

## **Parte III**

---

# **Trabajos Prácticos**



# ACTIVIDAD QUÍMICA DE LOS METALES Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN: UNA PRÁCTICA SOBRE LA REACTIVIDAD DE LOS METALES FRENTE A OXIDANTES SUAVES

*Idoia Ruiz de Larramendi<sup>1</sup>, José Ignacio Ruiz de Larramendi<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, B° Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia. qibruvii@lg.ehu.es

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco, Paseo de la Universidad nº 7, 01006 Vitoria-Gasteiz qipruloj@vf.ehu.es

*Se expone la práctica de reacción de los metales con protones en medio acuoso y con oxígeno seco. Se recogen los resultados no previstos que los alumnos obtienen y se aporta el razonamiento teórico que permite interpretarlos.*

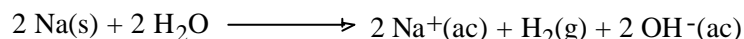
## 1. INTRODUCCIÓN

Cuando se estudia en el laboratorio el comportamiento de los metales, los alumnos se suelen sorprender al comprobar que, en muchos casos, no hay acuerdo entre lo que esperan ver y los resultados que obtienen.

Es conocido que los metales son elementos químicos que poseen ciertas propiedades comunes: a temperatura ambiente, excepto el Hg, todos son sólidos, presentan un brillo característico denominado brillo metálico, son buenos conductores del calor y de la electricidad, y la mayor parte de ellos tienen en común la capacidad de ionizarse fácilmente, convirtiéndose en cationes.

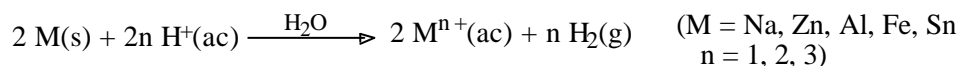
Al estudiar la reactividad de los metales con oxidantes tales como el agua, los ácidos o el oxígeno, que teóricamente pueden oxidarlos, en el laboratorio no siempre se confirma. Para comprobarlo, se puede empezar tomando unas muestras de metales, por ejemplo Na, Al, Au, Sn, Fe, Zn y observar su reactividad frente al H<sub>2</sub>O (pH = 7).

Según los potenciales normales de electrodo deben oxidarse Na, Al, Zn, Fe y sin embargo, solo reacciona el Na:

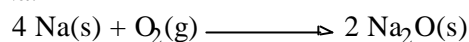


De acuerdo con este resultado se puede pensar que aunque la reacción con el agua es termodinámicamente posible (son exotérmicas), las velocidades de las reacciones son tan lentas que no se perciben. Sin embargo, aunque las consideraciones cinéticas son importantes, ésta no es la mejor explicación (1).

Cuando se sustituye el agua destilada por ácidos diluïdos sin aniones oxidantes, (HCl, CH<sub>3</sub>COOH, etc.) se obtienen los mismos resultados y sólo al aumentar la concentración de H<sup>+</sup>(ac), reaccionan Zn, Al, Fe y, en caliente, el Sn, según la reacción:



Frente al oxígeno seco y a temperatura no muy superior a la del ambiente, sólo se observa la reacción con Na:



y con Al, Zn, Fe y Sn, se observa un cambio de aspecto en la superficie de corte reciente, que pasa de brillante a mate.

Estos resultados confunden a los alumnos y les hace dudar de la bondad de sus razonamientos teóricos, ya que no es intuitivo suponer que una capa de óxido (resultado de la corrosión) sea la que actúa como protector de los metales (2).

## 2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS

La termodinámica de los procesos de oxidación-reducción puede comprenderse con facilidad si se consideran los cambios de energía libre ( $\Delta G$ ) durante los procesos (3).

Se van a considerar dos casos:

- procesos espontáneos en las reacciones de oxidación-reducción, y
- fenómenos de corrosión con la temperatura.

### 2.1. Procesos espontáneos en las reacciones de oxidación reducción

La expresión que relaciona la variación de la energía libre con la fuerza electromotriz de una reacción es:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{cel}}$$

siendo  $\Delta G$  la variación de energía libre de la reacción o proceso,  $n$  el número de moles de electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol e<sup>-</sup>) y  $E_{\text{cel}}$  la fuerza electromotriz. En el caso especial en que los reactivos y productos estén en sus condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E_{\text{cel}}^\circ$$

El principal criterio para saber si un proceso es espontáneo, es que  $\Delta G < 0$ . Como en las expresiones anteriores  $n$  y  $F$  son cantidades positivas, entonces  $E_{\text{cel}}$  y  $E_{\text{cel}}^\circ$  tienen que tener valores positivos. Por tanto, predecir el sentido de un proceso espontáneo en una reacción redox es fácil:

- Si  $E_{\text{cel}} > 0$ , la reacción prevista tendrá lugar de forma espontánea. Si  $E_{\text{cel}} < 0$ , la reacción espontánea será la inversa a la prevista. Si  $E_{\text{cel}} = 0$ , la reacción estará en equilibrio.

- Si se invierte la reacción,  $E_{\text{cel}}$  cambia su signo.

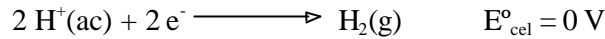
En el caso de que los reactivos y productos estén en sus estados estándar, se trabajará con los valores de  $\Delta G^\circ$  y  $E_{\text{cel}}^\circ$ .

Para calcular los valores de  $E_{\text{cel}}$  es necesario aplicar la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^\circ - (0,0592 / n) \log Q$$

siendo,  $Q$ , el cociente de reacción, formulado para las condiciones reales, no estándar. Si un sistema se encuentra en equilibrio,  $Q_c = K_c$ , ó  $Q_p = K_p$ , en general,  $Q = K_{eq}$ .

Volviendo a los casos descritos en el apartado anterior, se va a estudiar la reacción del Al frente al  $H_2O$  (pH = 7). Lo primero que de debe calcular es  $E_{cel}$  para estas condiciones:

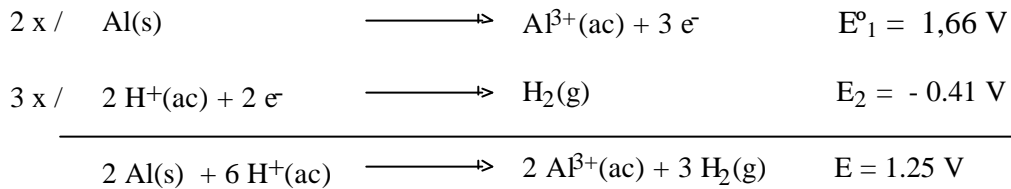


aplicando la ecuación de Nernst:

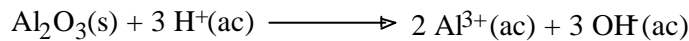
$$\begin{aligned} E_{cel} &= 0,0 - (0,0592 / n) \log ([H_2 / [H^+]^2]) = - (0,0592 / 2) \log (1 / [H^+]^2) = \\ &= 0,0592 \log [H^+] \end{aligned}$$

$$\text{Si } [H^+] = 10^{-7} M \quad \Rightarrow \quad E_{cel} = 0,0592 \log (10^{-7}) = - 0.413 V$$

po lo que:



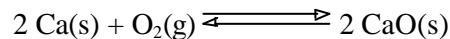
y como  $E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  por lo que, desde el punto de vista termodinámico, el proceso es exotérmico y, por tanto, espontáneo. Si se observa en el laboratorio que la reacción no tiene lugar, será debido a que el Al tiene su superficie cubierta por una monocapa de óxido que le protege del ataque de los oxidantes suaves y la concentración de H<sup>+</sup> no es suficiente para iniciar la reacción:



(en el supuesto de que la monocapa de óxido tenga esa estequiometría) y lo mismo sucederá con los metales citados a excepción del Au (4).

## 2.2. Fenómenos de corrosión con la temperatura

Cuando un metal es calentado a temperatura elevada, se desprende la monocapa que le protege y en estas condiciones la reacción de oxidación (corrosión) se produce por reacción directa entre el metal y el oxígeno, y el resultado es la formación de óxidos. Si el metal es Ca y el gas O<sub>2</sub>:



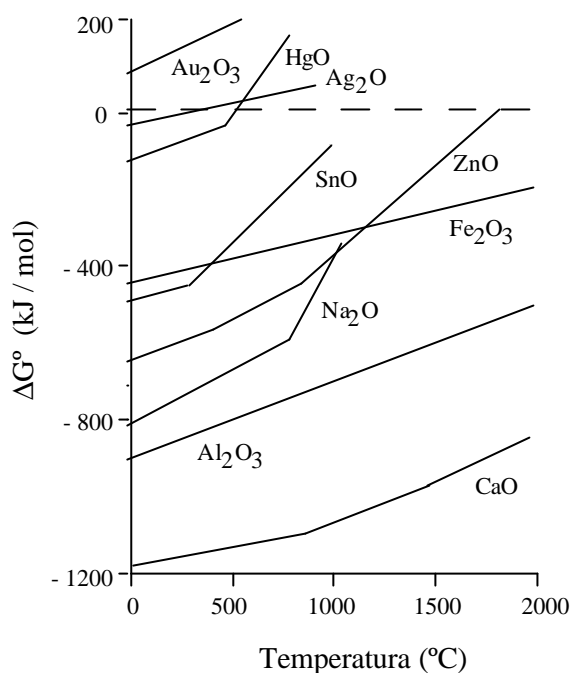


Figura 1. Variación de la energía libre estándar con la temperatura para la formación de varios óxidos de metales.

El denominado diagrama de Ellingham de la Figura 1 se comprende si se consideran los cambios de  $\Delta G^\circ$  durante los procesos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

donde  $\Delta H^\circ$  representa el cambio de entalpía estándar y  $\Delta S^\circ$  el de entropía estándar originada como consecuencia de la formación del óxido. Si estudiamos la reacción de formación del CaO, se ve que presenta tres secciones lineales con rupturas en el punto de fusión (838°C) y en el punto de ebullición (1440°C) del calcio. Si se considera que  $\Delta H^\circ$  es constante, se tiene:

$$d(\Delta G^\circ) / dT = -\Delta S^\circ \quad (1)$$

$$\text{Temp.} < 838 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_1^\circ = [2 S^\circ \text{CaO(s)}] - [2 S^\circ \text{Ca(s)} + S^\circ \text{O}_2(\text{g})] < 0$$

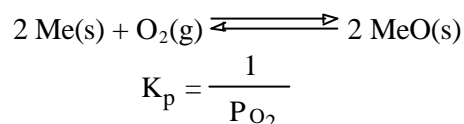
$$838 \text{ }^\circ\text{C} < \text{Temp.} < 1440 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_2^\circ = [2 S^\circ \text{CaO(s)}] - [2 S^\circ \text{Ca(l)} + S^\circ \text{O}_2(\text{g})] < 0$$

$$\text{Temp.} > 1440 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_3^\circ = [2 S^\circ \text{CaO(s)}] - [2 S^\circ \text{Ca(g)} + S^\circ \text{O}_2(\text{g})] < 0$$

y como  $S^\circ \text{Ca(s)} < S^\circ \text{Ca(l)} < S^\circ \text{Ca(g)} \Rightarrow \Delta S_1^\circ > \Delta S_2^\circ > \Delta S_3^\circ$  que, de acuerdo con la expresión (1), en el diagrama, a las tres secciones les corresponde una pendiente positiva, siendo la pendiente mayor para la sección 3 (Temp. > 1440 °C) que para la sección 2 (838 °C < Temp. < 1440 °C) y ésta que para la sección 1 (Temp. < 838 °C). Como en el intervalo de temperatura comprendido entre el ambiente y la correspondiente al punto de fusión del Ca,  $\Delta G^\circ$  es negativo, igual que para la mayor parte de los metales, podremos concluir que la reacción de oxidación a alta temperatura tiene siempre tendencia termodinámica natural a producirse y, desde el punto de vista cinético, tendrá lugar tanto más rápidamente cuanto mayor sea la temperatura de operación.

Así mismo, los cambios en  $\Delta G^\circ$  disminuyen más rápido a temperaturas más altas y la estabilidad termodinámica del óxido disminuye con el incremento de temperatura.

Si aplicamos las leyes del equilibrio químico a una reacción general tal como:



Conceptualmente  $P_{\text{O}_2}$  es la presión de  $\text{O}_2$  en equilibrio que desarrolla una mezcla de metal puro y su óxido, y se denomina presión parcial de disociación del óxido.

En el caso en que  $P_{\text{O}_2}$  sea superior a la presión parcial de  $\text{O}_2$  del ambiente, el óxido deja de ser estable, y se descompone en metal y  $\text{O}_2$ . Y si la presión de  $\text{O}_2$  externa es superior a  $P_{\text{O}_2}$ , el metal y el  $\text{O}_2$  reaccionarán formando el óxido.

Por la posición del óxido de oro en el diagrama, se deduce que el oro no forma ninguna capa protectora, ya que el elemento es más estable que su óxido. También es estable frente a los oxidantes suaves, no es atacado por los ácidos, ni por el  $\text{O}_2$  a ninguna temperatura y le disuelve el agua regia formando  $\text{H[AuCl}_4]$ .

### 3. RECUBRIMIENTO PROTECTOR

Cuando un metal es sometido a abrasión a temperatura ambiente, se rompe la película protectora de óxido, pero vuelve a formarse muy rápidamente sobre la superficie desnuda. Su crecimiento se detiene pronto, después de alcanzado un espesor entre 1 y 4 nm. De no producirse esta película protectora, el metal se consumiría totalmente en forma de óxido (en atmósfera seca de  $\text{O}_2$ ), o de catión (en contacto con el agua pura, o con presencia de oxidantes como  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc). Debe ponerse de relieve que la propia existencia de un metal depende de la capa de óxido que se forma naturalmente.

Para remarcar la importancia de los factores cinéticos durante la oxidación de los metales, se van a considerar las primeras etapas de la combinación inicial del  $\text{O}_2$  con el metal desnudo.

La reacción de una superficie desnuda con el  $O_2$  es extremadamente rápida, aún a temperatura ambiente. Algunos experimentos a temperaturas muy bajas han mostrado que las ganancias de  $O_2$  son proporcionales al logaritmo del tiempo de exposición.

La primera capa de moléculas de  $O_2$  se adsorbe sobre la superficie del metal desnudo. Esas moléculas se disocian en átomos y se ionizan, aunque no necesariamente en este orden. Dicho proceso se conoce por quimisorción e implica una ionización. A través de la delgadísima película formada por los iones  $O^{2-}$  que han adquirido  $e^-$  de los átomos metálicos en la superficie, se crea un intenso campo eléctrico.

Al ser el potencial de oxidación del orden de 1 V y el espesor de la película de aproximadamente 1 nm, el campo eléctrico producido es de unos  $10^7$  V/cm. Bajo este campo la película de óxido sigue creciendo y los iones metálicos son empujados a través de ella. Al hacerse más gruesa disminuye rápidamente el efecto del campo, que resulta insuficiente para posteriores crecimientos.

La velocidad de oxidación decrece muy pronto, a menos que la energía térmica presente sea lo bastante elevada para que haya un crecimiento continuo por difusión iónica bajo un gradiente de concentración en la película. El espesor final obtenido, a temperatura ambiente, es de 1 a 4 nm, que constituyen la gama de espesores habituales. Al cabo de un mes, poco más o menos, el crecimiento cesa prácticamente. Si sube la temperatura de oxidación aumenta el espesor final, pero el óxido nunca llegará a crecer demasiado en tanto que el crecimiento esté motivado por el campo eléctrico.

