

# PRÁCTICA 12

## CRIOSCOPIA

### OBJETIVO

Determinación de la masa molecular de un soluto a partir de la medida del descenso crioscópico.

### MATERIAL NECESARIO

- ✓ Termistor y multímetro
- ✓ Termómetro de mercurio -20/50 °C ( $\pm 1$  °C)
- ✓ Hielo picado
- ✓ Agitador
- ✓ Sal común
- ✓ Cronómetro
- ✓ Calorímetro (vaso Dewar)
- ✓ Vaso crioscópico
- ✓ Bandejas de plástico
- ✓ Agua destilada
- ✓ Disoluciones de la sustancia problema

### INTRODUCCIÓN TEÓRICA

En esta experiencia, el punto de congelación de una disolución, que contiene una masa conocida de un soluto problema en una cantidad fijada de agua destilada, se determina mediante la observación de la solidificación del líquido a partir de la curva de enfriamiento.

#### Descenso crioscópico

Las propiedades coligativas de las disoluciones dependen de la cantidad de sustancia disuelta (soluto) en relación a una cantidad dada de disolvente y son independientes de la naturaleza del soluto.

Un aspecto fenomenológico que exhiben las disoluciones diluidas es aquel que hace referencia a la disminución de su temperatura de solidificación, o descenso crioscópico, respecto de la temperatura de solidificación del disolvente puro (figura 1). Este fenómeno es una de las propiedades coligativas de las disoluciones diluidas de solutos no volátiles que pueden medirse con mayor facilidad.

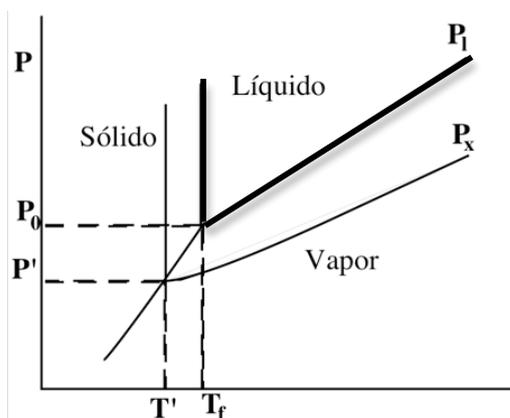


Figura 1. Diagrama p-T para el disolvente puro (trazo grueso) y la disolución (trazo fino).

Puede demostrarse que, para disoluciones diluidas en las que el soluto ni se asocia ni se disocia, el descenso crioscópico viene dado en valor absoluto por

$$\Delta T_c = T - T_f = k_c m \quad (1)$$

donde  $m$  representa la molalidad de la disolución (número de moles de soluto por 1000 g de disolvente) y

$$k_c = \frac{RT_f^2}{1000L_f} \quad (2)$$

es la constante crioscópica, siendo  $T_f$  la temperatura de congelación del disolvente puro y  $L_f$  su calor latente de fusión específico.

Observa que la constante crioscópica  $k_c$  es una magnitud característica del disolvente y no depende de la naturaleza del soluto. Para el agua destilada,  $k_c = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

Si se disuelven  $m_2$  gramos de la sustancia problema en  $m_1$  gramos de disolvente, la molalidad es

$$m = \frac{1000m_2}{m_1M_2} \quad (3)$$

siendo  $M_2$  la masa molecular del soluto. De las ecs.(1) y (3) se obtiene

$$\Delta T_c = \frac{k_c 1000m_2}{m_1M_2} \quad (4)$$

Midiendo el descenso crioscópico  $\Delta T_c$  se puede calcular  $M_2$  a partir de la ec. (4).

### Mezcla frigorífica

El enfriamiento se produce con ayuda de una mezcla frigorífica que es una mezcla de hielo, agua y sal común, que se mantiene a una temperatura constante (que puede alcanzar  $-21^\circ\text{C}$ ). Este fenómeno se comprende basándose en la regla de las fases aplicada a la mezcla de  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta regla establece que el número de grados de libertad de la mezcla es  $\ell = c + 2 - \varphi$ , donde  $c$  es el número de componentes independientes ( $c = 2$  en este caso) y  $\varphi$  el número de fases.

