

PRÀCTICA 12

CRIOSCÒPIA

OBJECTIUS

Determinació de la massa molecular d'un solut a partir de la mesura del descens crioscòpic.

MATERIAL NECESSARI

Termistor i multímetre	Calorímetre (vas Dewar)
Termòmetre de mercuri -20 / 50 °C (± 1 °C)	Vas crioscòpic
Gel picat	Safates de plàstic
Agitador	Aigua destil·lada
Sal comuna	Dissolucions de la substància problema
Cronòmetre	

INTRODUCCIÓ TEÒRICA

En esta experiència, el punt de congelació d'una dissolució, que conté una massa coneguda d'un solut problema en una quantitat coneguda d'aigua destil·lada, es determina a partir de la solidificació del líquid que s'observa seguint amb el temps la corba de refredament.

Descens crioscòpic

Les propietats col·ligatives de les dissolucions depenen de la quantitat de substància dissolta (solut) en relació a una quantitat donada de dissolvent i són independents de la naturalesa del solut.

Un aspecte fenomenològic que exhibeixen les dissolucions diluïdes és aquell que fa referència a la disminució de la seua temperatura de solidificació o descens crioscòpic, respecte de la temperatura de solidificació del dissolvent pur (Fig. 1). Este fenomen és una de les propietats col·ligatives de les dissolucions diluïdes de soluts no volàtils que poden mesurar-se amb major facilitat.

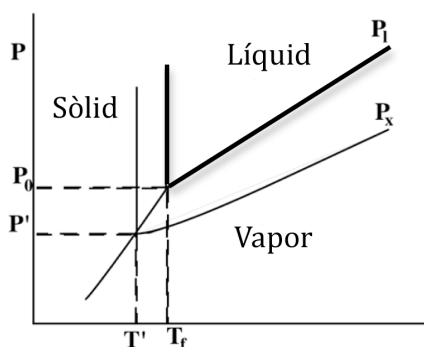


Figura 1. Diagrama p - T per al dissolvent pur (traç gros) i la dissolució (traç fi).

Pot demostrar-se que, per a dissolucions diluïdes en què el solut ni s'associa ni es dissocia, el descens crioscòpic ve donat, en valor absolut, per

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

on m representa la molalitat de la dissolució (número de mols de solut per 1000 g de dissolvent) i

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

és la constant crioscòpica, sent T_f la temperatura de congelació del dissolvent pur i L_f la seua calor latent de fusió específica (per unitat de massa). La constant crioscòpica k_c és una magnitud característica del dissolvent i no depèn de la naturalesa del solut. Per a l'aigua destil·lada, $k_c = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Si es dissolen m_2 grams de la substància problema en m_1 grams de dissolvent, la molalitat és

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

sent M_2 la massa molecular del solut. De les eqs. (1) i (3) s'obté

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

Mesurant el descens crioscòpic ΔT_c es pot calcular M_2 a partir de l'eq. (4).

Mescla frigorífica

El refredament es produeix amb ajuda d'una mescla frigorífica de gel, aigua i sal comuna, que es manté a una temperatura constant (que pot assolir -21°C). Este fenomen es comprén usant la regla de les fases aplicada a la mescla de NaCl i H_2O . Esta regla estableix que el número de graus de llibertat de la mescla és $l = c + 2 - \varphi$, on c és el número de components independents ($c = 2$ en este cas) i φ el número de fases.

Com que la pressió és fixa, estudiem el nombre de llibertats del sistema quan només estan presents les fases sòlida i líquida, com es mostra en la figura adjunta (Fig. 2). Si estan presents les dues fases, gel i dissolució, el sistema és monovariant (fixada la pressió) i l'equilibri només existeix al llarg de la corba AE. Anàlogament, la corba BE representa l'equilibri de dues fases, dissolució i $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sòlid). En E hi ha tres fases presents: dissolució, gel i sal. Com hem fixat la pressió, al sistema és invariant. Este punt s'anomena "punt eutèctic"; té una temperatura de -21°C i una composició del 29% de NaCl .

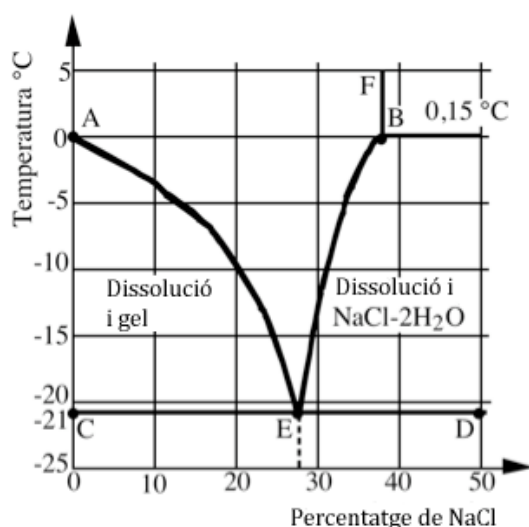


Figura 2. Diagrama de fases per a una mescla de NaCl i H_2O .

La dissolució i el gel coexisteixen en totes les temperatures i composicions representades per la regió ACE, i s'hi compleix així la "regla de la palanca". No obstant això, per davall de CE no hi pot existir líquid, i el sistema està format per un sòlid constituït per la mescla eutèctica solidificada i gel. La dissolució i la sal hidratada coexisteixen en la regió BED.

Només en els punts situats per davall de la línia CED poden coexistir gel i $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma sòlida. En conseqüència, quan es mesclen a una temperatura superior a $-21\text{ }^\circ\text{C}$ no estan en equilibri, el gel es fon i la sal es dissol.