La corrosión en medio acuoso con formación de  $H_2$  está en función de la facilidad con que se libera esta molécula de una superficie metálica, que es distinta para cada metal. Es poco probable que ión hidrógeno exista como  $H^+$  en una disolución acuosa, donde se forma el ion  $H^+$  hidratado, llamado ión hidronio  $H_3O^+$ . Este ión tiene que alcanzar la superficie del metal, por lo que el  $H^+$  tendrá que separarse de las moléculas de agua de solvatación y combinarse con un  $e^-$  para formar un átomo de hidrógeno, el cual tendrá que emigrar hasta combinarse con un segundo átomo o permanecer fijo hasta que un segundo protón se descargue en idéntico sitio. Entonces las moléculas  $H_2$  deben formar una burbuja que finalmente se desprenderá.

Además, las muestras de los metales con las que realizan las prácticas los alumnos no han tenido ningún pretratamiento y, por lo tanto, está presente la monocapa de óxido sobre la superficie, lo que obliga a poner las condiciones mínimas para destruir esta capa antes de observar la reacción con el metal, lo que se traduce en un aumento de la concentración de  $H^+$  respecto a la necesaria para reaccionar con el metal desnudo.

#### 4. CONCLUSIONES

La reacción de los metales con agentes oxidantes, tanto en medio acuoso como en  $O_2$  seco, es una buena oportunidad para que los alumnos vean la complejidad de los casos reales, y que muchas veces para interpretar los resultados, además de la reacción



principal prevista, hay que tener en cuenta otras reacciones que intervienen y pueden afectar a la principal.

La presencia de la capa de óxido que protege al metal distorsiona los resultados de la práctica respecto a los inicialmente esperados al considerar que el metal está desnudo.

#### **REFERENCIAS**

1. R.H. Petrucci, W. S. Harwood, *Química General, principios y aplicaciones modernas*, Ed. Prentice Hall, Madrid (1999).
2. P. Coca, J. Rosique, *Ciencia de los materiales. Teoría, ensayos y tratamientos*, Ed. Pirámide, Madrid (2000).
3. M. C. Andrade, S. Feliu, *Corrosión y protección de metálicas*, Consejo Superior de Investigaciones científicas, Madrid (1991).
4. J. E. Brady, *Química Básica, principios y estructura*, Ed. Limusa Wiley, México (1999).



## MATERIALES PARA LA ENSEÑANZA VIRTUAL DE LA QUÍMICA. UNA PRÁCTICA DE LABORATORIO

*Miguel Ángel Raso, Emilia Sánchez de la Blanca,  
Francisco Monroy, Carmen Barba*

Departamento de Química Física I, Facultad de Química  
Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid  
marg@quim.ucm.es

*En este trabajo se propone la virtualización de la docencia práctica de la Química, como un sistema para conseguir un aprovechamiento más eficiente de los medios disponibles para la misma, junto con un mejor aprendizaje teórico y práctico por parte del alumno, haciendo que adquiera todos los conocimientos y habilidades necesarios para el desarrollo de la práctica antes de acceder al laboratorio. Para ello se presenta una práctica sencilla, al nivel de segundo de Bachillerato o primer curso de Universidad, y cómo se llevaría a cabo la virtualización adaptándola a la navegación por Internet.*

### 1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la Química, como Ciencia experimental, requiere el aprendizaje de un conjunto de habilidades que sólo se pueden adquirir en el laboratorio. La docencia práctica es, pues, imprescindible en cualquier plan de estudios que incluya la Química como contenido fundamental. A eso puede añadirse la utilidad de la práctica de laboratorio para reforzar los contenidos teóricos, visualizar las ideas abstractas, y sugerir aplicaciones de la teoría al mundo real, lo que anima a aprender más sobre el tema tratado.

Ahora bien, mientras que la docencia teórica puede impartirse por el método tradicional, a un gran número de alumnos en unas instalaciones que son baratas y fáciles de mantener (con un material escaso) y requiere una proporción entre el número de profesores y el de alumnos baja, la docencia experimental precisa instalaciones complejas, material abundante y pocos alumnos por profesor. Esto hace que las asignaturas de contenido práctico sean escasas y presenten graves problemas para incorporar gran cantidad de contenido. Un problema adicional es el tiempo. El coste limita el número de instalaciones que se pueden poner en servicio, y el número de alumnos limita el tiempo que puede permanecer cada uno de ellos en el laboratorio. Esto hace que el contenido sea aún más restringido.

Para paliar este problema, se propone separar el aprendizaje práctico en dos fases: una de preparación para el laboratorio, en la que el alumno pueda asimilar el contenido teórico de la práctica, informarse sobre el manejo del instrumental, aprender el tratamiento de los datos experimentales, y ver y ensayar el procedimiento que llevará a cabo en el laboratorio, dejando así para la fase posterior, en el laboratorio

sólo el desarrollo material de la práctica. Esta preparación es el objeto del trabajo que se presenta.

## 2. PRÁCTICA PROPUESTA

La práctica que se presenta tiene tres objetivos inmediatos: El primer objetivo es el aprendizaje del manejo de técnicas instrumentales básicas, como son: pesada y preparación de disoluciones. El segundo es el refuerzo de los conocimientos adquiridos sobre Cinética Química. Y el tercer objetivo es hacer que el alumno se interese por la práctica presentándole un objetivo final atractivo: "medir moléculas".

La práctica consiste en la medida del área ocupada por una molécula de un ácido graso que forma una monocapa sobre la superficie del agua, partiendo de medidas de cinética de evaporación del agua.

La cinética de evaporación del agua es de orden cero respecto de la masa de agua (ec. 1), y de orden uno respecto a la superficie de agua. La medida de la masa de un recipiente con agua, en función del tiempo, da una línea recta en todos los casos, de la cual se obtiene la constante cinética de evaporación del agua.

$$m = m_0 - k' \cdot t \quad [1]$$

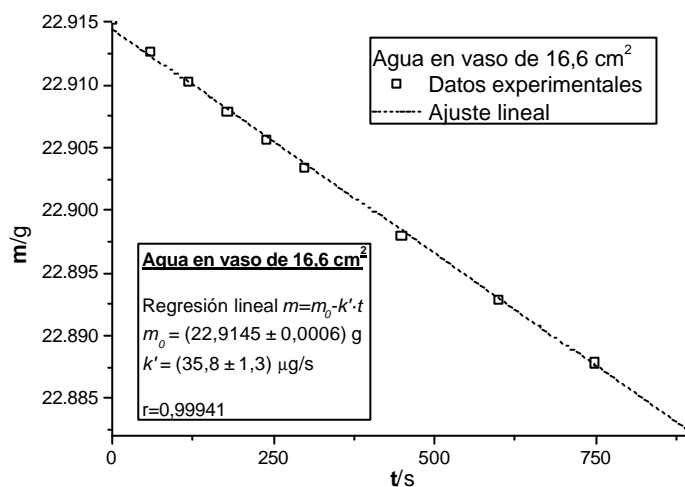


Figura 1. *Cinética de evaporación del agua.*

Usando recipientes de superficie conocida, de distintos tamaños, se comprueba que la relación entre la constante cinética y la superficie del recipiente es constante (siempre que el tamaño del recipiente sea suficiente como para que la influencia del menisco sea despreciable) (ec. 2). Esta influencia se puede comprobar en la Figura 2.

$$k' = k \cdot A \quad [2]$$

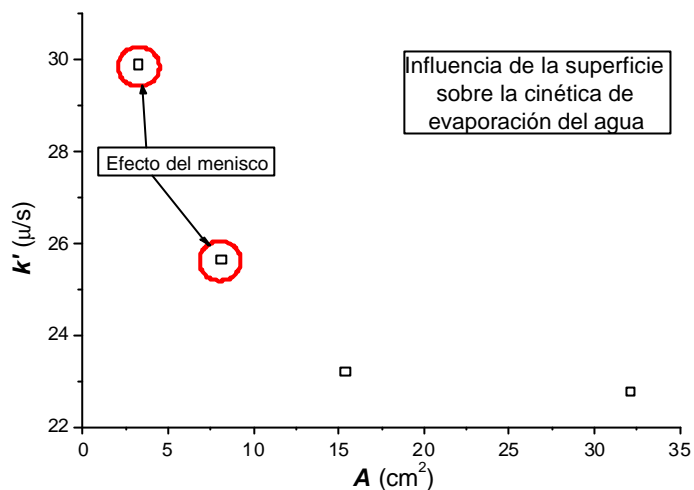


Figura 2. Relación entre la velocidad de evaporación y la superficie.

La deposición cuidadosa de una disolución de un ácido graso en cloroformo sobre el agua provoca que, tras la evaporación del disolvente, se forme una capa de moléculas de ácido graso sobre la superficie del agua (Figura 3), disminuyendo su velocidad de evaporación. Una vez que la superficie esté totalmente recubierta de ácido graso (Figura 4) la velocidad no varía aunque se siga añadiendo más ácido.

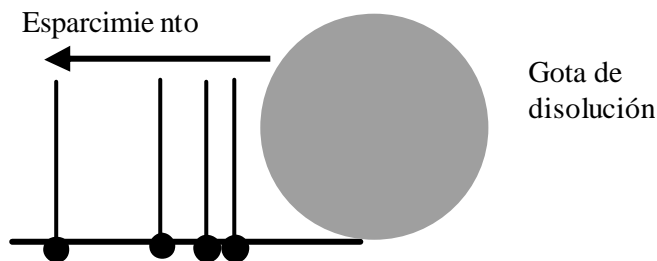


Figura 3. Formación de una monocapa de material insoluble (1).

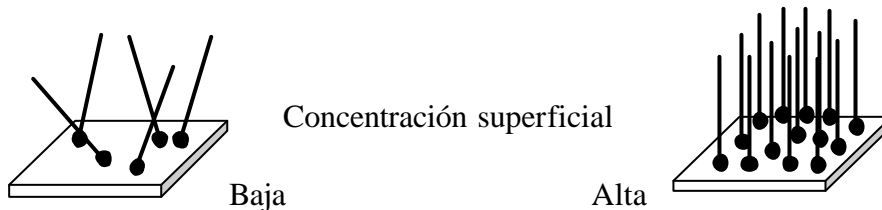


Figura 4. Ordenación de la monocapa en función de la concentración superficial (1).

Por lo tanto, haciendo medidas sucesivas de la velocidad de evaporación añadiendo cantidades conocidas de ácido graso, en el mismo recipiente, se podrá determinar la cantidad de ácido graso necesaria para recubrir completamente la superficie del agua. Conocida la cantidad de ácido y la superficie de agua recubierta, el cálculo del área ocupada por cada molécula es inmediato.

### **3. VIRTUALIZACIÓN**

La generación de los materiales que el alumno utilizará para la preparación de la práctica supone tres niveles de complejidad creciente:

1. Redacción de material escrito:

a.- Fundamento teórico de la práctica, explicado para el nivel de conocimiento de los alumnos.

b.- Procedimiento experimental, incluyendo procedimientos normalizados de trabajo para la pesada, preparación de disoluciones y deposición de tensioactivos sobre agua.

c.- Tratamiento de los datos experimentales: procedimientos para el ajuste por mínimos cuadrados y tratamiento de errores.

2.- Filmación del desarrollo experimental de la práctica, donde se vean claramente los distintos pasos del procedimiento experimental, y se aprecie la manera de resolver las dificultades y errores más habituales. También puede incorporarse la filmación de casos en los que se ve la influencia de factores no deseados (menisco, etc.).

3.- Desarrollo de un conjunto de programas que permitan la simulación por ordenador de los distintos pasos del procedimiento experimental, de forma que el alumno pueda realizar la práctica en un ordenador, variando a su gusto los parámetros del problema (masa de agua, superficie del recipiente, molécula de ácido graso utilizada, concentración de la disolución y volumen de disolución depositado sobre el agua).

Por último, todo este material se puede reunir en una presentación de hipertexto (HTML o semejante), que permita su manejo, bien de forma individual, bien por Internet, en una página Web o a través de un "campus virtual". Esta última opción facilita la interacción entre el profesor y el alumno, de forma que el profesor controle el dominio que el alumno tiene de la práctica, e incluso decidir cuándo puede realizarla en el laboratorio.

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. J. Bertrán, J. Núñez (coords.), *Química Física. vol. II. cap.48, pp.1188-1190*. Ed. Ariel, Barcelona (2002)

# LOS TRABAJOS PRÁCTICOS DE QUÍMICA EN LOS NIVELES INICIALES DE LA ENSEÑANZA UNIVERSITARIA: APLICACIÓN A UN PRIMER CURSO DE INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA

*Juan Antonio Llorens Molina, Ricardo López Rodríguez*

Escuela Técnica Superior del Medio Rural y Enología  
Universidad Politécnica de Valencia, Avda. Vicente Blasco Ibáñez, 21  
46010 Valencia (España). juallom2@qim.upv.es, rilopez@fis.upv.es

## 1. INTRODUCCIÓN

Si analizamos el papel de los trabajos prácticos en la educación científica a lo largo de las últimas décadas, observaremos que han estado orientados desde puntos de vista ampliamente divergentes, en consecuencia con las teorías educativas subyacentes. Su función en el aprendizaje ha sido objeto de numerosos análisis críticos. En ellos queda patente la debilidad, tanto de su enfoque como mera comprobación de conocimientos ya elaborados, como de los planteamientos inductivistas (1). Desde el comienzo de la década de los 80, la creciente influencia de las orientaciones constructivistas del aprendizaje ha dado lugar a una concepción del trabajo experimental cuyo principal rasgo sería, tal vez, el énfasis concedido a su integración dentro de un proceso de aprendizaje fundamentado en la resolución de problemas. Este proceso se caracterizaría por la incorporación de procesos característicos de la construcción del conocimiento científico (2).

Por otra parte, el actual proceso de cambio en que está inmerso el sistema universitario en la Unión Europea exige una profunda revisión de la naturaleza del trabajo experimental y de la metodología para desarrollarlo. En el documento: *Tuning Educational Structures in Europe* (3) queda claramente de manifiesto su concepción como un elemento sustancial e integrado en la adquisición de las competencias propias de todos aquellos perfiles profesionales relacionados en mayor o menor grado con el aprendizaje de la Química.

## 2. ALGUNOS PROBLEMAS RELATIVOS A LOS TRABAJOS PRÁCTICOS DE QUÍMICA EN EL PRIMER CURSO DE LAS CARRERAS CIENTÍFICO-TÉCNICAS

Desde nuestro diagnóstico de la situación real con la que nos encontramos en nuestro primer curso de ingeniería técnica agrícola, hemos de referirnos a un conjunto de problemas que probablemente puedan ser bastante generalizables al conjunto de nuestro sistema universitario. Además de los relacionados con aspectos organizativos de los Centros y con las características generales del sistema educativo (condiciones de acceso a la Universidad, por ejemplo), consideramos especialmente relevantes, por la posibilidad de incidir en ellos a través de propuestas didácticas, los siguientes:

· **Actitudes del alumnado hacia las prácticas de laboratorio.**

Es posible que estemos inmersos todavía -y, tal vez, más de lo que creemos- en una cultura educativa en la que el laboratorio sigue siendo un complemento más o menos lúdico del aprendizaje. Puede, quizás, que en la enseñanza universitaria la componente lúdica ya no sea tan importante y se ponga más el acento en ese carácter complementario, basado en la adquisición sin más de métodos y destrezas a partir de la aplicación rutinaria de procedimientos a modo de receta. Estos problemas son un importante obstáculo para la introducción de innovaciones (4)

· **La integración del trabajo experimental en el conjunto de la asignatura.**

Uno de los problemas tradicionales, y muy tratado en la bibliografía, es lo que suele denominarse “ruido” cuando se desarrolla una sesión de laboratorio. Si analizamos objetivamente el flujo de información que se dirige a un alumno en una clase de prácticas, tanto cuantitativa como cualitativamente, podríamos explicarnos la baja rentabilidad educativa que, en ocasiones, tiene este tipo de tareas. Es realmente inconcebible, en un enfoque de las prácticas como actividades paralelas e independientes del desarrollo del temario, que a lo largo de una sesión ordinaria de dos o tres horas un alumno deba ser capaz, no solo de comprender el objetivo fundamental de la práctica y el sentido y utilidad de cada una de las operaciones que lleva a cabo, sino incorporar todo un cúmulo de información diversa, más o menos relevante y, muchas veces, dispersa: recomendaciones de seguridad, normas para el manejo de instrumentos, comentarios y aclaraciones, etc.