Como la presión es fija, estudiamos el número de libertades del sistema cuando sólo están presentes las fases sólida y líquida, como se muestra en la figura adjunta (figura 2). Si están presentes las dos fases (disolución y hielo) el sistema es monovariante (fijada la presión) y el equilibrio sólo existe a lo largo de la curva AE. Análogamente, la curva BE representa el equilibrio de las dos fases, disolución y  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sólido). En E hay tres fases presentes: disolución, hielo y sal. Como hemos fijado la presión el sistema es invariante. Este punto se denomina "punto eutéctico": tiene una temperatura de  $-21^\circ\text{C}$  y una composición del 29% de  $\text{NaCl}$ .

La disolución y el hielo coexisten en todas las temperaturas y composiciones representadas por la región ACE, cumpliéndose en ella la "regla de la palanca". Sin embargo por debajo de CE no puede existir líquido y el sistema está formado por un sólido constituido por la mezcla eutéctica solidificada y hielo. La disolución y la sal hidratada coexisten en la región BED.

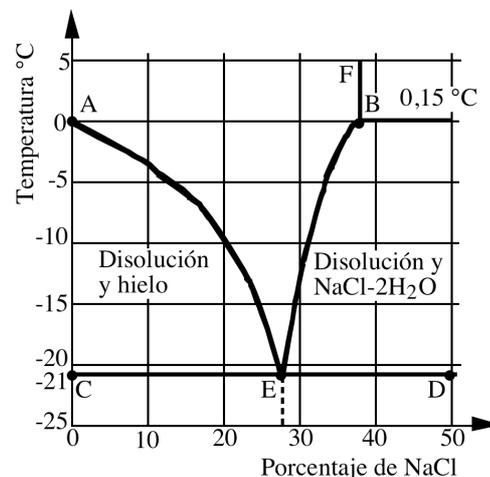


Figura 2. Diagrama de fases para una mezcla de  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Solamente en los puntos situados por debajo de la línea CED pueden coexistir hielo y  $NaCl \cdot 2H_2O$  en forma sólida. En consecuencia, cuando se mezclan a una temperatura superior a  $-21\text{ }^\circ\text{C}$  no están en equilibrio, el hielo funde y la sal se disuelve.

Si en un recipiente térmicamente aislado hay hielo, sal y agua a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , no existe equilibrio, se funde parte del hielo y se disuelve algo de sal. Esta disolución es demasiado concentrada para estar en equilibrio con el hielo: se fundirá más hielo, disminuirá la concentración de la disolución y se disolverá más sal. Como consecuencia de estos procesos la temperatura de todo el sistema disminuye hasta alcanzar temperaturas próximas a  $-21\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Subfusión

La figura 3 muestra esquemáticamente los tipos de curvas de enfriamiento que se obtienen al enfriar. En ella se pone de manifiesto que las disoluciones pueden sufrir subfusión antes de que ocurra la solidificación.

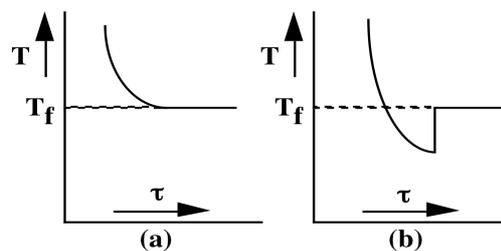


Figura 3. Curvas de enfriamiento esquemáticas: (a) Sin subfusión, (b) Con subfusión.

Cuando la disolución líquida contenida en el vaso crioscópico se encuentra en unas condiciones de presión y temperatura que corresponderían a una fase sólida en equilibrio se dice que está en un estado metaestable correspondiente a un líquido subenfriado, y al fenómeno se le denomina subfusión. Eventualmente se debe producir la transición de fase, apareciendo en el vaso la fase sólida.

