

870125

1
2ej

Universidad Autónoma de Guadalajara

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**DISEÑO Y DESARROLLO DE UN MICRO-
CRIOSCOPIO**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

P R E S E N T A :

NORMA GABRIELA CORNEJO MONROY

Asesor: DR. RODOLFO CASILLAS VARGAS

GUADALAJARA, JAL,

1988



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE

	PÁGINA
Capítulo I INTRODUCCIÓN	1
Capítulo II GENERALIDADES	3
- Información general sobre el tema	3
- Bases teóricas	9
Capítulo III PARTE EXPERIMENTAL	19
- Condiciones experimentales	19
- Diseño del aparato	25
- Materiales y aparatos utilizados	30
- Procedimiento	32
Capítulo IV RESULTADOS	35
- Resultados y discusión	35
- Resumen	46
- Conclusiones	47
BIBLIOGRAFÍA	49

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha venido utilizando el método de crioscopia para determinar el contenido de soluto en una disolución, ya que se ha visto que presenta ciertas ventajas, como por ejemplo se ha observado que las mediciones son casi independientes de la presión.

La palabra crioscopia, etimológicamente significa: "observación del enfriamiento", aunque ahora, comunmente se utiliza para referirse no sólo a la observación del enfriamiento en sí, sino también a la medición del enfriamiento.

Continuando con algunos trabajos realizados hace algunos años, sobre este mismo tema y ya con algo más de experiencia, se propuso llevar a cabo el diseño y desarrollo de un micro-crioscopio que contara con ciertas características de interés, como por ejemplo: su manejo no fuera complicado, ocupara cantidades de muestra pequeñas (alrededor de los microlitros), tuviera buena sensibilidad y no utilizara reactivos muy costosos, para que se pueda operar tanto en laboratorios

con gran presupuesto, como en aquellos que no disponen de un presupuesto muy amplio.

Para probar la efectividad del **micro-crioscopio**, se realizaron curvas de calibración utilizando algunas sustancias como estándares, y se determinaron las constantes de disociación de algunos ácidos orgánicos en disolución acuosa.

* * *

INFORMACIÓN GENERAL SOBRE EL TEMA

Es muy conocido que cuando una disolución se enfría, se alcanza una temperatura a la cual el disolvente sólido se empieza a separar de la disolución (1) (como por ejemplo: en el caso del agua, la formación de cristales de hielo) y como ya se sabe, este es el llamado "punto de congelación", y se ha definido como: la temperatura a la cual una disolución a una determinada concentración está en equilibrio con el disolvente sólido. Ya desde 1788, las investigaciones de Blagden demostraron que el descenso del punto de congelación de una disolución acuosa con respecto al disolvente puro (agua), era proporcional a la concentración del soluto disuelto. Un siglo después, los trabajos realizados por Coppet y Raoult, demostraron que cuando se disuelven cantidades equimolares de diferentes solutos en un mismo disolvente, las disoluciones obtenidas presentan idéntico punto de congelación.

También se sabe que las disoluciones se congelan a

una temperatura menor que la del disolvente puro, este descenso en el punto de congelación se cree que es debido a el descenso de la presión vapor del disolvente por el soluto disuelto. El método de crioscopia está basado en los principios antes mencionados.

Por lo general la obtención de los valores del punto de congelación, se determinan graficando la temperatura de la disolución, en función del tiempo. La velocidad de enfriamiento del líquido, es proporcional a la diferencia entre la temperatura del líquido y la de sus alrededores, siguiendo la ley de Newton para la transferencia de calor.

Una curva de enfriamiento típica, se muestra en la figura 1. La curva ideal es señalada en la figura 1 con la letra A, mientras en la curva B se observa que la temperatura desciende por abajo de la T_f^0 (temperatura de fusión del disolvente puro), este fenómeno se conoce como **sobreenfriamiento**. En el momento de la aparición del primer cristal ocurre el fenómeno de nucleación, elevándose la temperatura debido al calor de solidificación y manteniéndose el sistema a esta

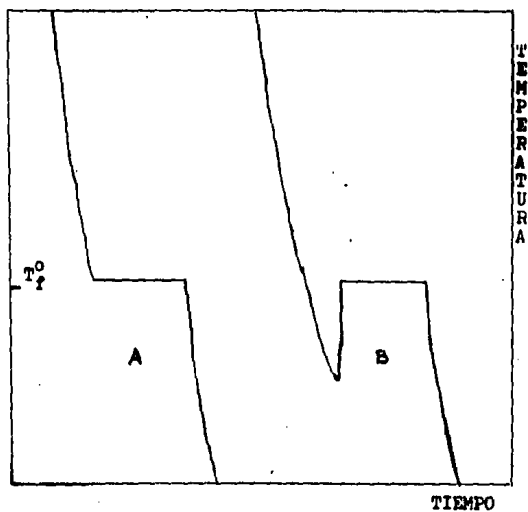


Fig. 1. Curva típica de enfriamiento. T_0 = Temperatura de congelación del disolvente puro. A) Curva ideal de enfriamiento. B) Curva típica, mostrando el sobreenfriamiento.

temperatura hasta que todo el sólido se haya formado, después de esto, todo el sólido se enfría.

Para algunas disoluciones es muy difícil alcanzar el equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida y el sobreenfriamiento es inevitable. Una de las causas más comunes de error para la medición del punto de congelación real, es el sobreenfriamiento (2), por lo tanto hay que tener especial cuidado en su control.

El uso de agentes nucleantes para proporcionar una cristalización controlada del disolvente, es una buena ayuda para el control del sobreenfriamiento. Algunos de los agentes nucleantes comunmente empleados son: la introducción de una varilla enfriada, el sembrado de pequeños cristales de disolvente puro a la disolución en estado de sobreenfriamiento.

Las primeras mediciones del punto de congelación para algunas disoluciones fueron hechas por Beckman (3), para la determinación de pesos moleculares. Desde entonces se ha venido utilizando la técnica de crioscopia para la medición de pesos moleculares de sustancias de bajo peso molecular, pero en los últimos

años, ha atraído la atención de los investigadores la medición de sustancias con alto peso molecular por el método crioscópico (4,5). Otros métodos coligativos para la medición de sustancias de alto peso molecular han presentado algunas desventajas, ya que algunas disoluciones espuman al alcanzar su punto de ebullición y otras presentan efectos de difusión en la membrana (4).