Es evidente entonces que en ese espacio de tiempo al que denominamos prácticas de laboratorio, llega a la mente del alumno una avalancha tal de información que oscurece, cuando no distorsiona, todo aquello que realmente constituye, en cuanto a su contribución al aprendizaje, el objetivo del trabajo.

Sin embargo, disminuir este “ruido” para aumentar la percepción de la “señal” es un objetivo previo a la posibilidad de introducir un enfoque constructivista de las prácticas de laboratorio. Son numerosas las aportaciones de la literatura sobre investigación didáctica que sugieren ideas e iniciativas para lograr este objetivo. Unas se refieren a las actitudes e implicación de los estudiantes (5), otras están más centradas en relación entre el conocimiento teórico y la experimentación (6,7). Muchos autores coinciden también en la importancia de las instrucciones escritas (8) así como del tipo de informe o memoria que se solicita a los alumnos dentro de una estrategia global de desarrollo de las habilidades lingüísticas a través del curriculum (9-11).

· **Necesidad de introducir métodos y estrategias coherentes de evaluación.**

Por último, hemos de hacer referencia al problema de la evaluación. Creemos que, en ocasiones, desde la práctica cotidiana, el carácter complementario y a veces marginal del trabajo de laboratorio es reforzado por criterios de evaluación según los cuales la valoración de las actividades realizadas en el laboratorio no supone una



contribución sustancial a la calificación final. Al mismo tiempo, la evaluación formativa apenas si se considera, ya que unas actividades prácticas fragmentadas, independientes y paralelas al desarrollo del curso, no pueden crear muchas oportunidades de realimentación.

En este terreno, ya hace tiempo que se han realizado esfuerzos desde la investigación didáctica para lograr una evaluación de los trabajos prácticos más completa y más favorecedora del aprendizaje. Así, por ejemplo, se han desarrollado métodos de observación para evaluar la actividad experimental en sí misma. Ello se refiere principalmente a todo lo que respecta a las habilidades manipulativas y a la aplicación correcta de los métodos experimentales, no solamente a su influencia en el resto de aprendizajes (12). También ha ido adquiriendo una importancia progresiva la integración de la evaluación del trabajo experimental dentro de lo que viene denominándose “portafolio” del estudiante (13,14)

### **3. CARACTERÍSTICAS DE NUESTRA PROPUESTA**

Nuestra propuesta de trabajo queda concretada en todos sus detalles en el material anexo que ofrecemos al presentar esta comunicación y se caracteriza principalmente por las siguientes opciones:

- Los trabajos prácticos tienen sentido en relación al conjunto de aprendizajes del curso. Esta relación no es tanto una concordancia temática sino una integración en un único conjunto de actividades con un hilo conductor común. El curso al que hacemos referencia (Química General en el primer curso de Mecanización Agraria y Construcciones Rurales, de 4,5 créditos) tiene dos objetivos básicos:

1. Interpretar las propiedades macroscópicas de los materiales a partir de aspectos de la estructura atómico-molecular.

2. Proporcionar una visión integrada de la reacción química, referida a los intercambios materiales y energéticos, incorporando un tratamiento unitario de los equilibrios químicos.

- Los métodos y técnicas de trabajo no se incorporan como una finalidad en sí misma, sino como instrumentos para resolver problemas que puedan tener sentido para el alumno.

- La sesión semanal de prácticas es solamente un espacio más dentro de una secuencia de actividades que se desarrollan a través de seminarios, tutorías colectivas y trabajos complementarios elaborados en pequeños grupos.

- La tendencia metodológica en la que se inspira el planteamiento de las prácticas pretende aproximarse, en la medida de lo posible, a un tratamiento análogo al de la resolución de problemas. En realidad, muchas prácticas de laboratorio pueden enfocarse como problemas cuya resolución requiere medios de carácter experimental, además de los matemáticos. Este enfoque implica la incorporación de procesos característicos de la metodología científica: identificación y delimitación de problemas, formulación de hipótesis, etc.

- Las actividades experimentales deben dar lugar a un documento escrito (cuaderno de laboratorio) que debe reunir todas las observaciones, dudas, reflexiones teóricas, orientaciones del profesorado. La evaluación de este material también forma parte de la evaluación general del curso.

#### **4. CARACTERÍSTICAS DEL TRABAJO EXPERIMENTAL PROPUESTO.**

##### **4.1. Hilo conductor del trabajo experimental**

Las actividades experimentales que proponemos giran en torno a los siguientes problemas, relacionados entre sí:

- Relación entre la composición de una aleación (acero) y sus propiedades.
- La corrosión, analizando las formas alternativas de protección, prestando especial atención a la protección catódica por su fundamentación electroquímica.
- La aplicación de los polímeros como materiales alternativos (Kevlar, por ejemplo) y la extensión de su estudio a algunas reacciones de síntesis de polímeros, así como a algunos métodos sencillos para su identificación.

##### **4.2. Contenido de las sesiones de trabajo en el laboratorio**

El trabajo en el laboratorio se realiza a través de siete sesiones semanales de dos horas. Éstas son:

a.- Manejo de datos experimentales. Cálculos básicos.

En esta sesión se realiza una revisión de los cálculos relacionados con la preparación de disoluciones, incidiendo en los cambios de unidades. También se plantea en ella el ajuste por mínimos cuadrados.

b.- Descripción de las instalaciones del laboratorio y de las normas de seguridad. Manejo de la balanza y el material volumétrico.

Se pretende familiarizar al alumnado con el laboratorio y sus instalaciones, incidiendo sobre todo en las principales normas de seguridad: localización de extintores, botiquín, eliminación de residuos, etc. También se practica el manejo de probetas, pipetas, buretas y matraces aforados, así como de las balanzas.

c.- Preparación y normalización de disoluciones.

Se lleva a cabo la normalización del  $\text{KMnO}_4$  con oxalato potásico como patrón primario, y la posterior preparación de disoluciones patrón que servirán para obtener, en la sesión siguiente, la curva de calibrado con el espectrofotómetro.

d.- Determinación del Mn en aceros por un método espectrofotométrico. Factores que afectan a la corrosión del acero.

La primera parte de la sesión se dedica a la oxidación de una muestra de acero (grapas, por ejemplo) y la determinación de su contenido en Mn, como Mn(VII), mediante la lectura de la absorbancia de la disolución obtenida a 525 nm. A partir de la curva de calibrado se obtiene su concentración y, mediante los cálculos pertinentes, el % de Mn en la muestra. Durante el desarrollo de la sesión se lleva a cabo atención

la preparación del experimento acerca de los factores que afectan a la corrosión del acero, concretamente, la influencia del oxígeno disuelto en el agua y el pH del medio.

e.- Determinación potenciométrica del pH.

Dado que uno de los factores que se estudian es la acidez del medio, se introduce el empleo del pHmetro y se aplica a la medida del pH en los diferentes sistemas investigados. En función del tiempo disponible, para practicar el manejo de este instrumento, puede determinarse también la graduación de un vinagre comercial.

f.- Naturaleza electroquímica de la corrosión. Protección catódica.

Este trabajo experimental se basa en la identificación de las áreas anódicas y catódicas de una pieza de acero sometida a tensiones mecánicas (doblado y rayado) y unidas a metales más o menos activos (cinc y cobre). Posteriormente se discute una breve demostración experimental sobre la protección catódica.

g.- Síntesis y reconocimiento de polímeros. Manejo de modelos moleculares.

Esta sesión tiene como punto de partida la consideración de los polímeros como material alternativo al acero, a través del análisis de un documento acerca del Kevlar. La sesión de laboratorio consta de un conjunto de pequeñas manipulaciones: despolimerización y repolimerización del polimetilmetacrilato, obtención del nilón y de una resina de urea-formaldehído, identificación de polímeros por la forma de combustión y reconocimiento del PVC mediante el test de Beilstein. La práctica se combina, voluntariamente, en horario de tutoría, con la representación mediante modelos moleculares de algunos ejemplos de reacciones de adición y condensación.

#### **4.3. Actividades asociadas a las prácticas**

Las prácticas se complementan con otras actividades, como son:

##### **a. Seminarios**

Para coordinar y fundamentar adecuadamente las prácticas en el contexto del curso, se realizan tres seminarios basados en actividades tutorizadas:

a) Espectrofotometría UV-visible.

b) Revisión de los conceptos de ácido-base y cálculos sencillos sobre el pH de disoluciones.

c) Revisión de los conceptos de oxidación-reducción y su aplicación a las pilas galvánicas, estableciendo la escala de potenciales de reducción.

Estos seminarios constan de un programa de actividades asociadas a una presentación en diapositivas mediante la aplicación *power-point* que es trabajada individualmente y discutida en una sesión de dos horas.

##### **b. Trabajos monográficos en pequeños grupos**

Consisten en una búsqueda bibliográfica, un informe y un resumen del mismo. Los temas tratados pretenden establecer los problemas sobre los que se introducen algunas prácticas y son:

- Naturaleza de las aleaciones y composición de los aceros. Influencia de determinados metales como el Mn. La corrosión del acero: naturaleza electroquímica e impacto económico.

- Polímeros y agricultura. El objetivo es la descripción de las principales áreas de utilización de los polímeros en agricultura, especialmente, en lo que respecta a su aplicación en cubiertas de invernaderos.

#### **4.4. La evaluación del trabajo experimental**

La calificación global del curso se distribuye así: un 55 % a los conocimientos teóricos y problemas, un 20 % a los trabajos monográficos en grupo y un 25 % al conjunto de las actividades relacionadas con las prácticas de laboratorio, según la siguiente distribución:

- 5 % a la media de las calificaciones obtenidas en un test previo realizado por los grupos de prácticas, al principio de cada sesión, sobre conocimientos previos requeridos.

- 5 % a la estructura y elaboración del cuaderno, según un conjunto de criterios de calidad que se hace público a principio del curso. Del cuaderno de laboratorio se realiza una evaluación intermedia con finalidad formativa.

- 10 % a la puntuación de un examen sobre cuestiones de razonamiento experimental en el que pueden consultar el cuaderno de laboratorio. A través de estas cuestiones se pretende incidir en los aspectos característicos de la metodología científica que han resultado más explícitos durante el desarrollo de las prácticas.

- 5 % Presentación en *power-point* de una práctica y exposición de la misma.

#### **5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

A partir de los resultados obtenidos el presente curso mediante la aplicación de un cuestionario, se aprecia un elevado grado de satisfacción con el contenido de las prácticas que no concuerda con el rendimiento académico, inferior al del resto de contenidos. Por otra parte, una evaluación más adecuada del trabajo experimental requeriría incorporar la manipulación en sí y no tan sólo su posible efecto en la adquisición de conceptos. Ello podría lograrse a través de un examen basado en la resolución de un problema experimental relacionado con las prácticas o bien mediante métodos de observación. Ambas alternativas tropiezan con importantes limitaciones de carácter organizativo: tiempo disponible y personal dedicado a la supervisión de las prácticas (actualmente las dirige exclusivamente el profesor con grupos de 20-25 alumnos distribuidos en parejas).

Las evaluaciones iniciales de cada práctica presentan rendimientos muy bajos o, lo que es lo mismo: el alumnado llega al laboratorio generalmente sin haber preparado el trabajo. Posiblemente, deban modificarse los criterios de calificación correspondientes a estas pruebas en el sentido de darles un carácter eliminatorio y no simplemente una contribución del 5 %.

También parece necesario avanzar hacia una organización más flexible del tiempo asignado al laboratorio, para favorecer la integración del trabajo experimental en el resto de contenidos del curso concretamente, tanto para favorecer la participación del alumnado en el diseño de los experimentos, como para aumentar la comprensión de sus fundamentos teóricos.

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. M. Miguens, R.M. Garrett, *Enseñanza de las Ciencias*, **1991**, Vol.9, nº 3, 229-236.
2. T.W. Shiland, *J. Chem. Ed.*, **1999**, Vol. 76, 107.
3. Mitchell, Whewell, *Chemistry Subject Area Group: The Chemistry "Eurobachelor"*. En: *Tuning Educational Structures in Europe*. Comisión Europea de Educación y Cultura, 111-123 (2003).
4. M.J. Insausti, *Enseñanza de las Ciencias*, **1997**, Vol. 15, nº 1, 123-130.
5. D. Olney, *J. Chem. Ed.*, **1997**, Vol. 74, 1343.
6. M.S. Byrne, *Ed. Chem.*, **1990**, Vol. 27, nº 1, 12-13.
7. M.G. Seré, *Enseñanza de las Ciencias*, **2002**, Vol. 20, nº 3, 357-368.
8. A.H. Johnstone, K.M. Letton, *Ed. Chem.*, **1990**, Vol. 27, nº 1, 9-11.
9. J.P. Lowe, *J. Chem. Ed.*, **2001**, Vol. 78, 1185.
10. L. Tilstra, *J. Chem. Ed.*, **2001**, Vol. 78, 762.
11. R.J. Whelan, R.N. Zare, *J. Chem. Ed.*, **2003**, Vol. 80, 904-906.
12. J.A. Shymansky, J.E. Penick, *Sci. Ed.*, **1979**, Vol. 63, nº 2, 195-203.
13. C.F. Adamchik, *J. Chem. Ed.*, **1996**, Vol. 73, 528.
14. A. Phelps *et al.*, *J. Chem. Ed.*, **1997**, Vol. 74, 528.



# EL PRINCIPIO DE ARQUÍMEDES. APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE MONOCRISTALES Y POLVOS POLICRISTALINOS

*Garikoitz Beobide, Óscar Castillo, Pascual Román*

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología  
Universidad del País Vasco. Apartado 644, 48080 Bilbao. pascual.roman@ehu.es

*Con ocasión del Año Internacional de la Física, se presenta un método sencillo y práctico para determinar la densidad de sólidos y líquidos, basado en el principio de Arquímedes. El método, que se emplea en docencia e investigación universitarias, sirve para determinar la densidad de los sólidos en forma de monocristales y se ha extendido a los que se presentan como polvos policristalinos. También permite medir las densidades de líquidos con una gran precisión. En realidad, se trata de una práctica de Física a microescala, que puede realizarse en cualquier laboratorio dotado de una balanza de precisión. En este caso se aplica a la medida de la densidad de la sal común, el azúcar y el bicarbonato de sodio.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde la década de los años 1980 (1), nuestro grupo viene empleando un método sencillo y práctico, en la docencia e investigación universitarias, para la determinación de la densidad de sólidos y líquidos en pequeñas cantidades. El método está basado en el principio de Arquímedes (Siracusa, actual Italia, ca 287 a.C. - Siracusa., 212 a.C.), sin duda, el mayor matemático, físico, ingeniero e inventor de la antigüedad (2). Con el fin de contribuir al Año Internacional de la Física, se pretende en esta ocasión compartir el método que nuestro grupo de Química Inorgánica emplea desde hace más de veinte años, con los profesores de Física y Química de todos los niveles educativos, por su sencillez rapidez, y facilidad de aplicación en cualquier laboratorio dotado de una balanza de precisión y unos accesorios de bajo coste. Para esta ocasión, se han seleccionado unos productos químicos en estado sólido fáciles de conseguir, puesto que se encuentran en la cocina de todas las casas, y son de consumo habitual. Se trata de la sal común o de mesa (NaCl), azúcar o sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) y bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>). Además, se miden dos disoluciones de CuSO<sub>4</sub> cuyas densidades son: 1,053 y 1,055 g/cm<sup>3</sup>, que se emplean para conocer la densidad de la sangre en mujeres y hombres, respectivamente.