La disolución es homogénea (densidad uniforme) a nivel macroscópico, pero en una escala espacial microscópica se están produciendo continuamente fluctuaciones en su densidad. Sin embargo, fluctuaciones importantes suceden solo sobre regiones espaciales muy pequeñas. Habría que esperar un tiempo excesivamente largo para que la disolución presentase una fluctuación sobre una porción macroscópica de la misma, de modo que dicha porción pudiera abandonar su estado metaestable y pasar al estado sólido de equilibrio termodinámico.

El papel de las pequeñas impurezas sólidas contenidas en la disolución es facilitar la aparición de la fase sólida, pues actúan como núcleos sobre los que puede crecer dicha fase. Asimismo, una perturbación mecánica externa que genere variaciones locales en la densidad puede contribuir también a la formación de núcleos sobre los que crecerá la fase sólida. Dicha fase suele aparecer en las regiones vecinas a las paredes del vaso crioscópico y del termistor, que permiten disminuir la superficie de separación sólido/líquido.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental se muestra en la figura 4. El depósito interior del vaso crioscópico está aislado de la mezcla frigorífica por una camisa de aire que contribuye a que el enfriamiento sea lento. Se coloca agua destilada fría en el tubo interior del vaso crioscópico y se introduce éste en la mezcla frigorífica contenida en el vaso Dewar. A continuación, se introduce el termistor a través del tapón de goma del vaso procurando que no toque las paredes. Se deja enfriar y se toman medidas de la temperatura cada 30 s. Antes de la medida debe moverse ligeramente el termistor.

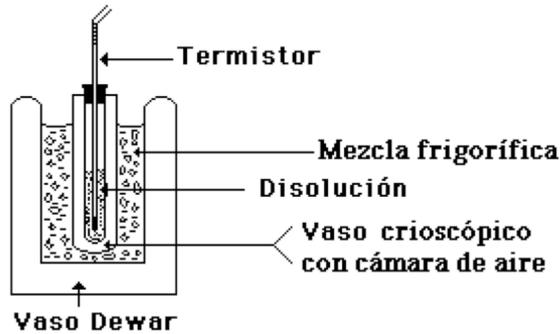


Figura 4. Dispositivo experimental

Aunque se alcancen los  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , puede ser que la temperatura no se estabilice debido al fenómeno de la subfusión. Cuando empiecen a aparecer los primeros cristales de hielo, la temperatura subirá bruscamente alcanzando enseguida un valor estacionario que es el punto de congelación. Anótese el punto de congelación (resistencia correspondiente a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Para realizar la medida de la temperatura de solidificación de una disolución se repiten las operaciones anteriores habiendo introducido la disolución problema en el tubo interior del vaso crioscópico en cada caso. La concentración de la disolución problema es conocida y viene expresada en gramos de soluto ( $m_2$ ) por kg de agua ( $m_1 = 1000\text{ g}$ ).

Un termistor es un tipo de termómetro de resistencia formado por materiales semiconductores cuya resistencia  $R$  varía con la temperatura de acuerdo con la expresión  $R = A \exp(B/T)$ . Sin embargo, para calcular la temperatura de congelación de la disolución anterior, se considerará aceptable la interpolación lineal entre  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el laboratorio se facilita el valor de  $\Delta R$  para  $\Delta T = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Una vez conocido  $\Delta T_c$ , se calcula la masa molecular del soluto ( $M_2$ ) a partir de la expresión (4). Se repite todo el proceso para las dos disoluciones problema (con diferente concentración del mismo soluto).

## PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

- Gráficas de la variación de la resistencia con el tiempo (comenzando cuando la resistencia haya superado  $600\ \Omega$ )
- Valor del descenso crioscópico  $\Delta T_c$  para las dos disoluciones (con su error) y comentarios sobre el resultado obtenido.
- Valor de la masa de un mol de la sustancia problema (con su error), haciendo la media de los valores obtenidos para las dos concentraciones.