Las mediciones por crioscopia han sido bien aceptadas como un método cualitativo para la determinación de la pureza de materiales (6). La importancia del método crioscópico recae en el hecho de que detecta la suma total de impurezas en una muestra y se vuelve más confiable cuando la pureza se aproxima al 100 %, región en la cual la mayoría de los métodos analíticos se tornan menos exactos.

Otras de las aplicaciones de la crioscopia, han sido las mediciones de la disociación electrolítica (7), y la determinación del punto de equivalencia, conocida como titulación crioscópica (8).

A pesar de que el método de crioscopia ha venido

desarrollándose desde hace aproximadamente 200 años, aún es relegado por la industria, aún después de conocer que es un método veraz y sencillo de manejarse. De los pocos usos industriales que ha tenido la crioscopía ha sido la determinación de la pureza de la leche (5,9).

En este trabajo, se muestra el diseño y desarrollo de un micro-crioscopio, que se pretende sea de utilidad tanto en el laboratorio de análisis y de enseñanza, como en el laboratorio industrial debido principalmente a: su alta sensibilidad, facilidad de manejo y economía.

* * *

BASES TEÓRICAS

Como ya se mencionó anteriormente, las disoluciones se congelan a temperaturas menores que la del disolvente puro. El descenso del punto de congelación es una consecuencia directa de la presión vapor del disolvente debido al soluto disuelto. Así, la presión parcial de vapor o actividad para cada componente es, según la ley de Raoult, proporcional a su fracción mol. El descenso del punto de congelación de una disolución se define entonces como: $T = T_0 - T_f$, donde T_0 es la temperatura de congelación del disolvente puro, y T_f la temperatura de congelación de la disolución. La magnitud de T_f depende de la naturaleza del disolvente y de la concentración de la disolución. Para llegar a la ecuación de la ley del descenso del punto de congelación, es importante hacer algunas suposiciones, como por ejemplo:

- a) La disolución es ideal.
- b) El soluto (no volátil) no se disuelve en el disolvente sólido afectando esto solamente a la

disminución del potencial químico del disolvente en su fase líquida.

Entonces, combinando la ley de Raoult con la ecuación de Clasius-Clapeyron, se puede llegar finalmente a la ecuación de la ley del punto de congelación.

Tomando en cuenta primeramente la ecuación de Clasius-Clapeyron, se puede demostrar, a base de algunas suposiciones (1) que:

$$\ln P/P_0 = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_0 T} \quad \text{Ec. II.1}$$

La ecuación II.1 relaciona la presión vapor de la disolución (P) a la temperatura T con la presión vapor del disolvente líquido puro (P₀) a la misma temperatura.

Se supone que la ley de Raoult es aplicable a la disolución, entonces se tiene que: $P/P_0 = N_1 = (1-N_2)$, donde N₁ y N₂ son las fracciones molares del disolvente y el soluto en disolución, entonces la ecuación II.1 se convierte en:

$$\ln (1-N_2) = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_0 T} \quad \text{Ec. II.2}$$

En disoluciones diluidas, el $\ln (1-N_2)$, puede

expresarse como $-N$ y ToT por To^2 , así la ec. II.2 se convierte a:

$$-N_2 = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R To^2}$$

y por lo tanto:

$$\Delta T_f = \frac{R To^2}{\Delta H_f} N_2 \quad \text{Ec. II.3}$$

Finalmente designando a m como la molalidad de la disolución y n el número de moles del disolvente en mil gramos, se tiene que: $N = m / n$ (aproximadamente). La ecuación II.3 queda:

$$\Delta T_f = \frac{R To^2}{\Delta H_f n_1} m$$

y si:

$$K = \frac{R To^2}{H n} \quad \text{Ec. II.4}$$

entonces se tiene:

$$\Delta T_f = K m \quad \text{Ec. II.5}$$

Donde K es el descenso molal del punto de congelación, o la constante crioscópica, que es una característica específica para cada disolvente.

Para llevar a cabo las mediciones de cambios de temperatura, se utilizó un termistor, los cuales siguen una ecuación del tipo:

$$R_o = A \text{ EXP } (B / To) \quad \text{Ec. II.6}$$

Donde A y B son constantes para cada termistor.

Como se puede observar, la ecuación anterior es una ecuación del tipo exponencial, y debido a que las mediciones del cambio de temperatura obedecen a un cambio en la resistencia del termistor, se demuestra a continuación, cómo el cambio de temperatura es directamente proporcional al cambio de resistencia del termistor.

Derivando la Ec. II.6, se obtiene la Ec. II.7 que muestra el cambio de la resistencia del termistor con respecto a la temperatura.

$$dR/dT = - A (B/To^2) \text{ EXP } (B/To) \quad \text{Ec. II.7}$$

Si R_o se toma como la resistencia del termistor cuando se ha estabilizado el puente de Wheastone a una T_o (en grados absolutos) y ya que en pequeños cambios de temperatura la Ec. II.6 se mantiene aproximadamente constante, entonces sustituyendo en la Ec. II.7 se obtiene:

$$dR/dT = - R_o B/To^2 \quad \text{Ec. II.8}$$

que equivale a:

$$\Delta R \approx - R_o B \Delta T / To^2 \quad \text{Ec. II.9}$$

que es la relación aproximadamente lineal que existe entre el cambio de resistencia en el termistor (ΔR) y el cambio de temperatura de la disolución (ΔT).

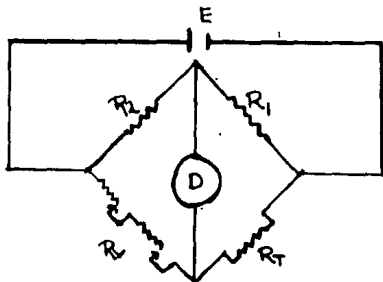


Fig. 2 Puento de Wheastone. R_T =termistor; R_1 y R_2 = resistencias fijas; R_V = resistencia variable; D = detector.

Las mediciones del cambio de resistencia se hicieron utilizando un puente de Wheastone el cual a su vez las registra como cambios de voltaje (ΔV) respecto al cambio de la temperatura de la disolución (ΔT).

Entonces, partiendo de la Ec. II.9 y cuando el puente esta equilibrado como lo muestra la fig. 2 del puente de Wheastone, se tiene que:

$$\Delta V = 0 = \frac{E (R_0)}{R_0 + R_1} - \frac{E (R_v)}{R_v + R_2} \quad \text{Ec. II.10}$$

Donde E es la fuerza electromotriz aplicada (F.E.M.).

