

DETERMINACIÓN DE  
LA MASA MOLECULAR  
DE UN SOLUTO (UREA) EN  
DISOLUCIONES DILUIDAS  
A PARTIR DE LA MEDIDA  
DEL DESCENSO CRIOSCÓPICO

*(Práctica nº 12 - Crioscopia)*  
*Profesora: M<sup>a</sup> Amparo Gilabert*  
*Técnicas experimentales en Termodinámica*  
*Facultad de Física UVEG - Campus de Burjassot*

**ABDERRAMÁN AMR REY<sup>1</sup>**  
**FERNANDO HUESO GONZÁLEZ<sup>2</sup>**  
**Pareja 7 - Grupo B-L1 - 2º DE FÍSICA**  
*Práctica realizada el 15-I-09*  
*Memoria entregada el 19-II-09*

---

<sup>1</sup> abamrey(a)alumni.uv.es

<sup>2</sup> ferhue(a)alumni.uv.es

## ÍNDICE

ÍNDICE .....	- 2 -
RESUMEN Y OBJETIVOS.....	- 3 -
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	- 3 -
<i>Disolución</i> .....	- 3 -
<i>Propiedades coligativas</i> .....	- 4 -
<i>Punto eutéctico</i> .....	- 6 -
<i>Subfusión</i> .....	- 7 -
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	- 8 -
<i>Dispositivo experimental</i> .....	- 8 -
<i>Descripción de la técnica experimental</i> .....	- 9 -
ADQUISICIÓN DE DATOS .....	- 10 -
RESULTADOS .....	- 11 -
CONCLUSIÓN .....	- 14 -

## RESUMEN Y OBJETIVOS

Una disolución de una sustancia en un líquido disolvente presenta una curva de enfriamiento característica y un punto de solidificación del disolvente que varía dependiendo de la proporción de soluto disuelta. El descenso de la temperatura de fusión de una disolución respecto a la del disolvente puro se denomina descenso crioscópico y es una de las propiedades coligativas de las disoluciones, junto con el descenso de la presión de vapor, la presión osmótica y el aumento ebulloscópico.

Así pues, el objetivo principal de nuestra práctica será el estudio de las curvas de enfriamiento de la disolución de urea en agua destilada enfriadas mediante una mezcla frigorífica de hielo y sal común; y la determinación a partir de la medida del descenso crioscópico de la masa molecular del soluto (urea), resultado que se comparará con los valores tabulados.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para estudiar el enfriamiento de una solución, así como el punto de congelación del disolvente y el tipo de transición de fase, debemos analizar la variación de la temperatura con el tiempo en un proceso de enfriamiento progresivo, para lo que conviene representar la curva de enfriamiento del disolvente alrededor de su punto de fusión. El fenómeno del descenso crioscópico nos permitirá obtener, conocida la concentración de soluto, un valor de la masa molecular del mismo. Previamente, conviene definir ciertos conceptos que emplearemos a lo largo del desarrollo teórico.

### *Disolución*

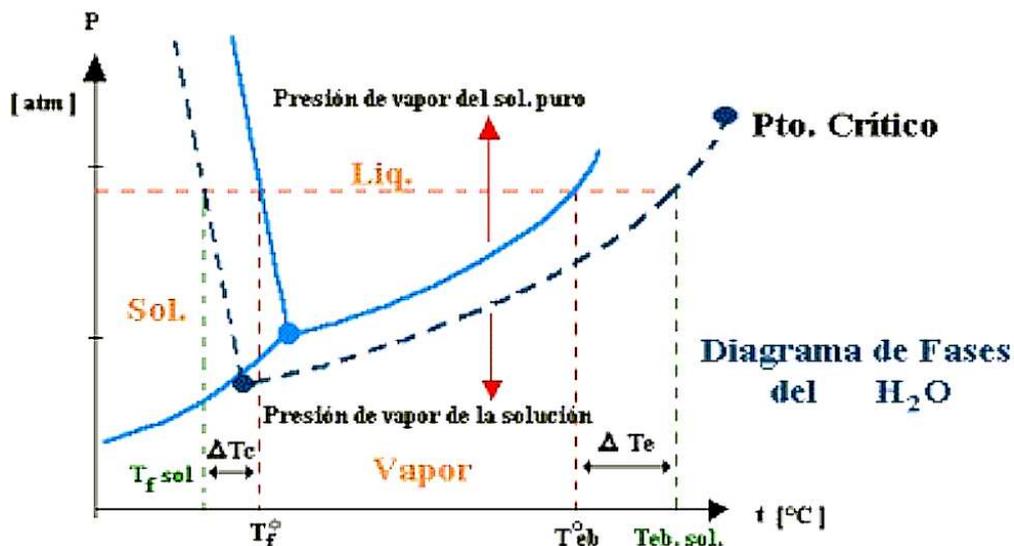
Una **disolución** es una mezcla homogénea a nivel molecular (a diferencia de una suspensión) de dos o más sustancias químicas que no reaccionan entre sí, y cuyos componentes se encuentran en una determinada proporción, la cual varía entre determinados límites. Una disolución consta de una fase dispersa llamada **soluto** y una fase dispersante denominada **disolvente**. Las partículas del soluto se encuentran dispersas entre las moléculas del disolvente. Tanto el disolvente como el soluto pueden estar en diferentes estados de agregación, y el volumen de la disolución es menor, en general, que la suma de los volúmenes de las sustancias por separado. El soluto no puede separarse por centrifugación (no sedimenta) ni filtración, sino que es necesario recurrir a cambios de fase. En general, las propiedades físicas y químicas de la disolución dependen de la **concentración** del soluto (proporción de masa o moles). La forma más frecuente de expresar la concentración en disoluciones químicas es la **molaridad**, cociente entre el número de moles del soluto y el volumen total de la disolución en litros. Se representa con la letra M. Alternativamente, la **molalidad** es el cociente entre el número de moles de soluto disuelto y la masa del disolvente en kg. Se representa con la letra m.

Se distingue entre disolución diluida, concentrada, saturada y sobresaturada. Una **disolución diluida** se caracteriza por una proporción de soluto (en volumen) muy baja respecto al disolvente. Una magnitud relacionada es la solubilidad, que caracteriza la capacidad que tiene un disolvente para disolver una sustancia dada. Ésta no es ilimitada, y para cada temperatura hay una proporción límite a partir de la cual el disolvente no es capaz de disolver más soluto, con lo que la disolución pasa a ser saturada. El soluto excedente se deposita en el fondo del recipiente, como en el caso de la disolución de azúcar en agua o zumo. Por tanto, la **solubilidad** de una sustancia respecto a un disolvente es la concentración que corresponde al estado de saturación a una temperatura concreta. Por ejemplo, la solubilidad de NaCl en agua a 20°C es de 0,6 M. En general, se considera que una sustancia es soluble cuando su solubilidad es mayor que 0,1 M, poco soluble para valores menores e insoluble para valores muy pequeños.

