se utilizará para este experimento como electrodo de trabajo, una placa de acero W-304, previamente limpio y proporcionado por el profesor, que tiene la siguiente composición: 0.30 % de C, 0.65 % de Mn, 0.62 % de S, 0.02 % de P y 98.4 % de Fe (W/W).

### 10.5 Preparación del electrodo de trabajo (previa al experimento, realizada por el profesor)

La placa de acero W-304 será sometida a un tratamiento de limpieza superficial, que consiste en un pulido con una lija de agua y posteriormente se desengrasará con acetona y lavará con alcohol absoluto en un baño de ultrasonido y finalmente se secará en flujo de aire caliente. La acetona y el etanol tendrán una pureza de grado analítico.

### 10.6 Procedimiento

#### 10.6.1 Preparación de la superficie del acero

La muestra de acero W-304 con un área geométrica de  $1 \text{ cm}^2$  (Verificar la medida del diámetro) que fue limpiado previamente, será sometida a la corrosión utilizando una de las dos soluciones electrolíticas: A) 2.0 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o B)  $\text{NaCl}$  al 6.5 % en masa. Según el caso, preparar soluciones acuosas, 250 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.0 M) o 250 mL  $\text{NaCl}$  (6.5 % en masa). Estas soluciones se utilizarán como medios corrosivos y se prepararán disolviendo en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (o en  $\text{NaCl}$ ) con agua desionizada de calidad de 18  $\text{M}\Omega\text{cm}$ . Se usará  $\text{N}_2$  gaseoso para desoxigenar a las soluciones electrolíticas durante los experimentos.

#### Experimentos electroquímicos

1. Se arma la celda de vidrio electroquímica de tres electrodos y se coloca una solución electrolítica o corrosiva ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.0 M o  $\text{NaCl}$  6.5 %) y los tres electrodos: de trabajo (placa





- A partir de sus datos experimentales, calculen la velocidad (tasa) de corrosión ( $v$ ), que se define como la densidad de corriente, por unidad de tiempo, y por unidad de área, en el medio corrosivo usado:  $v = I/(nFA)$ .

## 10.8 Cuestionario

1. De acuerdo con información obtenida ¿en cuál de los medios electrolíticos (ácido o cloruros) se favorece la corrosión del acero?
2. En medio ácido se observa una reacción más vigorosa sobre la superficie del acero que en el medio de cloruros. En función de estas afirmaciones, investiga las reacciones que ocurren en la interfase.
3. Considerando que la corrosión es la reacción anódica, escribe el proceso que se presenta en el cátodo de la celda electroquímica.

## Bibliografía

1. Onuchukwu A. I., Obande O.D., Corrosion evaluation of a metal in aqueous media: student corrosion experiment. *J. Chem. Education*, 63, 3, 269-270. 1986.
2. Bockris, J.O.M., Reddy, A.K. *Electroquímica Moderna*. Ed. Reverté. México. 1979.
3. Bard, A.J., Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*. Ed. Wiley. Reimpreso. México. 2001.
4. Costas, J.M. *Fundamentos de Electrónica: Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones* (pag. 317-332). Ed. Alhambra. Madrid. 1981.
5. Atkins, P. y De Paula, J. *Química Física*. Ed. Médica Panamericana. México. 2008.





## Práctica 11. Comportamiento electroquímico de una solución de ferricianuro de potasio aplicando voltamperometría cíclica

### 11.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

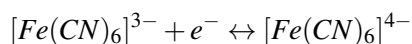
- Identificar las características de un proceso electroquímico reversible.
- Determinar experimentalmente el potencial de equilibrio ( $E^0$ ) de un par redox.
- Analizar la influencia del material electrodo de trabajo y del electrolito soporte sobre los parámetros electroquímicos.

### 11.2 Cuestionario previo

1. ¿Qué entiendes por “proceso de transferencia de carga”?
2. Los procesos de Oxidación-Reducción son simultáneos ¿de qué manera se pueden desacoplar estos procesos para aprovechar de manera eficiente la conversión de energía química en eléctrica?
3. La ecuación de Nernst nos permite estudiar las condiciones de equilibrio termodinámico de una reacción redox. Indica las condiciones experimentales en que se podría determinar el potencial de equilibrio de una reacción redox.
4. Explica brevemente los siguientes conceptos: a) Par redox; b) Electrodo, c) Electrolito soporte; d) Electrodo de referencia; e) Potencial, f) Corriente faradaica; g) Corriente capacitiva.
5. ¿Qué es una celda electroquímica?

### 11.3 Introducción

La reversibilidad de los procesos electroquímicos se estudia aplicando una de las técnicas electroquímicas más utilizadas, la voltamperometría cíclica. Uno de los sistemas que se utilizan con mucha frecuencia para que el estudiante comprenda este concepto, es el proceso entre el ferricianuro y el ferrocianuro siguiente:



La reacción electroquímica se puede estudiar utilizando diferentes materiales de electrodo para analizar la rapidez con que se realiza la transferencia de carga. Mediante este experimento se puede establecer el efecto de la naturaleza del material de electrodo sobre la cinética del proceso redox.

Cuando un proceso es reversible, esto es, cuando la transferencia de electrones es más rápida que los otros procesos, como el de la difusión, la separación de los potenciales de picos anódico y catódico ( $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ ) deben cumplir con la relación de intensidades de pico,  $I_{PA}/I_{PC} = 1$ . Si se hace el barrido a menor velocidad, se obtiene una menor intensidad de pico, ya que se le da más tiempo al reactivo para que se consuma; entonces, la intensidad del pico catódico ( $I_{PC}$ ) la determina la difusión del reactivo ferricianuro.

Los parámetros electroquímicos asociados a un sistema redox se pueden determinar experimentalmente y compararlos con los reportados en la literatura.

En este experimento se analiza la influencia de diferentes factores como: pH, material de electrodo, velocidad de barrido de potencial y electrolito soporte, sobre los parámetros termodinámicos y cinéticos del proceso.

## 11.4 Parte experimental

### Material y reactivos (Para el grupo)

1. Un potenciostato-galvanostato con control computarizado.
2. Celda electroquímica con tapa de cinco entradas esmeriladas (Figura 1, página 67).
3. Electrodo de Referencia: Ag/AgCl.
4. Electrodo de Referencia: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4(sat)</sub>.
5. Electrodo auxiliar: una Barra de Grafito.
6. Electrodo: Pt y Carbón Vítreo.
7. Tanque de nitrógeno gaseoso, pureza 95 %, con manómetro y manguera.
8. Trampa de oxígeno, con base en pirogalol.
9. 1 Balanza Analítica.
10. 1 Parrilla eléctrica.
11. 1 Agitador magnético.
12. 1 Soporte con pinza.
13. 1 Multímetro digital.
14. Cables y caimanos.
15. 2 Matraces aforados de 100 mL.
16. 1 Vidrio de reloj.
17. 4 Vasos de precipitados de 50 mL.
18. 1 Vaso de precipitado de 10 mL.
19. 1 Pipeta volumétrica de 10 mL.
20. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.
21. KNO<sub>3</sub>.
22. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.
23. Agua desionizada.

