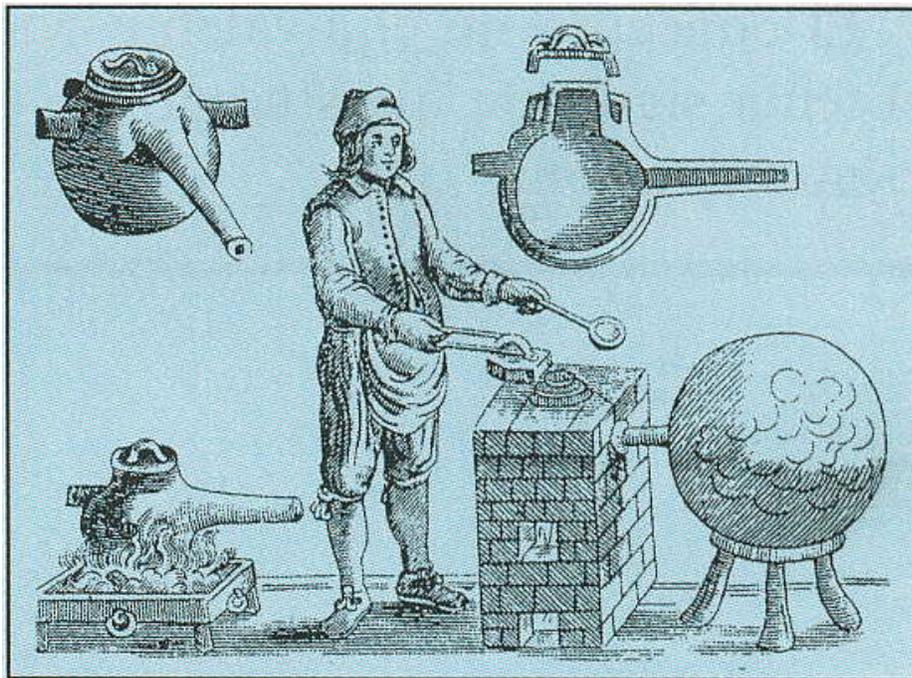




UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA
ELENA LALINDE PEÑA
M^a TERESA MORENO GARCÍA

OPERACIONES BÁSICAS DE LABORATORIO

LICENCIATURA DE QUÍMICAS
1^{er} CURSO



El objetivo fundamental de esta asignatura es que el alumno adquiera conocimiento y habilidad de las técnicas básicas utilizadas en un laboratorio químico. Ahora bien, la actividad principal de un químico es hacer observaciones cuidadosas; éstas pueden ser de naturaleza cualitativa o cuantitativa y con frecuencia consisten en realizar experimentos controlados. Por ello, también es importante que el alumno, además de desarrollar una cierta habilidad operativa, aprenda a encontrar las relaciones existentes entre la teoría y sus propias observaciones experimentales. En este sentido, pretendemos con estas experiencias:

- que los alumnos eduquen y desarrollen su capacidad de observación.
- que aprendan a emplear adecuadamente expresiones y ecuaciones teniendo en cuenta las condiciones específicas del experimento y
- por último, familiarizarle con la búsqueda de datos necesarios para la realización del trabajo experimental y la interpretación de los resultados.

Esta asignatura está estructurada en once experiencias que comprenden las técnicas más usuales en el laboratorio y las partes más importantes en que se puede dividir la Química.

A continuación trataremos de algunos aspectos fundamentales que el alumno debe tener en cuenta para cumplir los objetivos arriba señalados: (1) Seguridad, (2) Advertencias generales, (3) Procedimientos de trabajo, (4) Material.

(1) SEGURIDAD

Ver Cuadernillo de Seguridad y Anexo I

(2) ADVERTENCIAS GENERALES

Son varios los alumnos que utilizan los productos químicos, el material y la misma zona de trabajo del laboratorio de forma sucesiva. Por esta razón y con el fin de evitar o al menos minimizar accidentes en el laboratorio, es imprescindible que se cumplan ciertas normas:

- 1.- Los libros, abrigos y demás prendas personales no deberán estar nunca sobre la mesa de laboratorio, en ésta únicamente estará el material de la práctica y el cuaderno de laboratorio.
- 2.- El material debe estar continuamente *limpio*, procediéndose a su lavado inmediatamente después de su uso.
- 3.- Si se derramara un ácido u otro producto químico corrosivo, se debe lavar inmediatamente con agua.
- 4.- No toque los productos con las manos, salvo indicaciones del profesor.

5.- No se devolverá un reactivo sobrante en un ensayo al frasco general. Se contaminaría éste y además podría tener lugar una reacción no deseada, con consecuencias tal vez peligrosas.

6.- Nunca se pipeteará con la boca, sino con una pera de goma.

7.- Sólo deben realizarse los ensayos que indique el profesor.

8.- No se calentarán líquidos en recipientes de vidrio no resistentes al calor (como probetas, matraces aforados, frascos, etc.,) pues se rompen.

9.- Los reactivos líquidos que se desechen se verterán a la pila, dejando correr agua abundantemente. Los residuos sólidos se deberán echar exclusivamente en la papelera.

10.- Nunca se trabajará solo en el laboratorio.

11.- Cuando se trabaja con sustancias que desprenden vapores nocivos (tóxicos o irritantes) y cuando se realiza una reacción en la que se forman vapores o humos peligrosos, hay que trabajar en una *vitrina* de laboratorio. Esta es un lugar del laboratorio donde el aire se renueva por medio de un extractor. De esta forma los vapores nocivos se succionan hacia el exterior del edificio a través del tiro de la vitrina.

12.- Para percibir el olor de una sustancia nunca se colocará la nariz directamente sobre la boca del recipiente que la contiene, sino que se "abanicará" con la mano, dirigiendo vapor suavemente hacia la nariz (Figura 1)

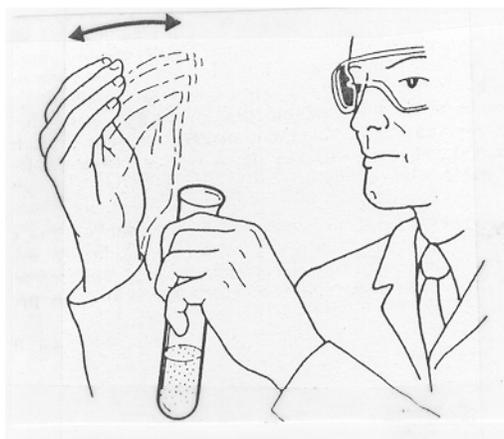


Fig. 1

13.- Nunca se *fumará* en el laboratorio, ya que al aspirar el humo se introducen en los pulmones todos los vapores que haya en aquél. Tampoco se debe *comer ni beber* en el laboratorio para evitar la ingestión de sustancias tóxicas. Por la misma razón, tampoco se probará el sabor de ningún producto químico. Hay que evitar el contacto directo de las manos con sustancias venenosas, pues se absorben por la piel. En estos casos, se

trabaja con guantes. Al abandonar el laboratorio, siempre se deben lavar bien las manos.

14.- Cuando se calienta un líquido en un tubo de ensayo, se tomará éste con unas pinzas de tubo de ensayo y se calentará por la parte más alta adonde llegue el líquido, inclinando el tubo, y nunca por el fondo del mismo (Fig. 2). El líquido, de no hacerlo así, podría proyectarse violentamente. Además, se tendrá mucho cuidado de no "apuntar" la boca del tubo de ensayo hacia nuestra cara ni hacia la de nuestros compañeros de laboratorio.

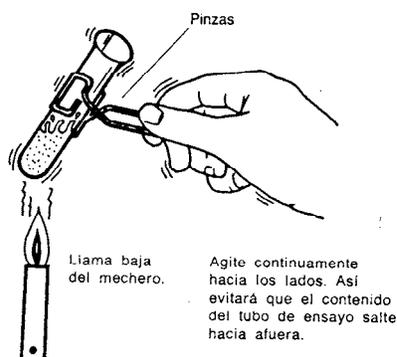


Fig. 2

15.- Cuando se tiene que diluir un ácido, nunca se añade el agua sobre el ácido, sino al contrario, se añade el ácido sobre el agua, poco a poco y con agitación. Si no se hiciera así, se produciría una gran cantidad de calor (debido a que la reacción del ácido con el agua es muy exotérmica) con lo cual podría proyectarse el ácido hacia el exterior o incluso romperse el recipiente, vertiéndose su contenido. Esto es especialmente importante con ácidos muy concentrados y fuertes y, sobre todo, con el sulfúrico.

16.- Al terminar las sesiones del laboratorio, la mesa debe quedar limpia, los reactivos utilizados ordenados y las llaves del gas y agua cerradas.

A lo largo del desarrollo de las Experiencias se indicarán expresamente las precauciones especiales a tener en cuenta.

(3) PROCEDIMIENTO DE TRABAJO

Para el desarrollo de las experiencias en el laboratorio, el alumno debe traer para su uso personal:

- bata blanca
- paño de cocina y bayeta de limpieza
- espátula
- pinza de madera,
- rotulador de vidrio
- cuaderno de laboratorio
- gafas de seguridad

Antes de iniciar un experimento, debe conocer y analizar su contenido con el fin de entender el "por qué" de todo lo que va a realizar posteriormente. Para ello es conveniente que cada alumno haga una breve descripción teórica de la experiencia que incluya:

- su fundamento teórico
- un esquema del procedimiento a seguir
- todos los cálculos previos al experimento
- los datos que debe recoger y su tratamiento posterior.

De esta forma no sólo sabrá lo que hace cuando lleve a cabo los ensayos sino que le ahorrará tiempo de trabajo inútil en el laboratorio.

Durante el desarrollo del experimento anote todo lo que haga y descubra: los materiales y productos que utiliza, las condiciones (presión, temperatura, pH, etc) en las que realiza el experimento, las dificultades que ha encontrado en su desarrollo, las medidas que ha adoptado para resolverlas, el valor de las variables medidas, los datos obtenidos, etc. No confíe a su memoria la retención de un dato u observación, ni escriba éstos en hojas de papel sueltas. Anote todos los datos y observaciones en su cuaderno.

Explique con detalle en su cuaderno los cálculos que realice para determinar, a partir de los datos, los resultados finales. Tanto aquéllos como éstos deben escribirse con sus cifras significativas correctas (Normalmente los cálculos no se realizarán en el laboratorio)

Conteste a todas las preguntas o cuestiones que se le plantean

Es muy fácil cometer errores, y de éstos se sacan muchas veces consecuencias positivas. Por eso, anote siempre lo que ocurra y no lo que sabe que "debería" ocurrir. Si lo que observa, y los datos que obtiene no coinciden con lo previsto, busque una explicación, pero no falsee nunca ni sus conclusiones ni sus datos.

(4) MATERIAL

En el anexo II se recoge una lista con material y equipos de laboratorio que el alumno utilizará con frecuencia en estas prácticas.

ANEXO I

Símbolos de peligrosidad



E. Explosivo

Sustancias Explosivas. Aquellas que pueden explotar bajo el efecto de una llama o que son más sensibles a los choques o a la fricción que el dinitrobenceno.



O. Comburente

Sustancias comburentes. En contacto con otros, particularmente con los inflamables, originan una reacción fuertemente exotérmica.



F. Inflamable

Sustancias fácilmente inflamables. Este símbolo se utiliza para sustancias autoinflamables (fósforo), gases fácilmente inflamables (butano), sustancias que en contacto con el agua desprenden gases inflamables (litio) y para líquidos inflamables (acetona)



T. Tóxico

Sustancias tóxicas. Estos productos provocan casi siempre lesiones graves e incluso la muerte, sea por inhalación como por ingestión o por contacto con la piel (cloruro de mercurio).



C. Corrosivo

Sustancias corrosivas. El contacto con estos productos destruye tejidos vivos y ciertos materiales (ácido sulfúrico, bromo).

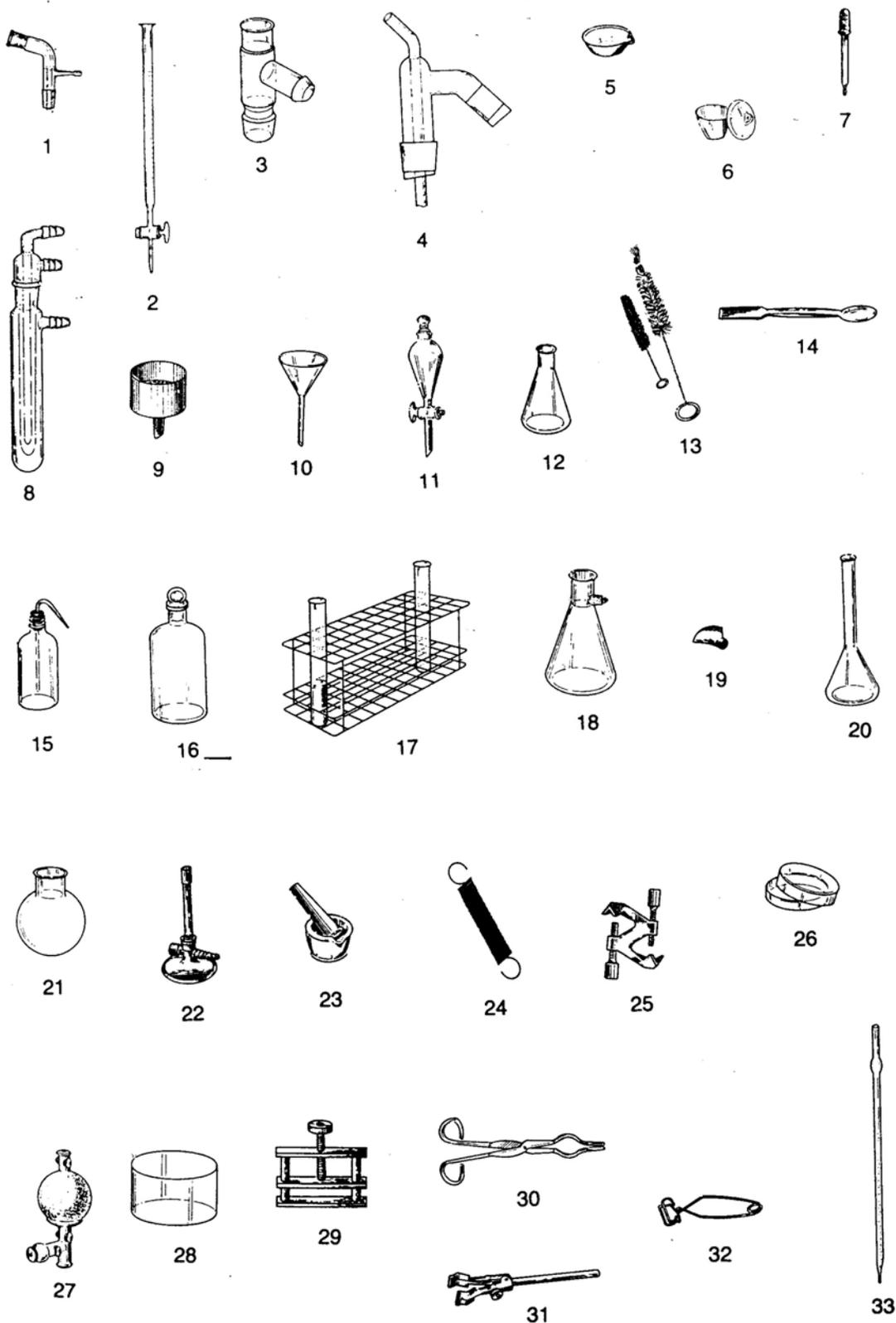
Xn. Nocivo
Xi. Irritante

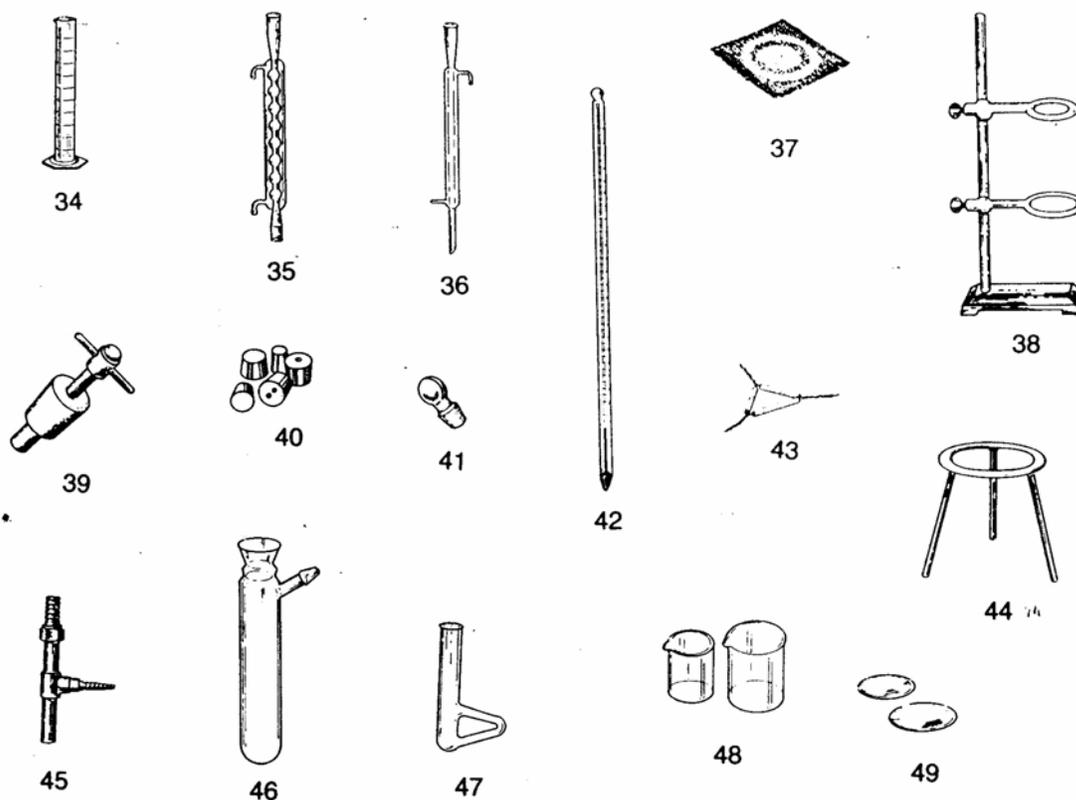
Sustancias nocivas o irritantes.

Nocivas: La absorción de estos productos se manifiesta por lesiones de menor gravedad (piridina).

Irritantes: Productos que irritan la piel, ojos y vías respiratorias (amoníaco)

ANEXO II





1. Adaptador de vacío
2. Bureta
3. Cabeza de destilación
4. Cabeza de destilación para arrastre de vapor
5. Cápsula de porcelana
6. Crisol con tapa
7. Cuentagotas
8. Dedo frío
9. Embudo Buchner
10. Embudo cónico
11. Embudo de decantación
12. Erlenmeyer
13. Escobillas
14. Espátula
15. Frasco lavador
16. Frasco para reactivos
17. Gredilla con tubos de ensayo
18. Kitasato
19. Mariposa
20. Matraz aforado
21. Matraz redondo con boca esmerilada
22. Mechero
23. Mortero
24. Muelles
25. Nuez
26. Placa Petri con tapa
27. Pera de goma
28. Pesa sustancias
29. Pinzas de Hoffman
30. Pinzas para crisol
31. Pinzas para soporte
32. Pinzas para tubo de ensayo
33. Pipeta
34. Probeta
35. Refrigerante de bolas
36. Refrigerante Liebig-West
37. Rejilla de asbesto
38. Soporte metálico con aros
39. Taladra-corchos
40. Tapones de corcho o goma
41. Tapón de vidrio
42. Termómetro
43. Triángulo de arcilla
44. Trípode
45. Trompa de agua
46. Tubo colector
47. Tubo Thiele
48. Vasos de precipitado
49. Vidrio de reloj

EXPERIENCIA 1

MECHERO Y VIDRIO, MONTAJE PARA LA OBTENCION DE GASES

Introducción

En el montaje de aparatos de laboratorio es necesario realizar algunas operaciones que no por elementales requieren menor conocimiento, tales como manejo de mechero y trabajo de vidrio.

Mechero

Una de las fuentes de calor empleadas en un laboratorio es el mechero, por lo que es importante saber cómo funciona y cómo pueden ajustarse el aire y el gas con vistas a obtener temperaturas apropiadas.

Existen varios tipos de mechero (Tirril, Bunsen, Meker...), pero el fundamento de todos es la quema de un combustible gaseoso (propano, butano, gas del alumbrado, etc...), actuando como comburente el oxígeno del aire. Cuando el gas arde completamente se forma CO_2 y H_2O , productos que a la temperatura de la llama son gaseosos. Si no se suministra oxígeno en cantidad suficiente, queda algo de carbono sin consumir (humo, hollín, etc.), y el gas se quema con llama brillante de color amarillo por las partículas incandescentes de carbono en la llama. Es una llama pobre, de poco poder calorífico. La mayor parte de las partículas de carbono arden al entrar en contacto con el aire, es decir, en la periferia de la llama; Pero si hay aire mezclado con el gas, éste arde completamente, y la llama pierde color y aumenta su poder calorífico.

En una llama de este tipo se pueden observar tres zonas con distintas características químicas (Figura 1.1a) zona interna (**i**) formada por los gases que todavía no arden. Es la zona fría, con temperaturas bajas. Zona intermedia (**m**); en ella la combustión es incompleta. Debido a su elevado contenido en carbono e hidrógeno es la *zona de reducción*. Zona externa (**e**), es la de máxima temperatura por la total combustión de los gases y también la *zona de oxidación* por la abundancia de oxígeno en ella.

Es evidente que en operaciones que se requiera gran poder calorífico (calcinación, ablandamiento de vidrio, etc...), la entrada del aire será grande para que la combustión sea total (llama azulada externa). Otras veces será necesario calentar suavemente y habrá que usar una llama poco oxidante, con poca o ninguna entrada de aire (llama amarilla).

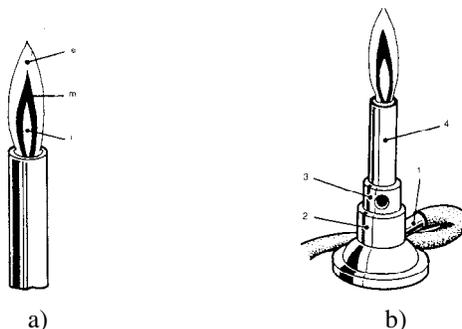


Fig 1.1.

Descripción del mechero de Bunsen

Al examinar el mechero de Bunsen (si es necesario desmóntese), se distinguen en él las partes siguientes (Figura 1.1b): un tubo (1) para la entrada del gas, del cual sale por un orificio a la cámara (2) de mezclado con aire; en ella se consigue una correcta relación y mezcla de combustible-aire para que la combustión sea completa. Con el anillo (3) se puede regular el paso del aire según convenga. La cámara (2) se prolonga por un tubo de 10 ó 12 cm. de longitud (4), de donde sale la llama.