Como se ha señalado, la solubilidad depende de la temperatura. En la mayoría de casos, la solubilidad aumenta con la temperatura, pues el sistema absorbe energía en forma de calor que puede aportar adicionalmente para la solvatación del soluto. Sólo en algunos casos, la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura, ya que la disolución va acompañada de una liberación de calor (el estado de menor energía interna es el disuelto).

## Propiedades coligativas

Las **propiedades coligativas** (del latín *colligare* = unir, ligar) de una disolución son aquéllas que dependen de la concentración de soluto y no de la naturaleza del mismo, y están relacionadas con las fuerzas de interacción o cohesión entre moléculas dependiendo de la cantidad de soluto presente, y en concreto con la **presión de vapor** que ejerce la fase de vapor sobre la fase líquida en un recipiente cerrado (línea de equilibrio de fases). Experimentalmente se constata que a medida que se añade soluto a un disolvente, se alteran algunas propiedades físicas de la disolución. La disolución es capaz de ejercer una presión osmótica, disminuye la presión de vapor en solutos no volátiles, el punto de ebullición es mayor (aumento ebulloscópico) y el de congelación, en disoluciones diluidas, disminuye respecto a la del disolvente puro. A este último fenómeno (disminución de la temperatura de fusión a presión constante) se le denomina **descenso crioscópico** (del griego *kryos* = frío; *skopein* = examinar). Este fenómeno se puede medir experimentalmente con relativa facilidad en disoluciones diluidas de solutos no volátiles y permite en última instancia determinar la masa molecular del soluto si se conoce la del disolvente y la concentración de soluto. Esta propiedad se aplica, por ejemplo, para evitar la congelación de los circuitos refrigerantes de agua del automóvil, para evitar la formación de placas de hielo, o para aumentar la capacidad de enfriamiento del hielo en las heladeras tradicionales.



**Figura 1** - Comparación del diagrama de fases de la sustancia pura ( $H_2O$ ) y una disolución (línea discontinua).

Nota:  $\Delta T_c$  es el descenso crioscópico,  $\Delta T_e$  el aumento de la temperatura de ebullición.

El descenso crioscópico se puede justificar teóricamente mediante el empleo de un modelo de redes y según la ecuación de la entropía de Boltzmann. El hecho de que dos sustancias tiendan a mezclarse es consecuencia de que en la fórmula del potencial químico aparece un término añadido relativo a la mezcla (que proviene de la entropía de mezcla) que es siempre negativo.

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \quad [1]$$

donde el superíndice 0 indica la sustancia pura y  $x_1$  es el cociente entre el número de moles de la sustancia 1 y el número de moles de la mezcla total. Este valor es siempre menor que 1, el logaritmo es negativo, y por tanto el potencial químico es siempre menor que el de la sustancia en estado puro. Por tanto, las sustancias que no tienen estructuras fijas (líquidos y gases) tienden a mezclarse espontáneamente, pues las condiciones de equilibrio termodinámico conllevan que la materia se desplaza hacia donde el potencial químico es menor. Independientemente de que pueda haber una contribución energética debido a interacciones entre las moléculas, efecto que se desprecia en esta descripción, el simple hecho de que las sustancias estén mezcladas le sitúa en un estado entrópico más favorable, puesto que el número de configuraciones u ordenaciones distintas de la sustancia mezclada es mayor que el de las sustancias separadas, y por tanto aumenta la entropía. Este término es básico para explicar todas las propiedades coligativas de las disoluciones.

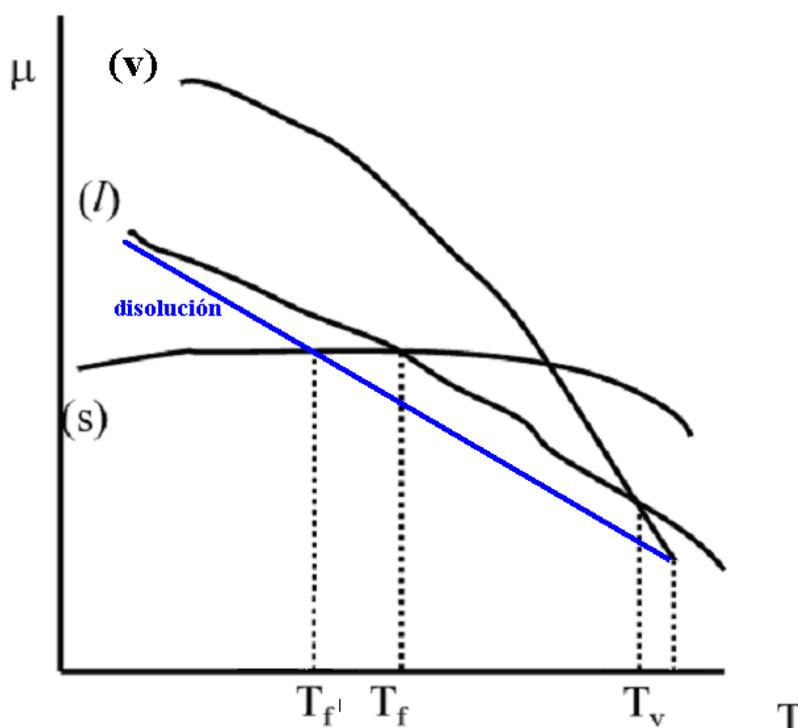
Este aumento sitúa al disolvente en un estado más favorable si disuelve el soluto. En estado sólido, el disolvente no se mezcla con el soluto, con lo que prefiere (es más probable) pasar a estado líquido para poder mezclarse. Es decir, utiliza su propia energía térmica (se reduce su temperatura) para derretirse y alcanzar un estado más favorable entrópicamente. De esta manera, el proceso sucede espontáneamente con un aumento de entropía y una reducción de la temperatura (energía interna).

Matemáticamente, el descenso de la temperatura se sustenta en la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$d\mu = -s dT + v dp \quad [2]$$

Si realizamos un proceso a presión constante, y se produce la disolución al fundirse el disolvente aumentando su entropía, podemos representar el potencial químico frente a la temperatura. La pendiente negativa corresponderá a la entropía, y será mayor. Representado en un diagrama de fases, la consecuencia será el descenso de la temperatura de congelación.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s \quad [3]$$



**Figura 2** - Comparación del potencial químico líquido (l) puro y el de la disolución frente a la temperatura. Descenso del punto de congelación Tf' (descenso crioscópico) y aumento del de evaporación (aumento ebulloscópico).