## 2. EL MÉTODO

El principio de Arquímedes afirma que “todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso de fluido desalojado” (3).

El procedimiento empleado es el siguiente: se pesa una bola de acero galvanizado (antes se utilizaba una bola de vidrio llena de mercurio) en tres fluidos distintos: aire, agua y una mezcla de líquidos miscibles en la que flota la muestra y no se disuelve.

Cuando se realiza cada pesada, la bola está en equilibrio estático (Ecs. 1 y 2)

$$\sum \vec{F} = 0 \quad (1)$$

$$\vec{W}_{real} + \vec{E} + \vec{T} = 0 \Rightarrow \vec{W}_{real} = -\vec{E} - \vec{T} \quad (2)$$

Sobre la bola actúan tres fuerzas:

- la que ejerce la balanza (T, hacia arriba),
- la que ejerce el fluido en el que está sumergida la bola (E, hacia arriba), y
- el peso real de la bola ( $W_{real}$ , hacia abajo).

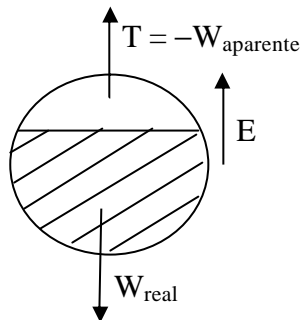


Figura 1. Fuerzas que operan sobre la bola sumergida en un fluido.

La bola se pesa en:

**2.1. Aire** (Ec. 3)

$$W_a + E_a = W_r \rightarrow W_a + D_a Vg = W_r \quad (3)$$

V = volumen de la bola ( $\text{cm}^3$ );  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ ;  $W_a$  = peso de la bola en el aire; y  $D_a$  = densidad del aire.

**2.2. Agua** (Ec. 4)

$$W_w + E = W_r \rightarrow W_w + D_w Vg = W_r \quad (4)$$

$W_w$  = peso de la bola en el agua y  $D_w$  = densidad del agua.

De estas pesadas se pueden obtener el peso real de la bola y su volumen (Ecs. 5 y 6):

$$W_r = \frac{W_a D_w - W_w D_a}{D_w - D_a} \quad (5)$$

$$V = \frac{W_a - W_w}{g(D_w - D_a)} \quad (6)$$

Si ahora se pesa la bola sumergida en un fluido de densidad desconocida, se puede obtener su densidad.



### 2.3. Mezcla de líquidos (igual a la densidad del sólido) (Ecs. 7 y 8).

Para aplicar el método de Arquímedes se ha de lograr que la muestra flote en la mezcla de líquidos. En el punto de equilibrio, la densidad de la mezcla iguala a la del sólido objeto de estudio.

$$W_m + E_m = W_r \rightarrow W_m + D_m Vg = W_r \quad (7)$$

$W_m$  = peso de la bola en la mezcla de líquidos y  $D_m$  = densidad de la mezcla de líquidos.

$$D_m = \frac{W_r - W_m}{gV} \quad (8)$$

Sustituyendo las ecuaciones 5 y 6 en la expresión 8, se tiene la expresión 9:

$$D_m = \frac{W_a - W_m}{W_a - W_w} D_w + \frac{W_m - W_w}{W_a - W_w} D_a \quad (9)$$

Como  $D_a \ll D_w$ ,  $D_a$  [(1 bar y 300 K)] = 1,161 g/L y  $D_w$  (20 °C) = 998,2063 g/dm<sup>3</sup> y  $|W_m - W_w| \sim |W_a - W_m|$ , siendo el segundo factor mucho menor que 1/857 (error = 0,001163). Este es un error positivo sobre el resultado final. Por tanto, se tiene la expresión:

$$D_m = \frac{W_a - W_m}{W_a - W_w} D_w \quad (10)$$

Si no es necesaria tanta precisión, se puede eliminar el segundo factor y además, realizar una segunda aproximación ya que si se considera que  $D_w$  (20 °C) = 1,000 g/cm<sup>3</sup>, el error cometido es de 0,0018. Este es un error positivo sobre el resultado final. Así, se llega a la expresión 11:

$$D_m = \frac{W_a - W_m}{W_a - W_w} \quad (11)$$

En definitiva, si se considera la expresión 11, la determinación de la densidad del sólido (monocristal o polvo policristalino) que se quería conocer se reduce a hacer tres pesadas de la bola en la balanza analítica de precisión.

### 3. MATERIALES Y REACTIVOS

Para aplicar el principio de Arquímedes y los otros métodos se precisan los siguientes materiales y reactivos:

- Materiales

- 1 pieza de madera de 160 x 60 x 4 mm
- 2 piezas de madera de 60 x 30 x 25 mm
- Accesorio para hacer pastillas en un equipo espectroscopia infrarroja
- Accesorio para medir densidades (para balanza de precisión *Sartorius* modelo R200D)
- Balanza analítica de precisión (*Sartorius* modelo R200D)
- Bola de acero galvanizado
- Bola de vidrio macizo
- Calibre
- Espátula
- Hilo de cobre
- Mano de mortero
- Mortero

Pesasustancias • Pinzas • Pipeta • Probeta graduada de 15 ml • Termómetro • Tubos de ensayo • Varilla de vidrio maciza (agitador) • Vasos de precipitados • Vidrio de reloj.

#### Reactivos

Acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ;  $D = 0,790 \text{ g/cm}^3$ ) • Agua destilada • Azúcar (Sacarosa) • Bicarbonato de sodio • Dibromometano ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ;  $D = 2,18 \text{ g/cm}^3$ ) • Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $D = 0,789 \text{ g/cm}^3$ ) • Sal común o de mesa (Cloruro de sodio) • Sulfato de cobre(II) (*Diagnostic Grifols*, S.A Ref. 216741,  $D = 1,053 \text{ g/cm}^3$ . Ref. 216742,  $D = 1,055 \text{ g/cm}^3$ ) • Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ;  $D = 2,18 \text{ g/cm}^3$ )

### 4. LA MEDIDA

Para determinar la densidad de un sólido en forma de monocristal o de polvo policristalino, por el método de Arquímedes o de flotación, es preciso realizar tres pesadas de la bola en aire, agua y en la mezcla de líquidos miscibles cuya densidad iguala a la del sólido objeto de medida. Para ello, se dispone la probeta en la balanza de precisión como se indica en la Figura 2. Tras las pesadas, se aplica la ecuación 11. Es conveniente realizar varias medidas, enrasando hasta la misma marca de la probeta graduada los diferentes líquidos y de esta manera se puede obtener la desviación estándar de la densidad del sólido.

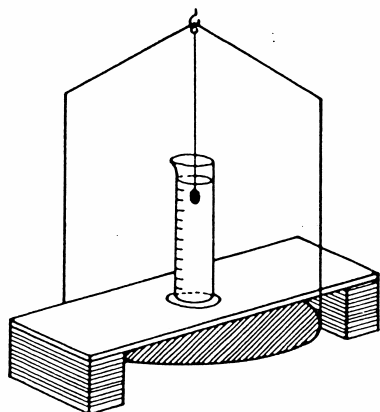


Figura 2. Esquema de la balanza y balanza usada para determinar  $W_a$ ,  $W_w$  y  $W_m$ .

### 5. EJEMPLOS

#### 5.1. Sólidos

Para determinar la densidad de los sólidos en forma de monocristal y polvo policristalino se han seleccionado azúcar, sal de mesa y bicarbonato de sodio (ver

Figura 3). En el segundo caso, se hace una pastilla con el polvo finamente dividido, con un mortero, con los accesorios empleados en la preparación de las pastillas usadas en el infrarrojo. De la pastilla se separa una pequeña porción del tamaño de un monocristal con una cuchilla.

Con fines comparativos se han realizado medidas de la densidad de los mismos sólidos por otros métodos con el fin de establecer su comparación.



Figura 3. Compuestos sólidos utilizados en la determinación de su densidad.

En la tabla 1 se recogen los resultados obtenidos por el método de Arquímedes o flotación para los compuestos azúcar, sal de mesa y bicarbonato de sodio en forma de monocristal y polvo policristalino, junto con otros métodos ensayados con fines comparativos.

Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos por el método de flotación para la densidad de los sólidos en forma de monocristal y de polvo policristalino y otros métodos.

Método	Compuesto					
	Azúcar / Sacarosa (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )		Sal común o de mesa (NaCl)		Bicarbonato de sodio (NaHCO <sub>3</sub> )	
	D <sub>exp</sub>	Error (%)	D <sub>exp</sub>	Error (%)	D <sub>exp</sub>	Error (%)
Medida en probeta	1,05	33,84	1,51	30,25	1,49	31,02
Pastilla prensada. Medición geométrica	1,407	11,34	2,002	7,53	2,008	7,03
Pastilla de polvo policristalino. Flotación	1,586(4)	0,06	2,167(5)	0,09	2,150(6)	0,46
Monocristal. Flotación	1,594(2)	0,13	2,160(6)	0,23	2,158(5)	0,09
Densímetro	1,550	2,33	2,156	0,42	2,170	0,46
Densidad teórica	1,587		2,165	2,16	2,16	

$$\text{Error} = \left| \frac{(D_{\text{exp}} - D_{\text{teor}})}{D_{\text{teor}}} \cdot 100 \right|$$

Para obtener el producto en su forma policristalina (polvo) se ha realizado una molienda, empleando un mortero, con el fin de obtener un tamaño de partícula de grano fino y poder lograr una mejor compactación de la muestra en las medidas. Las pastillas se han preparado a partir del polvo del producto, utilizando una prensa hidráulica y aplicando una presión de 10 bares.

A continuación, se describen los diferentes métodos de medición empleados:

**Medida en probeta.** Este método consiste en el llenado de una probeta con la muestra en su forma policristalina molida hasta un determinado nivel de referencia. Se compacta la muestra con un émbolo y posteriormente se pesa. Empleando la ecuación  $D = M/V$  ( $D =$  densidad ( $\text{g/cm}^3$ ),  $M =$  masa ( $\text{g}$ ),  $V =$  volumen ( $\text{cm}^3$ )) puede hallarse fácilmente un valor aproximado de la densidad. Se observa que los resultados muestran una gran desviación respecto al valor real de la muestra.

**Medida en pastilla.** Para aplicar este método se prepara una pastilla de la muestra policristalina empleando una prensa hidráulica a una presión de 10 bares de un peso y grosor suficientes. A continuación, se miden las dimensiones de la pastilla empleando un calibre lo que ha permitido calcular su volumen. Después de pesar la pastilla se determina su densidad empleando la misma relación que en el método anterior.

**Método de Arquímedes o de flotación.** El método, que se ha detallado anteriormente, se aplica tanto a un monocristal como a una esquirla de una pastilla prensada del producto en su forma pulverulenta (“falso monocristal”).

**Método del densímetro** permite realizar rápidamente y con una precisión aceptable la medida de densidad de sólidos o de líquidos. Sin embargo, una de sus limitaciones es que se necesita una cantidad considerable de muestra y el accesorio apropiado. En este caso, se han realizado las medidas de una pastilla preparada a partir del polvo policristalino.

## 5.2. Líquidos

Para determinar la densidad de los líquidos por el método de Arquímedes es preciso realizar las mismas tres pesadas de la bola en aire, agua y en el líquido cuya densidad se desea conocer, de igual modo que en el caso del sólido. Las disoluciones elegidas son dos disoluciones acuosas de sulfato de cobre(II) de densidades conocidas cuyos valores son  $1,053$  y  $1,055 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente (Figura 4). Estas disoluciones se emplean en los equipos de donación de sangre para realizar un test preliminar con una gota de sangre del donante. Ésta depende del número y morfología de los hematíes o glóbulos rojos, de su contenido en hemoglobina (Hb) y de las proteínas plasmáticas. Mediante una serie de concentraciones de la solución de sulfato de cobre(II), se puede determinar la densidad total de la sangre y estimar la concentración de Hb en sangre, para discriminar donantes y proceder a la extracción. Al dejar caer una gota de sangre en una solución de sulfato de cobre(II), la gota queda rodeada por una membrana de proteinato de cobre(II) que la aísla de la solución. Cuando la gota flota sobre la solución de sulfato de cobre(II) la concentración de Hb es menor que la de la tabla 3 y el donante es rechazado. Las disoluciones empleadas para

mujeres y hombres son de 1,053 y 1,055 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para las densidades de las dos soluciones de sulfato de cobre(II) y sus errores comparados con los valores facilitados por el fabricante y la concentración aproximada de hemoglobina.



Figura 4. Soluciones de sulfato de cobre(II) de densidades 1,053 y 1,055 g/cm<sup>3</sup>.

La bola empleada en estas medidas es de vidrio macizo, ya que la bola de acero galvanizado es atacada por las disoluciones de sulfato de cobre(II).

Tabla 2. Comparación de los resultados obtenidos para la densidad de líquidos (Disoluciones acuosas de CuSO<sub>4</sub> de densidades 1,053 y 1,055 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C)

Disoluciones	D <sub>exp</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Error (%)	D <sub>teor</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Concentración aprox. Hb (g/dl)
Mujer	1,0530(1)	0,00	1,053	12,5
Hombre	1,0550(1)	0,00	1,055	13,5

## 6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos de los métodos expuestos para la determinación de la densidad de sólidos y líquidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El método de Arquímedes es el más sencillo, económico, rápido, respetuoso con el medio ambiente y preciso de los métodos estudiados. El error en la medida de la densidad de la esquirra de polvo cristalino se halla entre 0,06 y 0,46%, mientras que el del monocristal está comprendido entre 0,09 y 0,23%. El método de la probeta es el más impreciso y el que requiere más muestra. No es recomendable. El procedimiento de la pastilla prensada y pesada da un error entre 7,03 y 11,34%. Es poco preciso. El densímetro da errores aceptables, pero se requiere gran cantidad de muestra.

2. El método de Arquímedes puede ser aplicado a un gran número de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos en forma de monocristal o de polvo policristalino.

3. Los disolventes más apropiados tienen su densidad comprendida entre  $D = 0,69 \text{ g/cm}^3$  para el isooctano y  $D = 3,32 \text{ g/cm}^3$  para el yoduro de metileno, y entre  $D = 1,20 \text{ g/cm}^3$  para una solución acuosa de NaCl y  $D = 4,3 \text{ g/cm}^3$  para el formiato-malonato de talio(I).

4. La volatilidad de los disolventes no afecta sustancialmente a la medida de densidad.

5. Las mezclas de disolventes se pueden guardar para realizar nuevas medidas. Se pueden usar disolventes impurificados con tal de que las muestras sean insolubles en ellos.

6. El método de flotación sólo requiere dos o tres monocristales o un poco de polvo para hacer la pastilla. Los demás requieren más cantidad de muestra y son menos precisos.

7. Se ha comprobado que hay muy pocas diferencias en la determinación de la densidad utilizando las ecuaciones 9, 10 y 11.