Cuando se quiera encender, en primer lugar cierre la cámara (2) moviendo el anillo. A continuación abra la llave del gas un momento antes de aplicar en la salida del tubo la cerilla encendida. Así eliminará el aire que se encuentra en su interior, evitando que la llama golpee y arda en el orificio inferior de salida. Por último, regule la entrada de aire con el anillo hasta conseguir una buena llama (color azulado). Si hay exceso de aire observará que la llama tiende a separarse de la boca del tubo; pero si hay poco, la combustión será incompleta y el gas arderá con llama amarilla.

Trabajo del vidrio

Los trabajos más frecuentes que se realizan con el vidrio son: cortado, rebordeado, estirado y doblado.

Cortado de vidrio

Para cortar un tubo de vidrio, el primer paso es hacer una ligera ranura con una lima triangular en el punto que se desee cortar. Sostenga el tubo de tal manera que la ranura esté del lado opuesto a la parte que mira al operador, y ejerza una ligera presión con los dedos pulgares sobre el lado del tubo opuesto a la ranura (Figura 1.2).

-
- Intercale siempre un paño entre sus dedos y el tubo de vidrio.
 - Procure también que la presión del pulgar y los demás dedos sea uniforme y simultánea.
- Si no tiene estas precauciones, la rotura no será recta y quedarán partes salientes que pueden producir algún corte.
-

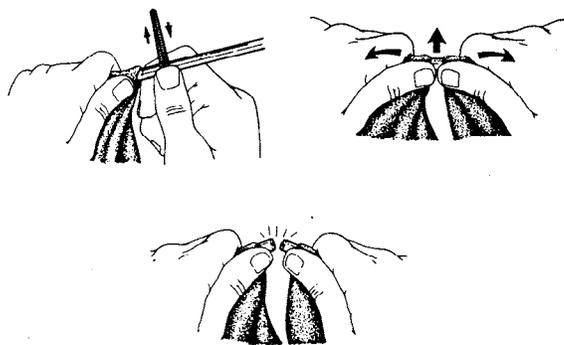


Fig 1.2. Cortado de un tubo de vidrio

Rebordeado de vidrio

Una vez cortado el tubo de vidrio, los extremos quedan bastante agudos, por lo que antes de utilizarlos será necesario pulirlos bien con una lima aplicada suavemente, o con fuego.

Esta operación se hará manteniendo el vidrio en posición casi vertical con el extremo que se va a pulir introducido en la parte externa de la llama del mechero, y procurando que sea una llama pequeña (Figura 1.3).

Gire el vidrio continuamente a fin de que el calor sea uniforme hasta que el borde se ablande y desaparezcan las aristas.

No mantenga el tubo de vidrio en la llama un tiempo demasiado largo. El extremo calentado se irá estrechando, e incluso llegará a cerrarse.

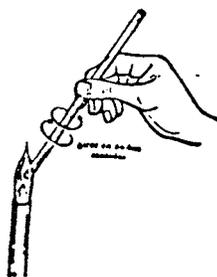


Fig. 1.3. Rebordeado del tubo de vidrio

Estirado del vidrio

Introduzca el tubo al mismo tiempo que lo gira en la zona de la llama con más poder calorífico. Cuando esté completamente blando retírelo del calor estirándolo rápidamente hasta conseguir el diámetro y la longitud deseados (Figura 1.4).

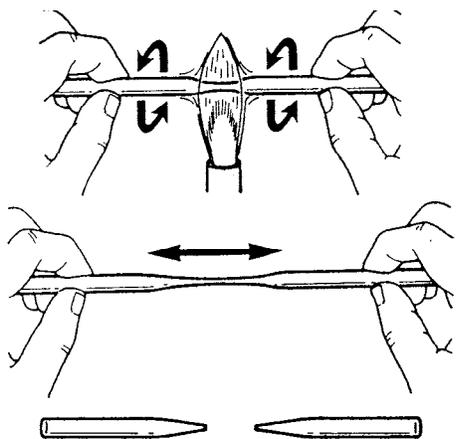


Fig. 1.4. Estirado del tubo de vidrio

Doblado del vidrio

Para doblar correctamente un tubo de vidrio, es indispensable conseguir un calentamiento uniforme en toda la sección que se va a doblar. Ello se logra colocando en el mechero una pieza triangular llamada *mariposa*, que extiende la llama.

La varilla se mantendrá en posición horizontal en la zona de más calor y girándola continuamente tal como muestra la Figura 1.5. Cuando se empiece a doblar por su propio peso, se separa de la llama y rápidamente se dobla hasta el ángulo deseado, ejerciendo la misma presión con ambas manos. No coloque el vidrio caliente directamente sobre la mesa.

Observaciones:

El doblado del tubo será imperfecto si:

- Se separa de la llama y se dobla sin haberse ablandado lo suficiente.
- Se dobla mientras está en la llama.
- Se dobla cuando algunas porciones se han endurecido por enfriarse.
- La presión aplicada es tal que el tubo reblandecido a la vez que se dobla se estira.

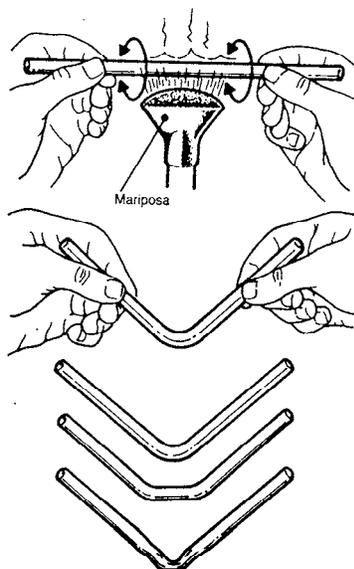


Fig. 1.5. Modo de hacer un codo

OBTENCION DE GASES

Obtención de dióxido de carbono

Móntese el aparato de la Figura 1.6 y compruebe que no hay escapes.

- a) Póngase en el matraz (A) unos 15 gr. de carbonato de calcio no muy triturado (en su defecto utilice unos trozos de mármol).
- b) En el frasco lavador C añádanse unos 15 mL. de agua.

c) Prepare una disolución transparente de hidróxido de calcio y ponga 2 mL de esta disolución en el tubo de ensayo. (Para conseguir la disolución transparente, prepare una disolución saturada de hidróxido de calcio y luego fíltrela utilizando un embudo cónico y papel de filtro)

Adiciónese por el tubo de seguridad (**B**) ácido clorhídrico (diluido 1/3) lentamente y observe la reacción.

Deberá hacer esta operación con cuidado ya que está manejando un ácido concentrado. Ocasionalmente pueden producirse salpicaduras por el tubo de seguridad **B**.

Se producirá una corriente de dióxido de carbono de modo regular en el tubo de desprendimiento (**D**). Observe la aparición de un precipitado en el tubo de ensayo. Continúe el borboteo hasta conseguir la redisolución del precipitado. Finalmente caliente el tubo de ensayo hasta ebullición.

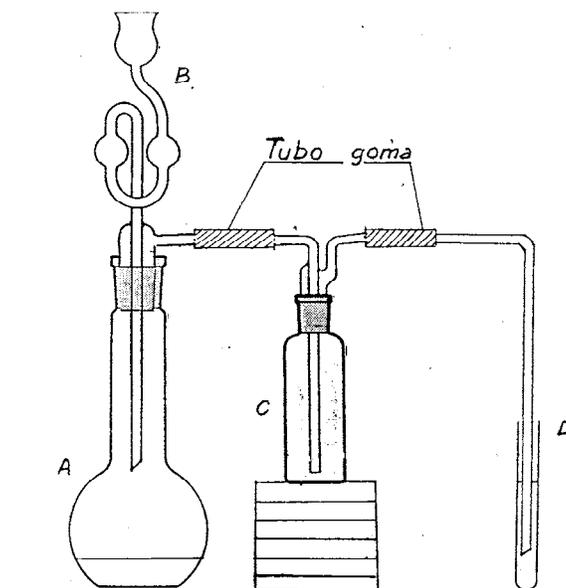


Fig 1.6.

Cuestiones

- 1.- ¿Qué sucede al añadir el ácido clorhídrico sobre el carbonato de calcio? Escribir la reacción.
- 2.- ¿Cuál es la misión del frasco lavador (**C**) en el montaje?
- 3.- Indicar las reacciones que tienen lugar en el tubo de ensayo.

Obtención del cloruro de hidrógeno

Móntese el aparato de la Figura 1.6.

Prepare dos tubos de ensayo conteniendo 2 mL. de:

- 1.- disolución 0,1M de AgNO_3
- 2.- agua destilada

Se colocan 12 gr de cloruro de sodio en el matraz y una vez puesto el primer tubo de ensayo en el tubo de desprendimiento, (**D**) se añade ácido sulfúrico concentrado por el tubo de adición. Obsérvese la aparición de un precipitado. A continuación, haga borbotear la corriente de cloruro de hidrógeno en el segundo tubo y compruebe su acidez mediante el uso de papel indicador.

Cuestiones

- 1.- ¿Qué sucede al añadir el ácido sulfúrico sobre el cloruro sódico? Escribir la reacción.
- 2.- ¿Cuál es la misión del frasco de seguridad?
- 3.- Comente y explique mediante las ecuaciones convenientes los procesos que tienen lugar en los distintos tubos de ensayo.

INTRODUCCION AL TRABAJO DE LABORATORIO

Las experiencias 2 - 5 tienen como finalidad introducir al alumno en las operaciones más frecuentes en un laboratorio químico tales como medida de sólidos y líquidos, trasvase de los mismos, preparación de disoluciones, cristalización, filtración, secado de cristales, extracción, determinación de la densidad y punto de ebullición de un líquido, destilación y sublimación. Así mismo, pretende iniciar al alumno en el manejo de los aparatos adecuados para todo ello y en las precauciones y cuidados que deben seguirse para manipularlos.

EXPERIENCIA 2

PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES. PRECIPITACIÓN. CENTRIFUGACIÓN. CRISTALIZACIÓN. FILTRACIÓN.

Antes de realizar la experiencia leer detenidamente el apartado de Técnicas Experimentales.

Preparación de disoluciones

- a) a partir de un sólido
- b) por dilución

a) Preparación de una disolución de carbonato de sodio 0,2 M (250 mL) a partir de carbonato de sodio sólido.

- Calcule los gramos necesarios de carbonato de sodio que necesite para preparar 250 mL de la disolución propuesta. Pese los gramos calculados utilizando un vidrio de reloj y transváselo a un vaso de precipitados que contiene una pequeña fracción de agua destilada. Disuelva el sólido ayudándose de una varilla y transvase la disolución a un matraz aforado de 250 mL. Lave el vaso en repetidas veces con agua destilada, hasta asegurarse que todo el soluto ha sido transferido al matraz. Finalmente enrase y homogeneice la disolución.

b) Preparación de una disolución de cloruro de calcio 0,2 M. a partir de una disolución 2 M.

- Calcule el volumen necesario de la disolución concentrada de cloruro de calcio (2 M) que necesita para preparar 250 mL de una disolución 0,2 M.
- Homogeneice una pipeta de volumen adecuado con la disolución de CaCl_2 2 M.
- Transvase con esa pipeta el volumen calculado a un matraz aforado de 250 mL y enrase con agua destilada.

Precipitación y filtración

- Homogeneice una bureta de 25 mL (limpia) con la disolución de CaCl_2 0,2 M anteriormente preparada y enrásela con la misma disolución.
- Transvase con una pipeta 20 mL de la disolución preparada de carbonato de sodio 0,2 M. (homogeneice previamente la pipeta) a un vaso de precipitados.
- Añada lentamente 20 mL de la disolución contenida en la bureta (CaCl_2) sobre la contenida en el vaso de precipitados (Na_2CO_3).
- Filtrar el sólido formado por gravedad mediante un embudo de vidrio con un filtro cónico y lavar con pequeñas porciones de agua el sólido obtenido.

Centrifugación

En un tubo de ensayo se añaden 3 mL de cloruro de hierro (III) 0.1 M y 10 mL de hidróxido de sodio 0.1 M. Agitar fuertemente. Dividir el contenido del tubo en dos partes, dejar sedimentar una de ellas, colocando el tubo en la gradilla, poner la otra en un tubo de centrifuga.

Centrifugar la muestra durante un minuto, aproximadamente, equilibrando el tubo con otro con agua o con el compañero.

Compara la separación entre las dos fases entre el tubo sedimentado y centrifugado.

Para evitar accidentes es muy importante, además de equilibrar los tubos en la centrífuga, aumentar o disminuir la velocidad de esta lentamente y no abrirla hasta que esté totalmente parada.

Cristalización

La cristalización es una técnica utilizada para la purificación de sustancias sólidas, basada en general en la mayor solubilidad que suelen presentar los sólidos en un disolvente en caliente que en frío. El modo más frecuente de realizar una cristalización consiste en preparar una disolución saturada en caliente de sólido a purificar, utilizando un disolvente adecuado; filtrar para eliminar las impurezas insolubles que se hallen presentes y dejar que se separe por enfriamiento la sustancia que estaba disuelta, cristalizada y en un mayor estado de pureza.

La utilidad de esta técnica radica en la importancia que supone la obtención de sustancias puras que posteriormente tendrán muy diversas aplicaciones.

En esta experiencia se utilizará esta técnica para separar ácido benzoico de una mezcla.

Cristalización de ácido benzoico

Como se puede ver en la Tabla 2.1 el agua es un buen disolvente para cristalizar el ácido benzoico, ya que disuelve mucha más cantidad del mismo a la temperatura de ebullición que a temperatura ambiente.

TABLA 2.1

SOLUBILIDAD DEL ACIDO BENZOICO EN AGUA

Temperatura °C	g. de Acido Benzoico por 100 g de agua
0	0,170
10	0,210
25	0,345
60	1,155
100	5,875

En un erlenmeyer de 100 mL pese, con aproximación de $\pm 0,01$ g, 1 g de ácido benzoico (moderadamente soluble en agua). Coja dos pesasustancias y pese, aproximadamente, 100 mg. de dicromato potásico (sal muy soluble en agua) en uno de ellos y 10 mg. de carbón (insoluble en agua) en el otro y transfiera el contenido de ambos al erlenmeyer de 100 mL.

Sobre otro erlenmeyer de 100 mL en el cual se va a filtrar (colector), coloque un embudo de vidrio con un filtro de pliegues e introduzca todo el conjunto en un vaso de precipitado largo de 600 mL con unos 200 mL de agua hirviendo. Esto tiene como objeto evitar que al filtrar la disolución caliente sobre un recipiente frío se produzca una cristalización brusca.

Mida con una probeta un volumen de agua conocido y añada una parte, unos 10 mL, a la mezcla. Sitúe el erlenmeyer sobre una placa calefactora y caliente suavemente a ebullición, agitando continuamente. Vaya añadiendo pequeñas cantidades de agua sin dejar de calentar ni agitar hasta que todo el sólido se haya disuelto. Deje algo de tiempo entre una adición de agua y la siguiente para que el sólido se pueda disolver, teniendo en cuenta que el carbón es insoluble. Para calentar el erlenmeyer cójalo con unas pinzas y agite moviéndolo de un lado a otro.

Retire del erlenmeyer colector el embudo con el filtro y pase a través de ellos agua hirviendo. Colóquelos de nuevo y filtre rápidamente la disolución en pequeñas cantidades, no de golpe, manteniendo la parte sin filtrar siempre caliente. Si parte del sólido cristalizara en el filtro, añada una pequeña cantidad de agua hirviendo para redisolverlo. Para eliminar el exceso de agua añadido, evapore calentando suavemente y sin dejar de agitar para que el contenido no se proyecte hacia afuera.

Deje reposar la disolución tapada con un vidrio de reloj para que cristalice el ácido benzoico, y luego introduzca el erlenmeyer en un recipiente con hielo para completar la cristalización.

Mientras se enfría la disolución monte el equipo de filtración a presión reducida (Fig. 2.10); recorte un círculo de papel de filtro de tamaño ligeramente inferior a la placa del Buchner, pero que cubra todos los orificios, colóquelo sobre el embudo, humedézcalo con agua, haga succión abriendo el grifo para que el papel se adhiera y vuelque el contenido del matraz.

Recoja bien los cristales que hayan quedado adheridos a las paredes del erlenmeyer con un poco de agua muy fría y échelos sobre el embudo. Lave varias veces los cristales filtrados con pequeñas porciones de agua, también muy fría, y mantenga la trompa de agua funcionando unos instantes después de acabada la filtración, para eliminar las aguas madres lo más posible.

Mientras se lavan los cristales retenidos en el embudo no se debe hacer succión, agitando con una varilla se deja que la masa sólida se impregne con el disolvente y entonces se succiona.

No cierre el grifo del agua sin haber interrumpido antes el vacío.

Recoja los cristales con una espátula, póngalos entre papel de filtro para absorber más líquido y guárdelos entre un nuevo papel de filtro hasta el próximo día para que se sequen totalmente. Cuando estén bien secos, péselos.

Cuestiones

- 1.- ¿Cuántos gramos de carbonato de sodio ha pesado para preparar la disolución? Explique detalladamente cómo ha transvasado el carbonato de sodio una vez pesado al vaso de precipitados.
¿Qué volumen de agua ha empleado para disolver el sólido en el vaso de precipitados? Explique detalladamente cómo ha transvasado la disolución del vaso al matraz aforado. Una vez enrasado el matraz, ¿cómo ha homogeneizado la disolución?
- 2.- ¿Cuál es la capacidad de la pipeta que ha empleado para preparar la disolución 0,2 M de cloruro de calcio? Explique cómo ha homogeneizado la pipeta.
- 3.- Explique cómo ha enrasado la bureta con la disolución de cloruro de calcio.
- 4.- Explique cómo pondría 0.006 moles de carbonato de sodio en un vaso de precipitados utilizando para ello la disolución que ha preparado.
- 5.- ¿Qué volumen de agua ha utilizado para disolver la mezcla. (Ácido benzoico + dicromato potásico + carbón)?
¿Cuál cree usted que es la razón por la que se emplea un filtro de pliegues para filtrar en esta ocasión? ¿Qué sustancia/s queda/n retenidas en el filtro? ¿Qué sustancia/s pasa/n el filtro? ¿Qué color tiene la disolución? ¿A qué es debido? ¿Qué pasaría si no filtrara la disolución en caliente?
- 6.- ¿Qué peso de ácido benzoico ha obtenido?
- 7.- Cuando se cristaliza un sólido, ¿por qué es mejor preparar la disolución en un erlenmeyer que en un vaso de precipitados?
- 8.- ¿Cree que se podría purificar un sólido por evaporación total del disolvente en el que se encuentra disuelto?
- 9.- Explique detalladamente cómo prepararía a) 250 mL de disolución 0.3 M de ácido sulfúrico a partir de un ácido sulfúrico de densidad 1.86 gr/cm³ y 96% de riqueza en peso, b) 500 mL de disolución 0.1 N de amoníaco a partir de amoníaco de densidad 0,9 y 24% de riqueza en peso y c) 100 mL de ácido oxálico 0.5 M. Nota. Usted encontraría un bote con un sólido en cuya etiqueta se lee (H₂C₂O₄.2H₂O).

TECNICAS EXPERIMENTALES

Toma de muestra y pesada de reactivos sólidos

Para pesar cualquier tipo de sólido, siga las siguientes instrucciones (Figura 2.1):

- 1.- Tome el frasco del reactivo deseado y lea dos veces la etiqueta que indica el nombre del producto antes de usarlo. Una equivocación conduce no sólo a resultados

inexplicables en nuestros experimentos, sino, a veces a accidentes.

2.- Pese con la mayor precisión que le sea posible un recipiente limpio y seco, por ejemplo, un vaso de precipitados, un vidrio de reloj, una cápsula de porcelana, un pesasustancias, etc. Anote la lectura o bien tare la balanza.

3.- Agregue al recipiente anterior el sólido a pesar. Para extraer el sólido a pesar, de su frasco, utilice cualquiera de los métodos que se muestran en la figura. Debe estar seguro de que la espátula que utiliza está completamente limpia y seca. Tape el frasco inmediatamente después de extraer el reactivo, para evitar la entrada de polvo o humedad.

4.- Pese de nuevo con cuidado el recipiente y reactivo agregado. Anote la lectura.

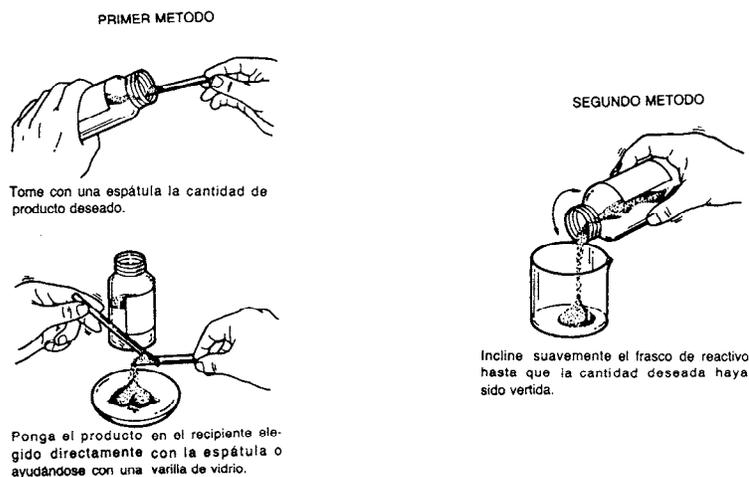


Fig 2.1. Métodos de transferir un producto sólido a un recipiente

Transferencia de sólidos a matraces aforados

Los matraces aforados llevan una marca (enrase) en la superficie de su cuello que indica un volumen de líquido contenido. Los matraces aforados se usan para preparar disoluciones valoradas.

Existen diversos métodos para transferir sólidos a matraces aforados:

1.- Uno de ellos consiste en añadir una porción adecuada de agua destilada al vaso de precipitados o recipiente en el que se ha pesado el reactivo, y con ayuda de una varilla de vidrio disolver el soluto. Una vez realizada la disolución se lleva ésta, mediante un embudo, al matraz. Se lava el vaso repetidas veces con agua destilada, hasta asegurarse que todo el soluto ha sido transferido al matraz.

2.- Otro método consiste en pasar con mucho cuidado el sólido pesado al matraz directamente. Para ello podemos ayudarnos de un embudo. Este método se puede utilizar cuando el reactivo es de tipo pulverulento y, como el método anterior, se debe arrastrar el polvo final del recipiente al matraz enjuagando aquél varias veces con agua destilada,

mediante la ayuda de un frasco lavador.

Una vez transferida la cantidad de soluto deseada al matraz, utilizando para ello cualquiera de los métodos anteriormente descritos hemos de "ajustar" el volumen de la disolución. Para conseguirlo proceda del modo siguiente:

- 1.- Añada agua destilada al matraz hasta el comienzo del cuello (evite llenar parte de éste) y agite suavemente el matraz hasta que se disuelva el sólido transferido.
- 2.- Agregue nuevamente el agua destilada con mucho cuidado hasta cerca de la marca de enrase. Añada la última porción con un cuentagotas hasta que la tangente a la curvatura de menisco coincida con la línea de enrase grabada en el matraz. Figura 2.2.
- 3.- Tape el matraz y mezcle bien la disolución agitando e invirtiendo varias veces el matraz.

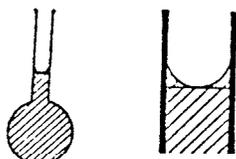


Fig. 2.2

Transferencia de líquidos

Para evitar salpicaduras al verter un líquido de un recipiente a otro se apoya una varilla de vidrio sobre el borde del recipiente (Figura 2.3a) de modo que el líquido fluya por la varilla.