El descenso crioscópico se ha descrito como propiedad coligativa (el simple hecho de estar mezclados independientemente de la naturaleza e interacción disolvente-soluto). A nivel molecular y para el ejemplo concreto mencionado, se podría ver favorecido en que el soluto, al interponerse entre dos moléculas semejantes, obstaculiza la formación de la estructura cristalina sólida. Los iones de sodio y cloro atraen a las moléculas de agua, que son dipolares; en ese estado se dice que los iones están solvatados (hidratados), hecho que dificulta en parte la formación de puentes de hidrógeno y cristales entre moléculas de agua. Este efecto de interacción introduciría un término corrector en la fórmula del potencial químico antes citada.

Teóricamente, para disoluciones diluidas, en las que el soluto ni se asocia ni se disocia, el descenso crioscópico viene dado por

$$\Delta T_c = T - T_f = -k_c m \quad [4]$$

donde m representa la molalidad de la disolución, Tf la temperatura de congelación del disolvente puro, y kc es la constante crioscópica, que se comporta según la siguiente ecuación:

$$k_c = \frac{RT_f^2}{1000l_f} \quad [5]$$

donde  $l_f$  es el calor latente de fusión por unidad de masa. La constante crioscópica caracteriza al disolvente independientemente de la naturaleza del soluto. En el caso del agua destilada, el valor es de 1,86 K·kg/mol.

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

$$m = \frac{n_{sol}}{m_1} = \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2} \quad [6]$$

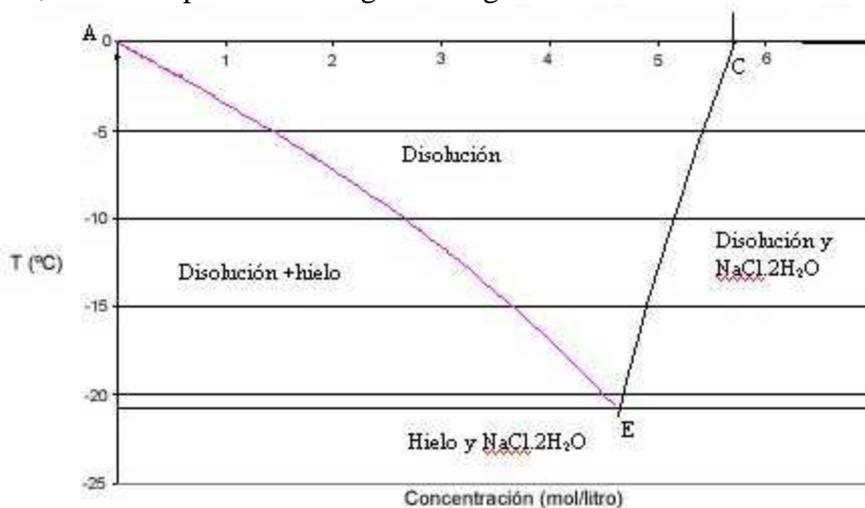
donde  $M_2$  (masa molecular del soluto) está expresado en unidades del sistema internacional.

A partir de las ecuaciones [4] y [6] se deduce que el descenso crioscópico es (en módulo):

$$|\Delta T_c| = k_c m = \frac{k_c \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2} \quad [7]$$

### Punto eutéctico

El sistema ejemplo del agua y el cloruro sódico forman una **mezcla frigorífica o criogénica** (generadora de frío). Además, es un sistema eutéctico en el que podemos, a partir de la regla de las fases de Gibbs, distinguir cinco combinaciones distintas de estados de agregación de los componentes de la disolución, como se aprecia en la siguiente figura:



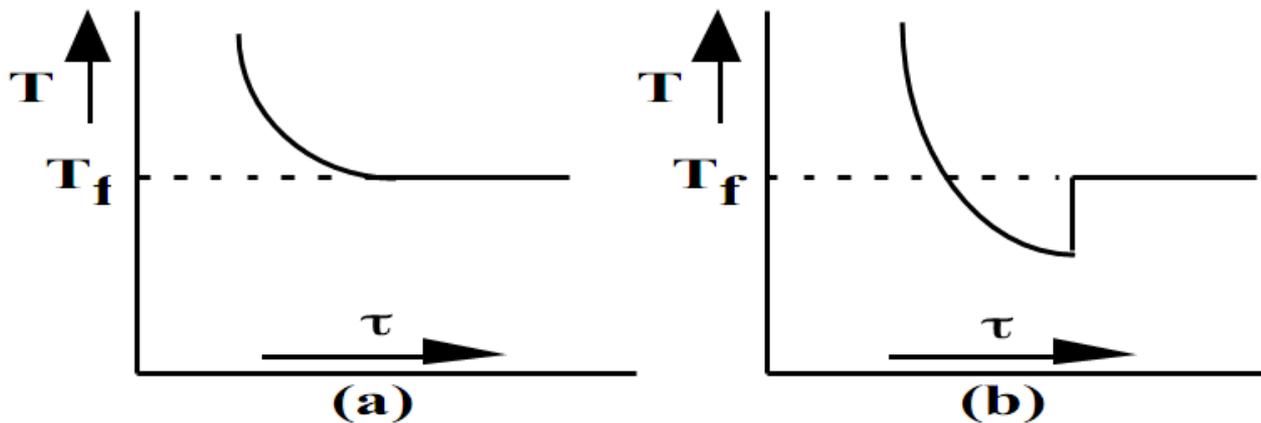
**Figura 3 - Diagrama de fases de la mezcla agua-cloruro sódico a 1 atm.**

*Nota: Se ha supuesto que la presión es superior a la presión de vapor de la disolución, con lo que sólo están presentes las fases líquida y sólida.*

Debido al descenso crioscópico mencionado, se puede obtener disolución a una temperatura inferior al punto de congelación del disolvente puro. Dependiendo de la concentración de soluto, a medida que se enfría el sistema habrá una transición de fase a sólido (señalada por las líneas) o bien del agua que pasará a hielo puro o de los iones de sal hidratados. Para que el sistema esté en equilibrio termodinámico (p. ej. de distribución), el sistema debe estar en las curvas AE o EC. Si se continúa enfriando, ambos componentes estarán en fase sólida (hielo+mezcla eutéctica). En el punto E, denominado punto eutéctico, puede haber un equilibrio entre la disolución líquida, el hielo, y los iones hidratados cristalizados. La temperatura es la más baja posible para la fase de disolución líquida, de -21°C, y corresponde a una concentración de NaCl del 29%.