Todos los reactivos que se utilizan en estos experimentos deben tener una pureza de grado analítico. El compuesto K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> se disuelve en soluciones acuosas de KNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En la preparación de estas soluciones se utiliza agua desionizada y desoxigenada con un flujo de N<sub>2</sub> gaseoso, el cual se mantendrá durante todo el experimento.

Para los experimentos electroquímicos se utiliza una celda de tres electrodos, los electrodos que se emplearán en estos experimentos serán: 1) de trabajo: Pt y carbón vítreo; 2) de referencia: Ag/AgCl y Hg/HgSO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4(sat)</sub> (ESM), dependiendo del medio electrolítico de trabajo; y 3) electrodo auxiliar: Pt.

Es importante que el estudiante conozca que se tiene una gama de electrodos de referencia y tiene la posibilidad de seleccionarlo según el medio electrolítico que se utilice, en la determinación del comportamiento electroquímico de Ferricianuro de Potasio. En este caso, en particular, se utilizará el electrodo de referencia de Ag/AgCl para la solución de KNO<sub>3</sub> y Hg/HgSO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4(sat)</sub> cuando el estudio se realice en medio acuoso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 11.5 Preparación de los electrodos (antes de la sesión de práctica)

- Microscopio metalúrgico (opcional)
- Baño de Ultrasonido (opcional)
- Para pulir la superficie de los electrodos se requiere un disco para pulir con polvo de alúmina de tamaño de partícula de  $0.05 \mu\text{m}$  (opcional).
- Los electrodos de trabajo que se utilizarán en esta práctica serán discos (o alambre) metálicos empotrados en cápsulas de teflón. La superficie de los electrodos requiere de una limpieza mecánica, la cual consiste en pulir la superficie con alúmina de tamaño de partícula  $0.05 \mu\text{m}$ , lavarlos con agua desionizada y someterlos a un baño de ultrasonido por aproximadamente 15 minutos, esto con la finalidad de desprender cualquier partícula de alúmina que estuviera incrustada en la superficie metálica, finalmente el electrodo se lava con agua desionizada y se seca.

## 11.6 Soluciones electrolíticas

Se preparará 250 mL de una solución acuosa electrolítica usando agua desionizada, con una concentración 0.10 M de  $\text{KNO}_3$  y 6.0 mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Antes de iniciar el experimento electroquímico la solución será desoxigenada aplicando un flujo de  $\text{N}_2$  gaseoso durante 15 minutos. Si el tiempo lo permite se repetirá el experimento con 250 mL de una solución 0.50 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 11.7 Procedimiento

1. Se estudia la reversibilidad de una reacción electroquímica mediante una de las técnicas más versátiles, la voltamperometría cíclica. El estudiante registrará un conjunto de voltamperogramas con un programa de barrido cíclico de potencial en la zona de reacción del  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , la cual se establece previamente de acuerdo a los medios electrolíticos y los electrodos de trabajo utilizados. Cada voltamperograma se obtiene a una velocidad de barrido de potencial constante (mV/s). Se medirán, de los voltamperogramas, los valores de corriente de pico ( $I_{PC}$ ) y el potencial de pico, catódico y anódico ( $E_{PC}$  y  $E_{PA}$ ) para cada una de las velocidades. Se seleccionará un conjunto de velocidades de barrido (unas 6 u 8 velocidades) para obtener cada voltamperograma.
2. Se establece la relación funcional entre corriente (I) y potencial (E), para determinar la reversibilidad del proceso electroquímico.
3. Los datos del experimento se pasan a una hoja de cálculo de EXCEL y se graban en una memoria USB.
4. El procedimiento experimental descrito se aplica a los medios electrolíticos considerados ( $\text{KNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## 11.8 Resultados

- De los datos (corriente-potencial) se obtienen los voltamperogramas, para la solución de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Así se obtienen las gráficas de E vs I (corriente de pico) para cada velocidad.
- De cada voltamperograma a cada velocidad, se consiguen los datos de la Tabla 1, esto es, el potencial y corriente de pico anódico ( $E_{PA}$ ,  $I_{PA}$ ) y de pico catódico ( $E_{PC}$ ,  $I_{PC}$ ) (Según la Figura 1).

Tabla 1. Datos obtenidos para  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en solución de 1.0 M de  $\text{KNO}_3$ . ( $E_{PA}$ ,  $I_{PA}$ : potencial e intensidad de corriente anódicos;  $E_{PC}$ ,  $I_{PC}$ : potencial e intensidad de corriente catódicos).

V(mV/s)	$E_{PA}$ (V)	$I_{PA}$ (A)	$E_{PC}$ (V)	$I_{PC}$ (A)

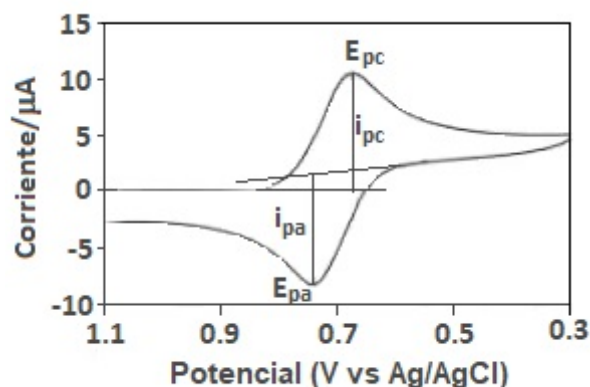


Figura 1. Ejemplo de un voltamperograma ( $I$  vs  $E$ ) de una reacción redox.

- La siguiente ecuación permite correlacionar la intensidad de corriente catódica con el coeficiente de difusión ( $D$ ) según:

$$I_{PC} = 65190AD^{1/2}Cv^{1/2}(E_{PC} - E_{PC/2})^{-1/2} \quad (11.1)$$

Donde,  $I_{PC}$  es la intensidad del potencial catódico (mA);  $A$  es el área del electrodo de trabajo ( $\text{cm}^2$ );  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );  $C$  es la concentración molar del ferricianuro (M);  $v$  es la velocidad de barrido ( $\text{mV s}^{-1}$ );  $E_{PC}$  y  $E_{PC/2}$  son los potenciales de pico y semipico (mV).