Si el recipiente tiene una abertura pequeña debe utilizarse un embudo limpio en el que caiga el líquido procedente de la varilla (Figura 2.3b).



Fig 2.3

Medición de volúmenes de líquidos

Para medir volúmenes de líquidos se utilizan probetas, pipetas o buretas. Las probetas se usan cuando no es necesaria una gran precisión en la medida del

volumen. Normalmente tienen una capacidad algo superior a la que indica su lectura, para compensar la fina película de líquido que queda en sus paredes al verter el contenido.

Las pipetas (Figura 2.4) miden volúmenes con mucha mayor precisión que las probetas. Mire las pipetas que se le han entregado. ¿Tienen alguna indicación de su precisión? Si no la tienen y están marcadas con la letra B su rango de precisión se mueve de $\pm 0,012$ mL a $\pm 0,06$ mL para las pipetas de 1 a 25 mL. Las pipetas del rango de capacidades indicado anteriormente marcadas con la letra A tienen una precisión de $\pm 0,006$ mL a $\pm 0,03$ mL.

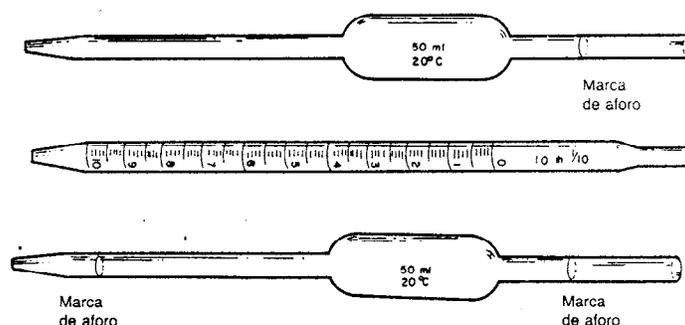


Fig. 2.4. Algunos tipos de pipetas volumétricas

a) Uso de la pipeta

1. Una pipeta está graduada para transferir un volumen determinado de líquido; tiene un anillo grabado en su parte superior (enrase). Si la pipeta se llena por succión hasta este anillo y se deja caer luego el líquido contenido, el volumen de líquido transferido será el especificado. Hay también pipetas de doble enrase, según se especifica en la Figura 2.4. El volumen especificado en la pipeta es el vertido cuando exactamente se desaloja el líquido contenido entre ambas señales, en este tipo de pipetas.

2. Introducir la pipeta limpia y seca en la disolución a tomar, succionar por el extremo superior hasta introducir en ella una pequeña cantidad de solución para homogeneizar su superficie interna. Después se vacía la pipeta descargando este líquido. Seguidamente se llena de disolución por succión hasta un punto ligeramente superior a su enrase.

¡No meta nunca la pipeta directamente en los frascos de reactivos!

Accionando como indica la Figura 2.5, se ajusta el nivel del líquido de forma que el fondo del menisco quede tangente sobre el enrase. Para transferir el volumen deseado basta separar el dedo índice permitiendo que la solución salga completamente.

3. Al llenar una pipeta, el extremo del pico debe estar siempre introducido bajo la superficie de la disolución a tomar. Si no se hace esto así, se succiona aire y la disolución puede pasar a la boca.

4. Para asegurar la transferencia completa del volumen indicado, el pico de la pipeta debe apoyar en ángulo de 45° en la pared del recipiente al que se quiere trasvasar. (Figura 2.5).

La pequeña cantidad de líquido que queda siempre en el extremo no debe vaciarse soplando o sacudiendo la pipeta.

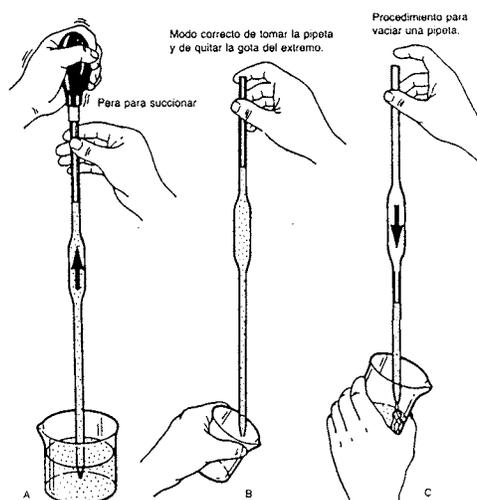


Fig. 2.5. Modo de manejar una pipeta

b) Uso de la bureta

1. Una bureta está graduada para medir cantidades variables de líquido. Las buretas, en general, tienen las marcas principales señaladas por números que indican mililitros.
2. Para que el volumen medido sea correcto la bureta debe estar limpia y desengrasada. De este modo no quedan gotas de disolución en las paredes de la bureta, cuando un líquido o disolución fluye por su interior.
3. Después de limpiar la bureta se homogeneiza con tres porciones sucesivas, cada una de 3 mL aproximadamente, de la disolución a llenar, inclinando y girando la bureta cada vez, de tal forma que toda la superficie interior esté en contacto con la solución utilizada y descartando estos líquidos de lavado.
4. En estas condiciones la bureta, con la llave cerrada, se llena por encima de la línea de 0. El líquido se deja fluir, con la llave abierta a través del pico de la bureta para llenar el espacio situado en la parte inferior de la llave, sin que queden burbujas de aire. Finalmente, se deja caer líquido hasta conseguir enrasar exactamente con la línea del 0 (el menisco debe ser tangente a la línea de enrase). (Figura 2.6).
6. Se abre la llave y se deja fluir gota a gota la cantidad deseada de disolución y se anota el nivel del líquido al final de la experiencia, que será el volumen del líquido transferido.

7. Si la cantidad de líquido contenido en una bureta no fuera suficiente para llevar a cabo la experiencia, se dejará caer el líquido hasta el último de los enrasados, *teniendo buen cuidado de no dejar caer la parte no graduada*. Volverá a llenarse, se enrasará a cero nuevamente y puede continuarse gota a gota hasta la terminación de la experiencia.

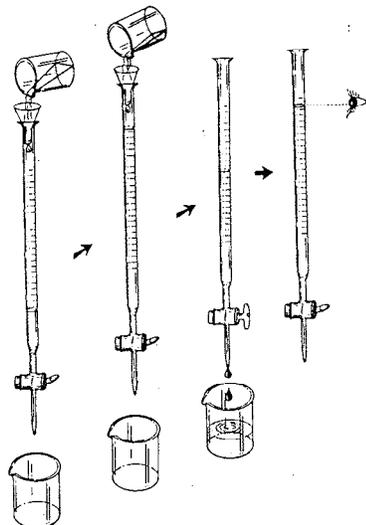


Fig 2.6. Uso de la bureta

Filtración, lavado y secado

a) Filtración

La filtración es un método para separar partículas sólidas de un líquido, siendo una de las técnicas más frecuentes utilizadas en el laboratorio.

Filtración por gravedad

Se realiza a través de un embudo de vidrio provisto de un filtro de papel, cónico o de pliegues (Figura 2.7). El líquido pasa a través de ellos por efecto de la gravedad, quedando la parte sólida retenida en el filtro.

El filtro cónico es útil cuando lo que interesa es recoger de una mezcla que se está filtrando la parte sólida, ya que debido a su superficie lisa es mucho más fácil separar el sólido una vez depositado. Si lo que interesa, por el contrario, es la parte que permanece disuelta se utiliza un filtro de pliegues, ya que con éste la filtración es más rápida debido a que:

- Presenta una superficie de filtración mayor
- Permite el paso del aire con más facilidad, dado que al tener pliegues no se adhiere al embudo. Esto es muy importante, pues al filtrar sobre un recipiente de boca estrecha, tipo matraz, se consigue que las presiones dentro y fuera del recipiente se igualen rápidamente.

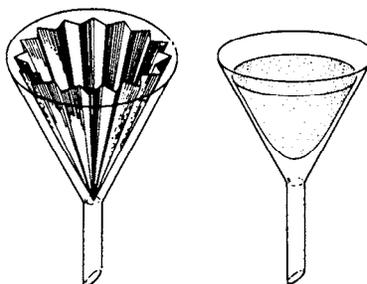


Fig. 2.7. Embudo de vidrio con filtro de pliegues y filtro cónico

En las Figuras siguientes 2.8 y 2.9 se ilustra la forma de realizar un filtro cónico y un filtro de pliegues.

- 1- Recortar un círculo de papel de filtro de tamaño adecuado al embudo a utilizar y doblar por la mitad.
- 2- Volver a doblar por la mitad según se indica en el dibujo, cortando un trozo de la esquina. La finalidad de esto es lograr que el filtro se adapte mejor al embudo.
- 3- Abrir el filtro según se muestra.

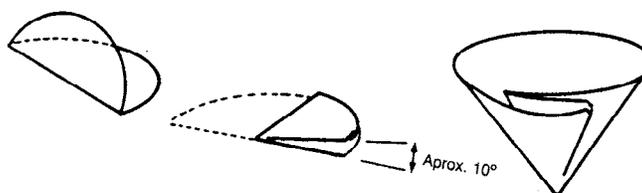


Fig. 2.8. Manera de confeccionar un filtro cónico.

- 1- Recortar un círculo de papel de filtro de tamaño adecuado al embudo a utilizar y doblar por la mitad.
- 2- Volver a doblar por el centro y abrir el pliegue.
- 3- Doblar cada una de las mitades hacia el centro en la misma dirección.
- 4- Volver a doblar cada una de las nuevas mitades otra vez hacia el centro en la misma dirección, doblarlas de nuevo hacia el centro pero en sentido opuesto y abrir el filtro.

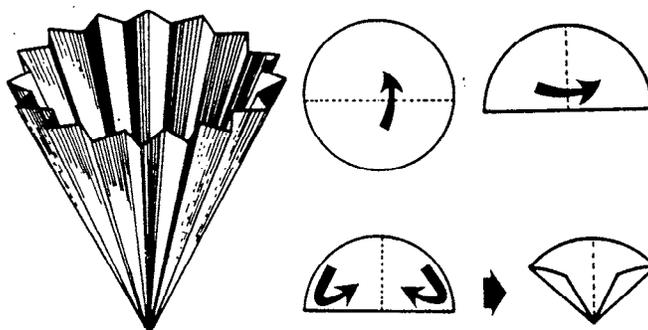


Fig. 2.9. Manera de confeccionar un filtro de pliegues.

Filtración a presión reducida.

Es más rápida que la filtración por gravedad. El equipo para filtrar a presión reducida puede verse en la figura 2.10 y consta de:

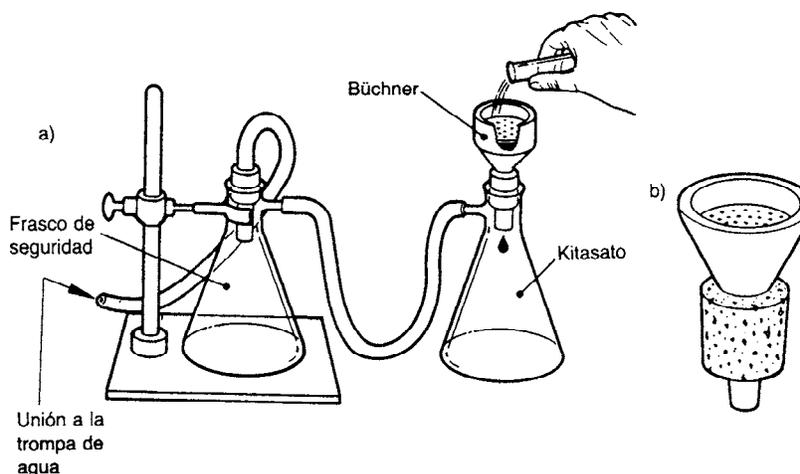


Fig 2.10. Equipo para filtrar a presión reducida

1.- Embudo que puede ser de dos tipos: Hirsch o Buchner. El embudo Buchner, representado en la figura 2.10 a se utiliza para retener grandes cantidades de materia sólida. El Hirsch (figura 2.10b) es más pequeño y sus lados tienen pendiente en lugar de ser verticales. Se utiliza para aislar cantidades más pequeñas de sólido. Tanto uno como otro deben llevar un cono de goma o corcho para adaptarlos al Kitasato. Sobre el fondo del embudo se coloca un papel de filtro de tamaño ligeramente inferior al diámetro interior del mismo, pero que cubra todos los orificios. Antes de filtrar debe humedecerse el papel con una pequeña cantidad de disolvente y hacer succión para que se adhiera bien y no haya pérdidas.

2.- Kitasato sobre el que se sitúa el embudo.

3.- Frasco de seguridad unido por un lado al kitasato y por otro a una fuente de vacío, que el laboratorio suele ser una trompa de agua. La misión del frasco de seguridad es impedir la contaminación del filtrado con agua proveniente de la trompa, lo cual puede ser debido:

- A una caída de presión en la conducción de agua.
- Al cierre del grifo del agua antes de interrumpir el vacío. La interrupción del vacío debe hacerse desconectando la goma que une el kitasato con el frasco de seguridad.

4.- Trompa de agua. Formada por una especie de tubo estrechado en su parte inferior provisto de una ramificación lateral. El paso rápido del agua a través del estrechamiento crea una caída de presión en este punto debido a lo cual aspira el aire a través del brazo lateral. El grado de vacío que puede conseguirse con este dispositivo está limitado por la presión de vapor de agua, y varía al variar la temperatura del agua.

b) *Lavado de precipitados*

Puesto que algo del líquido filtrado se adherirá al precipitado éste debe lavarse a fondo. En primer lugar, para completar la transferencia del sólido hasta sus últimas porciones se lavará el vaso que contenía el precipitado. A continuación, el precipitado se lava sobre el papel de filtro con sucesivas porciones de disolvente.

Si el sólido que se filtra es algo soluble en el disolvente no deben utilizarse cantidades excesivas de líquido para lavar. Una misma cantidad de líquido de lavado, vertida en varias pequeñas porciones sucesivas es más eficaz. El líquido de lavado, en general, debe estar frío.

c) *Secado de los cristales*

La eliminación de disolvente de la sustancia cristalizada se realiza mediante secado.

El método más común consiste en colocar los cristales de la sustancia obtenida en un vidrio de reloj tapado o entre papel de filtro y dejar que se sequen al aire. Este método no es válido cuando la sustancia es muy higroscópica.

Otro método es introducir la sustancia, colocada en un crisol o cápsula de porcelana, en una estufa, teniendo la precaución de que la temperatura no sea superior al punto de fusión de la muestra. Sustancias que subliman fácilmente o se descomponen por el calor no deben secarse por este método.

El tercer método de secado está basado en el empleo de un desecador a vacío, el cual combina la acción del vacío con la de un agente desecante apropiado. Este método tampoco es aplicable en el caso de sustancias que tengan tendencia a sublimar, dado que el vacío incrementa este efecto.

EXPERIENCIA 3

EXTRACCION

El objetivo de esta experiencia es demostrar al alumno que es más eficaz una extracción múltiple que una simple, y el efecto que produce la adición de una sal sobre la solubilidad de una sustancia en agua.

Introducción

La extracción es un proceso mediante el cual una sustancia que se encuentra disuelta en un determinado disolvente es transferida a otro disolvente. Es, pues, una técnica que sirve para separar una sustancia de otras con las que se encuentre mezclada y que no sean solubles en ese segundo disolvente. La sustancia a separar puede tratarse tanto de un sólido como de un líquido.

Esta técnica tiene su fundamento teórico en la *ley de distribución o reparto*. Cuando se agita un soluto con dos disolventes inmiscibles, el soluto se disuelve en ambos disolventes de tal forma que la relación entre las concentraciones en cada uno es una cantidad constante que no depende de la cantidad de soluto y es igual a la relación entre sus solubilidades respectivas.

Se puede escribir:

$$C_1/C_2 = S_1/S_2 = K$$

siendo C_1 y C_2 las concentraciones del soluto, respectivamente, en los disolventes 1 y 2 y S_1 y S_2 sus solubilidades respectivas en 1 y 2. K es la constante de reparto, o coeficiente de partición que depende, como toda constante de equilibrio, de la temperatura y, además del sistema considerado. Es decir, tiene un valor constante para cada soluto distribuido entre dos disolventes determinados a una cierta temperatura (K suele venir dado para la temperatura ambiente, 25°C). Así, para una cierta sustancia, con que cambiemos uno sólo de los dos disolventes, K variará. Sin embargo, como hemos señalado antes, K es independiente tanto de la cantidad de soluto como de las cantidades de los dos disolventes.

Esta ley encuentra aplicación en la recuperación de un soluto que se encuentra disuelto en un disolvente. Para ello se añade otro disolvente inmiscible con el anterior, en el que la solubilidad del soluto sea mayor. Mediante agitación y posterior reposo se separan dos capas con los dos disolventes de tal forma que el soluto queda disuelto en su mayor parte en el disolvente añadido, del que se puede separar por evaporación.

La cantidad de soluto que se puede recuperar por este procedimiento es mayor cuando el volumen de disolvente empleado se añade en varias veces en lugar de una sola vez.

Es decir, es más eficaz extraer realizando una serie de extracciones con un pequeño volumen de disolvente extractivo en cada una (extracción múltiple), que hacer una extracción única con gran cantidad de disolvente (extracción simple), aunque la cantidad total de éste sea la misma en ambas técnicas.

Unicamente, cuando K es muy grande (>100) será suficiente una sola extracción. Sin embargo, como en la mayoría de los casos el valor de K es pequeño (1-10), será necesario realizar varias extracciones sucesivas.

Efecto salino

Hay casos en que cuando el coeficiente de reparto, K , es muy pequeño, próximo o menor que la unidad, ni siquiera es suficiente la extracción múltiple y lo que hace falta es aumentar K de alguna manera. Esto se consigue añadiendo una sal, normalmente cloruro sódico o sulfato sódico - bien los cristales mismos o bien en forma de solución saturada - para que se disuelva en la fase acuosa. Al disolverse e ionizarse completamente, la presencia de los iones en la fase acuosa fuerza a la sustancia - de carácter poco polar por ser un compuesto orgánico - a disolverse más en el disolvente orgánico.

A veces, incluso, la adición de una sal llega a provocar que una disolución de un compuesto orgánico se destruya y que éste precipite si es sólido, o que se separe en otra capa líquida si se trata de un compuesto líquido. Esto es debido a que el compuesto ya no es soluble en el agua salina, aunque en agua pura sí lo fuera.

Extracción de yodo con tetracloruro de carbono

Mida con una probeta 25 mL de agua y viértalos en un vaso de 100 mL. Pese 0,4 g de yoduro potásico y colóquelos en el vaso. Agite con una varilla de vidrio para ayudar a la disolución completa del yoduro. Añada con una espátula dos o tres cristallitos de yodo, del tamaño de la cabeza de un alfiler.

Nota: El yodo (I_2) es muy poco soluble en agua (0,030 mg en 100 mg de agua, a $25^\circ C$), pero en presencia de iones yoduro (I^-) se disuelve más fácilmente, pues lo que se encuentra en la disolución realmente es la especie I_3^- .

Mientras espera a que todo el yodo se disuelva, prepare el equipo de extracción: monte un embudo de decantación de 125 mL sobre un aro en un soporte, según se describe en la técnica experimental. Tome ocho tubos de ensayo, etiquételos, respectivamente, como 0, 1, 2, 3, A, B, C y D y colóquelos en una gradilla.

Mida con una pipeta 10 mL, de la disolución de yodo y échelos en el t.e. A. Mida a continuación otros 10 mL, también con la pipeta, y deposítelos en el t.e. B. (Si no se ha disuelto aún todo el yodo, no importa, pero cuide de que no pase a la pipeta ningún trozo).

Extracción simple

Eche el contenido del t.e. A en el embudo de extracción. Mida con una pipeta limpia 9 mL de tetracloruro de carbono (CCl_4) y añádalos al embudo. Tape éste, sáquelo del aro, inviértalo y agite, según todas las normas indicadas en la Técnica Experimental.

Abra la llave de vez en cuando para que se vayan los vapores de su interior. Colóquelo de nuevo en el aro y déjelo reposar unos dos o tres minutos. Compruebe cuál es la capa acuosa.

Recoja la capa tetracloruro en el t.e. O y la acuosa en el t.e. C. Conserve dichos tubos.

ADVERTENCIA: ¡Tenga cuidado de echar cada capa por el lugar apropiado del embudo!

Extracción múltiple

Lave bien el embudo de extracción, colóquelo de nuevo en el aro y eche en él el contenido del t.e. B. (10 mL de la disolución original de yodo). Extraiga ahora el yodo de esta disolución con 3 mL de CCl_4 (medidos con una pipeta), realizando para ello todas las operaciones pertinentes. Recoja, abriendo la llave del embudo, la capa de tetracloruro en el t.e. 1.

Sin embargo, siga dejando la capa acuosa remanente en el embudo y añada con una pipeta otros 3 mL de CCl_4 y extráigala de nuevo. Recoja este segundo extracto de tetracloruro en el t.e. 2. Por último, realice con 3 mL más de CCl_4 una tercera extracción y recoja este último extracto orgánico en el t.e. 3.

Ahora, finalmente, recoja en el t.e. D. la capa acuosa.

Compare el color de los tres extractos de tetracloruro de los t.e. 1, 2 y 3, resultantes de la extracción múltiple.

A continuación, eche el contenido de los t.e. 2 y 3 en el t.e. 1. Así, juntará los tres extractos. Compare ahora la coloración del extracto de tetracloruro del t.e. 0, resultante de la extracción simple, con el color de los extractos del t.e. 1.

Compare de igual forma la intensidad de color de los t.e. que contienen las soluciones acuosas remanentes después de las extracciones (es decir, los t.e. C y D).

Advertencia: Muchas veces, no se puede apreciar a simple vista la diferencia de intensidad de color. Por ello, puede resultarle en su ensayo que los tubos que ha comparado tienen igual intensidad de color. Si ha sido así:

Responda cuál de los t.e. O y 1, a su entender, debería presentar teóricamente un color más intenso, justificando la respuesta dada.

Por último, lave bien el embudo, engrase la llave y el tapón y guárdelo.

Comprobación del efecto salino

Ponga en un tubo de ensayo 3 mL de propanol-2 y añada 5 mL de agua. Agite. A continuación, añada poco a poco cloruro sódico (en cristales, no en disolución) y agite para que éste se vaya disolviendo y obtener así una disolución cada vez más concentrada en esa sal. Anote lo que va sucediendo.

Una vez terminados los experimentos, haga un breve resumen en su cuaderno de laboratorio, respondiendo así mismo a las siguientes cuestiones:

Cuestiones

- 1.- ¿Podrá ocurrir durante algún proceso de extracción que la disolución del disolvente menos denso constituya la capa inferior de las dos fases líquidas? ¿Por qué?
2. - ¿Cómo ha comprobado cuál es la capa acuosa? ¿Por dónde debe verter la capa acuosa? ¿De qué color es el extracto de tetracloruro de carbono? ¿A qué se debe? ¿Y la capa acuosa?
3. - Durante la extracción múltiple. ¿ha necesitado quitar del embudo la capa acuosa? ¿Por qué?
4. - ¿Cuál de los t.e. O y 1, debería presentar teóricamente un color más intenso? ¿Porqué? ¿Y los t.e C y D (disoluciones acuosas remanentes)?
- 5.- ¿Qué ha observado al añadir cloruro sódico sobre el tubo de ensayo que contenía propanol-2 y agua? ¿A qué se debe lo que ha observado?