Considerando que al haber un cambio de resistencia del termistor (ΔR), actúa creando una diferencia de potencial entre los brazos:

$$\Delta V/E = \frac{R_0 + \Delta R}{R_0 + \Delta R + R_1} - \frac{R_v}{R_v + R_2} \quad \text{y si se sustituye el}$$

valor de $R_v/(R_v+R_2)$ cuando el puente está equilibrado se tiene:

$$\Delta V/E = \frac{R_0 + \Delta R}{R_0 + \Delta R + R_1} - \frac{R_0}{R_0 + R_1}$$

realizando algunas operaciones matemáticas se llega a la siguiente aproximación:

$$\Delta V/E = \frac{\Delta R}{R_0 + R_1} - \frac{R_0 \Delta R}{(R_0 + R_1)^2} - \frac{\Delta R^2}{(R_0 + R_1)^2} \quad \text{Ec. II.11}$$

y considerando el tercer término de esta ecuación también como despreciable comparado con los otros dos términos queda:

$$\Delta V = \frac{E \Delta R R_1}{(R_0 + R_1)^2} \quad \text{Ec. II.12}$$

y si se tiene que: $\Delta R \approx -R_0 B \Delta T / T_0^2$ y si se sustituye en la ecuación II.12 se llega a la demostración de la relación lineal entre el cambio de voltaje (ΔV) registrado en el detector y el cambio de temperatura (ΔT) de la disolución.

$$\Delta V \approx - \frac{E R_0 B R_1 \Delta T}{(R_0 + R_1)^2 T_0^2} \quad \text{Ec. II.13}$$

Debido a que se utilizaron sales y algunos ácidos orgánicos para realizar algunas pruebas en el aparato y ya que estas sustancias en disolución sufren ionización electrolítica y puesto que la concentración que se utilizará no serán tan bajas para poder suponer una actividad igual a la unidad, se debe de hacer uso de la teoría de Debye-Hückel para la corrección de la concentración por su actividad electrolítica.

La ecuación que representa la teoría de Debye-Hückel para electrolitos fuertes es la siguiente:

$$-\log \gamma_i = \frac{A Z_i^2 \mu^{1/2}}{1 + B a \mu^{1/2}} \quad \text{Ec. II.14}$$

donde:

γ_i = Coeficiente de actividad del ión i.

Z_i = Carga del ión i en una disolución.

μ = Fuerza iónica.

A = Constante igual a 0.4883 a 0°C en disolución acuosa.

B = Constante igual a 0.3241×10^8 a 0°C en disolución acuosa.

a = Parámetro del tamaño del ión.

En muchos casos el parámetro del tamaño del ión multiplicado por la constante B se aproxima a la unidad, por lo tanto la ecuación II.14, se convierte en:

$$-\text{Log } \gamma_i = \frac{A Z_i^2 \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} \quad \text{Ec. II.15}$$

La actividad media se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$a_{\pm} = C_{\pm} \gamma_{\pm} \quad \text{Ec. II.16}$$

donde:

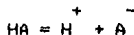
a = Actividad media.

γ_{\pm} = Coeficiente de actividad media.

C = Concentración media de los iones.

El equilibrio de ionización para un ácido débil

monobásico, se representa con la ecuación siguiente:



La expresión termodinámica de esta ecuación de equilibrio es como sigue:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \text{Ec. II.17}$$

Sustituyendo la ecuación II.16 en la ecuación II.17, se tiene:

$$K_a = \frac{(C_{H^+} \gamma_{H^+}) (C_{A^-} \gamma_{A^-})}{(C_{HA} \gamma_{HA})} \quad \text{Ec. II.18}$$

Y considerando que C_{H^+} es igual a C_{A^-} y estos a su vez son la concentración disociada (μ), se puede expresar la ecuación II.18 como sigue:

$$K_a = \frac{\mu^2}{C - \mu} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \text{Ec. II.19}$$

Considerando que el coeficiente de actividad de una molécula no disociada no puede estar muy lejana a la unidad, y si se aplica logaritmos a la ecuación anterior y se sustituyen los términos de coeficiente de actividad por los de la ecuación II.15, resulta:

$$-pK_a = \text{Log}K_a = \text{Log} \frac{\mu^{\wedge 2}}{C - \mu} - 2 \left(\frac{A Z_i^{\wedge 2} \mu^{\wedge 1/2}}{1 + \mu^{\wedge 1/2}} \right) \text{Ec. II.20}$$

Donde la ecuación II.20 nos representa el logaritmo de la constante de disociación para ácidos débiles, haciendo la corrección por actividad con la teoría de Debye-Hückel.

* * *

CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL

CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Las partes esenciales que reúne un aparato para las mediciones crioscópicas, son las siguientes:

- a) Un tubo principal que contenga la muestra.
- b) Una cubierta exterior que permita el enfriamiento a una velocidad constante y lenta.
- c) Un dispositivo capaz de registrar los cambios de temperatura del líquido.

Para que las mediciones crioscópicas resulten lo más exactas posibles, sin alejarse de lo práctico, es importante escoger las condiciones a las que deberá someterse el crioscopio.

Es muy importante mantener una temperatura constante entre el baño enfriante y el aparato, y se debe de tener especial cuidado en que esta diferencia de temperatura entre aparato y baño no resulte ser muy grande, ya que a mayor diferencia de temperatura, más rápida es la transferencia de calor y el congelamiento se aleja más del comportamiento ideal reversible. Es importante también, mantener el equilibrio termodinámico

entre las fases, ya que así lo requieren las ecuaciones.

Como se explica más adelante, existen otros tipos de problemas que deben ser considerados para poder lograr mediciones lo más exactas posibles, y por supuesto la eliminación de estos problemas será de gran importancia.

Algunos de los problemas frecuentemente observados durante las mediciones son:

- a) La lenta aproximación del equilibrio (sobreenfriamiento).
- b) Cambios polimórficos.
- c) Comportamiento no-ideal.
- d) Formación de disoluciones sólidas, compuestos o eutécticos.

Aunque algunos autores creen que es esencial el tener cierto grado de sobreenfriamiento, aún con las dificultades experimentales que esto trae como consecuencia. Hudson et al. (10), dicen que un sobreenfriamiento menor a 0.1 C, para benceno, causa que la velocidad de cristalización tienda a disminuir con el tiempo. Por otro lado, un sobreenfriamiento muy rápido,

puede traer como consecuencia un congelamiento muy rápido con captación de soluto y algunas otras complicaciones. La mayoría de los problemas antes mencionados, se pueden atenuar al controlar la velocidad de enfriamiento de la disolución y el sobreenfriamiento.