- A partir de los voltamperogramas, determina el potencial catódico de medio pico ( $E_{PC/2}$ ) (Figura 1) y la velocidad elevada a la  $1/2$  ( $v^{1/2}$ ). Vacía tus datos en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos de  $v^{1/2}$  e  $I_{PC}$ .

V (mV/s)	$v^{1/2}$ (mV/s) <sup>1/2</sup>	$I_{PC}$ (A)	$\Delta E = E_{PC} - E_{PC/2}$ (V)

- Traza la gráfica de  $I_{PC}$  en función de  $v^{1/2}$ . De la pendiente, deduce el valor del coeficiente de difusión ( $D$ ) (ecuación (1)).
- Traza la gráfica de  $(\Delta E = E_{PC} - E_{PC/2})$  en función de  $V$ . Analiza el criterio de reversibilidad del proceso.
- De acuerdo con el comportamiento de estas curvas se analiza la sensibilidad de la respuesta de los electrodos de trabajo a la transferencia de carga del par redox de interés y el efecto del material de electrodo sobre el proceso.
- A partir de los datos experimentales determina el potencial de Nernst.

## 11.9 Cuestionario

- De acuerdo con las señales voltamperométricas determina el valor experimental para el Potencial de Nernst del par redox estudiado.
- Explica si los datos obtenidos para el potencial del par redox corresponden al potencial de equilibrio termodinámico.
- De acuerdo con el comportamiento voltamperométrico ¿sobre qué electrodo y medio electrolítico obtuviste un comportamiento reversible para el par redox?

## Bibliografía

- May M.A., Gupta V.K. Electrochemistry Discovery: course for undergraduates. *J. Chem. Educ.*, 74, 7, 824-828. 1997.



2. Bockris, J.O.M., Reddy, A.K. *Electroquímica Moderna*. Ed. Reverté. México. 1979.
3. Atkins, P., de Paula, J. *Química Física*. Ed. Médica Panamericana. México. 2008.
4. Crow, D.R. *Principles and Applications of Electrochemistry*. Chapman and Hall Ed. USA. 1979.





## Práctica 12. Estructura y contenido de algunas pilas primarias

### 12.1 Objetivos

Que al final de la práctica el alumno sea capaz de:

- Conocer los componentes y la estructura de las pilas primarias.
- Establecer la reacción global de la celda.
- Construir las curvas de descarga de diferentes pilas.
- Comparar la capacidad teórica anódica y catódica con la capacidad práctica obtenida cuando la celda se descarga a través de una resistencia.

### 12.2 Cuestionario previo

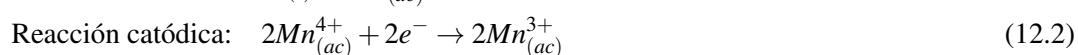
Explica

1. ¿Qué es una pila primaria?
2. ¿Qué es una pila secundaria? Anota algunos ejemplos.
3. ¿En qué consiste la Ley de Faraday?

### 12.3 Introducción

Las pilas comerciales pueden ser vistas como plantas químicas en miniatura, bien diseñadas, que se fabrican para la conversión de energía química en energía eléctrica. Su amplio uso en la vida diaria justifica la realización de esta práctica con el fin de conocer algunos aspectos básicos de la forma en que están contruidos estos dispositivos, así como reconocer los fundamentos químicos y electroquímicos que hacen posible su funcionamiento.

En esta práctica se estudia la estructura y contenido de las pilas de tamaño AA que son las más comunes. Se consideran tres tipos de celda: la de zinc-carbón (de uso general), la de cloruro de zinc (extra o “heavy-duty”) y la de manganeso alcalino (o simplemente llamada pila alcalina). Estas tres son variantes de la pila original Leclanché propuesta en 1866 y usan los mismos ingredientes activos, zinc y dióxido de manganeso. Es por esto que la electroquímica de las tres celdas es básicamente la misma:



Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los productos de reacción son un poco diferentes de un tipo a otro de pila.

La cubierta exterior de las pilas de zinc-carbón está fabricada con una aleación de zinc. El electrolito comúnmente consiste en cloruro de amonio, cloruro de zinc y agua. En este tipo de pilas se utiliza el dióxido de manganeso que proviene de fuentes minerales, sin embargo, por tratarse de un conductor electrónico pobre, a la mezcla catódica se le agrega carbón en polvo lo cual permite un buen contacto eléctrico con el electrodo de carbón que solo actúa como colector de electrones. El cátodo está separado de la cubierta exterior de zinc por medio de papel microporoso saturado con electrolito. En la Figura 1, se muestra el esquema de la composición de una pila.

El diseño de la pila de cloruro de zinc es similar al de la pila de zinc-carbón, pero el cloruro de amonio en el electrolito se reemplaza casi completamente por cloruro de zinc. En esta pila el sellado es más cuidadoso para evitar fuga del electrolito ácido y además se requiere evitar el ingreso de oxígeno a la celda. En las pilas de cloruro de zinc normalmente se usa dióxido de manganeso sintético, más puro que el usado en la pila de zinc-carbón.

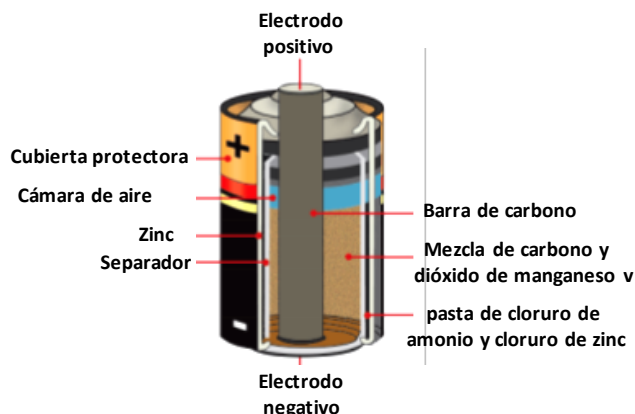


Figura 1. Esquema de la composición de la pila.

En las pilas basadas en electrolito alcalino, comúnmente llamadas “pilas alcalinas”, la configuración es diferente. La celda está sellada con una cubierta exterior delgada de acero que es mecánicamente robusta y, además, es resistente a la corrosión. La mezcla catódica está compuesta por dióxido de manganeso purificado y carbón sintético que actúa como colector de corriente. En esta pila el ánodo consiste en polvo de zinc suspendido en un gel de base polimérica y que contiene también electrolito alcalino. Se usa además un separador sintético para confinar toda la masa anódica.

En esta práctica se abrirá una pila primaria comercial para conocer y separar sus diferentes partes (anódica y catódica) y determinar sus capacidades anódica y catódica, teórica y experimentalmente.

## 12.4 Parte experimental

### Material por grupo

1. 1 Balanza analítica de precisión de  $\pm 0.0005$  g.
2. 1 Desarmador plano.
3. 1 Segueta.
4. 1 Pinza de aguja.
5. 1 Pinza
6. 1 Bomba de vacío con trampa para la filtración.