Técnica Experimental de la extracción

La pieza fundamental utilizada en esta técnica es el embudo de decantación o de extracción (Figura 3.1), que está provisto de una llave en su parte inferior y de un tapón en la superior. Ha de tener el tamaño suficiente para contener de dos a cuatro veces el volumen de la solución que se vaya a extraer. Este embudo se coloca sobre un aro de hierro (en el que se habrán puesto unos trocitos de tubo de goma para evitar posibles roturas), situado en un soporte.

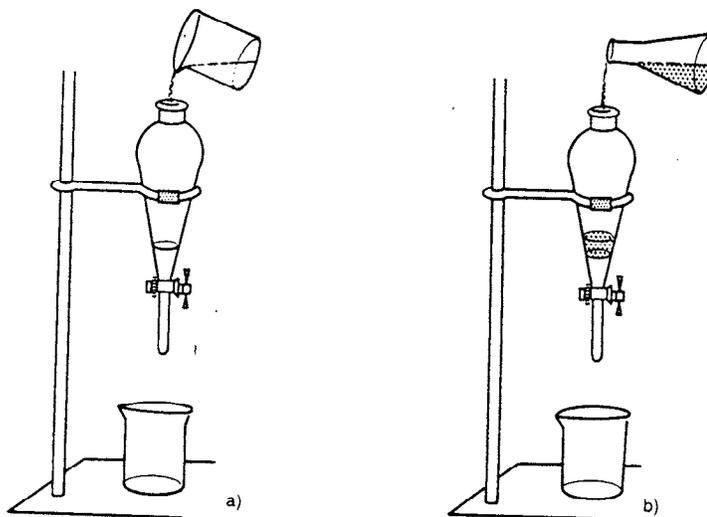


Fig. 3.1

Primeramente, se introduce la solución en el embudo de decantación y, a continuación, el volumen requerido del disolvente extractor (Figura 3.1). Debe tenerse cuidado de que la solución esté fría, ya que de lo contrario el disolvente orgánico podría calentarse al ponerse en contacto con aquella, con la consecuente pérdida del mismo (la mayoría de los disolventes orgánicos tienen puntos de ebullición bajos). Siempre debe colocarse un vaso debajo del embudo para que, en caso de rotura de éste, el líquido que contuviera caiga en el vaso.

Seguidamente, se cierra el embudo con un tapón y se le toma con ambas manos, sujetando con una la llave y con otra el tapón (Figura 3.2a). Se invierte, sujetándolo siempre de la misma manera, y se agita suavemente. En este momento es muy importante tener en cuenta que, al mezclarse los dos disolventes, la presión de vapor de uno y de otro - presión de vapor parcial - se suman y dan lugar a una presión de vapor total de la mezcla. Esto ocasiona que se produzca en el interior del embudo una sobrepresión. Para disminuir esta presión interna, inmediatamente después de agitar -invertido el embudo - se ha de abrir la llave para que los gases acumulados se vayan, cerrándola luego (Figura 3.2b).

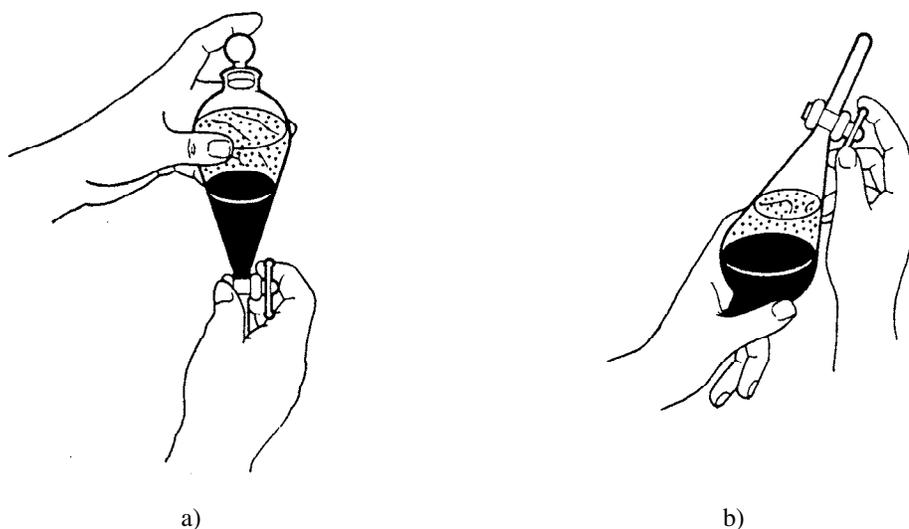


Fig. 3.2

Este proceso de agitar y de abrir la llave es muy importante y se repetirá varias veces hasta que no haya más salida de gases. Si no se eliminan estos gases, podrían hacer saltar el tapón, con el consiguiente derramamiento de líquido.

Cuando deja de aumentar la presión del interior del embudo, se agita éste vigorosamente durante un minuto aproximadamente. Después se le deja reposar sobre el aro y se espera a que las dos capas se separen nítidamente. Ahora tendremos que asegurarnos de cual de las dos capas es la que nos interesa. Se quita el tapón, se deja caer la capa inferior *a través de la llave* abierta y se recoge en un erlenmeyer o en un vaso (Figura 3.3a). Después se vierte en otro erlenmeyer o vaso la capa superior, pero *por la boca* del embudo para evitar que se impurifique con restos de la capa inferior que

pudieran permanecer en la llave (Figura 3.3b). Así se han de separar siempre las dos capas. La sustancia podrá recuperarse eliminando el disolvente, bien por simple evaporación o por destilación.

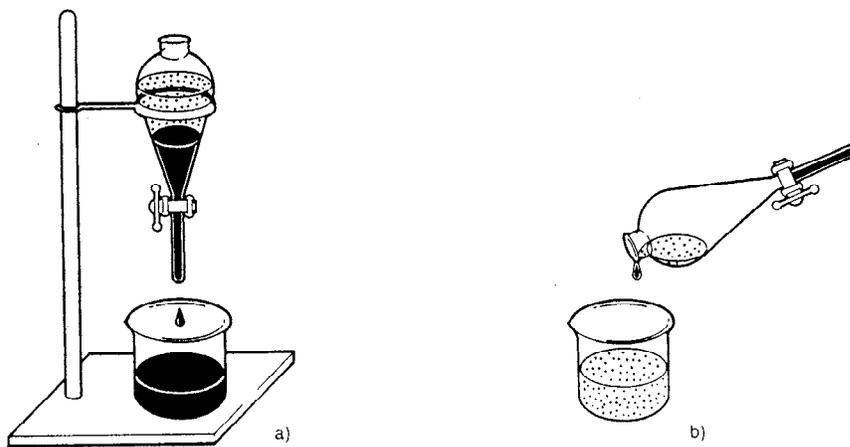


Fig. 3.3

Este tipo de extracción, mediante la que se ha separado la sustancia en una única operación de extracción, con sólo una porción de disolvente, se denomina **extracción simple**.

El procedimiento operatorio de la **extracción múltiple** es el mismo que el de la extracción simple. Cuando se realiza la extracción de una sustancia disuelta en agua varias veces, se repiten todas las operaciones de la extracción simple, pero volviendo a tratar la capa acuosa con una nueva porción del disolvente extractivo.

Por último, acabada la extracción, hay que *limpiar* bien el embudo de decantación. Deben quitarse la llave y el tapón, limpiarlos y *engrasarlos* con grasa especial para vidrio esmerilado antes de colocarlos de nuevo en el embudo. De lo contrario podrían quedarse adheridos a éste muy fácilmente, resultando así inservible. De la misma manera, siempre que se vaya a utilizar el embudo de extracción se lubricarán antes llave y tapón con esta grasa para que queden bien ajustados (si el tapón no es de vidrio, sino de plástico, no hay que darle grasa).

EXPERIENCIA 4

ESTEQUIOMETRIA

A) Ley de las proporciones definidas: determinación de la fórmula de un compuesto.

La ley de las proporciones definidas quedó establecida a finales del siglo XVIII en los siguientes términos: "la relación en peso de los elementos de un compuesto puro es siempre constante, independientemente del proceso seguido en su formación".

En esta práctica se deberá verificar la ley de las proporciones definidas, preparando diversas muestras de cloruro de cinc. Este, se prepara atacando el cinc con ácido clorhídrico, comprobándose en todos los casos que el peso de cinc combinado con cloro está en la proporción que la ley predice.

Para la formación del compuesto se partirá de dos cantidades de metal previamente pesadas, y del ácido en exceso.

Modo de operar.

- 1.- Pesar un erlenmeyer de 100 mL.
- 2.- Añadir ~2.5 gr. de cinc y volver a pesar.
- 3.- Añadir ácido clorhídrico concentrado en el erlenmeyer hasta total disolución del cinc (en vitrina).
- 4.- Calentar suavemente la disolución hasta sequedad usando una placa calefactora en el interior de una vitrina.
- 5.- Después de dejar enfriar, volver a pesar el erlenmeyer.
- 6.- Lavar el erlenmeyer y repetir de nuevo el procedimiento indicado, pero con un peso algo distinto de cinc. (~ 3 gr.).

Resultados

- peso del erlenmeyer
- peso del erlenmeyer + cinc (1^a muestra).
- cantidad de cinc empleada (1^a muestra)
- peso del erlenmeyer + producto formado
- peso del erlenmeyer + cinc (2^a muestra)
- cantidad de cinc empleada (2^a muestra)
- peso del erlenmeyer + producto formado

Cuestiones

- 1.- Con los datos obtenidos en el experimento:
 - a) calcule la cantidad de cloro que se ha combinado con el cinc en los dos casos.
 - b) el número de gramos de cinc presentes por cada gramo de cloro.

c) calcule la relación masa cinc/ masa de cloro en ambos casos. ¿Se verifica la ley de las proporciones definidas?

2.- Calcule el número de moles de átomos de cinc y moles de átomos de cloro presentes en el producto formado en ambos casos.

3.- ¿Cuál es la fórmula del cloruro de cinc obtenida?

B) Relaciones entre las masas de reactivos y productos de reacción en reacciones químicas

En este experimento se aplicará la mayor parte de las técnicas estudiadas previamente.

Modo de operar

a) Pesar, al 0,01 g. un vaso de 100 o de 250 mL limpio y seco.

b) Pesar exactamente 0,0050 moles de cromato de potasio, K_2CrO_4 y transferirlos al vaso tarado.

c) Pesar un erlenmeyer de 125 mL o 250 mL, limpio y seco, al 0,01g.

d) Pesar exactamente 0,0050 moles de nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$ y transferirlos al erlenmeyer tarado.

e) Disolver cada uno de los sólidos en 25 mL de agua destilada. Si se desea, las soluciones pueden calentarse para aumentar la velocidad de disolución.

f) Agregar a la solución de cromato de potasio alrededor de 1 mL de la solución de nitrato de plomo, evitando cuidadosamente las salpicaduras. Agitar durante un minuto, aproximadamente y añadir la solución restante poco a poco. Calentar suavemente durante unos 5 minutos y dejar sedimentar el precipitado.

g) Pesar un trozo de papel de filtro y colocarlo en el embudo, para preparar el filtro. Colocar el filtro sobre un vaso de 250 mL y decantar el líquido claro del vaso al filtro. Tratar en lo posible de que el precipitado no vaya al filtro. Lavar el precipitado con unos 20 mL de agua destilada, calentando la mezcla nuevamente. Dejar sedimentar el precipitado y filtrar, tratando en lo posible de que el precipitado permanezca en el vaso. Lavar el precipitado de nuevo con otros 15 mL de agua destilada.

h) Una vez que se ha completado la filtración, quitar el erlenmeyer y comenzar a evaporar el filtrado.

i) Quitar el papel de filtro del embudo. Abrir el papel para extenderlo con objeto de exponer el precipitado a la acción del aire. Colocar en el vaso. Secar el precipitado durante la noche o en la forma que el profesor indique.

j) Cuando el residuo que aparece en el vaso de 250 mL esté seco, se pesa el vaso.

k) Cuando el precipitado del vaso esté seco, se pesa conjuntamente con el papel de filtro y el vaso.

Cuestiones

1. -Determinar el peso de cada uno de los productos.
- 2.- Comparar la suma de los pesos de los reactivos con la suma de los pesos de los productos de la reacción. Decidir si los resultados están de acuerdo con lo que se podía esperar.
- 3.- ¿Cuántos moles de cada uno de los reactivos se emplearon y cuántos moles de cada uno de los productos de reacción se obtuvieron?
- 4.- Escribir y ajustar la reacción que tiene lugar.
- 5.- Los resultados obtenidos ¿apoyan la idea de que en las reacciones químicas los átomos se conservan?

EXPERIENCIA 5

SUBLIMACION

Los sólidos al igual que los líquidos también tienen una *presión de vapor* aunque su valor sea por lo general sumamente pequeño -que, asimismo, aumenta con la temperatura. Por esto, si al llegar a una cierta temperatura la presión de vapor de un sólido determinado se hiciera igual a la presión externa, ese sólido pasaría *directamente* a gas sin pasar antes por el estado líquido. A este proceso, paso directo de sólido a gas, se le denomina *sublimación*.

Esto puede comprenderse mejor estudiando las gráficas de la Figura 5.1 que representan el diagrama de fases respectivo de dos sustancias, X e Y. En la gráfica a), a la izquierda de la línea AB la sustancia X existe en fase sólida y a la derecha, en fase gaseosa. Esa línea AB representa para la sustancia X los puntos (o sea, las condiciones de presión y de temperatura) donde el sólido y el vapor están en equilibrio, por lo que se llama *curva de sublimación*. Lo mismo puede decirse de la sustancia Y respecto a su curva de sublimación A'B' (Figura 5.1b). A lo largo de las líneas BC y B'C' la fase líquida está en equilibrio con la fase de vapor. En los puntos B y B' la presión de vapor del sólido y del líquido son iguales coexistiendo en equilibrio las tres fases. A este punto se le denomina punto triple y se encuentra normalmente muy cerca del punto de fusión (temperatura a la que el líquido funde a presión atmosférica).

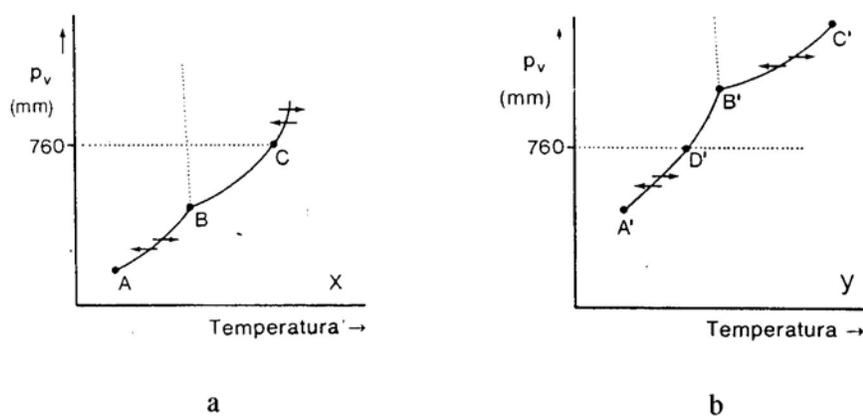


Fig. 5.1 Diagramas presión de vapor-temperatura

Analizaremos esto último más detenidamente. A medida que elevamos la temperatura del sólido X, su presión de vapor va aumentando a lo largo de la línea AB, hasta llegar a B, momento en que funde, ya que como dijimos las presiones de vapor de la fase sólida y de la líquida se hacen iguales. Sin embargo, no ocurre lo mismo con la sustancia Y. Si se calienta el sólido Y su presión de vapor también va aumentando a lo largo de la línea A'B', pero antes de haber llegado al punto B' la presión de vapor del sólido alcanza el valor de la presión atmosférica (punto D'). En esta condiciones, precisamente en el punto D', el sólido Y sublima, por lo que a presión atmosférica nunca llegará a fundir.

Según lo anterior, los sólidos que a la temperatura correspondiente a su punto de

fusión tienen una presión de vapor superior a 760 mm Hg, a presión atmosférica subliman rápidamente y no funden. Tal es el caso del dióxido de carbono sólido, conocido comúnmente como "hielo seco" y "nieve carbónica" y que se emplea en los extintores de incendios.

En estos sólidos la presión de vapor es tan grande que alcanza los 760 mm Hg. antes de llegar a la temperatura correspondiente a su punto de fusión.

En la Tabla 5.1. se recogen una serie de sustancias con el valor que toma la presión de vapor de cada una a su temperatura de fusión.

TABLA 5.1

VALOR DE LA PRESION DE VAPOR DE ALGUNOS SOLIDOS A SU TEMPERATURA DE FUSION

Sustancia	Temp. de fusión (°C)	Presión de vapor a la temp. de fusión (mm Hg)
Dióxido de carbono.	-57	3.876
Hexacloroetano.....	186	780
Alcanfor	179	370
Yodo	114	90
Naftaleno.....	80	7
Acido benzoico.....	122	6

En el caso del dióxido de carbono sólido su presión de vapor es tan alta que a la temperatura ambiente sublima sin necesidad de calentarlo.

Ejemplos como el señalado de sublimación a presión atmosférica sin que haya fusión son poco frecuentes. Sin embargo, existen muchos sólidos cuya presión de vapor, aunque no alcance los 760 mm a su temperatura de fusión, es ya considerable a esta temperatura. Es decir, es lo suficientemente elevada como para que se vaya produciendo, con un tiempo largo, la evaporación del sólido desde un recipiente abierto. Tal es el caso del alcanfor, yodo, naftaleno (recuerden las bolas de naftalina con su característico olor) y ácido benzoico, que aparecen también en la Tabla 5.1.

Este proceso de evaporación de ciertos sólidos a presión atmosférica se favorece *calentando suavemente*, sin que se llegue a la temperatura de fusión. No obstante, si se calienta hasta esta temperatura, rápida y fácilmente se produce el tránsito sólido-líquido, con toda "normalidad".

Este tipo de sólidos subliman aún más rápidamente si se disminuye la presión externa; es decir, a presión reducida. Así se consigue sublimarlos a menor temperatura, con lo que se evita la fusión y su descomposición por el calor, aunque para que se produzca la transición sólido-vapor no siempre es necesaria esta reducción de la presión. La técnica correspondiente se denomina sublimación a vacío o, mejor, *sublimación a presión reducida*.

No todos los sólidos pueden sublimar, ya que cuando su presión de vapor es muy

baja se necesitaría reducir tanto la presión externa, que en la práctica no se puede conseguir.

La sublimación es una característica de muchos *sólidos moleculares*, que generalmente no son polares y que tienen una estructura altamente simétrica (aunque estas condiciones no se cumplen siempre). Esta simetría de sus moléculas hace que la distribución de la densidad electrónica sea muy uniforme y, por tanto, los momentos dipolares resultarán muy pequeños. Por esto, las fuerzas electrostáticas en el cristal son débiles y, así, la presión de vapor es alta. Por esto también muchos sólidos que subliman con facilidad - aunque no todos- tienen olor intenso.

Utilización de esta técnica

El vapor de una sustancia sublimada se condensa si se pone en contacto con una superficie fría, con lo cual este ciclo de vaporización-solidificación puede aprovecharse para separar una sustancia sublimable de otras que no lo son. En este sentido, se utiliza como método de purificación de sólidos, constituyendo *-cuando puede realizarse -* un procedimiento más eficaz que la recristalización, ya que se producen menos pérdidas de sustancia al no emplearse disolvente y, además, es más rápido. Cuando se utiliza, es más conveniente efectuar la sublimación a presión reducida, pues se necesitan temperaturas más bajas con las ventajas antes señaladas.

Equipo

a) Sublimación a presión atmosférica.

En este caso el aparato es muy simple. La muestra a sublimar se coloca en una cápsula de porcelana pequeña (de unos 6 cm. de diámetro), situada a su vez en una rejilla sobre un trípode. Esta cápsula se cubre con una superficie fría o "superficie de condensación", para lo cual se utiliza un vidrio de reloj de diámetro superior al de la cápsula en el que se pone hielo machacado para enfriarlo (Figura 5.2). Al calentar la cápsula suavemente con la llama baja de un mechero, la sustancia irá sublimando y condensará después sobre la cara del vidrio de reloj.

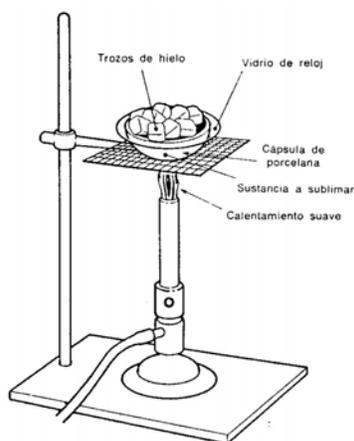


Fig 5.2. Equipo para sublimación a presión atmosférica

b) Sublimación a presión reducida.

Para la sublimación a presión reducida el equipo es algo más complejo. Hay diversas modalidades, una de las cuales se recoge en la Figura 5.3. Consiste en un tubo con boca esmerilada (tubo esmerilado colector), de unos 25 mm de diámetro, provisto de una tubuladura lateral en su parte superior, y en el que se introduce un tubo interior también con boca esmerilada de unos 15 mm de diámetro. Este último tubo está refrigerado por una corriente de agua que circula por su interior, por lo que se denomina "dedo frío". La sustancia a sublimar se coloca en el fondo del tubo exterior y éste, a su vez, se conecta por su tubuladura lateral al sistema de vacío (una bomba de vacío o una trompa de agua). Con la llama baja de un mechero se *calienta suavemente* el extremo inferior del tubo externo para que la sustancia sublime. A medida que va sublimando, se condensa en la superficie fría del tubo interior, quedando las impurezas en el tubo externo.

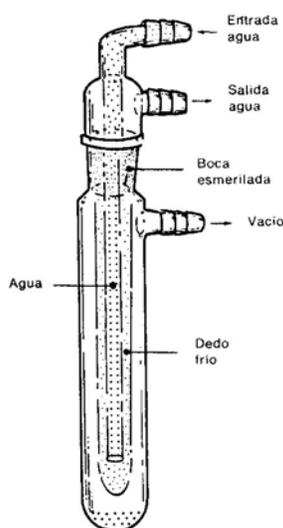


Fig. 5.3. Equipo para la sublimación a presión reducida

Los dos tubos han de colocarse de tal manera que la distancia entre la parte inferior de ambos sea, aproximadamente, 1,5 cm. Si la distancia es mayor, el sublimado ha de recorrer gran espacio hasta condensarse, con lo que necesitaría más calor. Si es menor, algunas de las impurezas que acompañan a la sustancia a sublimar podrían contaminar el sublimado.

Una vez que ha sublimado toda la sustancia, se quita el vacío dejando que entre lentamente aire al sistema (porque si entrase de prisa podría hacer que la sustancia sublimada y adherida en la superficie fría se despegara). Después se saca con cuidado el tubo interior y se raspa con una espátula para liberar el producto condensado sobre su superficie. Con un equipo como el indicado anteriormente sólo pueden sublimarse pequeñas cantidades de muestra (entre 10 y 100 mg). Para cantidades mayores se utiliza un aparato similar a éste, pero más grande.