## Subfusión

Al enfriar una disolución lentamente cerca de su punto de fusión, se puede producir el fenómeno de subfusión antes de que se produzca la solidificación del disolvente, como se observa en la siguiente figura:



**Figura 4** - Esquema de las curvas de enfriamiento sin subfusión (a) y con subfusión (b).

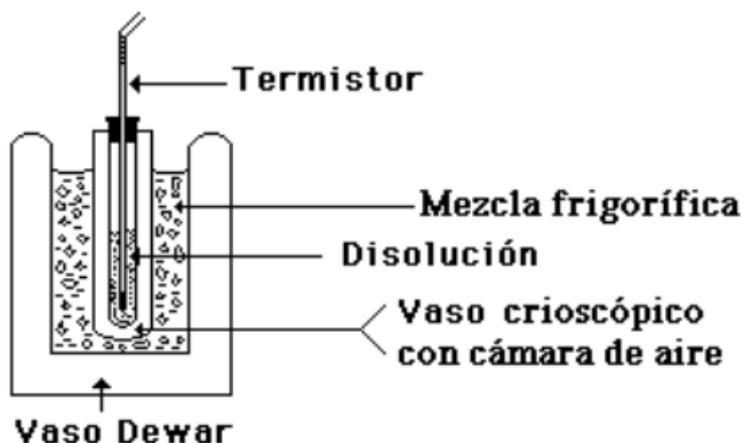
Este fenómeno se produce, en general, cuando una sustancia líquida está en un estado de temperatura y presión que, en el diagrama de fases, corresponde a un estado sólido en el equilibrio termodinámico. Se dice que es un líquido subenfriado y que está en un estado metaestable. A este fenómeno se le denomina **subfusión**. Puesto que el estado no es de equilibrio, el sistema evolucionará con el tiempo y se producirá finalmente la transición de fase a sólido.

En las disoluciones, este efecto es más pronunciado y se aprecia mejor. La disolución es homogénea (densidad uniforme) a nivel macroscópico, mientras que en una escala espacial microscópica se están produciendo fluctuaciones en su densidad, aunque sólo sobre regiones espaciales muy pequeñas. Sólo cuando las variaciones de densidad locales sean suficientes para hacer variar la densidad de una porción macroscópica, (lo cual sucede para tiempos largos para la escala de nuestro experimento), se podrá producir la transición de fase alrededor de ese núcleo que “desencadena” la cristalización.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Dispositivo experimental*

Para estudiar el descenso crioscópico de disoluciones de distinta concentración necesitamos un dispositivo experimental que nos permita enfriar una disolución suficientemente por debajo del punto de fusión del disolvente puro, puesto que presumiblemente se producirá el fenómeno de sub-fusión, además del descenso crioscópico. Para ello, ideamos el siguiente montaje:



**Figura 5** – Dispositivo experimental.

Para poder enfriar la disolución, utilizamos una mezcla de sal común y hielo picado, mezcla frigorífica que puede alcanzar valores cercanos a  $-21^{\circ}\text{C}$ . Para realizar esta mezcla correctamente llenamos aproximadamente  $1/3$  del recipiente con sal (proporción de eutexia 29%) y utilizamos un agitador para que ambos componentes estén lo más mezclados posible. Como se ha explicado en los fundamentos teóricos, la sal y el hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1atm no están en equilibrio y el hielo comenzará a fundirse. Es lícito añadir también algo de agua en la mezcla para iniciar este proceso. El agua líquida disolverá parte de la sal hasta que alcance la saturación. Esta disolución, sin embargo, es demasiado concentrada y no está en equilibrio de distribución con el hielo, que se continuará derritiendo, con lo que disminuirá la concentración de sal de la disolución, la cual podrá disolver a su vez más sal. Este proceso (que no es escalonado como aquí se ha descrito, sino continuo) de fundirse el hielo para poder mezclarse con la sal en un estado más favorable entrópicamente y alcanzar un equilibrio sucede a costa de reducir su temperatura, con lo que la mezcla frigorífica alcanzará una temperatura cercana al punto eutéctico (véase la **Figura 3**), permaneciendo en equilibrio en las curvas marcadas.

Introducimos la citada mezcla en un vaso Dewar aislante con el fin de reducir las pérdidas de calor con el exterior. Aparte, es útil emplear un termómetro de mercurio que aprecie hasta  $-25^{\circ}\text{C}$  para verificar que la temperatura de la mezcla es lo suficientemente baja. Para poder enfriar lentamente la disolución y observar el fenómeno de subfusión, utilizamos un vaso crioscópico con cámara o camisa de aire, cuya función es moderar la velocidad enfriamiento. En su interior vertimos la disolución, cuya temperatura medimos con un termistor (de tipo NTC) situado en el extremo de una varilla metálica que se introduce en el vaso a través de un tapón de goma, el cual aísla en parte la disolución de la temperatura ambiente (superior). El termistor se conecta a un multímetro con una sensibilidad de  $1\Omega$ .

Como disoluciones prueba, cuyo enfriamiento mediremos y cuyos puntos de congelación compararemos, utilizamos agua destilada y disoluciones de la misma con una concentración de urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  de 10,000g y 20,000g por cada 1000,0g de agua. Además, en la disolución se introducen pequeñas impurezas sólidas que actúan como núcleos que facilitan la aparición de la fase sólida.

## Descripción de la técnica experimental

El procedimiento ideado para estudiar el descenso crioscópico es bastante sencillo. Nos interesa estudiar el descenso crioscópico de las disoluciones problema, y no de la mezcla frigorífica, cuyo única función es enfriar la disolución encerrada en el interior del vaso crioscópico. El objetivo principal es comparar dos estados diferentes: el estado puro en el que la fase sólida y líquida del disolvente (sin soluto) están en equilibrio (potencial químico de ambas fases igual) a  $T_0$  y  $p_0$  y el estado a  $T$  y  $p_0$  en el que la fase sólida del disolvente está en equilibrio con la disolución líquida (también se igualan los potenciales químicos). La diferencia entre  $T_0$  y  $T$  será el descenso crioscópico. Si se analiza la **Figura 3** para el caso de la urea, el proceso tendría lugar en tres puntos de la parte izquierda del gráfico, pues la concentración es muy baja al ser la disolución diluida. El primer punto a  $0^\circ\text{C}$  (disolvente puro), y los siguientes alcanzando la curva AE (tras sobrepasarla en la subfusión) a una concentración ligeramente mayor y una temperatura levemente menor.