### Material por equipo

1. 1 Voltímetro.
2. 2 Cables caimán.
3. 1 Resistencia de 2.7 ó 5.0 ohm.
4. 1 Microespátula.

5. 1 Embudo para filtración con su tapón horadado.
6. Filtros de fibra de vidrio.
7. 1 Cronómetro.
8. 1 Agitador magnético.
9. 1 pH-metro.
10. 1 Bureta de 25 mL.
11. 3 Vasos de precipitados de 100 mL.
12. 1 Vaso de precipitado de 500 mL.
13. 2 Matraces erlenmeyer de 250 mL.
14. 1 Matraz aforado de 250 mL.
15. 1 Matraz aforado de 100 mL.
16. 1 Probeta de 100 mL.
17. 1 Soporte universal.
18. Pinzas.
19. 1 Parrilla eléctrica.
20. 2 Pilas comercial AA (proporcionada por cada equipo, de la misma marca). Los demás equipos procurarán usar otras marcas para comparación.
21. Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ).
22. Ácido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ).
23. Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ).
24. Fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ).
25. Oxalato de sodio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) (opcional).
26. Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (opcional).
27. Buffer (pH: 4.0 y pH: 7.0) para calibrar el pH-metro.
28. Agua desionizada.

## 12.5 Procedimiento

Por cuestión de tiempo, se recomienda que cada equipo inicie, **de forma paralela**, las dos partes de la práctica: **Parte 1 y Parte 2**.

Preparar las siguientes soluciones acuosas:

$\text{KMnO}_4$ , 25 mL 0.010 M (Se sugiere preparar 100 mL para 4 equipos).

$\text{NaOH}$ , 70 mL al 10% en masa (por equipo).

### Parte 1

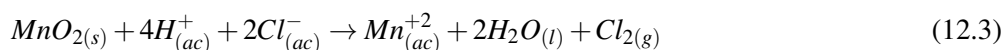
**Paso 1.** En la primera parte de la práctica, se procederá a abrir una de las pilas comerciales para retirar los dos materiales activos. Antes de abrir, pesar la pila completa ( $m_{(pila)} = \text{___ g}$ ). Con cuidado y paciencia (toma mucho tiempo), ayudándose de la segueta, el desarmador plano o la pinza de aguja, abrir la pila de forma vertical. Si la pila es de zinc-carbón o la versión “*heavy-duty*”, la cubierta exterior es el ánodo de zinc. La mezcla catódica (carbón y dióxido de manganeso), es la parte negra, debe extraerse con cuidado (Figura 2). Todas las partes, la cubierta de zinc ( $m_{\text{Zn}}$ ), el electrodo ( $m_e$ ) y la mezcla catódica ( $m_{\text{cat}}$ ), se pesan en una balanza analítica y se anotan sus masas. En la pila alcalina, el cátodo está localizado alrededor de la cara interior de la cubierta y la mezcla anódica está en el centro de la pila y dentro de un material plástico que es el separador. En este caso el material activo anódico debe extraerse del gel de soporte para después ser pesado (Tabla 1: Masas de todas las partes de la pila).

**Paso 2.** Una muestra del material catódico se analiza disolviendo el dióxido de manganeso y filtrando el carbón en suspensión en un filtro de fibra de vidrio previamente pesado. Anotar su masa ( $m_{(filtro)} = \text{___ g}$ ). La ganancia en peso del filtro permite conocer el contenido de carbón en la pila ( $m_c$ ). El contenido de dióxido de manganeso en la mezcla catódica se determina disolviendo una cantidad conocida de la mezcla y efectuando un análisis volumétrico estándar.



Figura 2. Imagen de las partes de una pila AA: pila completa, cubierta exterior, polvo de carbón y desglose de partes.

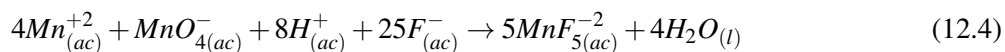
**Paso 3.** Este paso es muy lento, por tanto, lleva tiempo. En el filtro previamente pesado, pesar aproximadamente 1.0 g de la mezcla carbón-MnO<sub>2</sub>. Anotar la masa precisa ( $m_{(MnO_2)} = \text{--- g}$ ). Se moja con agua desionizada y se coloca en un embudo de vidrio sobre un matraz erlenmeyer de 250 mL con tapón horadado. Conectar a una bomba de vacío y llevar a la campana de extracción. Se inicia la filtración, donde se le agregarán 10 mL de ácido clorhídrico concentrado y después otras dos porciones de 5 mL, cada una. Al disolver el dióxido de manganeso en ácido se producen iones Mn<sup>+2</sup> según:



Una vez agregado HCl concentrado, se enjuaga el filtro con agua desionizada hasta obtener un volumen aproximado de 150 mL.

**Paso 4.** Para la calibración del pH-metro ver Anexo IV. Se calibra el pH-metro con el botón de arriba (calibrar) con el buffer de 10, luego se ajusta con el buffer de 4.0. Ya calibrado el pH-metro se procede a medir el pH de la solución, la cual será muy ácida. Se debe ajustara un pH de 4.0 agregando poco a poco la solución de NaOH al 10% en masa. Hay que tener paciencia y precaución, pues al inicio no se observan cambios en el pH, pero luego bruscamente aumenta. **Importante:** Si no se hace con cuidado se corre el riesgo que el pH se pase a un pH>4 y el experimento ya no funcione. Cuando se alcance el pH de 4.0, a esta solución se le agregan 5.37 g de fluoruro de amonio (se disuelve el precipitado, en caso de existir). La solución se aclara. Por último, aforar hasta 250 mL de solución. En caso de que el volumen sea mayor a 250 mL, medir el volumen preciso y anotarlo.

**Paso 5.** Se valora esta solución, con una solución, previamente preparada y valorada (opcional), de  $\text{KMnO}_4$ . Se toma una alícuota de 25 mL de la solución anterior de  $\text{Mn}^{+2}$  y se procede a valorar con la solución de permanganato:



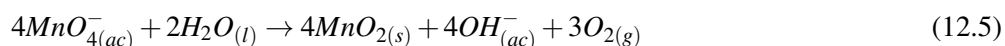
La detección del punto final de la valoración se puede obtener al primer cambio de color, de incolora a rosa. Realizar al menos tres titulaciones. Anotar el volumen de  $\text{KMnO}_4$ .