Modo de operar

A) *Sublimación a presión atmosférica: purificación de p-diclorobenceno*

Tome 1 g de la *muestra A* (compuesta de *p*-diclorobenceno (blanco) y de *p*-diaminobenceno (violeta) en una relación 3:1) y deposítela en una cápsula de porcelana pequeña (de unos 6 cm. de diámetro). Proceda como se ha indicado anteriormente (Figura 5.2).

- ¿De qué color es el producto depositado sobre el vidrio? Compárelo con el de la muestra inicial.
- ¿Nota algún olor especial?
- Observe ahora el interior de la cápsula. Explique lo observado
- Justifique lo que ha ocurrido

A continuación raspe cuidadosamente con una espátula sobre un trozo de papel de filtro la superficie del vidrio de reloj, con el fin de despegar el producto adherido.

B) *Sublimación a presión reducida*

Purificación del yodo.

Monte el equipo de sublimación a vacío. En el tubo esmerilado colector deposite con una espátula la muestra a sublimar, *muestra B* (0.6 g de NaCl y una pizca de I₂).

Fije este tubo a un soporte mediante unas pinzas. Tome el "dedo frío" y coloque dos gomas para que el agua pueda circular. Conecte la goma de entrada del agua a un grifo y la de salida colóquela en un desagüe.

ATENCIÓN: ¡Tenga cuidado de colocar las gomas en el dedo frío según se indica en la Figura 5.3 y no al revés, para que la entrada y salida del agua sean las correctas!

Introduzca el dedo frío en el otro tubo y conecte en la tubuladura lateral de éste la goma de la trompa de agua. Abra la llave del grifo de refrigeración, así como la llave del agua de la trompa (esta llave ábrala completamente para obtener el máximo vacío).

- Proceda a sublimar
- Explique brevemente los fenómenos observados
- ¿De qué color es el residuo que queda en tubo externo?
- ¿Y el de la sustancia depositada en el dedo frío?

Cuando haya terminado la sublimación, corte el agua de refrigeración. Saque de la tubuladura lateral del tubo exterior la goma que lo conecta con la trompa o con el frasco de seguridad y así entrará de nuevo aire en el interior del aparato (¡pero hágalo muy despacio, para que el aire no entre deprisa y provoque que la sustancia adherida en el dedo frío se despegue!). Después cierre el grifo de la trompa.

ADVERTENCIA: Interrumpa el vacío, pero desconecte la goma que une el frasco de seguridad con el aparato de sublimar antes de cerrar el agua de la trompa. ¡De lo contrario, podría pasar agua al interior del tubo, succionada por el vacío que hay en éste!

Una vez quitado el vacío, saque el dedo frío del otro tubo, con mucho cuidado para que la sustancia depositada en su superficie no se desprenda. Póngalo sobre un trozo de papel de filtro y raspe la sustancia condensada con una espátula.

Limpie bien el dedo frío y el tubo esmerilado colector.

Cuestiones.

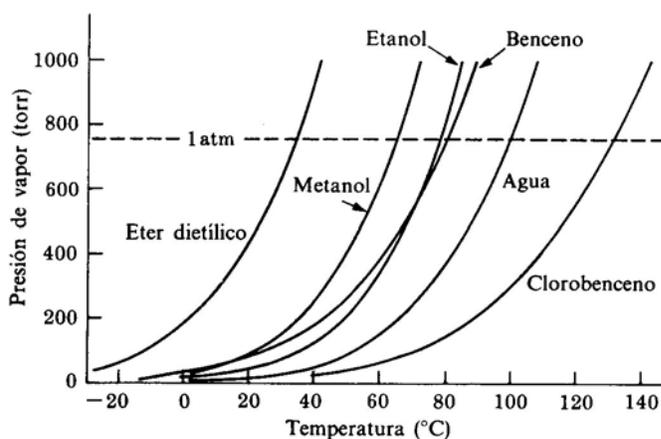
- 1.- Indique cual/es de las siguientes afirmaciones es/son correcta/s:
 - a) Cualquier sólido puede sublimar si se disminuye la presión externa.
 - b) Ningún sólido cuya presión de vapor a la temperatura de fusión sea inferior a 760 mm Hg podrá sublimar.
 - c) Un sólido que tenga una presión de vapor considerable en condiciones ordinarias, podrá pasar directamente a gas sin pasar por estado líquido.
 - d) Todos los sólidos, cuando se les calienta, pasan por la fase líquida antes de llegar al estado gaseoso.
- 2.- ¿Cómo podría conseguirse que el sólido Y de la Figura 5.1b fundiese al calentarlo?
- 3.- A la vista de los datos de la Tabla 5.1, ¿en qué condiciones podría conseguirse que el dióxido de carbono sólido fundiese?
- 4.- Una sustancia sólida tiene una presión de vapor de 900 mm Hg a su temperatura de fusión (100°C). Si la sustancia se encuentra en condiciones ordinarias (25°C de temperatura y 760 mm Hg de presión externa), describa su comportamiento a medida que vayamos elevando la temperatura.
- 5.- ¿Cómo se realizaría la sublimación de un sólido cuya presión de vapor es de 20 mm Hg a su temperatura de fusión (80°C)?
- 6.- En el apartado B. de este experimento se obtiene yodo puro de una mezcla del mismo con cloruro de sodio mediante la técnica de sublimación. ¿Se le ocurre algún/os otro/s método/s de separar el yodo del otro compuesto de esa mezcla?

EXPERIENCIA 6
PUNTO DE EBULLICION Y DESTILACION

Introducción

Cuando un líquido determinado se introduce en un recipiente cerrado y vacío se evapora, hasta que su vapor alcanza una determinada presión, que solamente depende de la temperatura (presión de vapor). Cuando la temperatura aumenta, también lo hace regularmente la presión de un líquido x , como muestran las curvas de la Figura 4.1.

Fig. 4.1



En general, la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido puro se hace igual a la presión externa, se conoce como temperatura o punto de ebullición. Cuando la presión externa es igual a una atmósfera se habla de temperatura o punto de ebullición normal. Para cada sustancia, representada en la Figura 4.1, a la temperatura T_p , en la que la presión de vapor alcanza el valor de 760 mm., ésta comienza a hervir y T_p se llama punto de ebullición normal. Todo líquido que no se descomponga antes de alcanzar la presión de vapor de 760 mm., tiene un punto de ebullición característico, que se utiliza mucho para la identificación de líquidos. No obstante, el punto de ebullición de cualquier sustancia varía con la presión externa.

La destilación es una técnica muy importante para la purificación de líquidos. Se utiliza para separar los componentes de una mezcla de acuerdo con sus distintos puntos de ebullición.

La destilación es un proceso en el que:

1. Se evapora una sustancia por calentamiento.
2. Se condensa el vapor producido y,
3. Se recoge el líquido en recipiente aparte.

A) Determinación de la densidad y del punto de ebullición de un líquido

El alumno determinará la densidad de un líquido problema (tome 25 mL) utilizando el material volumétrico adecuado y la balanza.

Para determinar de una forma sencilla el punto de ebullición del mismo líquido se puede utilizar el equipo que se empleará para la destilación (ver Figura 4.3 y observaciones adicionales).

Modo de operar

- Ponga el líquido problema en el matraz A
- Ponga una goma en el adaptador de vacío y llévela también al desagüe, de esta forma se evita que vapores que no hayan condensado queden libres en la atmósfera. Encienda la placa eléctrica y caliente suavemente.
- Anote la temperatura del termómetro:
- En el momento en que el líquido del matraz comienza a hervir...°C.
- Cuando cae la primera gota...°C.
- Mientras destila el líquido problema....°C.

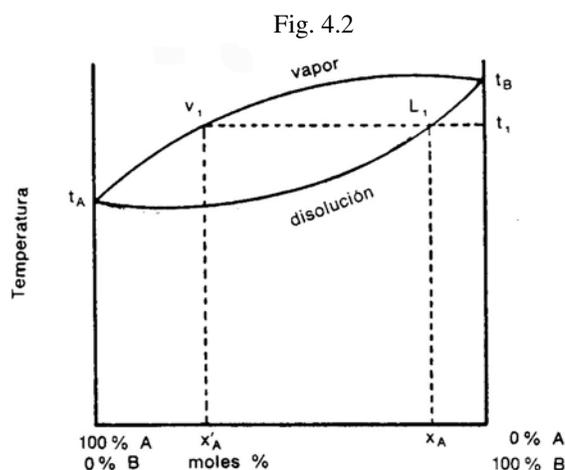
B) Destilación sencilla

La separación de un disolvente de una disolución que contiene un soluto no volátil se puede hacer mediante una destilación sencilla, como por ejemplo, la separación de agua de una disolución de una sal inorgánica. Esta destilación se lleva a cabo con el equipo representado en la Figura 4.3. El líquido que se evapora en el matraz pasa por el refrigerante donde se condensa y se recoge en el matraz colector, mientras que los compuestos no volátiles quedan como residuo en el matraz de destilación.

Cuando se trata de separar dos líquidos, más o menos miscibles y que no interaccionan entre sí (disolución ideal), mediante destilación sencilla, la temperatura generalmente no permanece constante sino que va aumentando a medida que avanza la destilación.

Como se puede ver en la Figura 4.2 la composición del vapor (X'_A) en equilibrio con la disolución a una temperatura (t_1) es diferente de la composición de la disolución (X_A) a la misma temperatura.

Al calentar una mezcla líquida de composición X_A , en el componente A, ésta hervirá a una temperatura t_1 y el vapor en equilibrio tendrá una composición X'_A a esa temperatura. Si se continúa la destilación se pueden ir cogiendo sucesivas fracciones a intervalos de temperatura. Cada una de estas fracciones será más rica en A que la anterior, mientras que la disolución se irá enriqueciendo en B y su punto de ebullición será cada vez más alto según curva $L_1 t_B$.



Esto significa que con una sola destilación sencilla no es posible separar dos líquidos a menos que la diferencia entre sus puntos de ebullición sea superior a 100°C o que uno de los componentes esté presente en una proporción muy pequeña ($<10\%$) y no se precise una gran pureza.

Cada una de las fracciones obtenidas en una destilación sencilla, podría ser destilada de nuevo obteniéndose otras nuevas fracciones que a su vez podrían volver a destilarse y así sucesivamente.

De esta forma, por repetidas destilaciones sencillas y combinando fracciones, podría llegar a separarse una mezcla en sus componentes puros A y B. Este procedimiento es largo y tedioso, siendo más práctico realizar una destilación fraccionada.

Equipo utilizado

Una destilación sencilla se lleva a cabo con el equipo representado en la Figura 4.3. que consta de:

- Matraz de destilación de boca esmerilada (**A**), donde se sitúa la mezcla a destilar. Este matraz va sujeto a un soporte metálico mediante unas pinzas.

- Cabeza de destilación (**B**) unida por un lado al matraz y por otro al refrigerante, y en la que se coloca un termómetro introduciéndolo por la parte superior. Las tres zonas de unión de la cabeza de destilación son esmeriladas y el termómetro va provisto de un cono adaptador que ajusta perfectamente. El termómetro debe quedar situado de forma que la parte superior del bulbo quede a la altura de la horizontal que pasa por la parte inferior de la tubuladura lateral de la cabeza de destilación. De esta manera el bulbo quedará bañado completamente con el vapor y la lectura será correcta.

- Refrigerante (**C**) que va unido a la cabeza de destilación. A lo largo del mismo existen dos zonas, una intermedia por donde pasa y se condensa el vapor proveniente del

matraz de destilación y otra externa por donde circula el agua de refrigeración.

- Adaptador de vacío (**D**) de extremos esmerilados que une el refrigerante y el matraz colector. Este adaptador lleva una salida lateral abierta al aire.

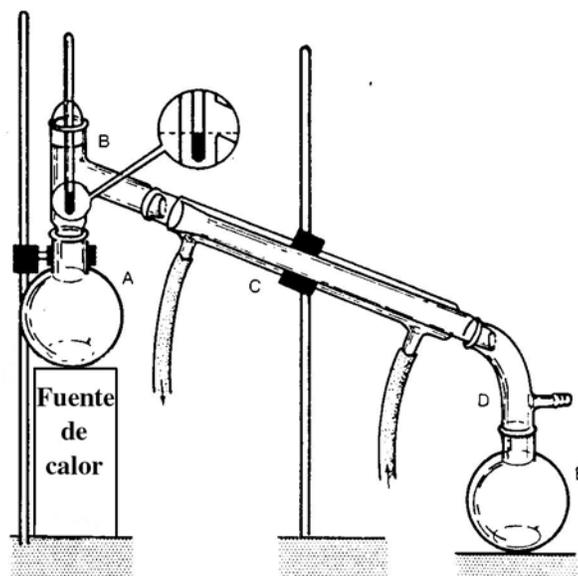


Fig 4.3

- Matraz colector (**E**) donde se recoge el destilado. A pesar de que las uniones entre todas las piezas de vidrio se hacen mediante muelles o grapas, es conveniente situar debajo del matraz colector algún soporte para evitar que se rompa.

Observaciones

- Elegir un matraz de acuerdo con la cantidad de producto a destilar. El matraz no debe llenarse más de las 2/3 partes de su capacidad ni tampoco debe ser excesivamente grande.

- Dar grasa a las juntas esmeriladas.

- Añadir unos trocitos de plato poroso al matraz de destilación.

- Unir todas las piezas de vidrio con muelles o conexiones.

- Conectar el refrigerante, teniendo en cuenta que la goma unida en su parte superior va al desagüe y la de la parte inferior al grifo del agua.

- El aparato de destilación debe tener siempre una salida al exterior. En caso contrario se produciría una explosión por la sobrepresión de los vapores calientes.

- Cuando se destilen líquidos tóxicos o inflamables, se debe unir al lateral del adaptador de vacío una goma, que irá al desagüe.

- Es conveniente utilizar baño de calefacción de agua o de silicona o manta eléctrica para que la calefacción sea más uniforme. Es *necesario* hacerlo así siempre que se calienten líquidos inflamables.

- Ajustar la fuente de calor elegida de forma que la velocidad de destilación sea aproximadamente de una gota por segundo. Si la velocidad es mayor no da tiempo a que

se establezca el equilibrio líquido-vapor en el aparato de destilación y la destilación no es buena. Si, por el contrario, la velocidad es menor, el bulbo del termómetro no está en contacto con un flujo de vapor constante y, por tanto, la temperatura observada en el termómetro tampoco permanece constante.

- No calentar el matraz a sequedad, pues podría romperse.

Modo de operar

Separación de tetracloruro de carbono y anilina

Mida con una probeta 20 mL de tetracloruro de carbono (CCl_4) de (p.e.=76,5°C a 1 atm) y 5 mL de anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) de (p.e.=184,1°C a 1 atm), y viértalos en un matraz redondo de 50 mL con boca esmerilada, limpio y seco, junto con un trocito de plato poroso.

Monte el equipo según Figura 4.3, acoplado al adaptador de vacío un matraz de 50 mL, y de grasa a todas las juntas esmeriladas.

-
- Lea atentamente las instrucciones dadas en el apartado Observaciones.
 - Cuando monte el aparato y lo sujete a los soportes con las pinzas tenga cuidado que no existan tensiones, pues el material de vidrio podría romperse.
-

Comience la destilación y anote la temperatura del termómetro:

- En el momento en que el líquido del matraz comienza a hervir...°C.
- Cuando cae la primera gota....°C.
- Mientras destila el tetracloruro....°C.
- Dé una explicación a los fenómenos observados en su Cuaderno de Laboratorio.
- Cuando ya no destile más cantidad de tetracloruro de carbono apague el mechero y cierre el grifo del agua.
- Desmonte el aparato una vez que se haya enfriado y lávelo.

Separación de agua de una disolución de sulfato de cobre.

Pese aproximadamente 2 g de sulfato de cobre y póngalos en un vaso de precipitado de 100 mL.

Añada 30 mL de agua y agite con una varilla hasta que todo el sulfato de cobre se haya disuelto. Vierta entonces la disolución en un matraz redondo de boca esmerilada de 50 mL y añada un trozo de plato poroso.

Monte el equipo de destilación como hizo anteriormente pero en este caso, como se va a destilar agua, no es necesario que la salida lateral del adaptador de vacío lleve conectada una goma que vaya al desagüe. Comience a calentar y anote la temperatura del termómetro:

- Cuando el líquido del matraz comience a hervir...°C.
- Cuando caiga la primera gota...°C.
- Mientras destile el agua....°C.

Destile 20 mL aproximadamente. Recuerde que no debe destilar a sequedad.

Cuando haya acabado de destilar, apague la fuente de calor, deje que se enfríe el aparato y entonces desmóntelo y lávelo.

Cuestiones

- 1.- Haga un resumen de la práctica en su cuaderno de laboratorio.
- 2.- ¿Cuál es la misión de los trozos de material poroso?
- 3.- ¿Qué ocurre con la temperatura una vez que todo el tetracloruro de carbono ha destilado?
- 4.- Diga si los siguientes pares de sustancias podrían separarse por destilación sencilla:
 - a) Una disolución de cloruro sódico en agua.
 - b) Benceno (p.e.= 80°C) y tolueno (p.e.= 111°C).
 - c) Cloroformo (p.e.= 61°C) y nitrobenceno (p.e.= 208°C).

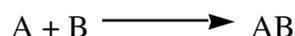
EXPERIENCIA 7

DIVERSOS TIPOS DE REACCIONES

El objetivo de esta práctica es la ilustración de diversos procesos químicos, utilizando para ello ejemplos que sean representativos de cada proceso.

Síntesis directa

Se trata de reacciones entre dos elementos para formar un compuesto.



A) Obtención de sulfuro de hierro.

Realice las siguientes operaciones en vitrina.

Mézclase sobre un trozo de papel unas limaduras de hierro y doble cantidad en volumen de azufre en polvo.

Introdúzcase la mezcla en un tubo de ensayo de manera que alcance una altura de 1 cm. aproximadamente y caliéntese fuertemente a la llama del mechero Bunsen hasta que se ponga incandescente. Observe que el azufre sublima. Déjese enfriar el tubo de ensayo en una superficie no combustible. Anote lo que sucede. Añada en la vitrina unas gotas de ácido clorhídrico diluido. Cubra la boca del tubo con una tira de papel de filtro impregnado en una disolución de nitrato de plomo(II) 1M, observe la coloración negra que toma el papel debida a la formación de sulfuro de plomo. Interprete los resultados y escriba las ecuaciones de los procesos químicos que han tenido lugar.

B) Obtención de óxido de magnesio

Esta operación debe realizarse en vitrina y se aconseja el uso de gafas de seguridad:

Sujete un trozo de cinta de magnesio con unas pinzas metálicas. Caliente la cinta con el mechero y cuando ésta comience a arder, colóquela sobre un vidrio de reloj. Observe el polvo blanco que se obtiene e interprete los resultados. Escriba la ecuación química del proceso.

Descomposición

A) Póngase en un tubo de ensayo una pequeña cantidad de carbonato de cobre(II) y caliéntese en la *vitrina*. Anote todo lo que observe e interprete los resultados.

Nota: téngase en cuenta que el carbonato de cobre suele estar impurificado con trazas de nitrato de cobre.

B) Póngase en un matraz de 50 cc clorato potásico sólido (2.5 gr) con una muy pequeña cantidad de dióxido de manganeso. Acople al matraz un tubo de desprendimiento de gas y un sistema de recogida del mismo, según se recoge en la Figura

7.1 Calentar el matraz, observar el desprendimiento de un gas e interpretar los resultados.

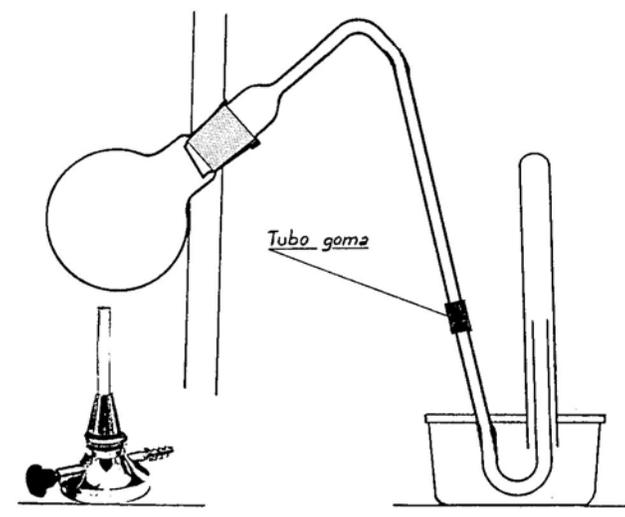


Fig 7.1

Reacciones de desplazamiento

De una forma general pueden representarse por:



Los ácidos fuertes desplazan a los ácidos débiles de sus sales según el equilibrio:



En disolución, el equilibrio estará tanto más desplazado hacia la derecha cuanto mayor sea la fortaleza del ácido HA y más débil el ácido HB.

Además, si el ácido HB es volátil, el equilibrio puede desplazarse completamente hacia la derecha eliminándose el ácido HB del medio (véase experiencia 1 de esta práctica). En este sentido, incluso ácidos fuertes y volátiles pueden ser eliminados por otros más débiles pero mucho menos volátiles. De igual modo puede razonarse en las reacciones en que intervienen bases.

Las siguientes experiencias deben realizarse en la vitrina.

A) A un tubo de ensayo que contiene una pequeña cantidad de cloruro sódico sólido añádase 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Calíntese suavemente y observe la naturaleza ácida del gas que se desprende acercando un trocito de papel indicador humedecido a la boca del tubo de ensayo. Ponga a la salida del tubo un algodón humedecido en una disolución acuosa de amoníaco. Observe la aparición de unos humos blancos de cloruro amónico y escríbanse todas las reacciones.

Antes de hacer esta experiencia considere si ha llevado a cabo con anterioridad esta reacción a lo largo de la asignatura.

B) En un tubo de ensayo colocar 2 mL de disolución de cloruro amónico. Añadir 1 mL de disolución de hidróxido sódico 10 M y caliéntese la mezcla suavemente. Nótese, con precaución, el olor del gas desprendido y compruebe su naturaleza básica acercando a la boca del tubo una tira de papel indicador.

Interprétense los resultados teniendo en cuenta las características de los compuestos.

C) Obtención de un ácido volátil.- (En vitrina). Cuando se calienta nitrato de sodio con ácido sulfúrico concentrado, se forma ácido nítrico.

En un matraz ponga 10 gr. de nitrato sódico sólido y añada aproximadamente 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Acople a la boca del matraz un tubo de desprendimiento de gases e introduzca el extremo del mismo en el interior de un tubo de ensayo como se muestra en la Figura 7.2, teniendo la precaución de no sujetar nunca el tubo de ensayo directamente con la mano. Caliente con precaución. En estas condiciones el ácido nítrico destila en el tubo de ensayo y se recoge como un líquido.

¿De qué color es el líquido? ¿A qué se debe?

Anote sus observaciones y escriba y ajuste la reacción que se produce.