8. Los monocristales se pueden recuperar después de ser lavados y secados para otros usos. El procedimiento es no destructivo y constituye un buen ejemplo de práctica a nivel de microescala y de respeto al medio ambiente. Al final de la práctica se pueden recuperar todos los productos objeto de estudio y los disolventes.

9. Los resultados obtenidos por el método de Arquímedes para la determinación de la densidad en líquidos son excelentes como se puede apreciar en los errores obtenidos (0,00%) en las disoluciones de sulfato de cobre(II).

10. El método de Arquímedes o de flotación se emplea en docencia e investigación universitarias (4), pero se puede aplicar a otros niveles de la enseñanza de la Física y la Química. Sólo se precisa disponer de una balanza analítica de precisión.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Luis Elcoro su colaboración en la discusión de las ecuaciones empleadas, a Iraide Valdés y Ander Celaya la realización de algunas medidas, y al Ministerio de Educación y Ciencia la ayuda económica del proyecto MAT 2002-03166.

## REFERENCIAS

1. P. Román, J.M. Gutiérrez-Zorrilla, *J. Chem. Ed.*, **1985**, Vol. 62, 167.
2. Biografía de Arquímedes (Visitada el 21/3/2005), en:  
<http://www.biografiasyvidas.com/biografia/a/arquimedes.htm>
3. Desarrollo matemático del método de Arquímedes (Visitada el 21/3/2005), en:  
<http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/fluidos/estatica/arquimedes/arquimedes.htm>
4. A. Luque, J. Sertucha, O. Castillo, P. Roman, *New J. of Chemistry*, **2001**, Vol. 25, 1208.

## ESTUDIO CINÉTICO DE UNA REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA DE CLORURO DE TERCBUTILO

*Ascensión Fernandez López, María José Molina Rubio, Isabel Paz Antolín*  
Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente  
E.T.S.Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid  
José Gutierrez Abascal 2, 28006 Madrid  
afernandez@etsii.upm.es, mjmolina@etsii.upm.es, isabel.paz@upm.es

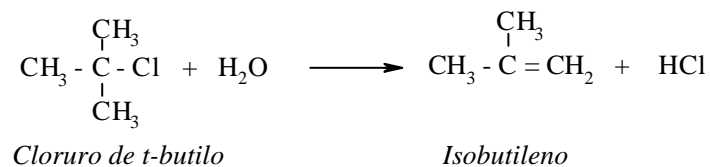
*El objeto de nuestra presentación es una práctica de laboratorio de Química, que consiste en estudiar la cinética de una reacción de sustitución nucleófila de un compuesto orgánico. La puesta en práctica de esta experiencia permite al alumno alcanzar una serie de objetivos de contenido, así como objetivos metodológicos que complementan las enseñanzas teóricas en el estudio de la Química universitaria.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Para conocer una reacción química y el camino a través del cual transcurre, es preciso emplear la Cinetoquímica, estudiar la velocidad de la reacción y los factores que influyen sobre ella.

En esta experiencia se estudia la influencia que determinados factores tienen sobre la velocidad de una reacción y, a partir de los resultados obtenidos, el alumno es capaz de comprobar el mecanismo propuesto y controlar cinética y termodinámicamente una reacción concreta.

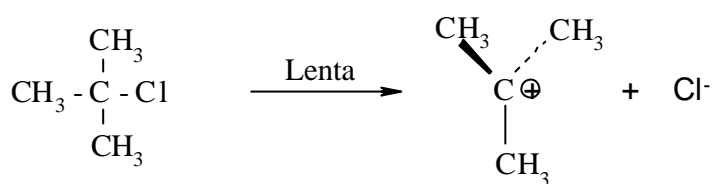
La reacción estudiada en esta práctica es la sustitución nucleófila del cloruro de terc-butilo utilizando como nucleófilo agua y como medio de reacción mezclas de agua y acetona. El producto principal es el alcohol tercbutílico, obteniéndose como producto secundario pequeñas cantidades de isobutileno. Las reacciones globales que tienen lugar son las siguientes:



En ambas reacciones se obtiene como subproducto ácido clorhídrico, por lo que es posible estudiar su cinética, midiendo el tiempo necesario para la neutralización de una determinada cantidad de hidróxido sódico que se añade a la mezcla de reacción.

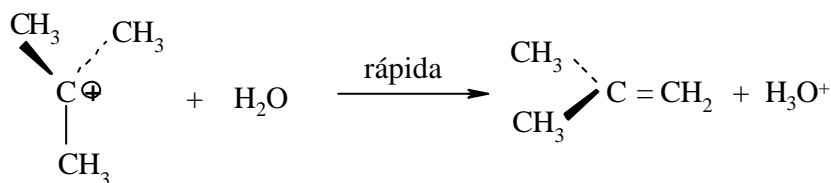
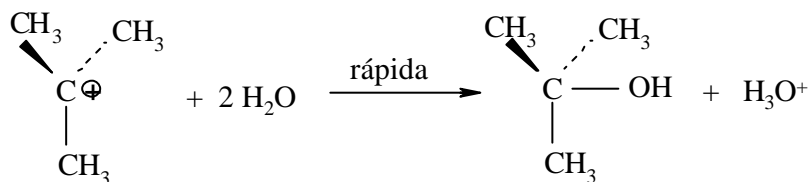
La primera de estas reacciones es una sustitución nucleófila de orden uno (SN1) y la segunda es una eliminación también de orden cinético uno (E1). La velocidad de reacción para ambas, depende de la concentración de halogenuro de alquilo terciario, siendo  $v = K [R-X]$ . Se trata de reacciones que transcurren en dos etapas con formación de un carbocatión como intermedio de reacción común a ambos mecanismos, como podemos observar:

### 1ª Etapa:



SEPARACIÓN DEL GRUPO SALIENTE  
PARA PRODUCIR UN CARBOCATION 3°

### 2ª Etapa:



ATAQUE DEL NUCLEÓFILO AL CARBOCATION  
PARA FORMAR EL PRODUCTO



## 2. OBJETIVOS

Dado que esta práctica se va a impartir en la asignatura de Experimentación de Química II de segundo curso de la titulación de Ingeniero Químico, los objetivos a alcanzar por el alumno mediante esta experiencia de laboratorio son de distinta naturaleza a los de otras titulaciones.

Por un lado conceptuales, que van a permitir al alumno dar el significado “real” o experimental a los contenidos aprendidos en niveles de enseñanza anteriores como son el concepto de enlace químico en sus distintos tipos, estructura molecular, los conceptos básicos ácido-base, el concepto de equivalente, reacción de neutralización, velocidad de reacción, mecanismo o camino de reacción, intermedio de reacción, control cinético, control termodinámico y otros.

Por otro lado, el alumno alcanza objetivos metodológicos, ya que mediante el desarrollo de la experiencia aprende a diseñar su estrategia propia de trabajo en el laboratorio.

Por último, el objetivo experimental de esta práctica es estudiar la influencia sobre la velocidad de la reacción de sustitución nucleófila de un halogenuro de alquilo, de los siguientes factores:

- Grado de conversión.
- Concentración de halogenuro.
- Naturaleza del disolvente.
- Temperatura.
- Estructura molecular del halogenuro de alquilo.

## 3. MATERIALES Y REACTIVOS

Para el desarrollo de esta práctica se necesita lo siguiente:

- Agitador magnético.
- Baño termostatzado.
- Baño de hielo.
- Termómetro.
- Cronómetro.
- 2 Vasos de precipitado de 25 mL y 1 de 100mL.
- 2 Pipetas graduadas de 2 mL y 1 de 10 mL.
- Disolución 0,1M de cloruro de tercbutilo en acetona al 30%.
- Disolución 0,1 M de cloruro de tercbutilo en etanol al 30%.
- Disolución 0,1 M de cloruro de isopropilo en acetona al 30%.
- Disolución de NaOH 0,1 M normalizada.
- Etanol de 96%.
- Acetona.
- Fenolftaleína.

## 4. METODO EXPERIMENTAL

### 4.1 Determinación de los tiempos de reacción a 10%, 20%, 30%, 40% y 50% de grado de conversión en la reacción

1º paso. Con una pipeta se toman 3 mL de la solución 0,1 M de cloruro de *tert*-butilo en acetona y se descargan en un vaso de 25 mL; en un segundo vaso se pipetea 0,3 mL de solución de NaOH 0,1M y se le añaden 6,7 mL de agua destilada, a continuación se añaden 2 gotas de fenolftaleína como indicador.

(Para un 10% de reacción, la cantidad de hidróxido sódico añadida a cada ensayo deberá representar exactamente el 10% de la cantidad total de cloruro de *tert*-butilo)

2º paso. La solución acuosa de hidróxido sódico se vierte rápidamente sobre la de acetona y se comienza a medir el tiempo de reacción. La mezcla se somete a agitación magnética (ya antes de la adición) hasta observar el viraje del indicador de rosa a incoloro, anotando el tiempo de reacción que ha transcurrido hasta ese instante. La experiencia se repite tres veces y se calcula así el tiempo medio para el 10% de conversión.

A continuación se repite tres veces para los distintos grados de conversión: 20%, 30% , 40% y 50%, variando en cada caso las cantidades necesarias de la solución de NaOH 0,1 M y por tanto de agua hasta completar 10 mL de volumen total final.

Los resultados a los que el alumno debería llegar son los siguientes:

Grados de conversión de la reacción.					
	10%	20%	30%	40%	50%
Tiempos medios (s)	27,5	61	123	246,5	457

Con estos datos el alumno puede representar gráficamente la variación de la concentración frente al tiempo y deducir que la reacción es de orden 1.

### 4.2 Influencia de la concentración de cloruro de *tert*-butilo sobre la velocidad de reacción

Se siguen los pasos del ensayo 4.1, con la variante de que antes de mezclar las dos soluciones se añaden 10 mL de solución al 30% de acetona (7 mL de agua y 3 mL de acetona) al vaso que contiene el NaOH. En estas condiciones, la concentración de cloruro de *tert*-butilo será exactamente la mitad que en el primer ensayo.

La concentración de R-X se reduce a la mitad, llevando a cabo la reacción se observa que el tiempo se hace el doble aproximadamente. Es decir la velocidad disminuye, ya que  $v = k [R-X]$  y dado que  $v = - d[R-X]/ dt$ .

El alumno incide en error al comparar datos numéricos de tiempos, ya que en términos numéricos el valor es aproximadamente igual. En este caso hay que conducir al alumno a la comparación de datos conceptuales.

#### 4.3 Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Se prepara un baño de agua fría utilizando hielo machacado para bajar la temperatura, y en él se introducen dos vasos de 25 mL, a los que se les ha añadido las dos disoluciones preparadas como se indica en 4.1 a un 20% de conversión. Antes de mezclar las dos disoluciones, se comprueba que su temperatura esté unos 10°C por debajo de la temperatura ambiente. A continuación se mezclan las dos soluciones y se mide el tiempo que tardan en reaccionar.

El ensayo se realiza tres veces y se anotan los resultados.

Después se realiza el ensayo a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Para ello se dispone de un baño termostatzado, cuya temperatura se fija unos 10°C por encima de la temperatura ambiente, se introducen los dos vasos de 25 mL con las disoluciones preparadas como se indica en 4.1, mezclándolas una vez que hayan alcanzado dicha temperatura. Se mide el tiempo de reacción y los resultados obtenidos después de realizar el experimento tres veces se anotan.

Reacción al 20% de cloruro de terbutilo en medio agua/acetona al 30%

	7°C	T ambiente	30°C
Tiempos medios (s)	407	59	32

En este punto al alumno se le hace reflexionar sobre el control termodinámico que está ejerciendo sobre la reacción, que le llevaría a obtener mayoritariamente uno de los productos. También le permite que, aplicando los conocimientos adquiridos en prácticas anteriores, proponer un método de separación e identificación de la mezcla de productos (alcohol terbutílico e isobutileno).

#### 4.4 Influencia de la concentración de disolvente sobre la velocidad de reacción

En un vaso de 25 mL se pipetea 2 mL de solución 0,1 M de cloruro de terbutilo en acetona. En el otro vaso se pipetea 0,4 mL de solución 0,1 M de NaOH y se añaden 7,6 mL de agua destilada y 2 gotas de fenolftaleína. En este medio al 20% de acetona y 80% de agua se realiza la reacción como se indica en 4.1, repitiendo la experiencia 3 veces y anotando resultados.

A continuación el ensayo se realiza con el mismo procedimiento para un medio de reacción formado por el 40% de acetona y el 60% de agua destilada, se repite tres veces y se anotan los resultados.

El alumno debería obtener valores similares a los siguientes:

Reacción del 20% de conversión en acetona

	Al 20%	Al 30%	Al 40%
Tiempos medios (s)	25	61	260

A la vista de estos resultados el alumno observa cómo influye la polaridad del disolvente: a mayor polaridad menor tiempo de reacción y mayor velocidad de reacción. Al aumentar la concentración de acetona (menos polar) disminuye el agua (más polar). Lo que le permite comprender que se trata de un mecanismo de reacción iónico y la polaridad del medio influye en la velocidad.

Esta conclusión se vuelve a poner de manifiesto también en la siguiente experiencia.

#### 4.5 Influencia del tipo de disolvente sobre la velocidad de reacción

Utilizando la solución de cloruro de *terc*butilo en etanol al 30%, se repiten las experiencias del apartado 4.1 al 20% de conversión y a concentración de etanol del 30% y 40%.

Comparando los resultados obtenidos con los del ensayo anterior:

Conversión del 20% en distintos medios de reacción.

% disolvente	tiempo en acetona (s)	tiempo en etanol (s)
30%	61	35
40%	260	110,5

A la vista de los resultados el alumno puede observar la diferencia de comportamiento de los dos disolventes dado que el etanol es más polar que la acetona; pero al aumentar la concentración de etanol el tiempo de reacción aumenta dado que baja la concentración de agua y por tanto el medio se hace menos polar.

#### 4.6 Influencia de la estructura del halogenuro de alquilo en la velocidad de reacción

Se realiza la experiencia como se indica en el apartado 4.1 utilizando una solución 0,1 M de cloruro de isopropilo (halogenuro secundario) en lugar de la solución del cloruro de *terc*butilo (halogenuro terciario). Se agita la mezcla de reacción durante cinco minutos y si no se produce el viraje se calienta la mezcla en un baño de agua.

El alumno durante esta experiencia comprueba como la velocidad de reacción depende de la estabilidad del intermedio, que en este caso es menor al tratarse de un carbocatión secundario.

#### REFERENCIAS

1. L.G. Wade Jr., *Química Orgánica*, Ed. Pearson Prentice Hall.
2. B.S. Furniss, A.J. Hannoaford, V.Rogers, P.W.G. Smith, *Vogel's Textbook of Practical*
3. R.Q.Brewster, C.A.VanderWerf, W.E.McEwen, *Curso Práctico de Química Orgánica*, Ed. Alhambra.

## EL HIGRÓMETRO COLOREADO (PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER)

*José A. Murillo Pulgarín<sup>1</sup>, Aurelia Alañón Molina<sup>1</sup>, Luisa F. García Bermejo<sup>1</sup>,  
Francisco Martín Alfonso<sup>2</sup>, Paula Sánchez González<sup>3</sup>, Francisco P. León Belén<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica y Tecnología de Alimentos  
Univ. de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 1, 13004 Ciudad Real.