## Parte 2

Realizar esta segunda etapa de la práctica en paralelo con la parte 1. Se usará la otra pila comercial, de la misma marca que la de la parte 1, la cual será descargada a través de una resistencia de 3.2 ohm para evaluar su contenido de energía. Hacer el montaje de la pila con dos caimanos conectados al voltímetro. En primer lugar, se mide el voltaje de la pila a circuito abierto. Luego se conectan las terminales de la pila a la resistencia manteniendo el voltímetro conectado en paralelo. Una vez que se conecta la pila a la resistencia, tiempo cero, se comienza a medir el tiempo del proceso de descarga y cada 3 a 5 minutos debe anotarse el valor del voltaje de la pila (Tabla 2: Voltaje y tiempo). El proceso de descarga debe continuarse sin interrupción hasta que el voltaje de la pila disminuya hasta aproximadamente 0.25 V (aproximadamente 3 horas).

### Valoración de la solución de $\text{KMnO}_4$ (opcional)

- El permanganato se descompone lentamente de acuerdo a la reacción:



Por ello, se procede a la valoración si la solución sólo si se preparó con mucho tiempo de anticipación.

- La disolución se somete a ebullición durante media hora para completar la oxidación de las trazas de especies reductoras presentes en el agua. Después de un reposo de 12 h o más, la solución se filtra para eliminar el  $\text{MnO}_2$  formado. Para esto se usa un embudo con filtro poroso de vidrio o filtro de fibra de vidrio. La solución se conserva en un frasco oscuro.
- La solución de permanganato se titula con una solución estándar de oxalato de sodio preparada con solución acuosa 0.50 a 0.75 M de ácido sulfúrico. La titulación debe completarse a una temperatura superior a 60 °C. La solución de permanganato debe caer lentamente en la solución agitada de oxalato, sin resbalar por las paredes; en este proceso ocurre la reacción:



## 12.6 Datos

- Tabla 1. Masas de la pila completa y las partes de la pila.
- Tabla 2. Voltaje y tiempo de descarga de la pila.
- Tabla 3. Masa de  $\text{MnO}_2$  y Volumen (mL) de  $\text{KMnO}_4$ .

## 12.7 Resultados

- La *capacidad teórica* de una celda galvánica puede calcularse a partir de las masas de los componentes activos (zinc (Zn) y dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ )) usando la ley de Faraday. La cantidad de sustancia (en mol) y la masa, del  $\text{MnO}_2$  se obtienen de la valoración de  $\text{Mn}^{+2}$  con  $\text{KMnO}_4$ . Si se asume que la estequiometría de la reacción de la celda está dada por las reacciones (1) y (2), la *capacidad teórica catódica* (CTT) está dada por:

$$CTT = \frac{(m_{\text{MnO}_2g})(96489\text{Cmol}^{-1})}{(M_{\text{MnO}_2gmol^{-1}})(3600\text{sh}^{-1})} \quad (1)$$

O sea que:  $CTT = 0.3083 \times m_{\text{MnO}_2}$  (A.h).

Donde, m es la masa, expresada en gramos.



- Considerando la masa total de la pila, del carbón y del dióxido de manganeso, se obtiene la masa del zinc (en gramos). Y de forma similar, se calcula la *capacidad teórica anódica* (CTA) que está dada por:

$$CTA = \frac{(m_{Zn})(96489Cmol^{-1})}{(M_{Zn}mol^{-1})(3600sh^{-1})} \quad (2)$$

O sea que:  $CTA = 0.8198 \times m_{Zn}(A.h)$ .

- Las capacidades teóricas, anódica (CTA) y catódica (CTT) se convierten a joules (J) multiplicando el valor obtenido en unidades de A.h, por el factor 3600 s/h y multiplicando el resultado por el potencial de la celda (V) a circuito abierto, medido antes de iniciar la descarga.
- En una celda *balanceada* la capacidad anódica es igual a la capacidad catódica. Las celdas en las que el ánodo de zinc actúa además como un elemento estructural están *limitadas catódicamente* ya que sólo una fracción del zinc es oxidada durante la descarga. En las pilas alcalinas se usa una cubierta de acero que no participa en la reacción de la celda y estas pilas están *limitadas anódicamente*.
- Los resultados obtenidos pueden presentarse en una tabla (Tabla 3).

Tabla 3. Resultados de las masas y la capacidad teórica.

Tipo de celda	Componente		Capacidad teórica/kJ	
	$m_{Zn}$ (metal)/g	$m_{MnO_2}$ /g	Anódica (CTA)	Catódica (CTT)
Zinc-carbón				
<i>Heavy-duty</i>				
Alcalina				

- La *capacidad práctica* de una pila es la cantidad real de carga liberada durante su descarga. Este valor depende de la forma en que se realiza la descarga. En la medida en que ésta es más lenta, más se aproxima la capacidad práctica a la teórica.
- La curva de descarga de cada pila se obtiene al representar los datos obtenidos de potencial de la celda (en voltios) como función del tiempo (en minutos) (Tabla 2). Las curvas obtenidas para varias pilas pueden ser reportadas en una misma gráfica (gráfica 1:  $E$  vs  $t$ ). La capacidad práctica, en unidades de A.h, se puede obtener de la variación de potencial (V) ( $E_f + E_0/2$ ) a los dos tiempos, cero ( $t_0$ ) y final ( $t_f$ ), y considerando la resistencia usada ( $q = (Vt)/R$ ). Para convertir a joules, multiplicar por el voltaje inicial a circuito abierto de la pila.
- Para un mismo valor de potencial de corte del proceso de descarga (por ejemplo, 0.50 o 0.25 V), calculen la capacidad práctica de la pila y comparar con la capacidad teórica.
- Discutan los resultados obtenidos y den las conclusiones que consideren pertinentes.

## 12.8 Cuestionario

1. ¿Qué significa “potencial de electrodo”?
2. ¿Qué es y cómo se mide el voltaje de celda (a  $I = 0$ )?
3. ¿Qué factores afectan el valor del voltaje de celda durante su descarga?
4. ¿Existe alguna celda “ecológica”? Si tu respuesta es sí, descríbela brevemente. Si tu respuesta es no, argumenta.
5. Para cada una de las pilas estudiadas en esta práctica, escriban las reacciones completas: catódica, anódica y de la celda.
6. ¿Cuál de las pilas analizadas tiene la mejor capacidad práctica? ¿Esto se relaciona con el precio de la pila?

## Bibliografía

1. Bockris J. O'M., Ready A. K. *Electroquímica Moderna*. Ed. Reverté. México. 1979.

2. Smith, M. J.; Vincent, C. A. Structure and content of some primary batteries. *J. Chem. Educ.*, 78, 519-521. 2001.
3. Smith, M. J.; Vincent, C. A. Photochemical and thermal isomerization of trans and cis-1,2-dibenzoyl ethylene; a microscale approach. *J. Chem. Educ.*, 66, 529-531. 1989.
4. Smith, M. J.; Vincent, C. A. Electrochemistry of the zinc-silver oxide system. Part 2: Practical measurements of energy conversion using commercial miniature cells. *J. Chem. Educ.*, 66, 683-687. 1989.