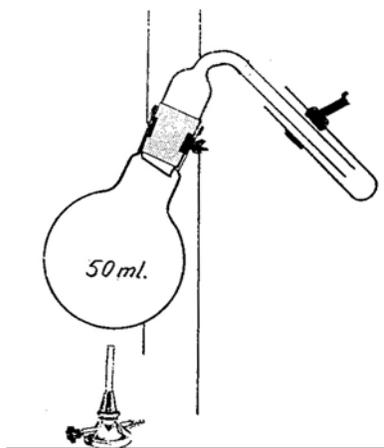


Fig 7.2

Precipitación iónica y complejación

En disolución básica, la mayor parte de los iones de los metales pesados precipitan en forma de hidróxidos. Estos precipitados, recién preparados, son solubles en medio ácido. Estos hidróxidos se pueden disolver también por:

- Adición de un reactivo que forme complejos con el ion metálico.
- En el caso de hidróxidos anfóteros, por adición de un exceso de base fuerte.

A) Colocar en sendos tubos de ensayo 1 mL de disolución de sulfato de cobre 0,25 M. A uno de ellos añádase dos gotas de disolución de hidróxido sódico 10 M y al otro 1 gota de disolución de amoníaco 6 M. Agítese y observe la formación de un precipitado en ambos.

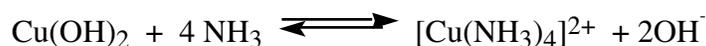
Reacción:



Adiciónese ahora a ambos tubos de ensayo de seis a diez gotas de ácido clorhídrico 10 M, agitando el tubo después de cada adición. Interprete el resultado teniendo en cuenta el equilibrio anterior.

Póngase de nuevo 1 mL de disolución de sulfato de cobre 0.25 M en sendos tubos de ensayo. Añádase, gota a gota y agitando, al uno diez gotas de disolución de hidróxido sódico 10 M y al otro seis gotas de disolución de amoníaco 6 M. Compárense los resultados.

Reacción:



B) Ahora a 2 mL de disolución de sulfato de aluminio 0,3 M, agréguele unas gotas de amoníaco 6 M y, a continuación, una mayor cantidad hasta precipitación total.

Añada ahora unas gotas de HCl 10 N, hasta conseguir la disolución del precipitado inicial.

Repita ahora el ensayo empleando, en vez de amoníaco, NaOH. Observe la aparición de precipitado y su disolución al añadir mayor cantidad de base.

Escriba y ajuste las reacciones que tienen lugar.

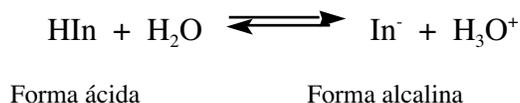
EXPERIENCIA 8

EQUILIBRIOS EN DISOLUCIÓN

La finalidad de esta experiencia es familiarizar al alumno con una de las partes más importantes de la Química que es el estudio de los sistemas en equilibrio.

PARTE I
Indicadores. Hidrólisis de sales. Disoluciones reguladoras.
A) Indicadores.

Los indicadores son ácidos o bases débiles cuyas formas ácido-base conjugadas tienen colores diferentes. Si representamos por HIn la forma ácida del indicador, su ecuación de ionización en el agua será



$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \qquad \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{In}}}$$

Esta ecuación muestra que la relación entre las dos formas del indicador depende del valor $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Según sea esta concentración el equilibrio estará desplazado hacia la derecha o la izquierda y aparece el color típico de la forma ácida HIn o básica In^- .

Al cambio de color que experimenta el indicador se le llama *viraje*. Un indicador no vira a un valor concreto de pH, sino que lo hace dentro de un rango de valores de pH de unas dos unidades alrededor del valor de $\text{p}K_{\text{In}}$ del indicador. Este rango se conoce con el nombre de intervalo de viraje y es característico de cada indicador.

La tabla adjunta (Tabla 8.1) nos muestra una serie de indicadores habituales en el laboratorio, sus intervalos de viraje y los diferentes colores a los que viran.

Como trabajo experimental, se va a observar el color de algunos indicadores en medio ácido, básico y neutro.

Tabla 8.1

<i>Indicador</i>	<i>Color de viraje</i>	<i>Rango de pH de cambio de color</i>
Violeta de metilo.....	Amarillo a azul.....	0,1 -- 1,5
Violeta de metilo.....	Azul a violeta	1,5 -- 3,2
Naranja de metilo.....	Rojo a amarillo	3,1 -- 4,4
Rojo de metilo	Rojo a amarillo	4,2 -- 6,3
Azul de bromotimol.....	Amarillo a azul	6,0 -- 7,6
Rojo fenol	Amarillo a rojo	6,8 -- 8,4
Fenolftaleína.....	Incoloro a rojo	8,2 -- 10,0
Amarillo de alizarina...	Amarillo a rojo.....	10,0 --12,0

Modo de operar. (Si no se especifica lo contrario, usar agua del grifo)

Sobre tres tubos de ensayo añadir 2 mL de: ácido clorhídrico diluido en el primero, disolución de amoníaco en el segundo y agua en el tercero. Añadir 2 gotas de disolución de fenolftaleína en cada tubo. Llenar otros tres tubos del modo anterior, adicionando esta vez 2 gotas de disolución de rojo de metilo como indicador. (Para apreciar mejor la tonalidad del color obtenido, observar la disolución sobre un papel blanco como fondo).

Anotar los resultados (color) en el cuadro siguiente. Tratar de justificar los colores obtenidos teniendo en cuenta sus intervalos de viraje.

<i>Indicador</i>	<i>COLOR</i> <i>(Medio Acido)</i>	<i>COLOR</i> <i>(Medio Básico)</i>	<i>COLOR</i> <i>(Medio Neutro)</i>
Fenolftaleína.....			
Rojo de metilo			

Observar que el pH de viraje de un indicador no coincide, generalmente, con $\text{pH} = 7$ o medio neutro.

B) Hidrólisis de sales

Aunque muchas sales dan disoluciones neutras en agua, hay un número muy grande de ellas que no lo hacen así. Ello es debido a que algunos cationes o aniones son ácidos o bases. En la Tabla 8.2 se han resumido las propiedades ácido-base de algunos aniones y cationes comunes.

Tabla 8.2 . Propiedades ácido-base de algunos iones comunes

	<u>Cationes</u>	<u>Aniones</u>
Acidos	NH_4^+ , H_3O^+ , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	HSO_4^- , H_2PO_4^-

Neutros Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+
 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+

NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^-

Básicos Ninguno

SO_4^{2-} (muy débil, casi neutro)

PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , F^- , CN^- ,

OH^- , S^{2-} , CH_3CO_2^- , HCO_3^-

Aniones

Los *aniones (bases conjugadas) de ácidos fuertes*, tales como el Cl^- , no presentan propiedades básicas en agua. Sus disoluciones son neutras.

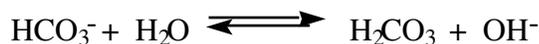
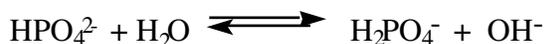
Los *aniones (bases conjugadas) de ácidos débiles*, tales como el CN^- y el CO_3^{2-} son bases débiles. Sus disoluciones acuosas son básicas. Por ejemplo,



Los aniones que contienen hidrógeno y proceden de ácidos polipróticos pueden ser ácidos o básicos. Por ejemplo, el HSO_4^- y el H_2PO_4^- son ácidos:



Sin embargo, el HPO_4^{2-} y el HCO_3^- son bases:



Si la constante de disociación del ácido es mayor que la de la base, el anión será un ácido. Al contrario, cuando la constante de disociación del anión sea mayor que la de su ácido correspondiente, el anión será una base.

Cationes

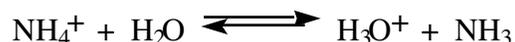
Las *iones metálicas* se encuentran generalmente hidratados. Muchos iones metálicos hidratados se comportan como ácidos. En particular, esto sucede cuando la carga positiva del metal es 2 o superior. Por ejemplo,



La carga del ion metálico atrae electrones de los enlaces con grupos OH^- y ello hace que los hidrógenos resulten mucho más ácidos de lo que lo son en la molécula de agua

libre. Los únicos iones metálicos hidratados comunes que *no* se comportan como ácidos son Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Ag^+ .

Los *cationes (ácidos conjugados) de bases débiles* son ácidos débiles. El ejemplo más típico es el ion amonio,



La mayoría de los restantes cationes ácidos son derivados del amoniaco como, por ejemplo, el metilamonio, CH_3NH_3^+ , el anilinio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, y el hidracinio, H_2NNH_3^+ .

Sales

Ahora es posible clasificar las disoluciones acuosas de las sales de acuerdo con sus propiedades ácido-base.

Las sales neutras contienen un catión neutro y un anión neutro. Entre éstas se encuentran las sales de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Ag^+ , con aniones de ácidos fuertes tales como Cl^- y NO_3^- por ejemplo, KCl , BaCl_2 y AgNO_3 .

Las sales ácidas contienen un catión ácido y un anión neutro o un catión neutro y un anión ácido. Entre ellas están las siguientes:

- Sales de cationes metálicos - con excepción de las de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Ag^+ - con aniones de ácidos fuertes como, por ejemplo, AlCl_3 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
- Sales amónicas de ácidos fuertes como, por ejemplo, NH_4Cl .
- Algunas sales de ácidos polipróticos como, por ejemplo, NaHSO_4 .

Las sales básicas contienen un catión neutro y un anión básico. Entre ellas se encuentran las sales de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Ag^+ con aniones de ácidos débiles como CN^- , F^- , CO_3^{2-} . Por ejemplo, NaCN , KF y Na_2CO_3 .

El carácter de la disolución de una sal de un catión ácido, como NH_4^+ , y un anión básico, como CN^- , no puede predecirse de forma general. Para hacerlo es necesario conocer las constantes de disociación ácido y básica de sus componentes.

Modo de operar.

Conocido el color de los indicadores anteriores en medio ácido, neutro y básico, se trata de utilizarlos para conocer el pH aproximado que presentan en disolución algunas sales.

Prepárese diez tubos de ensayo limpios. Póngase en dos de ellos una pequeña cantidad de carbonato de sodio sólido (una punta de espátula). Añádase agua a cada tubo hasta alcanzar aproximadamente 1/3 de su capacidad y agite enérgicamente hasta la

disolución del sólido. Agréguese a uno de ellos una gota de fenolftaleína y al otro una gota de rojo de metilo. Repetir esta operación empleando AlCl_3 , NaCl , NH_4Cl y $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, en lugar de carbonato de sodio. *Procurar no confundir cada par de tubos. Realizar el ensayo con NH_4Cl usando agua destilada.* Anotar los resultados en el siguiente cuadro:

Sal	(COLOR) Fenolftaleína	(COLOR) Rojo de metilo	(CARÁCTER) (ac./neut./bas.)
Na_2CO_3			
AlCl_3			
NaCl			
NH_4Cl			
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$			

Determinar, teniendo en cuenta los intervalos de viraje de los indicadores, el pH aproximado de cada disolución. Razonar los pH resultantes a partir de las correspondientes ecuaciones de hidrólisis.

- Predecir el carácter ácido-base de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: NaBr , K_2CO_3 , NH_4ClO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

C) Disoluciones reguladoras.

El pH de las disoluciones corrientes varía bruscamente por dilución o por ligeras adiciones de ácidos o de bases.

Así, por ejemplo, si a un litro de agua pura, de $\text{pH}=7$, añadimos un solo mL de HCl 0,1M, el pH pasa a ser de 4, perdiendo tres unidades. En efecto, el agua ha pasado a ser una disolución 10^{-7} M en HCl , y supuesto éste totalmente dissociado, origina una concentración de iones hidrógeno igual a 10^{-4} .

Sin embargo, existen determinadas soluciones, de gran interés analítico, caracterizadas porque su pH permanece invariable a la dilución y porque admiten cantidades moderadas de ácido o de álcali, sin que por ello su pH cambie prácticamente. Estas soluciones se llaman *reguladoras*, *amortiguadoras* o *tampones*, y contienen siempre un ácido débil y un exceso de su base conjugada. Prácticamente se preparan mezclando un ácido o una base débil con una de sus sales muy dissociadas: ácido acético y acetato sódico; amoníaco y cloruro amónico; ácido bórico y borato sódico etc.

En una disolución de ácido acético, HAc , que contiene acetato sódico NaAc , se verificará el equilibrio:



cuya constante es

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HAc}]}$$

de donde:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

Por efecto del ión común, el NaAc, electrolito fuerte totalmente disociado, disminuye la disociación del HAc, por lo que, prácticamente, la concentración del anión acetato, Ac^- , equivale a la concentración de la sal acetato sódico, y la concentración del HAc corresponde a la total del ácido acético.

Por consiguiente:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{Acido}]}{[\text{Sal}]} \quad [\text{pH}] = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Acido}]}$$

Se observa, pues, que el pH depende exclusivamente de la relación de concentraciones de la sal y del ácido y, por consiguiente, no ha de variar con la dilución, porque la citada relación permanecerá invariable entre ciertos límites.

Si a esta disolución reguladora se añade en pequeña cantidad un ácido aunque este sea fuerte, los iones H^+ procedentes del ácido se combinan inmediatamente con el ión Ac^- , para formar HAc sin disociar, quedando así neutralizada la eventual acidez y siendo la variación de pH prácticamente nula. La gran concentración de iones Ac^- existentes en la solución reguladora constituye la reserva alcalina.

Si, por el contrario, se adiciona una ligera cantidad de un álcali, los iones OH^- son neutralizados por los iones H^+ procedentes de la escasa disociación del HAc. Para que se mantenga el equilibrio se disociará más HAc hasta neutralizar todo el álcali, sin que haya variaciones apreciables del pH. La gran concentración del HAc constituye la reserva ácida.

Estas reservas alcalinas o ácidas constituyen el fundamento del poder amortiguador de las soluciones tampones.

Modo de operar.

- Prepare una disolución tampón Acético/Acetato mezclando 15 mL de disolución del acetato de sodio 1M con 15 mL de disolución de ácido acético 1M.
- Calcule el pH de la disolución.

Ensayos con la disolución tampón Acético/Acetato

Tomar 5 tubos de ensayo bien limpios. En los tres primeros poner 5 mL de la disolución reguladora y en los otros dos, 5 mL de agua destilada. A continuación añadir en los tubos 2 y 4, 1 mL de ácido clorhídrico 0,1 M y en los tubos 3 y 5, 1 mL de hidróxido sódico 0,1 M.

Tomar con una varilla de vidrio una gota de cada una de las cinco disoluciones anteriormente preparadas y añadir las sobre cinco trocitos de papel indicador.

Interprete los resultados calculando el pH en cada una de las disoluciones después de

la adición *a)* de ácido clorhídrico y *b)* de hidróxido de sodio.

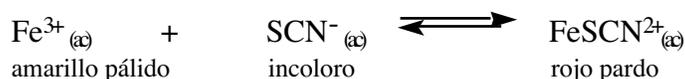
<i>Tubos de ensayo</i>	<i>color del papel indicador</i>	<i>pH aproximado</i>
1- disolución reguladora		
2- disolución reguladora + HCl		
3- disolución reguladora + NaOH		
4- agua destilada + HCl		
5- agua destilada + NaOH		

PARTE II

En este apartado se observará cómo se altera un sistema en equilibrio al variar la temperatura o la concentración de alguna de las especies presentes. Esta variación vendrá determinada de acuerdo con el enunciado de Le Chatelier y será abordable cuantitativamente mediante el uso de la constante de equilibrio.

A.- Desplazamiento de un equilibrio por variación de la concentración.

En un tubo de ensayo póngase 2 gotas de disolución de tricloruro de hierro 0,2 M y 2 gotas de disolución de tiocianato de amonio 0,2 M. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Dilúyase hasta aproximadamente 3/4 partes del tubo de ensayo. A continuación, se reparte esta disolución equitativamente en cuatro tubos de ensayo y se añade, al primero 3 gotas de la disolución de tricloruro de hierro, al segundo 3 gotas de la disolución de tiocianato de amonio, al tercero 3 gotas de disolución de nitrato de plata y se deja el cuarto como testigo.

- Observar las variaciones de color producidas respecto del testigo.
- Razonar los resultados obtenidos en base a la constante de equilibrio.
- Explicar y escribir qué reacción tendría lugar al añadir NH_4OH .

B) Desplazamiento de un equilibrio por variación de la temperatura

En esta experiencia se estudia el sistema en equilibrio



y su desplazamiento por efecto de la temperatura.

Para el estudio de dicho equilibrio se debe obtener previamente el dióxido de

nitrógeno y recogerlo en un tubo de ensayo, por desplazamiento del aire.

Modo de operar.

Monta el aparato de la Figura 8.1, colocando cobre en el matraz de 50 mL al que se le añade ácido nítrico concentrado.

El gas formado se hace pasar inmediatamente a través del tubo de desprendimiento de gases hasta que todo el tubo de ensayo de recogida quede lleno de gas. Por este procedimiento se llenan dos tubos de ensayo con rosca y se cierran con tapón rápidamente. Una vez conseguidos, interrumpa la reacción del cobre con el ácido nítrico mediante la adición de agua al matraz.

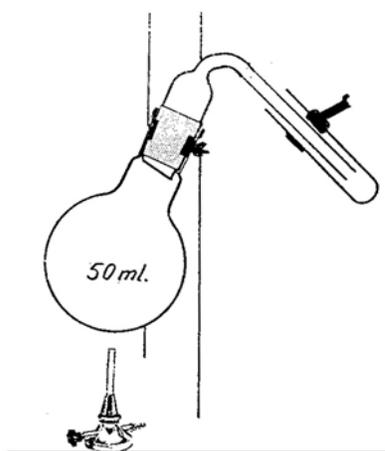


Fig. 8.1

¿Por qué el gas se puede recoger en la forma indicada en la Figura 8.1?

¿Cuál es la reacción química que tiene lugar?

Tome dos vasos de precipitados, en uno de ellos coloque agua y pedazos de hielo hasta que el sistema alcance los 0° C; en el otro vaso haga hervir agua y a continuación coloque uno de los tubos de ensayo con NO₂ en uno de los vasos y el otro en el otro vaso.

¿Qué se observa?

Teniendo en cuenta que el NO₂ es un gas pardo-rojizo y que el N₂O₄ es incoloro, ¿cómo se puede explicar lo observado en uno y otro tubo?

Saque los dos tubos de los vasos y déjelos a temperatura ambiente. ¿Qué se observa?

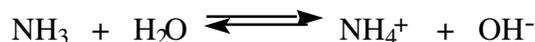
¿Qué conclusiones puede sacar acerca del ΔH de la reacción?

C) Desplazamiento de un equilibrio por efecto de ión común. Producto de solubilidad.

Si a un equilibrio iónico que contiene electrolitos débiles se agrega un exceso de uno de los iones que participan en el mismo (añadiendo a la disolución un electrolito fuerte que lo contenga), el equilibrio se ha de desplazar en el sentido de contrarrestar el aumento

de concentración producido, disminuyendo convenientemente la concentración del ión.

El amoníaco en disolución acuosa es una base débil y su equilibrio de disociación queda representado por la ecuación:



Este equilibrio se verá afectado - al igual que en la primera experiencia de esta práctica- al variar la concentración de una de las especies implicadas en él.

Esta vez, apreciaremos el desplazamiento del equilibrio por la variación de la concentración de iones hidróxido. En el primer ensayo observaremos esta variación a partir de la medida del pH de la disolución mientras que, en el segundo, se pone de manifiesto de una forma drástica produciendo la disolución de un hidróxido poco soluble.

a) Añada 1 gota de disolución de amoníaco 2 M a un tubo de ensayo que contenga 3 mL de agua. Agregue una gota de fenolftaleína y observe el color. Añada, al mismo tubo, 1 mL de disolución de cloruro amónico 2 M y observe la variación de pH (variación del color de la disolución).

Razonar cualitativamente el resultado sobre el principio de Le Chatelier, la constante K_b del amoníaco y hacer los cálculos necesarios para conocer el pH de la disolución en cada caso ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

b) Póngase 2 ml. de disolución de cloruro de magnesio 1M en dos tubos de ensayo. A uno de ellos agréguese 2 mL de disolución de cloruro amónico 2 M y al otro 2 mL de agua. Añadir a ambos 1 mL de amoníaco 2M. Observar los resultados [el precipitado que aparece en uno de los tubos es $\text{Mg}(\text{OH})_2$].

Razonar el resultado en base a K_b y al producto de solubilidad del hidróxido de magnesio. Obsérvese que la concentración de Mg^{2+} es la misma inicialmente en los dos casos.

$$K_b \text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K_s \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.2 \times 10^{-11}$$

Cuanto mayor es el potencial de oxidación-reducción para un par, mayor es la tendencia por los electrones de la forma oxidada de éste, por lo que actuará como oxidante en la reacción. Así, si tenemos los pares Cu^{2+}/Cu y Ag^+/Ag , cuyos potenciales normales son 0,34 y 0,80 V respectivamente, el ion Ag^+ actuará como oxidante, oxidando al Cu a Cu^{2+} por lo que la ecuación será:



El potencial total de una reacción redox se calcula sumando algebraicamente los potenciales de las semirreacciones de oxidación y de reducción que constituyen la reacción total. En el caso anterior el potencial normal será: $E^0 = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$.

A) Poder reductor de los metales.

a) Reacciones de algunos metales con ácidos

En este apartado se va a observar el comportamiento de algunos metales frente al agua y a los ácidos clorhídrico y nítrico. En todas las reacciones, el ataque del metal se produce con desprendimiento gaseoso. La observación del burbujeo y del color del gas que se produce, permitirá establecer conclusiones en relación con el potencial redox de los sistemas correspondientes. No hay que olvidar que el agua es un ácido débil que tiene un producto iónico de 10^{-14} .

Reacción de sodio con agua (A realizar por el profesor).

Añadir una pequeña cantidad de sodio limpio al agua (100 mL) contenida en un vaso de precipitados de 250 mL a la que previamente se han añadido dos gotas de fenolftaleína.

Observe, anote y explique los resultados.

Precaución: al ser el sodio un metal muy activo se debe manejar siempre en pequeñas cantidades y no cogerlo con las manos.

Reacciones de otros metales

Lave cinco tubos de ensayo con agua destilada y coloque en cada uno, un trocito de cada uno de los cinco metales siguientes: magnesio, cobre, hierro, cinc, y plomo. Añada a los cinco agua destilada hasta cubrir el metal.

Observar si hay reacción y en cada caso tomar nota del color de la disolución resultante, del color del gas que se desprende y de la velocidad de burbujeo.

En los tubos en los que no observe reacción caliéntelos hasta ebullición y anote los resultados.

Se decanta el agua de los tubos de ensayo en donde no se haya apreciado reacción, cuidando de conservar la viruta metálica.

Se preparan, en un vaso de 100 mL, 30 mL de ácido clorhídrico 0,5 M diluyendo debidamente el ácido comercial.

Se añaden ahora unos 5 mL de ácido diluido a cada uno de los tubos de ensayo y se agitan. Observar de nuevo y anotar los resultados.

Los tubos en que no se observe reacción se calientan suavemente al baño maría sin llegar a hervir.

Se decanta el ácido de los tubos en que no haya habido reacción y se añaden ahora unos 5 mL de ácido clorhídrico comercial concentrado. Hervir, si es necesario, y repetir las observaciones en ambos casos.