Por tanto, utilizaremos un cronómetro para medir la variación de la temperatura (resistencia) con el termistor en función del tiempo, y representaremos los datos en una gráfica. Una opción es anotar el valor de la resistencia del termistor cada medio o un minuto. Al enfriar la disolución y observemos que sigue siendo líquida por debajo de su punto de congelación (subenfriada), podemos agitar la varilla del termistor para que la pequeña perturbación mecánica externa varíe la densidad y contribuya a la formación de núcleos para la transición a la fase sólida. Esta fase suele aparecer alrededor de las paredes del termistor y del vaso crioscópico, pues reducen al máximo la superficie de contacto líquido-sólido. El fenómeno de subfusión indicará el momento a partir del cual comienza la cristalización, la temperatura subirá bruscamente, se mantendrá posteriormente estable (como en la transición de fase de agua a hielo, a  $0^\circ\text{C}$  hasta que se funde todo el hielo), y se anotará dicho punto de congelación. Se esperará un tiempo para determinar este valor con precisión, una vez se haya estabilizado la lectura del multímetro. El proceso se repetirá para las dos disoluciones problema (donde sólo varía la concentración entre ellas) y se compararán los respectivos puntos para medir el descenso crioscópico.

Éste será muy pequeño en todos los casos, y aproximaremos la respuesta exponencial del termistor (formado por semiconductores) por una interpolación lineal del termistor entre  $0^\circ\text{C}$  y  $-1^\circ\text{C}$ , cuyo valor es de  $\alpha = -33\Omega/^\circ\text{C}$ . El signo menos indica que es de tipo NTC (coeficiente de temperatura negativo), es decir, la variación de la resistencia es de signo contrario a la de temperatura, con lo que las gráficas de resistencia en las que se observe la subfusión, presentarán un aspecto invertido si se comparan con las de temperatura (**Figura 4**). En la práctica suponemos que el punto de congelación del agua destilada es de  $0^\circ\text{C}$ , aunque lo que realmente mediremos será la bajada del punto de congelación respecto a este punto, sin comprobar con seguridad que éste sea  $0^\circ\text{C}$ . Pero, dado que el descenso será mínimo, no importaría en absoluto que este punto estuviese desplazado unas décimas de grado si se midiese su temperatura absoluta con el termistor (en lugar de medir las variaciones). Por tanto,  $\Delta T_c$  se obtendrá restando los valores estacionarios de la resistencia de las disoluciones (tras la subfusión) respecto al valor del disolvente puro, y dividiendo el resultado entre  $\alpha$  (que suponemos sin error), con lo que se obtendrá dimensionalmente una temperatura.

$$\Delta T_c = \frac{R_{disol} - R_{puro}}{\alpha} \quad [8]$$

$$\delta(\Delta T_c)^2 = \frac{\delta(R_{puro})^2 + \delta(R_{disol})^2}{\alpha^2} \quad [9]$$

Puesto que la concentración de cada disolución problema es conocida y que hemos medido el descenso crioscópico respectivo, podemos obtener el valor de la masa molecular  $M_2$  del soluto despejando de la ecuación [7]:

$$M_2 = \frac{k_c \cdot m_2}{m_1 \cdot |\Delta T_c|} \quad [10]$$

$$\delta_r(M_2)^2 = \delta_r(m_1)^2 + \delta_r(m_2)^2 + \delta_r(k_c)^2 + \delta_r(\Delta T_c)^2 \quad [11]$$

## ADQUISICIÓN DE DATOS

En base al procedimiento experimental explicado, se tomaron las siguientes medidas de la resistencia del termistor con el óhmetro frente al tiempo (medido con un cronómetro), tras situar el vaso crioscópico con la disolución en el interior del vaso Dewar:

Se procura que los medidas del tiempo sean a intervalos regulares, pero en momentos donde la variación por unidad de tiempo era más acusada, se tomaban medidas intermedias para no perder tanta información, y en momentos (sobre todo al final), donde la variación era inapreciable, se dejaba pasar más tiempo hasta la siguiente medida, como se aprecia en la segunda y tercera tabla.

**Tabla 1** – Variación de la resistencia del termistor con el tiempo para el agua destilada.

$t \pm 0,05 \text{ min}$	$R \pm 1\Omega$
0,00	693
0,50	707
1,00	721
1,50	737
2,00	754
2,50	770
3,00	786
3,50	802
4,00	817
4,50	832
5,00	847
5,50	862
6,00	876
6,50	890
7,00	832
8,00	776
8,50	775
9,00	775
9,50	774
10,00	774
10,50	774
11,00	774
11,50	774
12,00	774
12,50	774
13,00	774
13,50	774
14,00	774
14,50	774
15,00	774
15,50	774
16,00	774
16,50	774

**Tabla 2** – Variación de la resistencia del termistor con el tiempo para la primera disolución problema.

$t \pm 0,05 \text{ min}$	$R \pm 1\Omega$
0,00	786
0,50	795
1,75	818
2,00	825
3,00	845
4,00	863
4,50	872
5,25	884
5,50	900
6,00	912
6,50	921
7,00	822
7,17	792
7,28	787
7,50	784
7,67	783
8,00	783
8,50	782
9,25	781
12,50	781

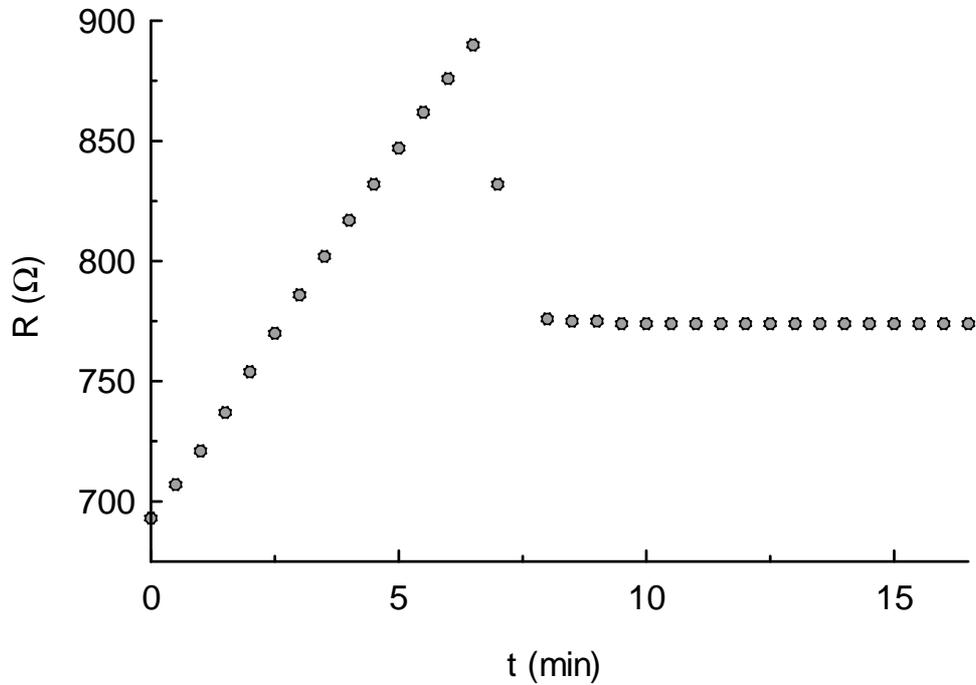
**Tabla 3** – Variación de la resistencia del termistor con el tiempo para la segunda disolución problema.