# IV

## Anexos

<b>Anexo I. Normas de seguridad</b> .....	<b>91</b>
<b>Anexo II. Calorímetro Parr</b> .....	<b>93</b>
<b>Anexo III. Fundamentos de espectrofotometría</b> .....	<b>95</b>
<b>Anexo IV. Calibración del pH-metro</b> ..	<b>99</b>





## Anexo I. Normas de seguridad

Los laboratorios de Docencia e Investigación del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa deben cumplir con el “INSTRUCTIVO DEL FUNCIONAMIENTO INTERNO Y OPERATIVO PARA REGULAR EL USO DE LOS SERVICIOS E INSTALACIONES DE LOS LABORATORIOS DE DOCENCIA” [1], donde se encuentran las normas vigentes de seguridad que garantizan el desarrollo de los experimentos libre de accidentes.

A continuación, se dan algunas de las medidas preventivas básicas que se deben considerar.

### Medidas preventivas

- No está permitido realizar experimentos no aprobados por el profesor.
- No está permitido trabajar en el laboratorio fuera del horario establecido, en caso de ser necesario, sólo con el permiso y la presencia del profesor.
- Use siempre zapatos (no sandalias) en cualquier laboratorio.
- No introduzca e ingiera alimentos o bebidas en el laboratorio y absténgase de fumar.
- En el laboratorio, ubique su área de trabajo y manténgala libre de otros utensilios que no sea el material de laboratorio (mochilas, cuadernos, libros u otros). Sólo conserve su manual de prácticas y su bata.
- Mantenga seca su área de trabajo, para ello tenga a la mano una toalla. Los líquidos regados en el piso o en la mesa de trabajo pueden ocasionar resbalones o corto circuitos.
- Es importante en el laboratorio ubicar el lugar de los extintores, regaderas, botiquín de primeros auxilios y líneas de desalojo marcadas o de emergencia. También, las llaves de, aire (color verde), agua (color azul) y gas (color amarillo).

### Manejo de material y reactivos

- Leer detenidamente la práctica antes de iniciar el experimento e investigar el grado de peligrosidad o toxicidad de las sustancias y reactivos a usar.
- Verifique cuidadosamente el material de vidrio que se le proporciona. En caso de alguna fisura o imperfecto, cambie el material.
- No mezcle sustancias que no conoce, pues puede ocurrir un accidente.
- Una vez que toma el reactivo de su frasco original, el sobrante lo vierte a algún frasco de desechos debidamente etiquetado. Y regrese el frasco original a su lugar, fuera de su mesa de trabajo.

- Antes de usar un reactivo lea bien la etiqueta para estar seguro de su contenido.
- Para percibir el olor de un líquido, no coloque la cara sobre la boca del recipiente, con su mano abanique el aroma.
- Los ácidos inorgánicos corroen las tuberías por lo que antes de verterse, deberán diluirse. O colocarse en frascos de desechos (pregunte a su profesor).
- Nunca coloque sustancias sólidas directamente en los platillos de las balanzas, use vidrios de reloj, vasos de precipitado o papel (metálico o encerado). Para las sustancias líquidas puede usar vasos de precipitados. Limpie la balanza después de su uso.
- En el transcurso de cualquier experimento, etiquete los frascos o matraces que contengan las sustancias en uso.
- No debe pipetear con la boca. Tampoco, debe hacerlo directamente del frasco, vacíe la cantidad aproximada a pipetear en un vaso de precipitado. Use propipetas o perillas. No mezcle pipetas. Si trabaja con sustancias tóxicas debe trabajar en las campanas de extracción.
- Al preparar cualquier sustancia ésta debe disolverse en un vaso de precipitado antes de agregarla al matraz aforado. Recuerda que están calibrados a 25 °C y pueden alterar el aforo al cambiar la temperatura.

## Bibliografía

1. INSTRUCTIVO DEL FUNCIONAMIENTO INTERNO Y OPERATIVO PARA REGULAR EL USO DE LOS SERVICIOS E INSTALACIONES DE LOS LABORATORIOS DE DOCENCIA.  
[http://quimica.izt.uam.mx/quimica/wp-content/uploads/2019/05/Instructivo\\_Lab\\_Doc\\_09.pdf](http://quimica.izt.uam.mx/quimica/wp-content/uploads/2019/05/Instructivo_Lab_Doc_09.pdf)
2. Tello Solís, A.R. y Valle Guadarrama M.E. *Experimentos para Laboratorio de Química II*. Ed. DCBI. UAM-I p. 11-14. México. 1995.
3. Estrada G. D., Barceló Q. I., Olguín Q. S., Mujica A. V., Solís C. H., y Torres R. M. *Prácticas de Fisicoquímica de Materiales*. Ed. CBI. UAM-A, p. VII, México. 2006.





## Anexo II. Calorímetro Parr

**Lectura del termograma.** Con el fin de obtener el cambio de temperatura producido por la reacción es necesario localizar en el termograma un punto, en el cual la temperatura alcanza el 63 % del aumento (o caída) total. Este puede ser obtenido por el método gráfico que se describe a continuación, aunque puede haber algunas variaciones al método.

### Método gráfico

Siga el esquema del termograma ( $T$  vs  $t$ ) dado en la Figura 1.

Trace una recta vertical (punteada) sobre el pre-período en el punto de inflexión, el cual indica el inicio de la reacción.

Trace una recta en la parte alta del termograma (línea punteada) y extrapole la línea hasta cruzar la línea vertical.

Localice la recta en la parte baja del termograma, en el pre-período y extrapole esta línea (línea punteada) del punto de inflexión (inicio de reacción) hasta el período de reacción. En algunos casos hay fluctuaciones, así que se hará la mejor extrapolación que promedie estas variaciones.

Ubique su línea base. Use una escala en centímetros, para medir la distancia vertical,  $R$ , entre las dos líneas de extrapolación (superior e inferior) lo más cercana al punto medio del período de reacción.

Multiplique la distancia  $R$  por 0.63 y, entonces, ubique el cero de la escala en centímetros sobre la línea punteada del pre-período y mueva la escala a través de esta línea vertical y localice el intercepto con el termograma, el cual es exactamente  $0.63R$  de la línea punteada del pre-período. Dibuje una línea vertical entre ambas líneas punteadas, a través de este punto del intercepto.

Tome la lectura de la temperatura inicial,  $T_i$  y la temperatura final,  $T_f$ , en ambos puntos de intersección de las líneas punteadas y determine el cambio de la temperatura corregida ( $\Delta T_c$ ) y reste este valor al de la temperatura de inicio.