Evidentemente, la medición de la temperatura en crioscopía es de vital importancia. Para esto se han desarrollado diferentes dispositivos a través de los años en que se ha estudiado la crioscopía, desde el termómetro de Beckman hasta los modernos termómetros de resistencia de platino, de cristal de cuarzo, los termopares y los termistores.

El termómetro de Beckman, es capaz de medir diferencias de temperatura del orden de 10^{-3} K con la condición de que haya sido bien calibrada, y se haya hecho la corrección de la expansión térmica del vidrio. Los termómetros de resistencia de platino dan una precisión cercana a los 10^{-5} K, si son de platino puro y en condiciones libres de esfuerzo. Los termopares se han venido utilizando mucho en crioscopía, ya que poseen las ventajas de ser pequeños, flexibles y no disipar

calor cuando están en uso. Como los termopares determinan diferencias de temperaturas es necesario hacer uso de una temperatura de referencia y utilizar aparatos detectores para cambios pequeños de voltaje. Los termómetros de cristal de cuarzo tienen una precisión de aproximadamente 10^{-4} K, aunque tienen la desventaja del tamaño y del tiempo de respuesta. Los termistores son semiconductores que poseen un coeficiente de resistencia de temperatura bastante grande y han sido de gran aplicación en las mediciones de temperatura y en las pequeñas diferencias entre ellas. El uso de los termistores se basa en que se pueden utilizar como dispositivos sensibles a la temperatura debido al alto valor de su coeficiente de resistividad, estos valores cambian de 1% /grado a 300 ° hasta 4% /grado a 25 °, en contraste con el de platino (0.35% /grado a todas las temperaturas). Algunas de las dificultades que a menudo se presentan en la aplicación de los termistores como medidores de temperatura, es que tienden a sufrir pequeños cambios en su resistencia con el tiempo y a una velocidad que varía dependiendo de

cada elemento.

Para obtener los datos adecuados de las curvas de enfriamiento, en la medición de la temperatura de congelación, existen diversos métodos propuestos por diferentes autores, la exactitud de cada uno de ellos depende de las condiciones y consideraciones de cada uno de los métodos.

Las gráficas reales de las curvas de enfriamiento se presentan a continuación en la figura 3:

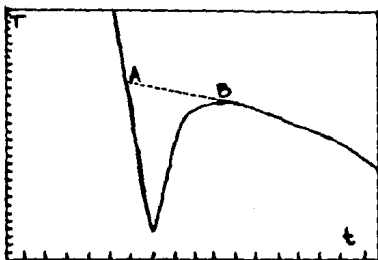


Fig. 3. Mediciones de la temperatura de congelación. T=Temperatura, t=Tiempo.

Bell y Sawyer (11) han sugerido extrapolar la curva correspondiente al congelamiento hasta tocar la

curva del líquido en proceso de enfriarse (punto A de la figura 3). Este método ha demostrado ser muy inexacto. Otro método similar al anterior, es el que toma como punto de fusión el punto máximo alcanzado por la curva después del sobreenfriamiento (punto B), este método es el llamado "método de estado estacionario" (S.S.T. por sus siglas en inglés). Para este método, se sugiere hacer mediciones con diferentes grados de sobreenfriamiento y tomar el valor más alto como el correcto. White (12), presentó un método en el cual no se hace necesaria la medición directa de una sola temperatura, sino la detección de diferencias de temperaturas. Su método consiste en determinar caídas de temperatura a diferentes porciones de fracción congelada.

* * *

DISEÑO DEL APARATO

Al principio de este capítulo se mencionaron algunos de los requisitos que deben de cumplir los aparatos utilizados en las mediciones crioscópicas, de esta forma, se propuso hacer el diseño de un crioscopio que reuniera los requisitos ya mencionados además de ciertas características de interés, tales como:

- a) Que sea compacto, para facilitar su manejo y obtener una mayor reproducibilidad en las mediciones.
- b) Que tenga alta sensibilidad.
- c) Utilice materiales económicos.
- d) Utilice reactivos en pequeñas cantidades.
- e) Fácil manejo de la muestra.
- f) Facilidad de lavado.

Estos requisitos son recomendables para que el aparato pueda emplearse en laboratorios de análisis e industriales.

Lynn (13) desarrolló un aparato para la medición de curvas de enfriamiento y calentamiento, el cual es una modificación del aparato de Beckman. La muestra se funde in situ y la velocidad de enfriamiento o

calentamiento se controla por un reostato o variac conectado en serie con el calentador. Skau (14) describe un aparato más refinado para las mediciones de curvas de enfriamiento o calentamiento en el cual las muestras pueden ser manejadas en vacío. Rossini y colaboradores (15) desarrollaron un aparato con una precisión de $0.002-0.005^{\circ}\text{C}$, donde utilizaban un alambre que servía como dedo frío para el control del sobreenfriamiento, con la desventaja de ser un aparato muy complicado en su uso.

Para realizar las mediciones de crioscopía, se diseñó un aparato como se muestra en la figura 4.

El aparato (micro-crioscopio) consiste en lo siguiente:

a) Un tubo principal (A) de vidrio Pyrex en forma de gancho de 10.3 cm de largo y 5 mm de diámetro externo, abombado en su parte inferior y abombado en las paredes laterales. Con una capacidad para muestra de $125\ \mu\text{l}$ aproximadamente, la cual se introduce con ayuda de una jeringa Hamilton de $50\ \mu\text{l}$ por el orificio (B). Por el orificio (C) se introduce un termistor (D) de la Fenwal

Electronics de 135 K Ω a 25^o C con una constante de disipación de 1 milivatio/grado para detectar los cambios de temperatura; este termistor estaba unido a un puente de Wheastone (ver figura 2) de corriente directa, el cual detectaba el cambio de resistencia causado por el cambio de temperatura. Este puente de Wheastone consiste en dos brazos de resistencia fija, un brazo variable para hacer ajustes a las condiciones requeridas y el termómetro, en este caso el termistor (D). Por el orificio (B) del tubo principal, se introduce una varilla de plata (dedo frío) (E) de 9 cm de largo, unida a una varilla de madera (F) de 13 cm de largo. Esta varilla de plata está conectada por medio de un tubo de cobre (G) de 1/8 de pulgada a una lámina de cobre (H) enrollada (4.2 cm X 6.5 cm y 0.5 mm de espesor) que está en contacto con el baño enfriante. La varilla de plata (E) se introduce al momento en que se inicia el **sobreenfriamiento**, con el fin de romperlo.