Se decanta la disolución de los tubos en que no haya habido reacción en el tratamiento anterior y se añaden ahora 5 mL de ácido nítrico comercial, repitiendo las mismas observaciones y anotando todos los resultados. Realizar esta última operación en la vitrina.

Mediante estos tratamientos, todos los metales se habrán atacado.

Precaución: En el caso de que alguna reacción sea violenta, con gran desprendimiento de vapores una vez que se aprecia claramente, lavar rápidamente los tubos de ensayo.

- ¿Qué metales se disuelven en agua, cuáles en clorhídrico diluido en frío y en caliente, cuáles en clorhídrico concentrado y cuáles en nítrico concentrado?
- En todas las reacciones el metal se oxida para pasar a su forma iónica ¿quién es el oxidante en cada caso? Escribir y ajustar todas las reacciones.
- A juzgar por las reacciones observadas, ordenar los metales según su tendencia a oxidarse colocando el hidrógeno donde corresponde.
- Compare su ordenación con una tabla de tensiones y explique las diferencias.

Pasivado.

Introducir una tira de aluminio en un vaso de precipitados conteniendo disolución de sulfato de cobre 0,5 M. Observar que no se produce reacción.

Lavar la tira con agua destilada y colocarla en un vaso con disolución de HCl 10 M hasta que se produzca desprendimiento gaseoso (1 min.). Pasar rápidamente la tira metálica al vaso con disolución de sulfato de cobre y observar el inmediato depósito del cobre sobre el aluminio.

Tomar otra tira de aluminio e introducirla en la disolución de ácido clorhídrico hasta desprendimiento gaseoso.

Lavar la tira con agua y sumergirla en un vaso con ácido nítrico 10 M durante 2 minutos. Sacarla, lavarla con agua y colocarla en la disolución de sulfato de cobre. Observar que no se produce reacción.

b) Reacciones de desplazamiento.

Lávense tres tubos de ensayo con agua destilada y coloque en dos de ellos unas virutas de cobre y en el tercero un clavo de hierro limpio. Añádase al primero disolución de sulfato de hierro(II), al segundo disolución de nitrato de mercurio(II) y al tercero disolución de sulfato de cobre(II) hasta cubrir los metales. Observe el color que adquiere

el metal y la disolución. Anote los resultados.

- Explique los procesos químicos que han ocurrido en los t.e.
- Ordene los semisistemas Cu^{2+}/Cu ; Fe^{2+}/Fe y Hg^{2+}/Hg en orden creciente de sus potenciales redox según se deduce de esta experiencia. (Ordene los metales según su poder reductor o su capacidad para oxidarse).

B) Poder oxidante de los halógenos.

Los halógenos son elementos oxidantes debido a la gran tendencia que tienen a aceptar electrones, lo que queda de manifiesto por su potencial de reducción.

Mediante los siguientes ensayos se comparará el poder oxidante de los distintos halógenos.

En un tubo de ensayo colocar 2 mL de agua de cloro y adicionar 1 mL de diclorometano. Agitar y dejar en reposo para que las dos fases se separen. Anotar en la Tabla 9.1 los colores de las dos fases. Repetir la misma experiencia para el caso de los otros dos halógenos bromo y yodo.

Mezclar 1 mL de agua de cloro con 1 mL de diclorometano y adicionar 1 mL de disolución 0,1M de bromuro de sodio. Agitar y luego de que se separen los dos líquidos anotar los colores de la capa acuosa y orgánica de la Tabla 9.2.

Al realizar todas las combinaciones posibles de un halógeno con las disoluciones de los demás halógenos se irá completando la Tabla 9.2 y por comparación con los colores de la Tabla 9.1 se puede conocer si ha habido o no reacción. Analizando los resultados establezca un orden para los potenciales redox de los halógenos.

Tabla 9.1. *Color de las fases acuosa y orgánica de las disoluciones de los halógenos.*

	cloro	bromo	iodo
acuosa			
orgánica			

Tabla 9.2. *Color de las fases acuosa y orgánica*

	Cloruro	Bromuro	Ioduro
Cloro		acuosa: orgánica:	acuosa: orgánica:
Bromo	acuosa: orgánica:		acuosa: orgánica:
Iodo	acuosa: orgánica:	acuosa: orgánica:	

C) Influencia del pH en los procesos redox.

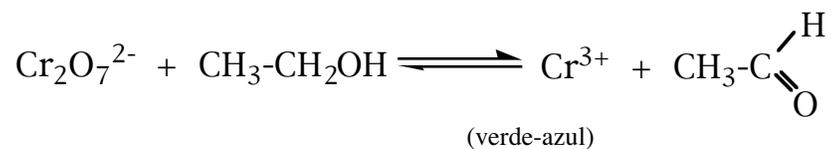
El siguiente ensayo constituye un ejemplo de procesos redox en los que es indispensable la presencia de H^+ , en concentración suficiente, para que tenga lugar la reacción.

Se coloca en un tubo de ensayo 1 mL de dicromato de potasio 1N. Se añaden solamente cuatro gotas de disolución de yoduro de sodio y 1 mL de diclorometano. Agite y compruebe el color de la capa orgánica. Añada 1 mL de ácido sulfúrico diluido. Agite y compruebe el color de la capa orgánica de nuevo.

Razone el resultado sobre la base de la fórmula de Nerst.

D) Reacciones redox en Química Orgánica.

En un tubo de ensayo se coloca 1 mL de dicromato de potasio 1 N y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Añada con cuidado unas gotas de etanol y caliente suavemente el tubo de ensayo. Perciba el olor a fruta que se desprende.



EXPERIENCIA 10

VALORACION DE LAS DISOLUCIONES

Frecuentemente los químicos necesitan determinar con bastante precisión la cantidad de una sustancia presente junto a otra u otras materias. Una de las técnicas más comúnmente usadas para ello por su sencillez y economía es el análisis volumétrico. De ahí que el objetivo principal de esta experiencia sea que el alumno se familiarice con esta técnica. El alumno determinará el factor de corrección de la concentración de una disolución de hidróxido sódico mediante una valoración de neutralización y el porcentaje de Fe(II) en una muestra sólida soluble en agua a través de una volumetría redox.

Introducción.

El análisis volumétrico es uno de los procedimientos de análisis químico cuantitativo más empleado. Corrientemente se conoce con el nombre de *volumetría* y consiste en la determinación del volumen de una disolución de un reactivo adecuado, de concentración exactamente conocida, que se combina o reacciona completamente con una cantidad dada de la sustancia a analizar. A la operación concreta de hallar el volumen necesario de la disolución del reactivo se le conoce con el nombre de *valoración*.

No todas las reacciones químicas pueden utilizarse como base de métodos volumétricos de análisis, ya que deben cumplir, al menos las siguientes condiciones:

- La reacción debe ser prácticamente irreversible. El equilibrio químico debe favorecer en gran medida la formación de los productos.

- La reacción debe ser específica o selectiva, y no deben producirse reacciones secundarias que induzcan a error. Es decir, el reactivo sólo debe reaccionar con la sustancia a analizar, y no con otras sustancias acompañantes, o con impurezas de éstas.

- La reacción debe transcurrir de manera rápida.

- Debe de existir un procedimiento fácil que ponga de relieve el punto final de equivalencia de la valoración.

Atendiendo a los tipos de reacción, las volumetrías (que se designan de acuerdo con ellos) se dividen en:

- volumetrías de neutralización
- volumetrías de oxidación-reducción
- volumetrías de precipitación
- volumetrías de complejación

En una volumetría tiene gran importancia el grado de exactitud con que se conoce la concentración de la disolución del reactivo valorante. Por ello, siempre que sea posible

debe emplearse como tal una sustancia que cumpla los siguientes requisitos:

- Que pueda obtenerse en estado de alto grado de pureza.
- Que las impurezas que le acompañen (en proporción no mayor del 0,02%) sean fácilmente investigables.
- Que tenga una composición definida (a ser posible sin agua de cristalización).
- Que tenga un peso equivalente elevado, para que el error relativo de la pesada sea despreciable.
- Que sea estable en disolución.

A las sustancias que cumplen las condiciones anteriores, se les conoce con el nombre de *patrones primarios*, y a sus disoluciones, que pueden prepararse con gran exactitud pesando una cantidad de compuesto y disolviéndolo en un volumen determinado de disolvente, *disolución patrón*.

Las sustancias de tipo primario más comúnmente utilizadas en las distintas volumetrías son:

- En las de neutralización: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, HgO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- En las de oxidación-reducción: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KBrO_3 , KIO_3 , I_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- En las de precipitación: AgNO_3 y NaCl .

Cuando el reactivo adecuado o disponible no es puro, ni reúne las demás características de un patrón primario, la concentración de su disolución se determina, no por pesada directa del soluto simplemente, sino por valoración con una disolución patrón.

La base de una valoración es alcanzar el punto de equivalencia de la reacción química que se esté llevando a cabo entre la disolución de la sustancia problema y de la disolución valorada. Este punto se alcanza cuando se han mezclado el mismo número de equivalentes de la disolución valorada (patrón) y de la sustancia a valorar (problema).

Para poder apreciar el punto de equivalencia hay que introducir a veces en el sistema un reactivo auxiliar, llamado *indicador*, que, sin intervenir en la reacción, pero consumiendo un pequeño volumen de la disolución valorada, pone de relieve el punto final del proceso.

El punto final de una valoración es el punto en el cual el "indicador" sufre el cambio perceptible por los sentidos. Lo ideal es que coincidan el punto final y el punto de equivalencia. La diferencia existente entre estos dos puntos en una valoración se conoce como *error de valoración* o error de punto final.

Los cálculos en una volumetría son muy sencillos. Están basados en que en el punto final de una valoración se han mezclado un volumen V_v de disolución valorada con un volumen V_p de disolución problema. Como estos dos volúmenes han de contener el mismo número de equivalentes, se podrá establecer la igualdad:

$$V_v N_v = V_p N_p$$

En la práctica V_v , V_p y N_v se conocen, por lo que se puede calcular fácilmente N_p , o sea la normalidad de la disolución problema.

A) Volumetría de neutralización

En esta primera parte calcularemos la concentración real de una disolución de hidróxido de sodio, NaOH (~ 0.5 M), valorándola con una disolución de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,25 M).

El NaOH no es un patrón primario por lo que la concentración teórica calculada para una disolución (basada en la cantidad de hidróxido sódico sólido) no es exactamente igual a la concentración "real" de dicha disolución. Se conoce como *factor* de esta disolución al número por el que hay que multiplicar a la molaridad teórica para hacerla equivalente a la correspondiente molaridad exacta de una disolución de tipo primario. Esto es:

$$\text{Molaridad real} = f \cdot \text{molaridad teórica}$$

Para determinar el factor de la disolución de hidróxido sódico vamos a tomar un volumen dado de éste y a medir el volumen de la disolución de ácido oxálico de concentración conocida necesario para reaccionar exactamente con aquél.

Modo de operar.

Antes de llevar a cabo la valoración del hidróxido de sodio, el alumno debe recordar el uso adecuado de buretas, matraces aforados y pipetas (Experiencia 2).

- 1.- Prepare 250 mL de una disolución de NaOH aproximadamente 0,5 M.
- 2.- Prepare 250 mL de una disolución de ácido oxálico 0,25 M.
- 3.- Llene la bureta con la disolución hidróxido sódico ($\sim 0,5$ M) y, después de desalojar las posibles burbujas de aire, anote la lectura inicial del volumen.
- 4.- Tome con una pipeta 20 mL de la disolución patrón de ácido oxálico 0,25M y viértalos en un erlenmeyer limpio de 250 mL de capacidad.
- 5.- Agregue unas gotas de la disolución indicadora de fenolftaleína
- 6.- Ponga un papel blanco debajo del erlenmeyer (vea Figura 10.1) y añada poco a poco la disolución de hidróxido sódico de la bureta, hasta que un ligero tono rosado aparezca un instante en la disolución contenida en el erlenmeyer. Limpie las paredes interiores de éste, vertiendo agua con ayuda de un frasco lavador (Vea Figura 10.2) y continúe agregando hidróxido de sodio, ahora gota a gota, agitando suave y constantemente el matraz erlenmeyer, hasta que una gota haga que un color rosa pálido persista por lo menos 15 segundos en la disolución.
- 7.- Lea y anote el volumen final de disolución contenido en la bureta.

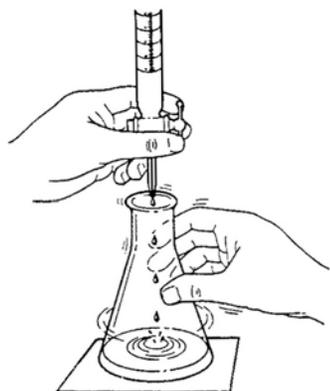


Fig. 10.1



Fig. 10.2

- Escriba la ecuación estequiométrica correspondiente.
- Obtenga la molaridad "real" del hidróxido sódico.
- Calcule el factor de corrección:

Si expresa la concentración de las disoluciones en normalidad, en vez de en molaridad, puede aplicar la fórmula:

$$V_p N_p = f \cdot V_a N_a$$

donde:

V_p = volumen de la disolución del ácido oxálico gastado

N_p = normalidad de la disolución del ácido oxálico gastado

f = factor a determinar

V_a = volumen consumido de la disolución de NaOH

N_a = normalidad teórica de la disolución de NaOH

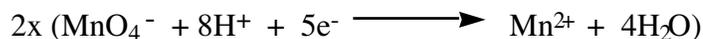
Repita la operación de titulación con nuevas porciones de ácido oxálico al menos dos veces más y determine la concentración real de la disolución de hidróxido sódico como valor promedio de las tres medias. Anote ésta en la etiqueta del frasco de reactivo. Determine la pureza del NaOH empleado.

B) Volumetría-Redox

Objeto de la práctica: Determinar la cantidad de hierro(II), en tanto por ciento en peso, en una muestra sólida soluble en agua.

Disoluciones de permanganato potásico se utilizan con frecuencia para valorar sustancias reductoras. El permanganato potásico no es patrón primario y sus disoluciones deben ser valoradas frente a un patrón primario, que es el oxalato de sodio.

La reacción transcurre así:



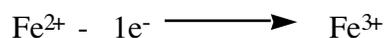
Como puede observarse es necesaria la adición de un ácido para que tenga lugar la reacción. Este ácido no debe ser oxidado por el permanganato y por ello se utiliza ácido sulfúrico.

La reacción finaliza cuando se añaden igual número de miliequivalentes de permanganato que los que había de oxalato.

Las valoraciones con permanganato no necesitan indicador, puesto que una gota de permanganato produce una coloración rosa perceptible en unos 100 mL de agua.

La reacción de permanganato con oxalato es catalizada por los iones manganeso(II) de modo que, conforme transcurre la reacción, el proceso es autocatalítico.

Una vez valorada la disolución de permanganato, ésta puede utilizarse para determinar el contenido en hierro(II) en una sal. El permanganato oxida al hierro(II) según:



Modo de operar

1.- Prepare 250 mL de disolución de oxalato de sodio 0,05M. Prepare 250 mL de disolución de permanganato potásico aproximadamente 0,02M.

2.- Valore la disolución de permanganato potásico aproximadamente 0,02M.

En un vaso de precipitados se colocan exactamente 20 mL de disolución de oxalato de sodio 0,05 M de concentración exactamente conocida. Se diluye hasta unos 100 mL con agua, se añaden 20 gotas de ácido sulfúrico concentrado y se calienta la mezcla suavemente hasta unos 70°C (hasta que se desprenden los primeros vapores de agua). Retírese el vaso del calor y añádase desde la bureta una fracción de 2 mL de la disolución de permanganato. Al principio la reacción transcurre lentamente. Una vez decolorada la disolución añádase otra fracción de 2mL de la disolución de permanganato y espérese hasta que se decolore. A continuación puede añadirse la disolución de permanganato lentamente, agitando y esperando la decoloración de la disolución antes de añadir una nueva gota de la disolución de permanganato.

Puede observarse que cuando se ha añadido la mitad del permanganato sobre el estequiométrico la reacción es ya rápida. Se continua la adición hasta la primera gota que produce un color rosa permanente a la disolución. Repítase la valoración hasta obtener resultados concordantes.

C) Determinación de hierro(II) en su compuesto.

Disuélvase unos 7 g. de sólido, exactamente pesados, en 100 mL de agua recientemente hervida para expulsar el oxígeno disuelto y añádase 10 gotas de ácido

sulfúrico concentrado para clarificar la disolución. Se enfría la disolución, se trasvasa a un matraz aforado de 250 mL y se enrasa.

De esta disolución se toman exactamente 20 mL, se trasvasan a un vaso de precipitados y se añaden 8 gotas de ácido sulfúrico concentrado y agua hasta tener unos 100 mL de disolución. A continuación se añade la disolución de permanganato potásico, valorado previamente, hasta la primera gota que produce una coloración rosa permanente. Repítase la valoración hasta obtener resultados concordantes.

Observación: Las sales de hierro(II) se oxidan con facilidad en presencia de oxígeno, preferentemente en medio básico. No agitar en exceso estas disoluciones para evitar esta oxidación.

A partir de los datos de peso de la muestra, volumen de disolución de permanganato consumido y su concentración calcúlese el porcentaje de hierro(II) que contiene el sólido.

EXPERIENCIA 11

ANÁLISIS DE IONES

La finalidad de la Química Analítica es la determinación de la composición química de una muestra. Esta determinación puede dirigirse a reconocer los elementos o los grupos químicos presentes en ella (análisis cualitativo) o a calcular también las cantidades de los mismos (análisis cuantitativo).

Los métodos tradicionales del análisis cualitativo se basan en una amplia gama de reacciones químicas. Actualmente están siendo desplazados por los modernos métodos llamados instrumentales, en los que el análisis se hace con aparatos más o menos sofisticados y que se fundamentan en fenómenos ópticos y eléctricos, principalmente. Sin embargo, el análisis químico clásico sigue teniendo interés, sobre todo desde el punto de vista didáctico, al ofrecer un claro ejemplo de la aplicación de los principios de los distintos tipos de equilibrio químico.

El análisis químico para determinar los elementos presentes en una muestra implica, en definitiva, la identificación de sus constituyentes metales y no metales en forma de cationes y aniones, respectivamente. Para esta identificación será necesario, en primer lugar, *aislar* el ión a analizar de los otros iones con los que se encuentre mezclado y, una vez aislado, *reconocerlo* por sus especiales características.

La técnica más utilizada comúnmente para separar un determinado ión de una muestra de otros iones que también se encuentren en ella, consiste en lo siguiente:

- Primero, disolver dicha muestra.
- Segundo, tratar la disolución resultante con un determinado reactivo con el cual el ión en cuestión forme un compuesto insoluble.

Es decir, se trata en definitiva de una *separación* mediante *procesos de precipitación*.

Una vez aislado el ión en forma de compuesto insoluble, se separa éste de la disolución sobrenadante (por filtración, por ejemplo). Así se procederá a la *caracterización* del ión por reacciones específicas del mismo con determinados reactivos, en ausencia de otros iones que pudieran interferir. La mayoría de estos ensayos de identificación se basan en el *color* de los productos de reacción.

Cuando en una muestra existen muchos cationes diferentes, resulta casi imposible encontrar reactivos adecuados para hacerlos *precipitar selectivamente*, esto es, uno a uno. Según esto, lo que se ha conseguido es ir precipitándolos en "grandes grupos" de cationes y después los componentes de cada grupo, a su vez, se aíslan por redisolución y precipitación fraccionada con otros reactivos. En este sentido, se han encontrado distintos métodos de separación de grupos de cationes, que constituyen lo que se denomina *marcha analítica*.

La separación de *aniones*, sin embargo, es menos sistemática. Para la separación e identificación de los aniones de una muestra, además de la formación de sales insolubles se emplean, según los casos, la de ácidos débiles y volátiles, la de iones complejos y la

de reacciones redox.

En este Experimento identificaremos los cationes Pb^{2+} , Hg_2^{2+} y Ag^+ , que constituyen el grupo primero a analizar -ó Grupo I- en las marchas analíticas más importantes. Además caracterizaremos el anión sulfuro.

I) GRUPO I DE CATIONES: Pb^{2+} , Hg_2^{2+} y Ag^+

De los iones metálicos comunes sólo tres forman cloruros poco solubles y son Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} . Por este motivo, al añadir iones Cl^- a una disolución se separan estos iones de otros cationes, por formación de un precipitado de sus cloruros. Para separar los tres cationes se pueden emplear las diferencias entre las propiedades de los tres cloruros.

En la primera parte de la experiencia, se estudiarán algunas reacciones de identificación de los iones Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} , en disolución para que el alumno se familiarice con ellas. A partir de estas observaciones el alumno estará en condiciones de proponer un método de análisis, separación e identificación de estos iones en una disolución.

Preparación de disoluciones.

- HCl diluido: ponga en un vaso de precipitados de 100 cc, 20 mL de agua destilada y añada lentamente 20 mL de HCl concentrado.
- HNO_3 diluido: ponga en un vaso 20 mL de agua destilada y añada 10 mL de HNO_3 concentrado.
- NH_3 diluido: ponga en un vaso 20 mL de agua destilada y añada 20 mL de NH_3 al 25%.
- K_2CrO_4 1 M: ponga en un t.e. 0,4 g de esta sal, añada 2 mL de agua destilada y agite hasta disolución total.
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M: (use 2 mL de una disolución ya preparada).
- AgNO_3 0,1 M: (use 2 mL de una disolución ya preparada).

(Recuerde que estas concentraciones son sólo aproximadas.)

A) Reacciones de cationes.

i) En tres tubos de ensayo convenientemente etiquetados se preparan muestras de cada uno de los precipitados AgCl , Hg_2Cl_2 y PbCl_2 , añadiendo gota a gota HCl diluido a cada una de las disoluciones previamente preparadas, AgNO_3 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

ii) Dejar sedimentar los cloruros. Decantar la disolución o eliminarla con un

cuentagotas. Descartar la disolución. Agregar a cada uno de los precipitados unos 4 mL de agua destilada y calentarlos en un baño de agua caliente agitando frecuentemente. ¿Cuál de los tres cloruros es más soluble en agua caliente?

iii) Con un cuentagotas se toman unas cinco gotas de la disolución que contiene el cloruro más soluble. Colocarlas en un tubo de ensayo limpio y agregarles otras cinco gotas de disolución de K_2CrO_4 . Anotar los resultados.

iv) Retirar los tres tubos del baño de agua caliente y enfriar las soluciones en agua fría. Agitar ocasionalmente. Dejar sedimentar los precipitados y decantar el líquido claro de los tres tubos. Decantar los líquidos pero conservar los precipitados para ulteriores ensayos.

v) Agregar a cada uno de los precipitados 6 mL de NH_3 diluido. Agitar. A los tubos de ensayo en los cuales el precipitado se ha disuelto, se les agregan unos 6 mL de disolución de HNO_3 diluido. Anotar todos los resultados.

Cuestiones.

a) Escribir las ecuaciones correspondientes a todas las reacciones que se producen en este experimento.

b) Construir una marcha analítica indicando la forma de analizar una disolución desconocida que contiene los tres cationes Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}

B) Reconocimiento de los iones Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ en una disolución.

Consulte la marcha analítica que ha diseñado con el profesor para el reconocimiento de estos cationes y aplíquela a la disolución problema.