La Figura 1 corresponde al termograma (temperatura vs tiempo) de una reacción exotérmica, pero el mismo procedimiento se aplica para determinar el cambio de la temperatura corregida en el caso de una reacción endotérmica.

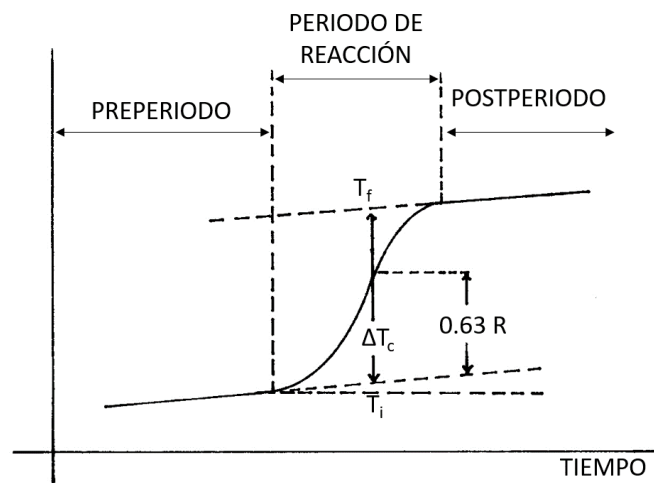


Figura 1. Termograma ( $T$  vs  $t$ ) de una reacción exotérmica.

## Anexo III. Fundamentos de espectrofotometría

### Introducción

La espectroscopia Ultravioleta (UV)-Visible estudia el fenómeno de absorción de la radiación UV-visible de moléculas orgánicas e inorgánicas. La región visible, a la que es sensible el ojo humano, se localiza entre los 380 nm y 780 nm.

La absorción de la radiación ultravioleta (UV) o visible, por moléculas orgánicas e inorgánicas, generalmente se produce por la excitación de los electrones de enlace, por lo tanto, la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los máximos de absorción se puede relacionar con los enlaces de las especies absorbentes.

Los métodos espectroscópicos se basan en la capacidad de las sustancias para absorber (o emitir) radiación electromagnética. Estos métodos se pueden emplear para determinar la concentración de un reactivo o producto durante una reacción.

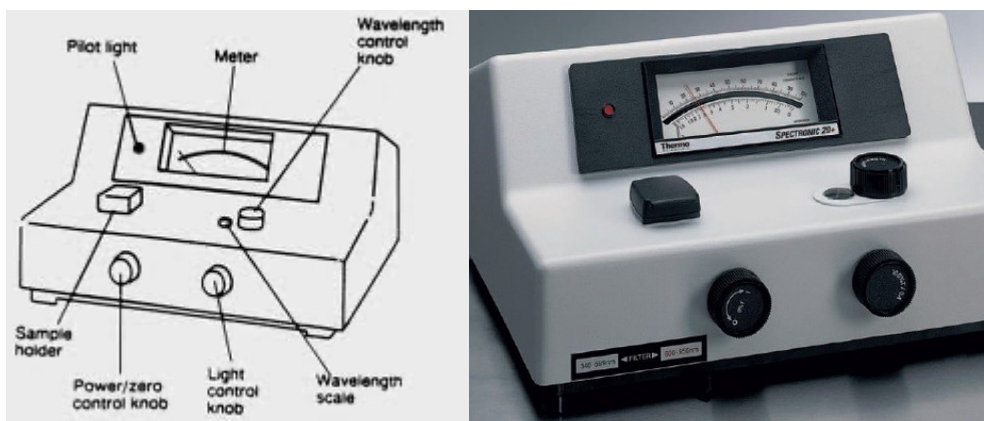


Figura 1. Esquema e imagen del Spectronic 20.

La figura 1, muestra los componentes básicos de un espectrofotómetro, modelo Spectronic 20.

El aparato detecta la cantidad de luz transmitida o absorbida a través de la solución en la celda y se le compara con la que transmite o absorbe a través de una solución de referencia denominada “blanco”. La lectura en la escala puede estar en Absorbancia (A) o Transmitancia (T).

La transmitancia óptica de la muestra (T) se define como la relación de la radiación, transmitida (I) e incidente ( $I_0$ ): ( $T = I/I_0$ ). La disminución de la intensidad de la radiación depende de la concentración del absorbente y de la longitud del camino recorrido (b) por el haz.

La ley de Lambert-Beer-Bourger establece una relación lineal entre la absorbancia (A) y la concentración molar (c) según:

$$A = -\log(T)$$

$$A = -\log(I/I_0) = (\epsilon b)c$$

$$A = \epsilon bc$$

donde:  $\epsilon$  es la constante de proporcionalidad, llamada coeficiente de absorción molar, absorptividad molar, o coeficiente de extinción molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ ), es característica de la sustancia que se detecta; b es el paso óptico o ancho de la celda, que contiene la muestra (cm); y c es la concentración molar de la sustancia, de la cual se está midiendo la absorbancia (A). Para un espectrofotómetro, los términos ( $\epsilon b$ ) son característicos del mismo y son constantes.

Esta ley se cumple para una radiación monocromática que atraviesa una disolución diluida ( $\leq 0.01 M$ ) cuando la especie absorbente no participa en un equilibrio que dependa de su concentración.

## Instrumentación

Todo espectrofotómetro cuenta con los siguientes elementos:

Fuente de Luz  $\rightarrow$  Selector de longitud de onda  $\rightarrow$  Celda  $\rightarrow$  Detector  $\rightarrow$  Escala de medida (Monocromador)

- Fuente de luz. Es un filamento de tungsteno que funciona con una fuente de alimentación estabilizada, proporcionando una radiación de intensidad constante en el tiempo suficiente para asegurar una buena reproducibilidad de las lecturas de absorbancia.
- Selector de longitud de onda. Se trata de una sencilla rejilla de difracción que permite separar la longitud de onda. Tras seleccionar la longitud de onda, la radiación pasa a través de un controlador de luz que consiste en una abertura en forma de V que se introduce o se saca del haz para controlar la intensidad de luz que incide en la fotocelda.
- Celda. Es el recipiente que contiene a la solución, en general, es de un material transparente que no absorbe la luz. Su longitud y capacidad varía según el equipo y diseño. Las hay de paredes cilíndricas o planas.
- Detector. Es la sección donde llega la radiación tras pasar por un filtro y por la muestra. Se trata de un fototubo de medida, que se basa en el efecto fotoeléctrico de los metales, donde al irradiarlos se generan electrones.
- Escala de medida. La señal eléctrica del detector, una vez amplificada se registra en una escala analógica, o en una pantalla digital, que proporcionan los valores de Transmitancia (T) y/o Absorbancia (A).