$t \pm 0,05 \text{ min}$	$R \pm 1\Omega$
0,00	795
1,00	815
1,50	825
2,00	835
3,00	853
3,50	863
4,00	871
4,50	880
5,00	890
5,75	830
6,00	808
6,75	799
8,25	800
9,50	801
9,75	800
10,00	799
10,25	798
10,50	798
12,50	798
13,75	796
14,50	795

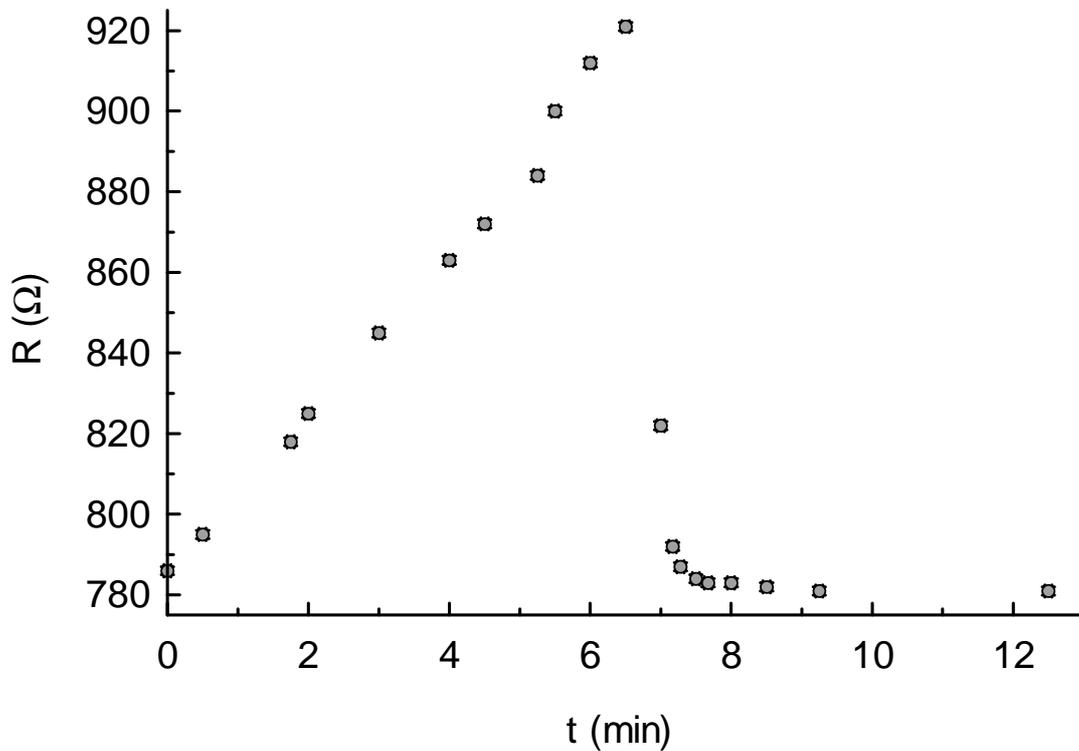
Nota: El error en la medida del tiempo se estima en 3 segundos, aunque es irrelevante para los cálculos posteriores.

## RESULTADOS

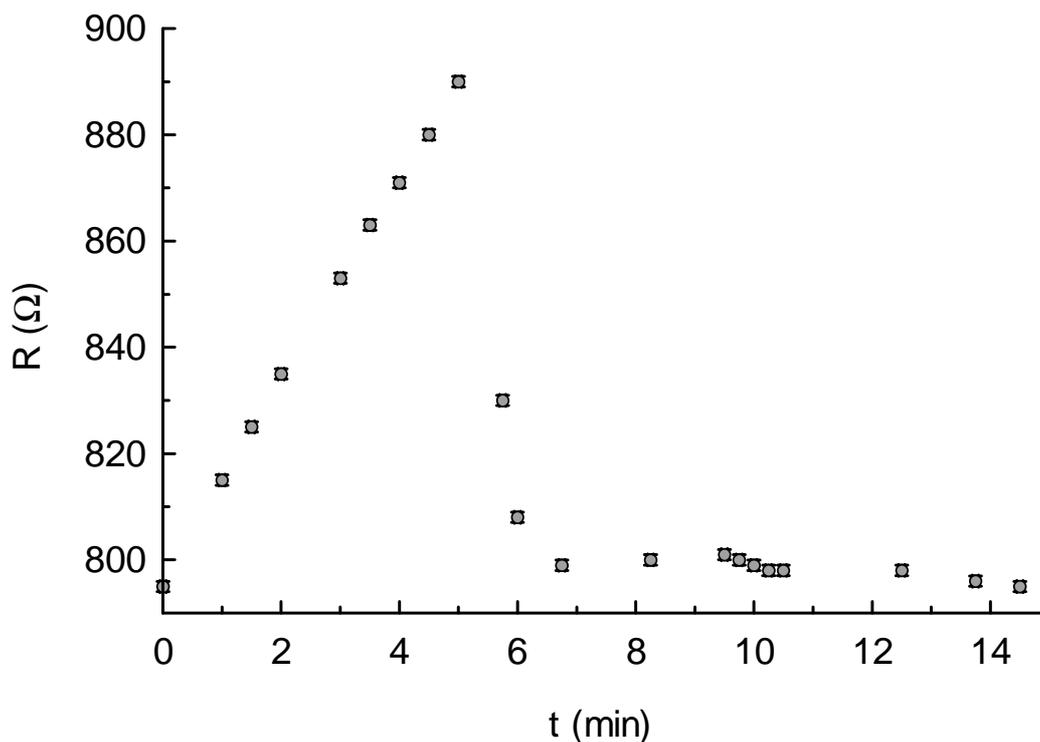
A continuación se muestra la representación gráfica de las anteriores tablas. Las irregularidades en la pendiente de enfriamiento se deben posiblemente a que durante el periodo de medida se agitaba el hielo picado con la varilla agitadora para asegurarse de que la mezcla frigorífica no perdiese potencia de enfriamiento y se elevase su temperatura.



**Figura 6** - Evolución de la resistencia del termistor NTC con el tiempo al situar el vaso crioscópico con agua destilada en la mezcla frigorífica.