Disolución Problema: Grupo I de cationes.

- En un t.e. ponga 0,1 g de $Pb(NO_3)_2$, 1 mL de disolución 0.1 M de $Hg_2(NO_3)_2$ y 5 mL de disolución 0,1 N de $AgNO_3$ aproximadamente.

II) RECONOCIMIENTO DEL ION S^{2-}

En este apartado detectará el anión S^{2-} de una muestra de un sulfuro metálico, por ejemplo de un sulfuro de hierro(II), FeS . En el caso de este anión se aprovecha la circunstancia de que el ácido correspondiente, H_2S , es un ácido *débil* y, además gaseoso. Por ello, se puede formar una reacción ácido-base de *desplazamiento* del anión S^{2-} de una de sus sales, mediante la acción de un ácido más fuerte. Al ser el sulfuro de hidrógeno un gas, esta reacción se va desplazando rápidamente hacia la derecha. A continuación se *identificará el anión S^{2-}* .



Preparación de disoluciones.

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M: ponga en un t.e. 0,06 g de esta sal, añada 2 mL de agua destilada y agite hasta que se disuelva.

- ZnCl_2 0.1M: ponga en un t.e. 0,03 g de esta sal, añada 2 mL de agua destilada y agite hasta disolución total.

Modo de operar

Tome aproximadamente 0,25 g de la muestra de sulfuro y deposítelos en un matraz de 50 cc. Sitúese en una *vitrina* del laboratorio y conéctela. Añada al matraz unos 0,5 mL de HCl dil., cójalo con unas pinzas y caliéntelo muy suavemente unos segundos. Para calentar el matraz colóquelo directamente sobre la llama baja del mechero, retirándolo enseguida y volviéndolo a acercar.

ADVERTENCIA: El H_2S es un gas tóxico, por lo que debe realizar esta operación en una vitrina (o en su defecto, en la proximidad de una ventana abierta con buena ventilación).

Huela el matraz con precaución, una vez retirado del mechero. ¿Nota algún olor especial? Ese olor denota por sí solo la presencia de H_2S .

Siguiendo con las pruebas de detección del H_2S . Siempre en *vitrina*, coloque en el matraz, con la mezcla de reacción de formación de H_2S el tubo de desprendimiento. Introduzca el extremo del tubo de desprendimiento dentro de la disolución de que había preparado de ZnCl_2 .

A continuación, saque el tubo de desprendimiento de la disolución de cinc(II), limpie su extremo con un papel de filtro e introdúzcalo esta vez en la disolución $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Si es necesario caliente otra vez suavemente la mezcla de la reacción.

¿Observa desprendimiento de un gas? ¿En qué lo nota?

¿Ha aparecido un precipitado en los dos tubos de ensayo que contienen las soluciones Zn^{2+} y Pb^{2+} ? ¿A qué se deben? ¿De qué son, pues, indicio?

Por último, añada a estos dos t.e. unos 0,5 mL de HCl dil. Anote lo ocurrido en cada t.e.

Terminado el Experimento, haga un breve resumen del mismo en el Cuaderno de Laboratorio. Vuelva a escribir, también en su Cuaderno, las cuestiones a las que ha respondido en el texto durante el desarrollo del Procedimiento Experimental, así como todas las reacciones que han tenido lugar.

Cuestiones.

- 1.- Suponga que tiene una disolución en la que están presentes los iones Pb^{2+} y Hg_2^{2+} . Explique un procedimiento para separar ambos iones.
- 2.- Explique la distinta solubilidad del PbS y ZnS en medio ácido.

EJERCICIOS ADICIONALES

- 1.- Se desea determinar el contenido de azufre de un mineral. Para ello se tratan 0,4 g del mismo con ácido nítrico concentrado y el ácido sulfúrico obtenido se precipita con nitrato de calcio dando lugar a 0,52 g de sulfato de calcio como un sólido blanco. Resp. 30,57%
- 2.- Una muestra de 4,482 g de una sal hidratada se somete a calentamiento a fin de eliminar el agua. Una enfriado el residuo se pesa resultando ser de 2 g. Determinar la fórmula del hidrato si el peso fórmula de la sal anhidra es 174,2. Resp. Sal·12H₂O.
- 3.- Se quiere determinar la composición de un aleación de cobre y cinc parcialmente impurificada. Para ello se tratan de 0,7 g de muestra con ácido clorhídrico concentrado lo que genera una disolución y un residuo **A**. La disolución se lleva a sequedad generando un sólido blanco **B** que pesa 0,5 g. El residuo **A** se trata con ácido nítrico concentrado y se filtra. El filtrado se trata con hidróxido de sodio generando un precipitado azul-blancuecino **C** que pesa 0,55 g. Determinar el porcentaje de Cu y Zn en la muestra y comentar la naturaleza de **A**, **B** y **C**. Resp. Cu(51%), Zn (34%).
- 4.- Se calienta una muestra de KClO₃ en presencia de manganesa (MnO₂) como catalizador. El residuo blanco (**A**) que se obtiene se disuelve en agua y se trata con exceso de nitrato de plata precipitando 0,86 g de un sólido blanco (**B**). Identificar **A** y **B** y determinar la cantidad en gramos de muestra inicial que se calentó. Resp. (0,736 g)
- 5.- Determine la cantidad de ácido nítrico del 63% y densidad 1,39 g/ml que debe utilizar para preparar 250 ml de una disolución 0,4 N. Resp. 7,19 ml y diluir a 250 ml con H₂O
- 6.- Para determinar la riqueza de una muestra de cinc bruto se tomaron 5 g del misma y se trataron poco a poco con ácido clorhídrico (37%, 1,18 g/ml). Tras la adición de un total de 12,6 ml de ácido no se observa reacción neta. Escribir el proceso químico que tiene lugar y determinar el porcentaje de cinc en la muestra y la molaridad de la disolución de HCl.
- 7.- Al tratar 100 ml de una disolución de ácido benzoico en benceno, conteniendo 5,00 g del ácido, con 25 ml de agua que actúa como disolvente pasan al agua 4,9 g. Hallar el coeficiente de distribución del ácido benzoico entre el agua y el benceno. Resp. K=196.
- 8.- Un litro de disolución de bromo en agua conteniendo 20,0 g de bromo se trata con tetracloruro de carbono. Calcular la cantidad que pasa a este disolvente; a) con 50 ml de CCl₄ añadido de una sola vez; b) en dos operaciones de 25 ml cada una.
Dato: El coeficiente de distribución o reparto del bromo entre el tetracloruro de carbono y el agua a 25°C es 76,4. Resp. a) 15,8 g; b) 17,6
- 9.- Determine la cantidad de acetato de sodio que debe emplear para preparar 0,5 l de una disolución acuosa de pH 8,97. Resp. 6,56 g.
Dato: K_a 1,8·10⁻⁸

10.- ¿Qué volumen de ácido acético 0,18 M debe adicionarse a la disolución del problema anterior con el fin de preparar una disolución tampón de pH 5,6? Resp. 62,02 ml.

11.- Para determinar la pureza de un cloruro amónico impuro se tratan 0,5 g del mismo con hidróxido de sodio y se recoge el gas desprendido sobre 100 ml de HCl 0,1 N. El exceso de ácido se neutraliza con 7,0 ml de NaOH 0,2 N. ¿Cuál es el contenido de cloruro amónico en la muestra impura?. Resp. 92%

12.- Razonar la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación:

" Para preparar una disolución reguladora ácida bastaría con añadir 20 ml de NaOH 0,2 M a 50 ml de ácido acético 0,1 M" $K_a 1,74 \cdot 10^{-5}$. Resp. Si pH 5,36

13.- Se prepara una disolución que contiene 35,8 mg de nitrato de manganeso(II) por litro de disolución. Determinar si precipitara $Mn(OH)_2$ al añadir a 250 ml de esta disolución: a) 1 ml de NH_3 0,1 molar, b) 1 ml de NaOH. Dato $K_s 1,58 \cdot 10^{-3}$

14.- ¿Cuántos moles de CaC_2O_4 se disolverán en 1 litro de HCl 0,10 M?. El proceso que tiene lugar es el siguiente:



Datos: $K_{ps} 2,29 \cdot 10^{-9}$; $K_a 5,25 \cdot 10^{-5}$; Resp. $1,09 \cdot 10^{-3}$ moles

15.- Una muestra de 0,2586 g de $H_2C_2H_4 \cdot 2H_2O$ necesita 28,23 ml de KOH para su valoración, mientras que una muestra de 0,1875 g requiere 35,08 ml de $KMnO_4$ para su valoración. Calcúlense la molaridad y normalidad de cada una de estas disoluciones. Resp. KOH: 0,1454 N y 0,1454 M; $KMnO_4$ 0,08484 N y 0,01697 M.

16.- Una muestra de 0,3216 g de hierro del 99,7% de pureza se disuelve en ácido como Fe^{+2} y se valora inmediatamente con 36,71 ml de disolución de dicromato potásico. Escribe las ecuaciones de los distintos procesos químicos y calcula la normalidad de la disolución de $K_2Cr_2O_7$. Resp. 0,1565

17. El $KClO_4$ se puede preparar mediante la siguiente secuencia de reacciones de desproporcionación:



a) Iguala todos los procesos, b) Identifica el oxidante y reductor en cada uno de ellos y determina el peso equivalente del oxidante y reductor en la última ecuación, c) Calcula la cantidad de cloro que se necesita para preparar 100 g de KClO_4 .

18.- El estaño metálico produce dióxido de estaño por medio de la adición ácido nítrico. En la reacción se genera también un gas rojizo (NO_2).

- Escribir ajustada la ecuación que representa el proceso redox que tiene lugar
- Identificar los dos oxidantes y dos reductores presentes en el sistema
- Señalar el mejor oxidante y el peor reductor de ellos y
- Calcular el peso equivalente del oxidante y el peso equivalente del reductor

19.- Razonar sobre la veracidad de las siguientes afirmaciones :

- Una disolución acuosa de cloruro de hierro(III) torna rosa la fenolftaleína.
- Cuando se destila una mezcla de dos líquidos A y B de temperaturas de ebullición $T_{\text{eb}}(\text{A}) < T_{\text{eb}}(\text{B})$, el vapor resultante de la misma es más rico en el componente A que el líquido de partida.
- La presión de vapor de un líquido es inferior al de la misma sustancia en estado sólido y ambos aumentan al aumentar la temperatura.
- Un sólido cuya presión de vapor es de 50 mm Hg a su temperatura de fusión (120°C) no se puede sublimar.
- Una especie reducida o en bajo estado de oxidación puede ser un buen oxidante.

20.- Diseñense métodos para la preparación y aislamiento en el laboratorio de cada uno de los compuestos siguientes en estado puro y con buen rendimiento. Utilícense metales puros como productos de partida

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- CdS

- c) Ag_2SO_4
- d) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

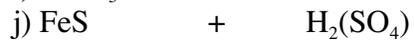
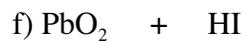
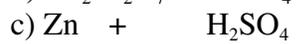
21.- Escriba ecuaciones iónicas de los procesos mas aconsejables para la preparación en el laboratorio de las siguientes sustancias:

- | | |
|--------------------------------------|------------------|
| a) PbSO_4 | f) CO_2 |
| b) $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ | g) Br_2 |
| c) BaS | h) Cu |
| d) NH_3 | i) MgO |
| e) AgCl | j) Cl_2 |

22.- Indíquense ecuaciones iónicas ajustadas para las reacciones siguientes en disolución acuosa. Señale las reacciones que no tienen lugar

- | | | | | | |
|-----------------------------|---|-----------------|---------------------------------|---|--------------------------|
| a) NaOH | + | HNO_3 | f) CaCl_2 | + | Na_3PO_4 |
| b) Cd | + | AgNO_3 | g) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | + | HCl |
| c) Cu | + | HNO_3 | h) Na_2CO_3 | + | KCl |
| d) Cu | + | HCl | i) Na_2CO_3 | + | CaCl_2 |
| e) $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ | + | NaCl | j) H_2S | + | $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ |

23.-Indíquense ecuaciones iónicas ajustadas para las reacciones siguientes en disolución acuosa. Señale las reacciones que no tienen lugar



APENDICE 1
CONSTANTES DE IONIZACIÓN PARA ÁCIDOS DÉBILES A 25°C

Ácido	Fórmula y ecuación de ionización	K_a
Acético	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Arsénico	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$2,5 \times 10^{-4} = K_1$
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	$5,6 \times 10^{-8} = K_2$
	$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$3,0 \times 10^{-13} = K_3$
Arsenioso	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	$6,0 \times 10^{-10} = K_1$
	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_3^{2-}$	$3,0 \times 10^{-14} = K_2$
Benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,3 \times 10^{-5}$
Bórico*	$\text{B(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO(OH)}_2^-$	$7,3 \times 10^{-10} = K_1$
	$\text{BO(OH)}_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO}_2(\text{OH})^{2-}$	$1,8 \times 10^{-13} = K_2$
	$\text{BO}_2(\text{OH})^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO}_3^{3-}$	$1,6 \times 10^{-14} = K_3$
Carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,2 \times 10^{-7} = K_1$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \times 10^{-11} = K_2$
Cítrico	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3(\text{COOH})_2^-$	$7,4 \times 10^{-3} = K_1$
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3(\text{COOH})_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5\text{COOH}^{2-}$	$1,7 \times 10^{-5} = K_2$
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5\text{COOH}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	$7,4 \times 10^{-7} = K_3$
Ciánico	$\text{HOCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCN}^-$	$3,5 \times 10^{-4}$
Fórmico	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \times 10^{-4}$
Hidrazoico	$\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	$1,9 \times 10^{-5}$
Cianhídrico	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \times 10^{-10}$
Fluorhídrico	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,2 \times 10^{-4}$
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$2,4 \times 10^{-12}$
Sulfídrico	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,0 \times 10^{-7} = K_1$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,3 \times 10^{-13} = K_2$
Hipobromoso	$\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OBr}^-$	$2,5 \times 10^{-9}$
Hipocloroso	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	$3,5 \times 10^{-8}$
Nitroso	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,5 \times 10^{-4}$
Oxálico	$(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{COOCOOH}^-$	$5,9 \times 10^{-2} = K_1$
	$\text{COOCOOH}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{COO})_2^{2-}$	$6,4 \times 10^{-5} = K_2$
Fenol	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1,3 \times 10^{-10}$
Fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \times 10^{-3} = K_1$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \times 10^{-8} = K_2$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$3,6 \times 10^{-13} = K_3$
Fosforoso	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^-$	$1,6 \times 10^{-2} = K_1$
	$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-}$	$7,0 \times 10^{-7} = K_2$
Selénico	$\text{H}_2\text{SeO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSeO}_4^-$	Muy grande = K_1
	$\text{HSeO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SeO}_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-2} = K_2$
Selenioso	$\text{H}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSeO}_3^-$	$2,7 \times 10^{-3} = K_1$
	$\text{HSeO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SeO}_3^{2-}$	$2,5 \times 10^{-7} = K_2$
Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	Muy grande = K_1
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-2} = K_2$
Sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,2 \times 10^{-2} = K_1$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$6,2 \times 10^{-8} = K_2$
Teluroso	$\text{H}_2\text{TeO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HTeO}_3^-$	$2 \times 10^{-3} = K_1$
	$\text{HTeO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{TeO}_3^{2-}$	$1 \times 10^{-8} = K_2$

* El ácido bórico actúa como ácido de Lewis en disolución acuosa.

APENDICE 2
POTENCIALES NORMALES DE REDUCCION A 25°C

Tabla Potenciales normales de reducción a 25°C

Semirreacción	E°, V
$\text{Li}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$	- 3,05
$\text{K}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{K}(s)$	- 2,93
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ba}(s)$	- 2,90
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sr}(s)$	- 2,89
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$	- 2,87
$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(s)$	- 2,37
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Be}(s)$	- 1,85
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(s)$	- 1,66
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}(s)$	- 1,18
$\text{N}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(g) + 4\text{OH}^-(aq)$	- 1,16
$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	- 0,83
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$	- 0,44
$\text{Tl}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Tl}(s)$	- 0,33
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	- 0,31
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(s)$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s)$	- 0,13
$2\text{H}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$	0,00
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq)$	+ 0,08
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+ 0,13
$\text{S}(s) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(g)$	+ 0,14
$\text{SO}_2^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 0,20
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$	+ 0,34
$\text{SO}_2^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 6e^- \rightarrow \text{S}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 0,37
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+ 0,40
$\text{CO}(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+ 0,52
$\text{I}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+ 0,54
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+ 0,59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+ 0,68
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+ 0,77
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$	+ 0,80
$\text{NO}_3^-(aq) + 2\text{H}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+ 0,80
$\text{OCl}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^-(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	+ 0,89
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \rightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 0,96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+ 1,07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+ 1,36
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,46
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,51
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+ 1,61
$2\text{HOCl}(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,63
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,70
$\text{BrO}_3^-(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{BrO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,74
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,77
$\text{N}_2\text{O}(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{N}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1,77
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+ 1,82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(aq)$	+ 2,01
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+ 2,07
$\text{XeO}_3(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 6e^- \rightarrow \text{Xe}(g) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 2,10
$\text{XeF}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Xe}(g) + 2\text{HF}(aq)$	+ 2,64
$\text{F}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+ 2,87

Aumento de la fuerza como agente oxidante

Aumento de la fuerza como agente reductor

APENDICE 3

REGLAS DE SOLUBILIDAD

Es posible enunciar algunas reglas generales referentes a la solubilidad de los compuestos iónicos (Ver Tabla), que permiten efectuar algunas predicciones acerca de las reacciones de precipitación. Estas reglas se aplican a cationes de uso general como NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} , pero también son válidas para Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} y Hg_2^{2+} .

Tabla. Solubilidades de algunas sales comunes e hidróxidos en agua a 25°C

SOLUBLE ^{a)}	EXCEPCIONES	
	INSOLUBLE	POCO SOLUBLE
Sales de Na^+ , K^+ y NH_4^+		
Nitratos		
Cloruros, bromuros y yoduros	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	PbCl_2 , PbBr_2
Sulfatos	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}	Ca^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+}
Acetatos	Ag^+ , Hg_2^{2+}	

INSOLUBLE ^{b)}	EXCEPCIONES	
	SOLUBLE	POCO SOLUBLE
Carbonatos	Na^+ , K^+ , NH_4^+	
Fosfatos	Na^+ , K^+ , NH_4^+	
Sulfuros	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	
Hidróxidos	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+}	Ca^{2+} , Sr^{2+}

a) La clasificación **soluble**, **poco soluble** e **insoluble** es algo arbitraria. Su significado aproximado es el siguiente: soluble $\geq 0.1 \text{ mol l}^{-1}$; poco soluble $\leq 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ y $\geq 0.01 \text{ mol l}^{-1}$; insoluble $\leq 0.01 \text{ mol l}^{-1}$.

b) Muchas sales de HCO_3^- y H_2PO_4^- son solubles

Aunque no existe una explicación general y sencilla que permita comprender estas diferencias de solubilidad, sin embargo, se pueden hacer algunas observaciones útiles. En general, como consecuencia de la Ley de Coulomb, puede afirmarse que los iones portadores de cargas múltiples se encuentran sometidos a fuerzas atractivas más intensas que los que son portadores de cargas sencillas y, del mismo modo, los iones pequeños interactúan más intensamente que los voluminosos. Así, cabe esperar que las sustancias iónicas compuestas por iones pequeños y de carga elevada tiendan a ser menos solubles que las sustancias iónicas cuyos iones constituyentes sean voluminosos y posean cargas sencillas. Por ejemplo, todos los compuestos de los cationes monovalentes (los de los metales alcalinos y el NH_4^+) son solubles. También son solubles las sales de Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- y ClO_4^- con excepción de las sales de algunos iones M^{2+} y Ag^+ . Sin embargo, la mayoría de los hidróxidos son insolubles. También cabe señalar que, con pocas excepciones, las sales de los aniones divalentes CO_3^{2-} , S^{2-} y del trivalente PO_4^{3-} son insolubles. Por el contrario, la mayoría de los sulfatos son solubles. Debe observarse que,

aunque las sales de los aniones de carga múltiple CO_3^{2-} y PO_4^{3-} son insolubles, muchas sales de los iones de carga sencilla HCO_3^- y H_2PO_4^- son solubles.

TABLA
Productos de solubilidad a 25°C

Sal	K_{ps}	Sal	K_{ps}	Sal	K_{ps}
Carbonatos:		Yodatos:		Sulfatos:	
Ag_2CO_3	$7,94 \times 10^{-12}$	AgIO_3	$3,09 \times 10^{-8}$	Ag_2SO_4	$1,58 \times 10^{-5}$
BaCO_3	$5,50 \times 10^{-10}$	$\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$	$3,16 \times 10^{-10}$	BaSO_4	$1,07 \times 10^{-10}$
CaCO_3	$4,79 \times 10^{-9}$	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$2,51 \times 10^{-13}$	CaSO_4	$2,40 \times 10^{-5}$
CuCO_3	$2,34 \times 10^{-10}$	Oxalatos:		Hg_2SO_4	$7,41 \times 10^{-7}$
FeCO_3	$3,16 \times 10^{-11}$	BaC_2O_4	$1,58 \times 10^{-7}$	PbSO_4	$1,66 \times 10^{-8}$
MgCO_3	$1,00 \times 10^{-5}$	CaC_2O_4	$2,29 \times 10^{-9}$	SrSO_4	$2,51 \times 10^{-7}$
MnCO_3	$5,00 \times 10^{-10}$	MgC_2O_4	$7,94 \times 10^{-5}$	Sulfuros:	
PbCO_3	$6,31 \times 10^{-14}$	Hidróxidos:		Ag_2S	6×10^{-50}
SrCO_3	$1,10 \times 10^{-10}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$6,31 \times 10^{-32}$	Bi_2S_3	1×10^{-97}
Cromatos:		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,72 \times 10^{-6}$	CdS	8×10^{-27}
Ag_2CrO_4	$1,12 \times 10^{-12}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$4,00 \times 10^{-15}$	CoS	2×10^{-25}
BaCrO_4	$1,17 \times 10^{-10}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1,00 \times 10^{-30}$	CuS	6×10^{-36}
PbCrO_4	$1,78 \times 10^{-14}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,58 \times 10^{-19}$	FeS	6×10^{-18}
SrCrO_4	$2,24 \times 10^{-5}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,94 \times 10^{-16}$	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
Haluros:		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$7,94 \times 10^{-40}$	MnS	3×10^{-10}
AgCl	$1,78 \times 10^{-10}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,16 \times 10^{-11}$	NiS	1×10^{-24}
AgBr	$4,90 \times 10^{-13}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,58 \times 10^{-13}$	PbS	$2,5 \times 10^{-27}$
AgI	$8,32 \times 10^{-17}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$6,50 \times 10^{-18}$	SnS	1×10^{-25}
CaF_2	$2,69 \times 10^{-11}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5,00 \times 10^{-16}$	Ti_2S	5×10^{-21}
Hg_2Cl_2	$1,32 \times 10^{-18}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$6,31 \times 10^{-27}$	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$
PbCl_2	$1,62 \times 10^{-5}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3,16 \times 10^{-16}$		
PbI_2	$6,46 \times 10^{-9}$				
SrF_2	$2,45 \times 10^{-9}$				