b) El tubo principal se soporta en un tapón de hule (I) y se introduce en el tubo exterior (J) de 8.3 cm de largo y 2.8 cm de diámetro externo el cual sirve para

controlar la velocidad de pérdida de calor, la velocidad de cristalización y controlar el tiempo para la determinación de la temperatura de equilibrio líquido-sólido. Con el fin de centrar el tubo principal (A) y que el enfriamiento fuera uniforme, se abombó parcialmente la parte inferior de este tubo, alcanzando un diámetro aproximado de 3.5 cm.

c) Por último, todo el aparato se introduce en un vaso Dewar de 1/2 l que contiene un baño enfriante, aproximadamente a 14°C por debajo del punto de congelación del disolvente puro.

* * *

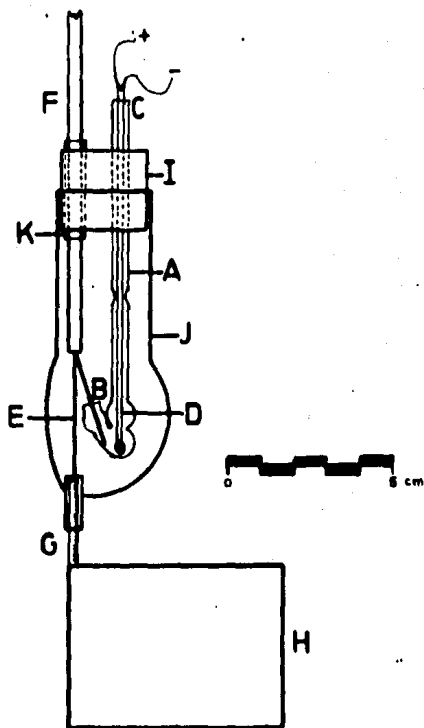


Fig. 4. Diseño del aparato. A) Tubo principal. B) Orificio inferior. C) Orificio superior. D) Termistor. E) Varilla de plata. F) Varilla de madera. G) Tubo de cobre. H) Lámina de cobre. I) Tapón de hule. J) Tubo exterior. K) Tubo guía de vidrio Pyrex.

MATERIALES Y APARATOS UTILIZADOS

Se utilizó principalmente agua como disolvente, la cual se bidestilaba para asegurar que estuviera libre de algunos contaminantes que pudieran afectar las mediciones. Como solutos se utilizaron: urea, cloruro de sodio, ácido pícrico y ácido cítrico, adquiridos de Merck de México.

Se hicieron pruebas de pureza de los ácidos por cromatografía de capa fina (C.C.F.).

El aparato utilizado para las mediciones, Fig.4, se describió anteriormente. Como se puede apreciar, es un aparato de diseño sencillo, construido con materiales económicos.

El termistor utilizado para la detección de cambios de temperatura fue calibrado con un termómetro de mercurio. Utilizando para esto, diversas sustancias en su punto de fusión como estándares de temperatura, dentro de un intervalo de -15°C a 10°C . Se observó que el termistor obedece a la ecuación:

$$R = 1.75 \times 10^{-4} \text{ K}\Omega \text{ EXP}(4.042 \times 10^3 / T)$$

que cumple con la ecuación II.6, donde $A = 1.75 \times 10^{-4} \text{ K}\Omega$

y $B = 4.042 \times 10^3$, propuesta por varios autores (16,17) donde R_0 está dada en Kohm y la temperatura T_0 en grados absolutos Kelvin.

El puente de Wheastone (ver figura 2), se construyó utilizando resistencias de manganina.

La resistencia variable R_v con un valor de 83.6 Kohm consistía en dos resistencias en serie, una para ajuste fino, y la otra para ajuste grueso. El valor de las resistencias fueron: para la resistencia R_2 de 17.74 Kohm y para la resistencia R_1 de 10.03 Kohm. El termistor tenía una resistencia R_T de 135 Kohm a 25 °C.

Como fuente de corriente, se utilizó una pila seca de 1.5 V. Como detector de variación de voltaje, se utilizó un graficador tiempo-voltaje Perkin-Elmer, modelo 56, con escalas de deflexión máxima de 1 mV a 10 V.

Como baño enfriante, se utilizó una mezcla de hielo y salmuera para mantener una temperatura constante de -14 °C.

* * *

PROCEDIMIENTO

A continuación se describirá el procedimiento que se utilizó para la realización de las curvas de enfriamiento, necesarias para obtener las curvas de calibración y el punto de congelación de las muestras.

Se preparaba la muestra a medir, y se introducían 125 microlitros al tubo principal (A) por el orificio (B) del aparato diseñado para las mediciones crioscópicas (ver figura 4), con ayuda de una microjeringa. Por medio de un tapón de hule (I) se adaptaba el tubo principal al tubo exterior (J) y entonces el aparato armado se introducía al baño enfriante. Con el graficador tiempo-voltaje encendido y la corriente pasando por el termistor, se esperaban unos minutos a que la caída de temperatura alcanzara el punto B (figura 5) que equivalía aproximadamente a 0.42°C y 0.25°C por debajo de la temperatura de congelación para las disoluciones de urea y de cloruro de sodio respectivamente, en este momento se introducía el dedo frío (varilla de plata) enfriado a aproximadamente -14°C . Se observaba que la caída de temperatura continuaba

otro poco, nunca más de 0.8° C por debajo del punto de congelación del líquido puro, hasta que se rompía el sobreenfriamiento en el punto A, alcanzándose finalmente la temperatura de equilibrio líquido-sólido mostrado en el punto C.

Después de concluida cada medición, se separaba el tubo principal y la varilla de plata del aparato. El tubo principal se lavaba en ácido nítrico concentrado y no con la acostumbrada mezcla cromica ($H_2SO_4-CrO_3$) ya que de acuerdo con Laug (18), el vidrio absorbe 5 mg de CrO_3 por gramo de vidrio, de los cuales 0.2 mgr permanecen, aún después de lavarse repetidas veces con agua hirviendo. Y la varilla de plata se lavaba en una disolución al 10% de ácido clorhídrico. Después de hecho esto se enjuagaban repetidamente con agua corriente y luego con agua destilada. Por último se secaban estos aparatos y se preparaban para su uso. Antes de utilizar la micro-jeringa se enjuagaba con la muestra a utilizar y al hacer el cambio de muestra se lavaba de igual forma que se hacía con la varilla de plata.