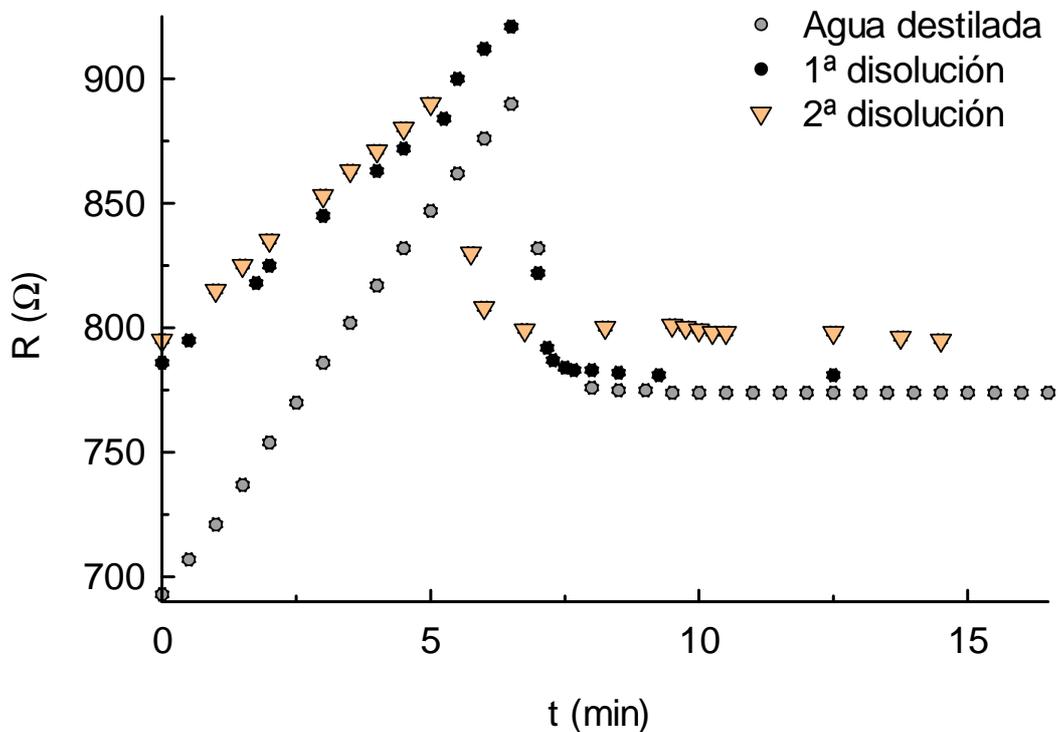


**Figura 7** - Evolución de la resistencia del termistor NTC con el tiempo para la primera disolución problema (urea en agua destilada).



**Figura 8** - Evolución de la resistencia del termistor NTC con el tiempo para la segunda disolución problema (urea en agua destilada).

En todas las gráficas es apreciable el fenómeno de subfusión, pues se reduce bruscamente la resistencia (aumenta la temperatura) y se mantiene posteriormente constante, lo que indica que existe una transición de fase, que de hecho hemos provocado con una perturbación mecánica externa. No obstante, para ilustrar el fenómeno del descenso crioscópico, es necesario comparar los puntos estacionarias finales de las distintas disoluciones en una misma gráfica:



**Figura 9** - Gráfica comparativa de las curvas de enfriamiento de las distintas disoluciones.

Esta gráfica comparativa no aporta información en la escala de tiempos, en tanto que el origen de tiempos es totalmente arbitrario. No obstante, el eje de ordenadas sí se puede comparar para los últimos valores del tiempo, y refleja el descenso crioscópico de las distintas disoluciones, marcado por la diferencia entre los distintos puntos estacionarios finales. Puesto que el termistor es NTC, el aumento de resistencia indica una reducción de la temperatura, lo que confirma que existe un descenso del punto de congelación con la concentración (la primera disolución tiene la mitad de concentración que la segunda) según se había planteado teóricamente.

A partir de los datos que se muestran en la tres tablas de datos, y en concreto de los puntos estacionarios finales, podemos obtener el valor del descenso crioscópico  $\Delta T_c$  restando dichos valores de la resistencia y mediante la interpolación lineal entre 0 y  $-1^\circ\text{C}$  ( $-33\Omega/\text{K}$ ) según se ha descrito en el procedimiento experimental en las ecuaciones [8] y [9]:

**Tabla 4 – Valores del descenso crioscópico respecto al disolvente puro de las dos disoluciones problema.**

	<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	<b><math>\Delta R</math> (<math>\Omega</math>)</b>	<b><math> \Delta T_c </math> (K)</b>
<b>Agua destilada</b>	774 $\pm$ 1	/	/
<b>Disolución 1</b>	781 $\pm$ 1	7 $\pm$ 2	0,21 $\pm$ 0,06
<b>Disolución 2</b>	795 $\pm$ 2	21 $\pm$ 3	0,63 $\pm$ 0,09

Según las ecuaciones [10] y [11] es posible calcular el valor del peso molecular del soluto (multiplicando por mil se expresa en unidades de masa atómica o gramos por mol):

**Tabla 5 – Valores del peso molecular  $M_2$  de las disoluciones de urea para cada concentración.**

	<b><math>m_1 \pm 0,1</math> g</b>	<b><math>m_2 \pm 0,001</math> g</b>	<b><math>M_2</math> (u.m.a.)</b>
<b>Disolución 1</b>	1000,0	10,000	90 $\pm$ 30
<b>Disolución 2</b>	1000,0	20,000	58 $\pm$ 8

Así por tanto podemos calcular el valor medio del peso molecular de la urea:

$$M_2 = 73 \pm 15 \text{ uma}$$

Este valor lo podemos comparar (es compatible) con el teórico a partir de la fórmula molecular de la urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , de **60 uma**. Cabe destacar que esta identificación sólo puede confirmar que el valor es compatible con el peso molecular de dicho soluto, pero la precisión obtenida no es en ningún caso suficiente para excluir otras posibilidades de combinaciones químicas. Si en un experimento desconociésemos qué soluto hay disuelto, no seríamos capaces con los medios descritos identificar de qué compuesto se trata y tan sólo podríamos afirmar que podría ser aquellas sustancias cuyas masas moleculares estuviesen en dicho intervalo y que fuesen solubles en agua. Haría falta, principalmente, medir la resistencia con una precisión mucho mayor para poder reducir el intervalo de incertidumbre.

Otra forma de mejorar la precisión del experimento sería medir el descenso crioscópico de muchas más disoluciones de distinta concentración, con el fin de ajustar los datos del descenso frente a la concentración a una recta cuya pendiente sería la constante crioscópica dividido entre el peso molecular (según la ecuación [7]).

## CONCLUSIÓN

El objetivo principal de la práctica consiste en la determinación de la masa molecular de un soluto a partir de la medida del descenso crioscópico. Recordemos que la presencia de un soluto en un disolvente hace variar la estabilidad de la disolución formada de modo que, ente otros efectos, disminuye la temperatura a la cual se produce el cambio de estado de líquido a sólido.