<sup>2</sup>IES Azuer. Ctra. De La Solana, 77. 13200 Manzanares (Ciudad Real)

<sup>3</sup>IES Maestro Juan de Ávila, c/ Carlos López Bustos 2, 13003 Ciudad Real

<sup>4</sup>IES Atenea, Avda. Puente Retama 1, 13071 Ciudad Real

joseantonio.murillo@uclm.es

*En esta comunicación presentamos una práctica de laboratorio relacionada con la capacidad de predecir el tiempo que tienen algunas figuras que se encuentran disponibles comercialmente. Se aprovecha este hecho para hacer un estudio de los equilibrios químicos y el efecto que producen sobre ellos ciertas perturbaciones (Principio de Le Châtelier).*

### 1. INTRODUCCIÓN

Las modificaciones que se producen en los equilibrios químicos resultan difíciles de comprender si no se dispone de experimentos que las pongan claramente de manifiesto.

Existen descritas en la bibliografía algunas experiencias de laboratorio para comprobar el principio de Le Châtelier, pero en la mayoría de los casos o son complejas en su realización o se utilizan productos tóxicos que requieren la utilización de campanas extractoras, de las que no se dispone en la mayoría de los Centros de Enseñanza Secundaria. Uno de estos ejemplos clásicos descritos en la mayoría de los libros de texto es el equilibrio de dimerización del dióxido de nitrógeno, que además de presentar los inconvenientes anteriores, llegan a mezclarse efectos en una misma observación como es en el estudio de la influencia de la temperatura, donde no se considera el efecto de la presión.

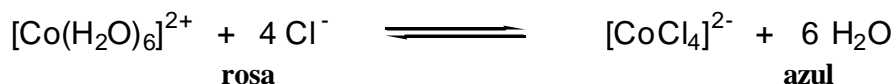
Si la práctica que se realiza puede demostrar independientemente cada uno de los efectos, ser vistosa, fácil de realizar, con la posibilidad de llevarse a cabo en una sesión de clase, no necesitar material complicado y, además, apoyarse en un fenómeno que los alumnos pueden observar en la vida cotidiana, tendremos un procedimiento ideal. Este es el caso del equilibrio entre dos complejos de cobalto: el hexacuocobalto(II) y el tetraclorocobaltato(II).

El experimento propuesto cumple los objetivos del tema de equilibrio químico de la asignatura de Química de segundo de Bachillerato y además induce al alumno a relacionar la Química con la vida cotidiana, dando explicación científica a procesos que parecen mágicos.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO.

Según el principio de Le Châtelier cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la temperatura, la presión o la concentración de una de las especies, el sistema responde alcanzando un nuevo equilibrio que contrarresta parcialmente el efecto de la modificación.

En esta práctica estudiamos cómo se modifica el equilibrio:



frente a la modificación de la temperatura y de la concentración de las especies, ya que en este equilibrio intervienen especies de diferente color.

En la Figura 1 se muestra cómo cambia de color un búho de los que se utilizan en la vida real, según el contenido de la humedad y la temperatura del aire.

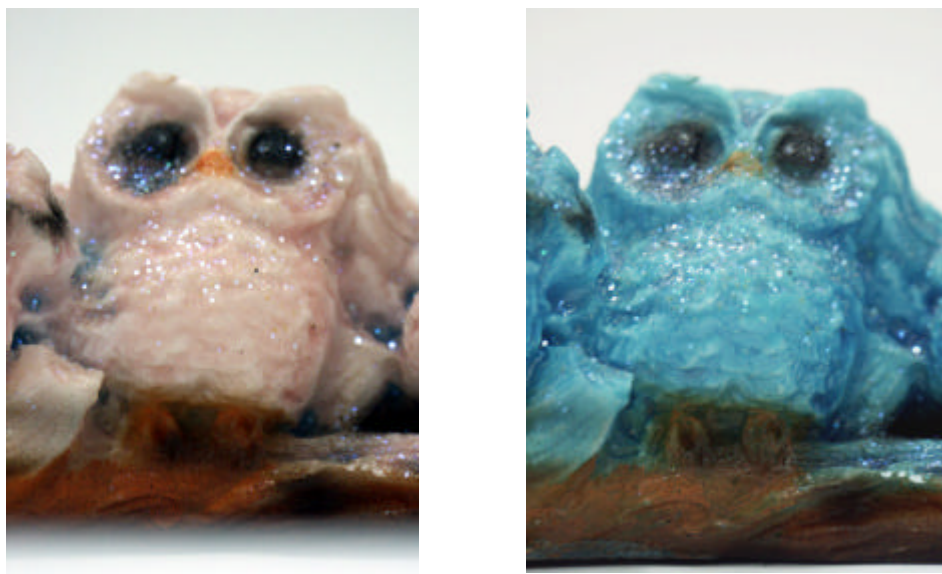


Figura 1. Cambio de color según las condiciones ambientales.

## 3. OBJETIVOS

- Comprobar el efecto de la variación de la temperatura en los equilibrios químicos.
- Comprobar el efecto de la variación de la concentración en los equilibrios químicos.

#### 4. DESARROLLO DE LA PRÁCTICA

##### Material:

Un vaso de precipitado de 250 mL.  
Tres vasos de precipitados de 100 mL.  
Dos vasos de precipitado de 50 mL .  
Una probeta de 50 mL.  
Una probeta de 10 mL.  
Baño María.  
Recipiente para hielo.

##### Reactivos:

Cloruro de cobalto(II) hexahidratado.  
Ácido clorhídrico concentrado.  
Nitrato de plata.

##### 4.1. Efecto de la temperatura

Colocar en un vaso de precipitado de 250 mL, 100 mL de disolución 0,2 M de cloruro de Co(II) y añadir ácido clorhídrico concentrado hasta que la disolución se vuelva de color violáceo (unos 50 mL aproximadamente). Dividir la disolución en tres partes aproximadamente iguales en vasos de precipitado de 100 mL. Mantener uno de ellos a temperatura ambiente, otro en un baño de hielo y, el tercero, calentarlo al baño María. Pasados unos minutos, cuando se haya alcanzado la temperatura deseada, observar el color de las tres disoluciones y anotarlo.

##### 4.2. Efecto de la concentración

Colocar en un vaso de precipitado de 100 mL, unos 25 mL de disolución 0,2 M de cloruro de Co(II) (disolución A) y añadir con precaución otros 25 mL de ácido clorhídrico concentrado (disolución B). Observar qué fenómeno se ha producido.

En cada uno de los dos vasos de precipitado de 50 mL se añaden unos 20 mL de la disolución anterior.

A uno de ellos se le añaden unos 20 mL de agua (disolución C) y al otro 10 mL de disolución 0,1 M de nitrato de plata (suspensión D). Observar el color de las disoluciones y los cambios producidos.

##### 4.3. Resultados

Tabla 1. *Efecto de la temperatura.*

Disolución	Color	Compuesto/s responsable/s del color
0 ° C		
Temperatura ambiente		
100 ° C		



Figura 2. Efecto de la temperatura. En el centro una mezcla de hexacuocobalto(II) y tetraclorocobaltato(II) a temperatura ambiente. A la izquierda desplazamiento del equilibrio a 0° C y a la derecha a 100° C.

Tabla 2. Efecto de la concentración.

Disolución	Color	Compuesto/s responsable del color
A ( $\text{CoCl}_2$ )		
B ( $\text{CoCl}_2 + \text{HCl}$ )		
C ( $\text{B} + \text{H}_2\text{O}$ )		
D ( $\text{B} + \text{AgNO}_3$ )		



A



B





C



D

Figura 3. Efecto de la concentración. Disoluciones A, B, C y D según la tabla 2.

#### 4.4. Cuestiones planteadas al alumno

1. ¿Cuántos gramos de  $\text{CoCl}_2$  son necesarios para preparar un litro de disolución 0,2 M? ¿Y si la sal de partida fuera  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ?
2. Completar la tercera columna de las tablas anteriores con el compuesto o compuestos que predominan en la disolución.
3. ¿Hacia dónde desplaza el equilibrio un aumento de la temperatura?
4. ¿Hacia dónde desplaza el equilibrio una disminución de la temperatura?
5. Según el principio de Le Châtelier ¿la reacción será exotérmica o endotérmica? ¿Por qué?
6. ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio al añadir HCl concentrado a la disolución A? ¿Por qué?
7. ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio al añadir agua a la disolución? ¿Por qué?
8. ¿Qué reacción se produce al añadir a la disolución B de nitrato de plata? ¿Qué compuesto es el sólido que se forma? Escribir la ecuación química.
9. ¿Hacia donde se desplaza el equilibrio al añadir  $\text{AgNO}_3$  a la disolución B? ¿Por qué?
10. En algunas tiendas se venden figuras que sirven para predecir cuando va a llover cambiando de color azul al rosa. Explicar el fundamento químico de este fenómeno.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F. G. Herring, *Química General*, Ed. Pearson Prentice Hall, Madrid (2003).
2. L. R. Summerlin, J.L. Ealy Jr, *Chemical Demonstrations: a sourcebook for teachers*, Ed. American Chemical Society, Washington (1988).



## SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE POLÍMEROS

*José María Fernández Solís<sup>1</sup>, Julia Pérez Iglesias<sup>2</sup>, Hervilia M<sup>a</sup>. Seco Lago<sup>3</sup>,  
Jesús Manuel Castro Romero<sup>2</sup>, Victoria González Rodríguez<sup>2</sup>,  
Elena González Soto<sup>2</sup>, Elia Alonso Rodríguez<sup>2</sup>*

Departamento de Química Analítica, Universidad de A Coruña

<sup>1</sup> E.P. Superior, C/ Mendizábal s/n, 15403 Ferrol. jmfsolis@cdf.udc.es

<sup>2</sup> E.U. Politécnica, Ctra. Aneiros s/n, Serantes, 15405 Ferrol

<sup>3</sup> IES Leixa, San Pedro de Leixa s/n, 15405 Ferrol

*En este trabajo se presenta una práctica de laboratorio que, con un montaje y desarrollo sencillos, introduce a los alumnos en el amplio campo de la química de los polímeros. Se sintetiza bakelita y se observan algunas de las propiedades más características del poliestireno utilizado en embalaje. El objetivo de esta práctica es el conocimiento de materiales de uso cotidiano en nuestro entorno, incidiendo en la importancia de sus aplicaciones técnicas.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Numerosos materiales con aplicaciones técnicas tales como los plásticos, cauchos, resinas, adhesivos, hidrogeles, fibras, etc., y las sustancias biológicas que constituyen la base misma de los seres vivos, tales como las proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos, etc., tienen en común su carácter macromolecular. Digamos que las unidades químicas de las que están formados son moléculas de gran tamaño llamadas macromoléculas o polímeros.

La estructura química de las macromoléculas o polímeros no es muy complicada ya que están formadas por una o varias estructuras químicas sencillas que se repiten decenas o miles de veces, de ahí su gran tamaño.

Los polímeros suelen clasificarse en dos grandes grupos: naturales y sintéticos. Los polímeros naturales más importantes son los que se encuentran en los seres vivos, o biopolímeros. El nombre de polímeros sintéticos suele aplicarse a los de interés técnico. Sin embargo, esta clasificación no representa una división tajante, ya que muchos polímeros de tipo biológico se obtienen también por métodos sintéticos y, además, algunos biopolímeros naturales como la celulosa, también se emplean con fines industriales (1).

Entre los polímeros más utilizados en la vida cotidiana se encuentran el nailon, el polietileno, el poliestireno y el policloruro de vinilo (PVC). Todos los objetos de plástico llevan un símbolo y un código que indica el tipo de polímero del que están hechos, por ejemplo: el número 6 y las siglas PS indican que se trata de poliestireno, el número 3 se utiliza para el PVC, y los números 2 y 4 se usan para el polietileno de alta y baja densidad, respectivamente. El triángulo con flechas indica que se trata de un plástico reciclable (en ningún caso significa que el objeto esté hecho con plástico reciclado).



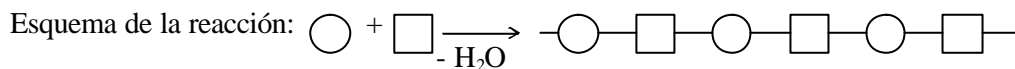
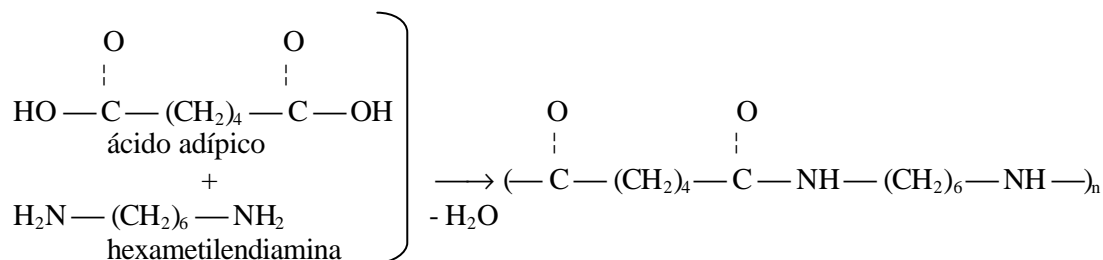
## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Un polímero es una gran molécula con masa molecular alta, formada por pequeñas moléculas que constituyen una cadena. Las moléculas pequeñas que se unen para formar polímeros se llaman monómeros.

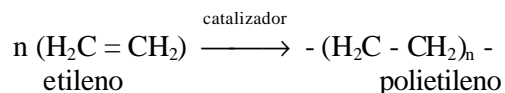
La polimerización consiste en la combinación química de un alto número de moléculas idénticas o semejantes para formar una molécula compleja de elevada masa molecular. Las pequeñas unidades pueden combinarse por *condensación* o por *adición*.

- Los polímeros de *condensación* se producen por reacciones en las cuales una molécula sencilla, como la de agua, se elimina entre grupos funcionales, como los grupos alcohólicos (-OH) o los grupos ácido (-COOH). Con objeto de formar moléculas de cadena larga, deben estar presentes en cada una de las unidades de reacción, dos o más de cada uno de estos grupos.

Un ejemplo de polímero de condensación es la síntesis del nailon (fibra de polímeros sintéticos).



- Los polímeros de *adición* se forman por la reacción de unidades monómeras sin eliminación de átomos. El monómero es usualmente un compuesto orgánico no saturado, como el etileno ( $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ ), que en presencia de un iniciador sufrirá una reacción de adición para formar una molécula de cadena larga, como el polietileno (2).



Esquema de la reacción:  $\square \longrightarrow \square - \square - \square - \square - \square$

### 3. OBJETIVOS

En la primera parte de esta práctica (síntesis de bakelita) se pretende que el alumno aprenda a preparar polímeros y compruebe así la sencillez de dicha síntesis.

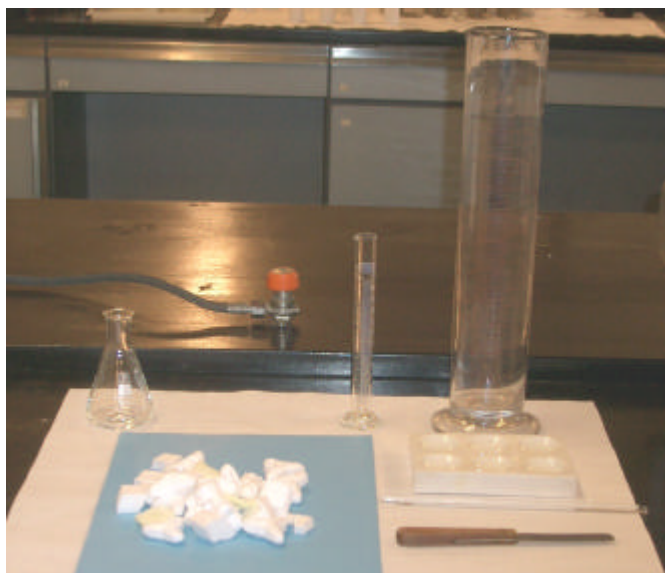
Asimismo, podrá observar las diferencias entre las propiedades y características del polímero obtenido con respecto a las de los monómeros de partida. Además se introducen de forma sencilla los conceptos de polímeros termoestables y termoplásticos.