* * *

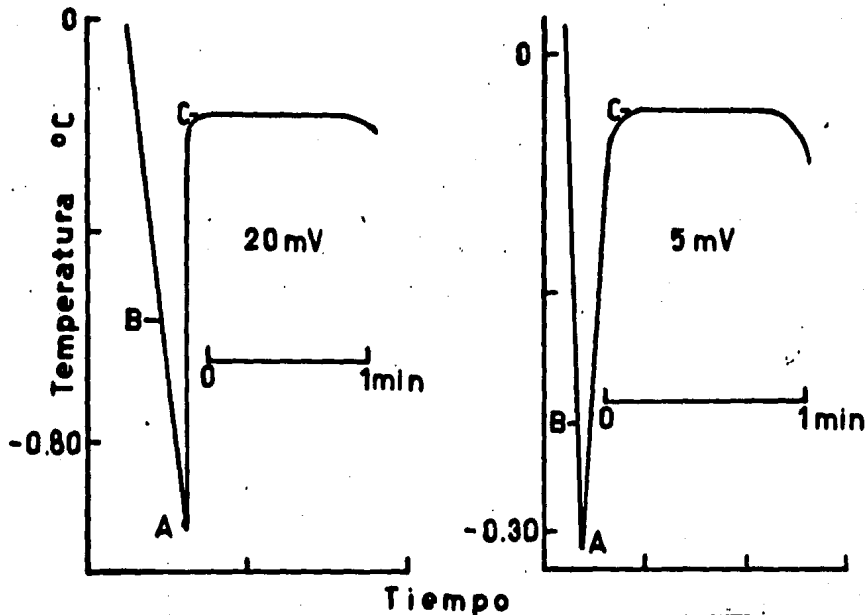


Fig. 5. Curvas de enfriamiento típicas para urea a 20 mV y para cloruro de sodio a 5 mV, graficadas en tiempo contra temperatura en grados centígrados.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para probar la eficiencia del diseño del crioscopio realizado, se llevaron a cabo algunas mediciones utilizando el método descrito en el capítulo anterior. Con los resultados obtenidos se puede decir que este crioscopio cuenta con los requisitos mencionados en el capítulo III (en la parte de condiciones experimentales), además con ciertas características de interés tales como:

- a) Que maneje un volumen pequeño de muestra.
- b) De operación y mantenimiento sencillos.
- c) Con buena sensibilidad.
- d) Pueda emplearse industrialmente.

Observando las curvas de enfriamiento (figura 5), obtenidas al realizar algunas mediciones crioscópicas a condiciones similares, se puede constatar que su reproducibilidad fue muy buena, lográndose un buen control del sobreenfriamiento.

Al colocar el graficador tiempo-voltaje en una escala de 20 mV, el sobreenfriamiento (A) promedio

observado fue de 0.7°C , y cuando se colocó en la escala de 5 mV, el sobreenfriamiento promedio resultó ser de 0.3°C .

Para romper el sobreenfriamiento se introducía el dedo frío (varilla de plata) a aproximadamente 0.4°C y 0.2°C (punto B de la figura 5) medidos a partir de la temperatura de congelación de la disolución (punto C, de la misma figura), para la escala de 20 y 5 mV respectivamente del graficador empleado.

De las curvas de enfriamiento se determinó la temperatura de congelación de la disolución utilizando el método de estado estacionario mencionado en el capítulo III y para obtener las curvas de calibración se midieron la temperatura de congelación de distintas disoluciones de urea (ver figura 6) y de cloruro de sodio (figura 7). Para llevar a cabo la realización de la gráfica de cloruro de sodio, se hizo la corrección de la concentración (tabla I) tomando en cuenta la actividad electrolítica de la disolución, para esto se utilizó la ecuación de Debye-Hückel ya antes mencionada (ecuación II.15 y II.16, del capítulo II).

Tabla I. Corrección de la concentración de cloruro de sodio según la teoría de Debye-Hückel para la actividad electrolítica.

Concentración (mmolal)	Concentración corregida. (mmolal)
06.15	05.67
10.3	09.24
14.4	12.7
20.5	17.8
25.3	21.7

Como se observa, en las gráficas y en la tabla II, existe buena linealidad entre los puntos.

Se realizaron mediciones para obtener la constante de disociación del ácido pícrico y del ácido cítrico, consignando los resultados obtenidos y los reportados en la literatura en la tabla III.

En la tabla III se muestran los valores de pKa obtenidos experimentalmente para distintas concentraciones del ácido pícrico y anotando también algunos de los pKa reportados en la literatura a diferentes temperaturas para este mismo ácido. No se muestra el dato de pKa a 0 °C ya que no fue posible encontrarlo en la literatura.

Tabla II. Datos obtenidos para distintas concentraciones de urea y cloruro de sodio.

Concentración de urea (X). (mmolal)	Cambio de voltaje (Y) (mV)	
	Yobs (43) ^a	Ycal=20.9X-0.173±0.064 ^b
100	1.9	1.91
150	3.0	2.96
300	6.0	6.09
370	7.6	7.55

Coefficiente de correlación entre los datos=0.9997=r

Concentración de cloruro de sodio (X) (mmolal)	Cambio de voltaje (Y) (mV)	
	Yobs (25) ^a	Ycal=43.41X+0.145±0.02 ^b
05.67	0.39	0.39
09.24	0.57	0.55
12.7	0.67	0.70
17.8	0.91	0.92
21.7	1.1	1.09

Coefficiente de correlación entre los datos=0.9975=r

a= Número de observaciones totales.

b= Desviación estándar (s).

Es interesante notar que los valores reportados difieren bastante entre si aún tratándose de la misma temperatura a la que se llevó a cabo la medición, de aquí que surjan las siguientes preguntas: ¿Cuál podrá ser la causa de esta variación? ¿Dependerá tal vez del método utilizado por los diferentes autores para

Tabla III. Datos de pKa obtenidos para distintas concentraciones de ácido pícrico y cítrico.