Para calcular la masa molecular de la urea nos hemos valido de la fórmula que relaciona el descenso crioscópico con la molalidad de la disolución, la cual a su vez se relaciona directamente con el peso molecular del soluto. Así pues, únicamente hemos tenido que medir la diferencia entre la temperatura a la cual se produce la fusión el agua destilada y aquellas correspondientes a las distintas molalidades de disolución. De hecho, en el experimento hemos utilizado dos disoluciones diferentes: una con 10 g y otra con 20 g de urea por cada 1000 g de agua. Debe recordarse que hemos hecho disminuir la temperatura de dichas disoluciones en nuestro vaso crioscópico mediante una mezcla frigorífica que se mantiene a temperatura cercana a  $-20^{\circ}\text{C}$  (cerca del punto eutéctico).

El estudio de la temperatura a la que se encontraba nuestra disolución la hemos llevado a cabo mediante la utilización de un termistor, cuya variación de resistencia con respecto a la temperatura hemos linealizado en el intervalo de temperaturas de  $0$  a  $-1^{\circ}\text{C}$ .

En las figuras 6, 7 y 8 se muestran las distintas resistencias obtenidas a lo largo del tiempo para el sistema con agua destilada y con disoluciones de urea, respectivamente. El primer punto de inflexión en la gráfica corresponde a una perturbación mecánica, la cual provoca fluctuaciones en las densidades del líquido favoreciendo la formación de núcleos para la congelación del agua. Tras ese momento, la temperatura (estacionaria) de nuestra disolución tiene la propia del cambio de fase. En el primer caso, al tratarse de agua destilada, la resistencia que se observa debe corresponder con  $0^{\circ}\text{C}$ . En los casos siguientes, la resistencia es distinta y la temperatura, por tanto, también lo es.

Merece la pena recalcar que el incremento del valor de la resistencia entre las diferentes disoluciones y el incremento de temperatura es proporcional (aproximación lineal) y de signo opuesto. Así pues, si las gráficas anteriormente comentadas se pusieran en función de la temperatura en vez de la resistencia, habría que reflejar sus dibujos en el eje de abscisas.

Como se puede observar en las tablas, la resistencia después de la subfusión tiende a bajar. El valor correcto que hay que tomar es el del valor mínimo estacionario de la resistencia (debido al calor latente) ya que si esperamos un tiempo demasiado largo, tenderá a subir debido a que la temperatura de la mezcla frigorífica es mucho menor que la de la transición de fase y continúa enfriando la disolución una vez finalizada la transición de fase.

Finalmente, se ha comprobado el fenómeno del descenso crioscópico a partir de la comparación de las curvas de enfriamiento y se ha determinado la masa molecular del soluto:

**Tabla 6** – Valores del descenso crioscópico respecto de las dos disoluciones problema y la masa molecular de la urea ( $M_{\text{teo}} = 60\text{g/mol}$ ).

	$ \Delta T_c $ (K)	$m_2/m_1$	M (g/mol)	Desv. rel
<b>Disolución 1</b>	$0,21 \pm 0,06$	1%	$90 \pm 30$	-50 %
<b>Disolución 2</b>	$0,63 \pm 0,09$	2%	$58 \pm 8$	3,3 %
		<b>Media pond.</b>	$60 \pm 8$	$0 \leftrightarrow -12\%$

Por tanto, los resultados obtenidos no permiten discernir qué tipo de composición molecular es, pero si se trata de urea como nos han advertido en el laboratorio, podemos confirmar que los resultados obtenidos son compatibles, y que el valor obtenido a través de la segunda disolución se ajusta mejor y es además más preciso (menor error relativo), lo que es consecuencia de que su descenso crioscópico es más apreciable (debido a que su concentración de soluto es mayor). Aunque la media ponderada haga coincidir exactamente el valor de la masa molecular, esto no nos debe hacer

pensar en la exactitud de nuestro método, pues el error relativo del resultado es grande (13%) y se ha obtenido a partir de solamente dos medidas. Para mejorar la precisión, se requeriría haber medido más veces estos valores y obtener una media ponderada fiable.

En cuanto a las limitaciones experimentales, hay que comentar el gran peso que ha tenido el error de sensibilidad del multímetro en la medida resistencia del termistor. Así pues, tenemos en el primer caso un incremento de resistencia de unos 7 ohmios, y como la precisión del aparato es del orden de las unidades, esto provoca un error de más del 20%. Sin embargo, en el segundo caso, el incremento de la resistencia es de 21 ohmios, y, siendo el error absoluto el mismo, el valor obtenido es mucho más preciso (error relativo menor).

Por tanto, podemos concluir que la precisión aumenta cuanto mayor es el descenso crioscópico (la diferencia de resistencias), con lo que si nuestra disolución hubiese tenido una concentración de soluto algo mayor, el descenso crioscópico habría sido mayor y el error relativo en el resultado final de la masa molecular habría sido menor.

Un error sistemático que podría darse, pero que no hemos tenido en cuenta, es el tomar la concentración del soluto como válida, sin tener en cuenta la presencia de agentes externos o impurezas (como las que se introducen para facilitar la formación de núcleos para la transición de fase) que podrían variar el valor de la concentración. No obstante, este error no es significativo en comparación con el resto de errores.

Una posible forma de mejorar los resultados de la práctica sería utilizar unas disoluciones un poco más concentradas, de 30 ó 40 gramos de soluto por cada 1000g de disolvente. Nótese que estos valores continúan estando en el intervalo de disoluciones diluidas. Otra forma de mejorar la precisión, como ya se ha comentado, es medir el descenso para distintas concentraciones y ajustar a una recta por mínimos cuadrados, a partir de cuya pendiente se puede calcular la masa molecular del soluto. Asimismo, un óhmetro que ofreciera los valores con mayor precisión de cifras significativas también podría ayudar a mejorar la precisión de los resultados.

En resumen, podemos afirmar que el experimento ha cumplido el objetivo de estudiar las curvas de enfriamiento de disoluciones en función de la concentración, y se han comprobado los fenómenos de subfusión y una de las propiedades coligativas de las disoluciones diluidas: el descenso crioscópico. De acuerdo con los desarrollos teóricos planteados, a partir del descenso crioscópico hemos obtenido un valor de la masa molecular del soluto, si bien sin excesiva precisión debido a las limitaciones experimentales, no obstante compatible con el valor esperado para la urea, con lo que podemos concluir que el experimento se ha llevado a cabo satisfactoriamente.

### Bibliografía:

- Guión de prácticas del Laboratorio de Termodinámica, 2º de Física, UVEG, 2008
- Apuntes de Termodinámica, José A. Manzanares, 2007
- Apuntes de Termodinámica, Javier Garrido