En la segunda parte (propiedades del poliestireno) se pretende que el alumno identifique un material de uso cotidiano, como es el poliestireno de embalajes, como un compuesto químico polimérico y compruebe la propiedad de disolución de algunos polímeros que, como éste, llevan agentes hinchantes en su formulación. Observando también, de una forma aproximada, la baja densidad del poliestireno.

Se tratará de que identifiquen estos polímeros con materiales presentes en su vida cotidiana.

#### Material y reactivos necesarios

- 
- 
- |                         |   |
|-------------------------|---|
| - 1 erlenmeyer de 25 mL | - Molde (placa de toques)                       |
| - 1 probeta de 25 mL    | - Acetona                                       |
| - 1 probeta de 100 mL   | - Formaldehído al 40% (formol)                  |
| - 1 probeta de 500 mL   | - Poliestireno (de embalar)                     |
| - Espátula              | - Disolución saturada de $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ |
- 
- 



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

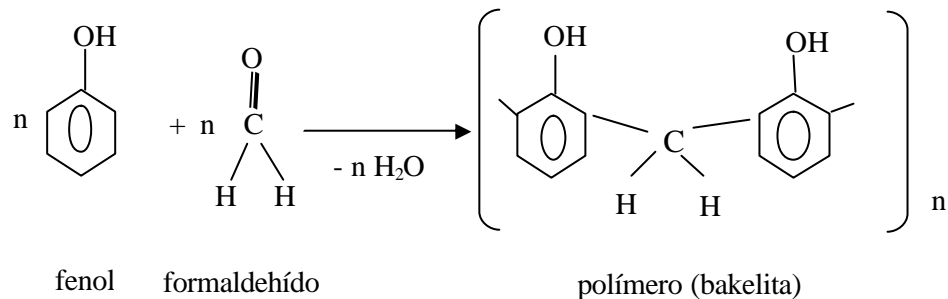
### 4.1. Síntesis de Bakelita

En 1909, el químico norteamericano de origen belga *L.H. Baekeland* sintetizó un polímero de interés comercial a partir de moléculas de formaldehído (HCHO) y fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH), en presencia de catalizadores alcalinos o ácidos, bajo presión y temperatura. Este producto se podía moldear a medida que se formaba y resultaba duro al solidificar. No conducía la electricidad, era resistente al agua y otros disolventes, pero fácilmente mecanizable. Se le bautizó con el nombre de *Bakelita* en honor a su descubridor, siendo el primer plástico totalmente sintético de la historia.

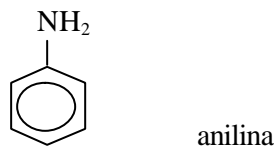
*Baekeland* nunca supo que, en realidad, lo que había sintetizado era lo que hoy conocemos con el nombre de copolímero. A diferencia de los homopolímeros, que están formados por unidades monoméricas idénticas, los copolímeros están constituidos, al menos, por dos monómeros diferentes.

Otra cuestión que *Baekeland* desconocía es el alto grado de entrecruzamiento de la estructura molecular de la bakelita, que le confiere la propiedad de ser un plástico termoestable, es decir, que puede moldearse apenas concluida su preparación. En otras palabras, una vez que se enfría la bakelita no puede volver a ablandarse. Esto la diferencia de los polímeros termoplásticos, que pueden fundirse y moldearse varias veces, debido a que las cadenas pueden ser lineales o ramificadas pero no presentan entrecruzamiento.

El primer paso de la *reacción de condensación* entre el fenol y el formaldehído se indica a continuación:



En esta preparación emplearemos, en lugar del fenol, una amina aromática llamada anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>). Su reacción con el formaldehído es análoga a la condensación fenol-formaldehído (3).



## Procedimiento

Realizar en campana de extracción.

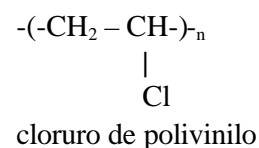
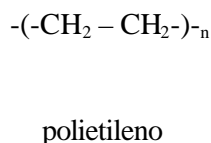
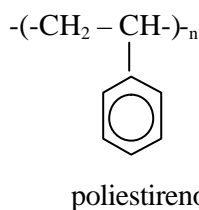
- Se vierten 5 mL de formaldehído en el erlenmeyer.
- Se miden 5 mL de disolución saturada de cloruro de anilina ( $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ ) en la probeta y se vierten en el erlenmeyer que contiene el formaldehído.
- Se agita la mezcla y cuando adquiere color naranja se vierte en los moldes.
- Se seca en la estufa a  $40^\circ C$ , aproximadamente 2 horas, para que condense el polímero.

## Principales aplicaciones de los diversos tipos de bakelita

Uno de los primeros usos fue en los primitivos aparatos telefónicos y en las asas de los utensilios de cocina, hoy se emplea en la fabricación de materiales aislantes, como por ejemplo portalámparas y placas de circuitos impresos de ordenadores. Otra de sus aplicaciones es como barniz aislante en disolución.

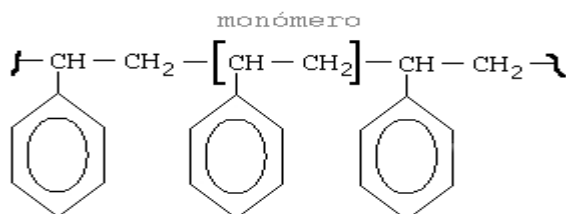
## 4.2. Propiedades del poliestireno

El poliestireno (PS), después del polietileno y PVC (cloruro de polivinilo), es el plástico de mayor consumo.



Fue obtenido por primera vez en Alemania por la *I.G. Faberindustrie*, en el año 1930. Es un sólido vítreo por debajo de  $100^\circ C$ ; por encima de esta temperatura es procesable y puede dársele múltiples formas.

El *monómero* utilizado como base en la obtención del *poliestireno* es el *estireno* (*vinilbenceno*):  $C_6H_5 - CH = CH_2$



A escala industrial, el *poliestireno* se prepara calentando, en presencia de un catalizador, el *etilbenceno* ( $C_6H_5 - CH_2 - CH_3$ ) para dar lugar al *estireno* ( $C_6H_5 - CH =$

CH<sub>2</sub>). La polimerización del estireno requiere la presencia de una pequeña cantidad de un iniciador, entre los que se encuentran los peróxidos, que opera rompiéndose para generar un radical libre. Éste se une a una molécula de monómero, formando así otro radical libre más grande, que a su vez se une a otra molécula de monómero y así sucesivamente. Finalmente se termina la cadena por reacciones tales como la unión de dos radicales, las cuales consumen pero no generan radicales.

Hay que tener en cuenta que, además de los enlaces covalentes que mantienen unidas a las moléculas de los monómeros, suelen producirse otras interacciones intermoleculares e intramoleculares que influyen notablemente en las propiedades físicas del polímero, que son diferentes de las que presentan las moléculas de partida. El poliestireno, en general, posee elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica y baja densidad (4).

El poliestireno es un polímero **termoplástico** (5). En estos polímeros las fuerzas intermoleculares son muy débiles y al calentar las cadenas pueden moverse unas con relación a otras y el polímero puede moldearse. Cuando el polímero se enfría vuelven a establecerse las fuerzas intermoleculares pero entre átomos diferentes, con lo que cambia la ordenación de las cadenas.

#### **Procedimiento**

- Se miden 5 mL de acetona en la probeta de 100 mL.
- Se pesa la probeta de 500 mL.
- Se miden 500 mL de la muestra de poliestireno.
- Se pesa la probeta con el poliestireno.
- Se añade el poliestireno sobre la acetona, poco a poco al principio, observando que las partículas de poliestireno se reducen y forman un gel pegajoso.
- Se añade poliestireno hasta llenar la probeta; a medida que baja el nivel se sigue rellenando. Si es necesario, se empuja al poliestireno con una varilla.

#### **Principales aplicaciones de l poliestireno**

Las aplicaciones del poliestireno son muy numerosas y variadas dependiendo de la técnica de transformación utilizada: juguetes, carcasas de radio y televisión, partes del automóvil, instrumental médico, menaje doméstico, tapones de botellas, contenedores, botellas, películas protectoras, perfiles en general, reflectores de luz, cubiertas de construcción, interiores de frigoríficos, equipajes, embalajes alimentarios, servicios desechables, y grandes estructuras del automóvil, entre otras.

#### **5. INFORME FINAL**

- Observar si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Examinar el producto y anotar sus propiedades.
- Formular la reacción de condensación que tiene lugar en la síntesis de Bakelita, usando fórmulas estructurales para los monómeros incluidos.
- Explicar el comportamiento del poliestireno en acetona.



- Calcular (experimentalmente y de forma aproximada), basándose en sus conocimientos previos, la densidad del poliestireno que estamos utilizando.
- Señalar la diferencia fundamental entre un plástico termoestable y un termoplástico.
- Indicar algunos objetos del laboratorio fabricados con bakelita o con poliestireno.
- Realizar una búsqueda bibliográfica de aplicaciones técnicas de la bakelita y el poliestireno.

#### **REFERENCIAS**

1. A. Horta, C. Sánchez, I. Fernández, A. A. Pérez, *Los plásticos más usados*, Ed. de la UNED, Madrid (1999).
2. E. Primo, *Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria*, Ed. Reverté, Barcelona (1996).
3. R. Usón (versión española), *Química. Una ciencia experimental. Manual de laboratorio*, Ed. Reverté, Barcelona (1982).
4. I.I. Rubin, *Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones*, Ed. Limusa, S.A., Mexico D.F. (1999).
5. L. Avendaño, *Iniciación a los plásticos*, Ed. Centro Español de Plásticos, Barcelona (1992).



## INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN CON POLÍMEROS CONDUCTORES

*Emilia Sánchez de la Blanca*<sup>1</sup>, *Miguel Ángel Raso*<sup>1</sup>, *M<sup>a</sup>. José González Tejera*<sup>1</sup>,  
*Isabel Carrillo*<sup>2</sup>, *María Isabel Redondo Yelamos*<sup>1</sup>, *María Victoria García Pérez*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, emvi@quim.ucm.es

<sup>2</sup>Departamento de Química Industrial y Polímeros, E.U.I.T. Industrial  
Universidad Politécnica de Madrid, Ronda de Valencia 3, 28012 Madrid

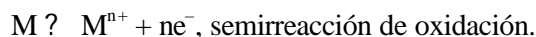
*En este trabajo se hace una revisión de los procesos de corrosión, métodos de inhibición clásicos y se hace especial incidencia en el uso de polímeros conductores como inhibidores de la corrosión. Se presta especial atención a la protección que ejerce la polianilina sobre el acero en el caso en que la superficie de éste está totalmente recubierta de polímero y en el que está sólo parcialmente recubierta.*

### 1. PROCESOS DE CORROSIÓN

La corrosión es el resultado de las reacciones químicas que tienen lugar entre un metal o aleación y el medio ambiente.

Debido al enorme desgaste económico que estos procesos ocasionan, la corrosión ha sido y sigue siendo el objetivo de numerosos estudios con la finalidad de reducir sus efectos tanto económicos como ambientales.

La corrosión de un metal en contacto con un ambiente húmedo ( $O_2 + H_2O$ ), se puede describir según las siguientes semirreacciones:



Si el medio ambiente es ácido, la reacción de reducción correspondiente será:



Si es neutro, la reacción que tendrá lugar será:



Los iones metálicos reaccionan inmediatamente con los iones  $OH^-$  para formar hidróxidos insolubles sobre la superficie metálica.

Como estas reacciones tienen lugar en diferentes sitios del metal, se originarán células galvánicas sobre la superficie metálica, ésta raramente es homogénea, suele ser rugosa, y la corrosión tiene lugar preferentemente en las fisuras de la superficie.

La corrosión también puede producirse en la unión entre dos metales diferentes, estableciéndose un circuito eléctrico simplemente con la presencia de una fina capa de  $H_2O$  o cualquier disolución acuosa ya que el metal más activo se disolverá (se oxidará) (1).

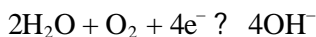
## 2. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

El método más sencillo de proteger a un metal de la corrosión consiste en recubrirlo con una capa de pintura u otro recubrimiento resistente al agua, que actúa como barrera física que impide el contacto con el medio corrosivo. Sin embargo, los rasguños que se puedan producir en esta capa dan lugar a la corrosión del metal (1).

Otro método para proteger una superficie de un metal activo, como el hierro, consiste en recubrirla con una capa de otro metal por electrólisis (Cu) o sumergiendo el metal a proteger en el metal “protector” fundido (Sn). En ambos casos el metal queda protegido sólo mientras el recubrimiento permanezca intacto. Cuando aparecen grietas, el hierro al ser más activo que el Cu o el Sn, se oxida (2).

Existe además, otro método muy usado para proteger metales, especialmente hierro, contra la corrosión: el hierro se recubre con un metal más activo, que se oxidará con mayor facilidad. La superficie del Fe adquiere electrones procedentes de la oxidación del metal activo; el Fe actúa como cátodo y en él se produce una semirreacción de reducción, por lo tanto el Fe estará protegido mientras quede metal activo. Este tipo de protección se llama protección catódica y al metal activo se le da el nombre de ánodo de sacrificio (2). Para la protección de grandes instalaciones como oleoductos, tuberías, barcos, etc., que están en contacto permanente con humedad, la protección catódica se consigue adosando, a intervalos regulares, al hierro o al acero (o conectando mediante cables) trozos de un metal más activo que el hierro: Mg, Al, Zn, que será el ánodo de sacrificio.

Más recientemente se han utilizado para prevenir o retardar la corrosión revestimientos de la superficie con moléculas orgánicas, fosfatos, etc...La mayor parte de los revestimientos orgánicos proporcionan una barrera que resiste la penetración de los constituyentes agresivos del medio ambiente. El papel de estos recubrimientos es impedir que la semirreacción catódica:



tenga lugar en el metal.

Inicialmente estas barreras funcionan bastante bien pero con el tiempo fallan debido a la exposición prolongada al medio ambiente (3).

En los últimos años se está investigando y empezando a utilizar los polímeros conductores para prevenir la corrosión.

## 3. POLÍMEROS CONDUCTORES (PCS)

Los polímeros conductores están formados por cadenas insaturadas constituidas por átomos de C y de H; la insaturación de estas cadenas conduce a la deslocalización de los electrones responsables de los enlaces p (electrones p deslocalizados) a lo largo de la cadena polimérica. En su forma neutra, los PCs son materiales semiconductores que se pueden impurificar (dopar) y convertir en especies eléctricamente conductoras. Los PCs se pueden encontrar en tres estados: no conductores o aislantes (descargados), oxidados (dopado tipo *p* o semiconductor de tipo *p*) en los que se

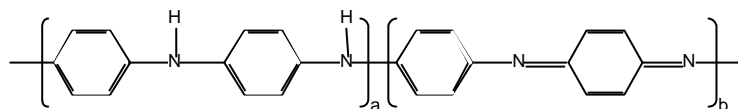
extraen electrones del esqueleto y reducidos (dopado tipo *n* o semiconductor de tipo *n*) en los que se añaden electrones al esqueleto.

El uso de polímeros conductores como protectores de la corrosión fue sugerido en 1985 por MacDiarmid (4). La mayor parte de los PCs usados en la protección contra la corrosión son polianilinas, poliheterociclos o poli(fenileno vinilenos), que pueden ser sintetizados química o electroquímicamente. Los PCs pueden pasar de ser materiales aislantes a conductores sometidos a un proceso de dopado.