Cambio de voltaje (ΔmV)obs (13) ^a	Concentración de ác. pícrico (C) (mmolal)	
	C	C ^b total calculada
0.486	09.84	15.72
0.680	15.8	24.6
0.783	19.6	29.4

pKa ^c obs. a 0 °C	pKa rep.	T rep.	Ref.
2.13	0.38	25 °C	19
2.03	0.69	18 °C	20
2.10	0.29	25 °C	21
	0.42	25 °C	22

Cambio de voltaje (ΔmV)obs (14) ^a	Concentración de ác. cítrico (C) (mmolal)	
	C	C ^b total calculada
0.522	14	17.36
0.552	16	18.76
0.587	18	20.4

pKa ^c obs. a 0 °C	pKa reportado a 0 °C	Ref.
3.27 (pKa ₁)	3.22 (pKa ₁)	23
----	4.84 (pKa ₂)	23
----	6.39 (pKa ₃)	23

% de error con respecto al pKa reportado = 2%

a= Número de observaciones totales.

b= En base a la curva de calibración de cloruro de sodio ($C + \mu$) = ($\Delta mV - 0.145$) \times 2 / 43.41

c= pKa promedio observado, calculado a partir de la ecuación II.20 .

realizar sus mediciones? Por ejemplo, Bates et al. (22) llevaron a cabo las mediciones de la constante de disociación del ácido pícrico mediante espectrofotometría en disoluciones de ácido clorhídrico, permitiendo el cálculo del pKa por extrapolación. Al igual que estos autores, la mayoría de los otros reportan datos para el pKa medidos a partir de métodos espectrofotométricos, donde se utilizan disoluciones de ácidos fuertes para reprimir completamente la ionización del ácido.

Buscando en la literatura, se encontró que William et al. (24) calcularon en base a la ecuación de Hammett, un pKa para el ácido pícrico de 2.00 valor que más se aproxima al reportado en este trabajo.

Se observa en la tabla III que la constante de disociación que se obtuvo para el ácido cítrico, se asemeja bastante al reportado en la literatura y si se hacen algunos cálculos, se nota que la segunda y tercera constante de disociación no contribuyen grandemente a la ionización. Se nota con esto, que la sensibilidad del micro-crioscopio está limitada por concentraciones

menores que 6×10^{-3} molal aproximadamente.

Como se puede observar, el micro-crioscopio que se diseñó resultó ser eficaz y confiable.

Al estar llevando a cabo las mediciones en el aparato, se pudo notar que si se tomaban ciertas precauciones, se podía lograr una mejor reproducibilidad en las mediciones. A continuación se explicarán algunas de estas precauciones que se recomienda sean tomadas en cuenta si se desea realizar algún tipo de medición con este tipo de micro-crioscopio:

a) El tubo principal, la varilla de plata y la jeringa, deberán estar muy limpios antes de empezar la medición, para esto se recomienda que sean lavados como ya se dijo en el capítulo III; todo esto para evitar contaminar la muestra ya que afectaría en la fidelidad y reproducibilidad de la medición.

b) Cuidar que el tubo principal esté muy bien colocado, esto es, se debe de centrar muy bien en el tubo exterior, para que el enfriamiento de la muestra sea uniforme.

c) Al momento de introducir la varilla de plata para

romper el sobreenfriamiento, hay que cuidar que ésta no toque o choque con el termistor, ya que en la gráfica se obtienen resultados no deseados.

d) El volumen de muestra empleado deberá ser el mismo en todas las mediciones. Este volumen no deberá de ser muy pequeño ya que entonces no cubrirá la cabeza del termistor, ni tampoco muy grande, ya que probablemente se tendrá que agitar la muestra para homogeneizarla, o también el líquido podrá subir por las paredes del aparato por capilaridad, facilitando la separación de las fases y registrándose por estos motivos temperaturas no reproducibles y por lo tanto erróneas. Se probó que con 125 microlitros los resultados eran satisfactorios.

e) Es muy importante mantener el baño enfriante a una temperatura constante para tener siempre las mismas condiciones de trabajo.

f) Utilizar preferentemente como fuente de corriente, pilas de mercurio ya que éstas poseen un intervalo más amplio en el cual la energía permanece más estable.

Si se toman en cuenta las consideraciones anteriores para la utilización de este micro-crioscopio,

se podrán llevar a cabo mediciones muy confiables y obtener resultados aceptables.

* * *

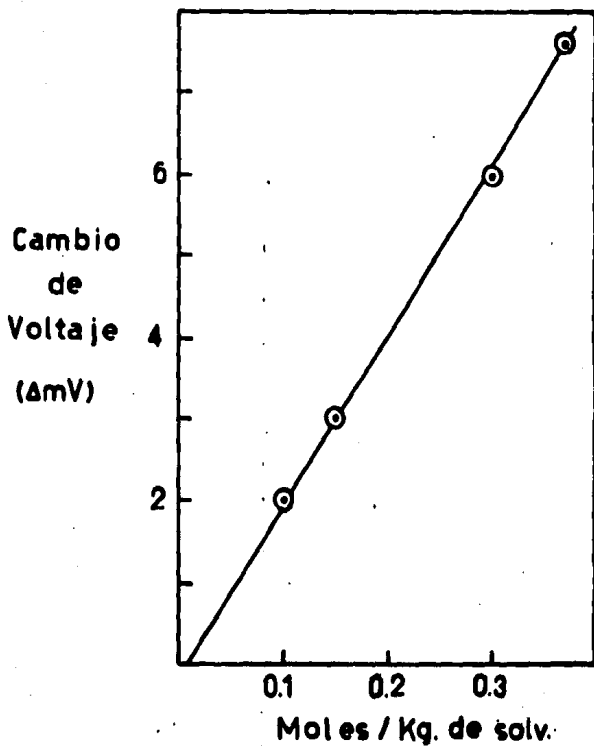


Fig. 6. Curva de calibración para disoluciones acuosas de urea. Graficada en moles de urea/Kilogramo de disolvente contra cambio de voltaje (ΔmV).