## Calibración del espectrofotómetro (figura 1)

1. Encender el espectrofotómetro.
2. Esperar 10 minutos.
3. Calibración: oprimir la tecla MODE, hasta que la luz roja se encuentre en A (Absorbancia).
4. Seleccionar la longitud de onda girando la perilla de arriba.
5. Introducir la celda con el blanco (con un volumen por arriba de la mitad; nunca llena) en el porta-celda, oprime la tecla ( $\lambda$ ) (0 A/100%T) y esperar a que se ponga en cero la Absorbancia.
6. Tomar la lectura de absorbancia de la solución problema a una longitud de onda baja ( $\lambda$  nm). Utilizar como blanco agua destilada.
7. Repetir el procedimiento desde el punto 4, dando incrementos regulares a la longitud de onda, hasta alcanzar el máximo de  $\lambda$  ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ).

Antes de hacer la lectura de absorbancia de su muestra desconocida es conveniente hacer un barrido de Absorbancia a diferentes longitudes de onda y trazar la gráfica, absorbancia (A) en función de longitud de onda ( $\lambda$ ), para determinar la longitud a la máxima absorción ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ).

## Curva de calibración

1. Preparar un mínimo de 4 soluciones estándar de concentración conocida, a partir de una solución de referencia.
2. Seleccionar la longitud de onda máxima adecuada para las lecturas de absorbancia.
3. Introducir en la celda el blanco (agua destilada u otro solvente) con un volumen por arriba de la mitad, nunca llena, en el portacelda, oprimir la tecla ( $\lambda$ ) (0 A/100 %T) y esperar a que se ponga en cero la absorbancia.
4. Tomar la lectura de absorbancia de las soluciones preparadas en el punto 1, a la lectura de longitud de onda seleccionada en el punto 2.
5. Registrar las lecturas de absorbancia (A) y concentración molar (c).
6. Trazar el gráfico correspondiente de absorbancia en función de concentración (A vs c).

## Bibliografía

1. Brown, T. L., LeMay Jr. H. E., Bursten B.E., Murphy, C. J. *Química, la Ciencia Central*. 11 Ed. Pearson Educación, México, 2009.
2. García-Rodríguez, R. *Guía práctica de operación, calibración y descripción de los instrumentos analíticos del laboratorio de Análisis Instrumental*. <https://www.itson.mx/micrositios/plazas/administrativas/Documents/ANTERIORES%202017/Manual%20de%20operaci%C3%B3nes%20Equipos.pdf> (consulta 6/X/2022).





## Anexo IV. Calibración del pH-metro

### Introducción

La gran mayoría de las reacciones químicas y biológicas se llevan a cabo en soluciones acuosas. Como se ha comprobado, el agua reacciona por la disociación electrolítica de sus elementos: iones  $H^+$  (hidrógeno) o iones  $OH^-$  (oxhidrilo).

La concentración de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  en el agua, determinan la alcalinidad, acidez, o neutralidad de las soluciones acuosas.

Mientras más grande es la concentración de iones de hidrógeno, más bajo es el pH de una solución. Los iones de hidrógeno se encuentran también en soluciones alcalinas, pero en concentraciones más bajas; lo cierto es que todas las soluciones ácidas contienen algunos iones oxhidrilo y todas las soluciones alcalinas contienen algunos iones hidrógeno.

El producto de estos iones en todas las soluciones acuosas es una constante igual a  $1 \times 10^{-14}$  en condiciones normales de temperatura y presión. Por esto, para medir la acidez o alcalinidad de una solución, es necesario medir solamente la concentración de iones hidrógeno, que puede efectuarse con un medidor de  $pH = -\log[H^+]$ .

En la determinación electroquímica del pH, se utiliza la diferencia de un potencial eléctrico entre dos soluciones de diferente pH, separadas por una membrana de un vidrio especial.

Un sistema completo para la medición del pH está integrado por un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia, un medidor de pH y una solución de muestreo.

### Instalación

Para protección contra descargas y para su mejor funcionamiento, la caja del medidor de pH se debe conectar a tierra.

### Control de funciones

Los botones permiten la selección de los diferentes modos de operación, como son: *Standby* (reposo), *pH*, *MV* (lectura en milivolts), *REL. MV* (milivolts relativos). El botón *Standby* desconecta todas las funciones del instrumento, dejándolo en condición para poder usarse. Durante la calibración y medición, el botón *Stanby* debe estar desconectado.



## Control de temperatura

Este control compensa el efecto de la temperatura sobre el electrodo. En la posición ATC se compensa la temperatura automáticamente, si se utiliza el compensador de temperatura automático. Este control solamente opera en la posición de pH.

## Control *Gain* y pH 7.00

Estos dos controles son ajustados en fábrica y no deben ser movidos.

## Control de calibración

Este control permite calibrar en un intervalo muy amplio el instrumento en las posiciones de pH y milivolts, relativos.

## Control de *Slope* (pendiente)

Este control compensa la desviación del valor teórico de Nernst para electrodos. Este control opera solamente en la posición de pH.

## Precauciones

Para un trabajo preciso, se debe emplear una solución patrón (buffer o amortiguadora) reciente (revisar fecha de caducidad). Las botellas de estas soluciones deben estar herméticamente cerradas para evitar vaporización o contaminación.

Sumergir completamente el bulbo sensitivo del electrodo de medición y la junta del electrodo de referencia en la solución para medir.

Los electrodos, las soluciones patrón y las muestras deben mantenerse a la misma y constante temperatura.

## Instrucciones de operación

### Calibración a un punto

1. Sumerja el electrodo en la solución patrón pH 7.0. Desconecte el botón *Stand by* y conecte el botón de pH. Mida la temperatura de la solución patrón y ajuste el control de temperatura a este valor. Gire el control *Slope* a 100%.
2. Ajuste el control de calibración hasta que el *display* indique el valor de la solución patrón.
3. Retire el electrodo de la solución patrón y enjuáguelo con agua destilada.
4. Introduzca el electrodo en la solución desconocida y lea el valor del pH en el *display*. Si el valor de la solución no está entre  $\pm 3$  unidades de pH de la solución patrón, se requiere una calibración a dos puntos.
5. Después de la medición, retire y enjuague el electrodo con agua destilada y repita el paso (4) para mediciones adicionales.

### Calibración a dos puntos

En este procedimiento se utilizan dos soluciones patrón de diferente pH: 7.00 y 4.01 ó 7.00 y 10.00

1. Siga los pasos de calibración a un punto.
2. Introduzca el electrodo en la segunda solución patrón (debe tener la misma temperatura que la primera).
3. Ajuste el control *Slope* (pendiente), hasta que el *display* indique el valor de la segunda solución patrón.
4. Retire el electrodo, enjuáguelo con agua destilada y proceda a efectuar las mediciones.