Si en un recipient tèrmicament aïllat hi ha gel, sal i aigua a $0\text{ }^\circ\text{C}$, no hi ha equilibri, es fon part del gel i es dissol una mica de sal. Esta dissolució és massa concentrada per estar en equilibri amb el gel: es fondrà més gel, disminuirà la concentració de la dissolució i es dissoldrà més sal. Com a conseqüència d'estos processos, la temperatura de tot el sistema disminueix fins assolir temperatures pròximes a $-21\text{ }^\circ\text{C}$.

Subfusió

La Fig. 3 mostra esquemàticament els tipus de corbes de refredament que s'hi obtenen. Es posa de manifest que les dissolucions poden sofrir subfusió abans que ocorrega la solidificació del dissolvent.

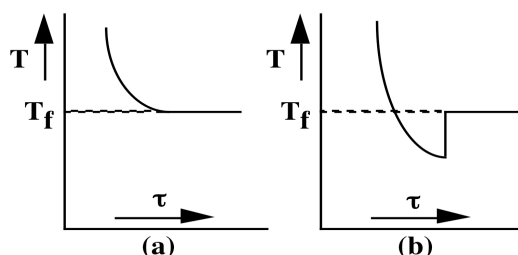


Figura 3. Corbes de refredament esquemàtiques: (a) sense subfusió i (b) amb subfusió.

Quan la dissolució líquida continguda en el vas crioscòpic es troba en unes condicions de pressió i temperatura corresponents a una fase sòlida en equilibri es diu que està en un estat metaestable (líquid subrefredat) i el fenomen s'anomena subfusió. Eventualment s'ha de produir la transició de fase i apareix en el vas la fase sòlida.

La dissolució és homogènia (densitat uniforme) a nivell macroscòpic, però en una escala espacial microscòpica hi ha contínuament fluctuacions en la seua densitat. No obstant això, fluctuacions importants succeeixen només en regions espacials molt xicotetes. Caldria esperar un temps excessivament llarg perquè la dissolució presentés una fluctuació en una porció macroscòpica de la mateixa, de manera que la dita porció pogués abandonar el seu estat metaestable i passar a l'estat d'equilibri.

El paper de les xicotetes impureses sòlides contingudes en la dissolució és facilitar l'aparició de la fase sòlida, ja que actuen com a nuclis sobre els quals pot créixer l'esmentada fase. Així mateix, una pertorbació mecànica externa que genere variacions locals en la densitat pot contribuir també a la formació de nuclis sobre els quals creixerà la fase sòlida. L'esmentada fase sol aparèixer en les regions veïnes a les parets del vas crioscòpic i del termistor, que permeten disminuir la superfície de separació sòlid/líquid.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

L'aparell experimental es mostra en la Fig. 4. El dipòsit interior del vas crioscòpic està aïllat de la mescla frigorífica per una camisa d'aire que contribueix a que el refredament siga lent. Col·loqueu aigua destil·lada freda en el tub interior del vas crioscòpic i introduïu-lo en la mescla frigorífica continguda en el vas Dewar. A continuació, introduïu el termistor a través del tap de goma del vas procurant que no toque

les parets. Deixeu-lo refredar i feu mesuraments de la temperatura cada 30 s. Abans del mesurament ha de moure's lleugerament el termistor.

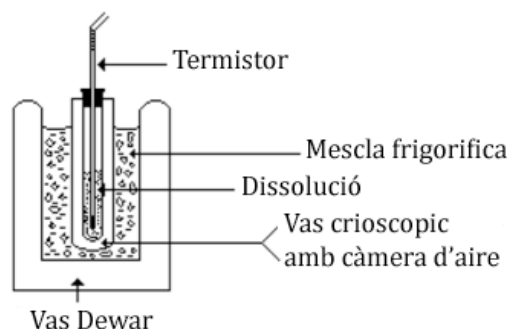


Figura 4. Dispositiu experimental.

Encara que s'arribi als $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, és possible que la temperatura no s'estabilitzi a causa del fenomen de la subfusió. Quan comencen a aparèixer els primers cristalls de gel, la temperatura pujarà bruscament i assolirà de seguida un valor estacionari que és el punt de congelació (resistència corresponent a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Per realitzar el mesurament de la temperatura de solidificació d'una dissolució es repeteixen les operacions anteriors després d'haver introduït la dissolució problema en el tub interior del vas crioscòpic. La concentració de la dissolució problema és coneguda i està expressada en grams de solut (m_2) per kg d'aigua ($m_1 = 1000\text{ g}$).

Un termistor és un tipus de termòmetre de resistència format per materials semiconductors, la resistència R dels quals varia amb la temperatura d'acord amb l'expressió $R = A \exp(B/T)$. Tanmateix, per calcular la temperatura de congelació de la dissolució anterior es considerarà acceptable la interpolació lineal entre $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el laboratori es facilita el valor de ΔR per a $\Delta T = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una vegada conegut ΔT_c , es calcula la massa molecular del solut (M_2) a partir de l'eq. (4). Es repeteix tot el procés per a les dues dissol·lucions problema (amb diferent concentració del mateix solut).

PRESENTACIÓ DE RESULTATS

- Gràfiques de la variació de la resistència amb el temps (començant quan la resistència haja superat el valor $600\text{ }\Omega$).
- Valor del descens crioscòpic ΔT_c per a les dues dissol·lucions (amb el seu error) i comentaris sobre el resultat obtingut.
- Valor de la massa d'un mol de la substància problema (amb el seu error), fent la mitjana dels valors obtinguts per a les dues concentracions.