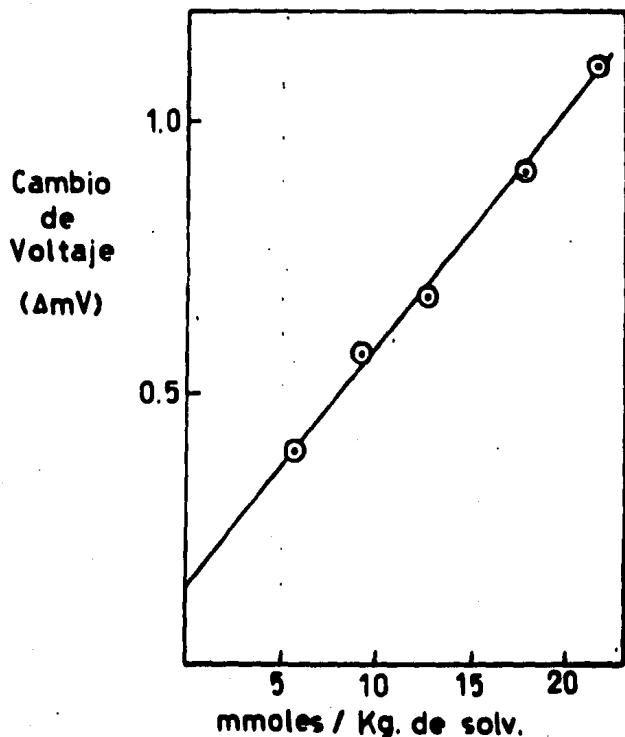


Fig. 7. Curva de calibración para disoluciones acuosas de cloruro de sodio. Graficada en milimoles de cloruro de sodio/Kilogramo de disolvente contra cambio de voltaje (ΔmV).

RESUMEN

Se diseñó y desarrolló un micro-crioscopio sencillo, presentando las siguientes características:

- a) Fácil manejo y operación.
- b) Utilización de materiales económicos.
- c) Buena sensibilidad.

Se llevó a cabo la medición de curvas de calibración utilizando como estándares cloruro de sodio y urea, obteniendo buena linealidad en las gráficas en el rango de 6 a 24 mmoles de cloruro de sodio/Kg de disolvente y de 100 a 320 mmoles de urea/Kg de disolvente.

También se midieron las constantes de disociación para el ácido pícrico y para el ácido cítrico, obteniendo resultados aceptables.

* * *

CONCLUSIONES

Con este trabajo, se presenta el diseño y desarrollo de un micro-crioscopio, que se probó fué válido para mediciones de crioscopia. Se logró obtener resultados satisfactorios para las mediciones realizadas.

Este aparato introduce simplificaciones en su diseño y operación, además de presentar ciertas ventajas adicionales como por ejemplo:

a) Utilización de materiales económicos y de volúmenes pequeños de muestra.

b) Facilidad de lavado y manejo de la muestra. Estas características hacen que el aparato sea diferente a otros que han sido descritos. Por estas razones se propone su uso para laboratorios de análisis, de enseñanza y sobretodo industriales.

Se probó la utilidad del micro-crioscopio mediante la elaboración de curvas de calibración, y la medición de constantes de algunos ácidos orgánicos. Con esto se comprobó que se pueden llevar a cabo no sólo este tipo de mediciones, sino todas aquellas mediciones que

involucren procesos de crioscopia, además de poder utilizar aquellos disolventes que normalmente se emplean en esta técnica.

* * *

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.) Maron, S. H.; Lando, J. B., Fundamentals of Physical Chemistry; Macmillan Publishing Co. Inc.; New York, 1974; Cap. 13.
- 2.) Standen, A., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd. ed.; John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1967; vol. .
- 3.) Beckmann, E., Über die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung; Z. Physik. Chem., 1888, 2, 715.
- 4.) Ashby, C. E.; Reitenour, J. S.; Hammer, C. F., The molecular Structure of Polyethylene, VIII. Number Average Molecular Weight by Cryoscopy; J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 5086.
- 5.) Bianchi, U.; Rossi, C., Cryoscopy of High-Molecular weight compounds; Chim. e Ind., 1959, 41, 875.
- 6.) Witschonke, C. R., Freezing points in determination of product purity; Anal. Chem., 1952, 24, 350.
- 7.) Hoare, J. P., Freezing point measurement; J. Chem. Educ., 1960, 37, 146.
- 8.) Bruckenstein, S.; Vanderborgh, N. E., Cryoscopy

- titrations; principles of a new method of end-point detection; Anal. Chem., 1966, 38, 687.
- 9.) Chindemi, A., Cryoscopy of milk; Boll. Lab. Chim. Provinciale, 1956, 7, 85.
- 10.) Hudson, J. B.; Hillig, W. B.; Strong, R. M., The solidification kinetics of benzene; J. Phys. Chem., 1959, 63, 1012.
- 11.) Glasgow, A. R. Jr.; Ross, G. S., Treatise on Analytical Chemistry, 1968, Vol. 8, Pte. 1, 4991.
- 12.) White, J. W., J. Phys. Chem., 1920, 24, 393.
- 13.) Lynn, G., A convenient form of apparatus for the determination of melting temperatures; J. Phys. Chem., 1927, 31, 1381.
- 14.) Skau, E. L., Purification and Physical properties of organic compounds; Proc. Am. Acad. Arts Sci., 1933, 67, 551.
- 15.) Mair, B. J.; Glasgow, A. R. Jr.; Rossini, J. D., Determination of freezing points and amounts of impurity in hydrocarbons from freezing and melting curves; J. Res. Natl. Bur. Std., 1941, 26, 591.
- 16.) Andrews, D. H.; Kohman, G. T.; Johnston, J.,

- Determination of freezing temperatures on binary mixtures; J. Phys. Chem., 1925, 29, 914.
- 17.) Taylor, W. J.; Rossini, F. D., Theoretical analysis of certain time-temperature freezing and melting curves as applied to hydrocarbons; J. Res. Natl. Bur. Std., 1944, 32, 197.
- 18.) Laug, E. P., Retention of dichromate by glassware after exposure to potassium dichromate cleaning solution; Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 1934, 6, 111.
- 19.) Weast, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 47th ed.; The Chemical Rubber Co.: Ohio, 1970.
- 20.) Hodgman, C. D., Handbook of Chemistry and Physics, 26th ed.; Chemical Rubber Publishing Co.: Ohio, 1942.
- 21.) Dean, J. A., Lange's Handbook of Chemistry, 11th ed.; Mc. Graw-Hill: New York, 1973.
- 22.) Bates, R. G.; Schwarzenbach, G., The strength of picric acid; Experientia, 1954, 10, 482.
- 23.) Weast, R. C., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed.; CRC Press, Inc.: Ohio, 1977.
- 24.) William, S. G.; Norrington, F. E., Determination of

Positional weighting factors for the Swain and
Lupton substituent constants ρ' and ρ ; J. Am.
Chem. Soc., 1976, 98, 508.

◆ ◆ ◆