#### 4. MECANISMO DE PROTECCIÓN

El polímero conductor más usado para la inhibición de la corrosión es la polianilina (PAni). Veamos cuál es el mecanismo de protección:

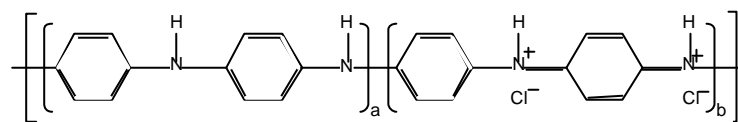
En el caso de la PAni son posibles varias estructuras electrónicas, o estados de oxidación, todas ellas reversibles:



1. PAni° ( $a = 1; b = 0$ ) = Leucoemeraldina
2. PAni° ( $a = b$ ) = Emeraldina
3. PAni° ( $a = 0; b = 1$ ) = Pernigranilina

Es importante notar que la polianilina que contiene un exceso de unidades *a* (leucoemeraldina) se oxida por el aire de forma rápida a la forma de emeraldina.

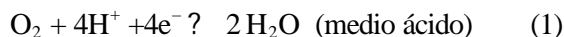
Las estructuras 1, 2 y 3 son formas neutras de la polianilina, la estructura 4 representa la estructura después del dopado con HCl.



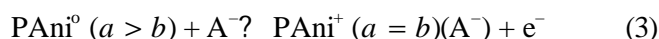
4. PAni<sup>+</sup>(Cl<sup>-</sup>)

Cuando el metal que se corroe es el hierro, las principales reacciones a tener en cuenta en presencia de PAni vienen representadas por:

- Procesos de reducción:

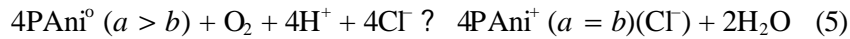


- Procesos de oxidación:





Las reacciones generales se puede representar por:



La inhibición de la corrosión sobre acero con polímeros, tales como la polianilina, se debe en gran medida a la formación de películas de óxidos de metal pasivos (Ec. 6) que protegen la superficie de éste de la erosión y de la corrosión posterior. Se pueden considerar dos casos. El caso I es en el que el acero está totalmente recubierto de una película de polianilina dopada, mientras que el caso II es aquel en el que la superficie del acero está casi completamente recubierta del polímero pero existen pequeñas zonas del acero sin recubrir, esto es expuestas a los agentes que producen la corrosión. (5)

Veamos los mecanismos de protección de la corrosión en estos dos casos:

#### Caso I

El mecanismo inhibitor de la corrosión se muestra en la Figura 1.

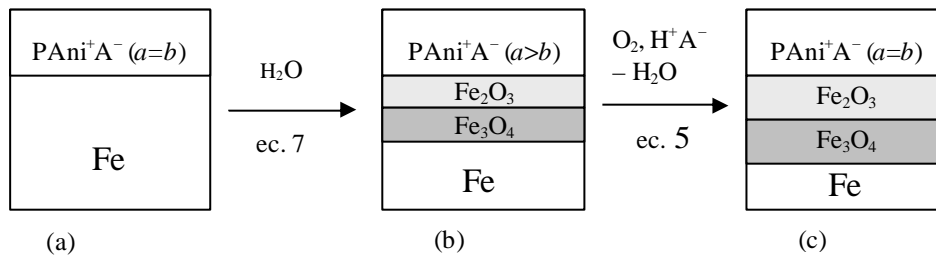
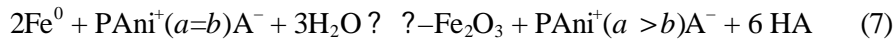


Figura 1. Mecanismo inhibitor de la corrosión en superficies de acero totalmente recubiertas de polímero.

Wessling (6) y Lu y col. (7) demostraron que cuando la polianilina dopada se pone en contacto con acero templado, la superficie del acero sufre un proceso rápido de oxidación dando lugar a una capa de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la interfase polianilina/hierro. Este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 1 por el paso de (a) a (b) y tiene lugar la siguiente reacción:



Es importante darse cuenta de que, para que un polímero conductor de lugar a la formación de la capa pasiva de óxido sobre el acero, éste debe tener suficiente poder de oxidación para oxidar directamente el Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>3+</sup>. La oxidación a Fe<sup>2+</sup> conduciría a la disolución de la superficie y la erosión de ésta.

Al oxidarse el Fe la polianilina se reduce, cambiando su composición en la cual ahora hay más cantidad de forma leuco en su estructura. Esto se deduce a partir del análisis por espectroscopias de XPS y UV-visible (2,3). Esta forma reducida de PANi se puede oxidar fácilmente a la forma emeraldina por oxígeno (ec. 5), dándose el paso de (b) a (c) en la Figura 1. Aunque este último paso no es necesario para la formación de la capa de óxido pasivo, proporciona un mecanismo para que la polianilina funcione de forma catalítica. Es por ello que, desde un punto de vista práctico, la naturaleza catalítica de la polianilina permite que sólo se necesite una pequeña cantidad de polímero sobre la superficie del metal para producir una capa de óxido del metal adecuada.

La presencia de la polianilina y su facilidad para ser regenerada mediante su oxidación por aire proporciona una fuente constante de polímero con capacidad alta de oxidación sobre la superficie del metal. De esta forma, en el caso de daño o disolución de la capa de óxido, éste puede ser regenerado. Este efecto es particularmente evidente en el caso II.

#### *Caso II*

Cuando la capa de polianilina se recubre de resina epoxi se crea una barrera que aísla a la polianilina y al metal del ambiente corrosivo, esta capa epoxi proporciona un modo primario de protección a la corrosión. Si se daña el recubrimiento, se exponen al medio corrosivo áreas de acero sin recubrir, como se indica en el apartado b de la Figura 2.

El mecanismo global para la inhibición de la corrosión sobre superficies de acero parcialmente recubiertas de polímero se muestra en la Figura 2.

El primer paso ((a) a (b) en la Figura 2) de este proceso es similar al descrito para el Caso I (se forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Si el medio es corrosivo la superficie del acero sin recubrir actúa de cátodo y la polianilina reducida de ánodo, en estas condiciones, tiene lugar una reacción de reducción del acero protegiéndolo de la oxidación (protección catódica). Este mecanismo se mantiene siempre que haya suficiente polianilina en su estado reducido ( $a > b$ ) relativo a su forma emeraldina ( $a = b$ ). Eventualmente, toda la polianilina reducida será reoxidada (paso de (b) a (c) en la Fig. 2). De esta forma, el acero sin recubrir está catódicamente protegido y la forma reducida de la polianilina actúa de ánodo de sacrificio.

Una vez que la capa de polianilina se ha reoxidado al máximo, la forma de corrosión sobre la superficie del acero sin recubrir cambia. La región sobre la superficie del acero sin recubrir adyacente al recubrimiento de polianilina pasa a ser el ánodo (debido a su proximidad al polímero de alto potencial), mientras que una zona del borde del polímero conductor más lejana pasa a ser el cátodo. Esta situación de las regiones anódicas y catódicas produce un crecimiento gradual de la película de óxido de hierro pasivante sobre la superficie del metal como se muestra en el paso de (c) a (d) en la Figura 2. La extensión de esta capa de óxido pasivo desde el recubrimiento

va a depender del poder oxidante del polímero conductor, concentración de oxígeno en la disolución, pH, etc.

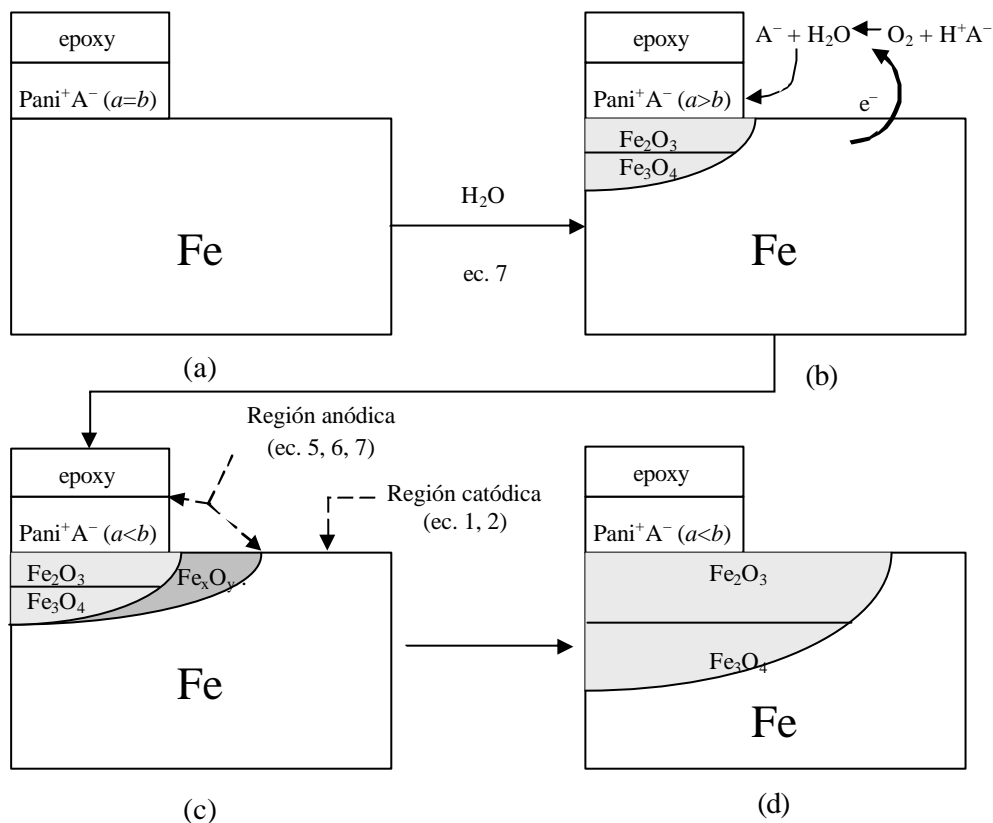


Figura 2. Mecanismo inhibitor de la corrosión en superficies de acero parcialmente recubiertas de polímero.

En HCl diluido, donde el poder oxidante de la PANi permanece alto y constante, la capa de óxido protector se puede extender hasta los 6 mm. En disoluciones de NaCl (medio neutro), sólo se extiende hasta 1-2 mm del recubrimiento. Estos resultados indican que los recubrimientos de PANi pueden proteger de la corrosión incluso zonas en las que el recubrimiento esté dañado y donde, por lo tanto, se encuentran pequeñas áreas de metal libre (5).

#### BIBLIOGRAFÍA

1. C.M.A. Brett, A.M. Oliveira, *Electrochemistry, principles, methods and applications*, Ed. Oxford University Press, Nueva York (1998).



2. E. R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F.G. Herring, *Química General*, Ed. Prentice Hall, Madrid (2003).
3. P.Zarras, N Anderson, C. Webber, D.J. Irvin, J.A. Irvin, A. Guenther, J.D. Stenger-Smith, *Radiation Physics and Chemistry*, **2003**, Vol. 68, 387.
4. A.G. MacDiarmid, *Short Course on Conducting Polymers*. SUNY, New Platz New York (1985).
5. Handbook of Conducting Polymers, Ed. Marcel Dekker, New York (1998).
6. B. Wessling, *Advanced material*, **1994**, Vol. 6, 226.
7. W. Lu, R.L. Elsanbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.*, **1995**, Vol. 71, 2163.



## RELACIÓN ENTRE SOLUBILIDAD TEÓRICA Y EXPERIMENTAL. EL CASO DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO

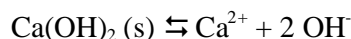
*Adolfo Narros Sierra, Joaquín Martínez Urreaga, M<sup>a</sup>. del Mar de la Fuente  
García-Soto, Frutos Pozas Requejo, Carlos González Salinas*

Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente  
ETS de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid  
José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid  
anarros@etsii.upm.es

*Se propone una práctica que ilustra el efecto de la fuerza iónica y del ión común sobre la solubilidad de los precipitados, empleando para ello material corriente de laboratorio y productos químicos económicos. Se ha elegido el hidróxido de calcio para realizar el estudio porque presenta una solubilidad lo suficientemente alta para poder determinar la concentración de los iones en disolución empleando valoraciones. Además es posible determinar, bien el anión OH<sup>-</sup> mediante valoración ácido-base, bien el catión Ca<sup>2+</sup>, mediante valoración complexométrica con AEDT. Los resultados obtenidos concuerdan de forma aceptable con los cálculos teóricos de la solubilidad teniendo en cuenta la fuerza iónica debida a la solubilidad del propio hidróxido.*

### 1. INTRODUCCIÓN

En la mayor parte de los libros de texto de Química general, Inorgánica y Analítica (1-3) se estudian los equilibrios de solubilidad de sustancias poco solubles según el principio del producto de solubilidad, que para el caso del hidróxido de calcio puede escribirse como:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

donde,  $K_{\text{ps}}$  es la constante termodinámica del producto de solubilidad, y  $[\text{Ca}^{2+}]$  y  $[\text{OH}^-]$  son las concentraciones molares de los iones en equilibrio con la fase sólida  $\text{Ca(OH)}_2$ . El cálculo de la solubilidad,  $S$ , del hidróxido de calcio en agua se hace suponiendo que en el equilibrio  $[\text{OH}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] = 2S$  y por tanto:

$$K_{\text{ps}} = 4 S^3$$

que para un valor de  $K_{\text{ps}}$  de  $6,5 \cdot 10^{-6}$  a 25°C (4) da una solubilidad teórica de  $1,18 \cdot 10^{-2}$  mol/L siendo la solubilidad experimental  $1,70 \cdot 10^{-2}$  (5) lo que supone un error por defecto en la solubilidad calculada respecto a la real del 30,6%. Dicho error es pequeño si se compara con el que resulta en otros casos. Según Clark (5) los cálculos de solubilidad según el procedimiento anterior dan resultados menores que los reales en un factor mayor o igual a 5 en el 50% de los casos. Pero si la solubilidad se calcula

en disoluciones 0,1 M del anión (efecto ión común) más del 50% de los resultados son erróneos en un factor mayor que 50.

Meites y col. (6) en un artículo publicado en 1966, muestran claramente que, además de la temperatura, la formación de pares iónicos, la fuerza iónica del medio, y las reacciones secundarias de los iones, tales como las reacciones de hidrólisis o las de formación de complejos, hacen que solo en algunos casos exista una relación sencilla entre la solubilidad  $S$  y el producto de solubilidad  $K_{ps}$ . Dichos autores concluyen que el principio del producto de solubilidad para el cálculo de solubilidades debería aplicarse únicamente a sales en las que la relación molar entre el catión y el anión sea 1:1 como el bromuro de plata y el yoduro de talio ya que solo en estos casos el resultado calculado es próximo al valor real, y que así debería enseñarse a los alumnos.

En el presente trabajo se presenta una práctica de laboratorio, destinada a alumnos universitarios de cursos intermedios, que ilustra la influencia de la fuerza iónica en la solubilidad del hidróxido de calcio. Se ha elegido dicho compuesto porque es barato, no tóxico y presenta una solubilidad tal que permite determinar la concentración de iones en disolución mediante volumetrías ácido-base y/o de formación de complejos. Por otro lado, también es posible estudiar, si se dispone de tiempo para ello, el efecto ión común y la influencia de la temperatura sobre la solubilidad del hidróxido de calcio.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Una definición rigurosa de la constante de equilibrio debe incluir las actividades de los iones que participan en dicho equilibrio. Por tanto para el equilibrio de solubilidad del hidróxido de calcio la expresión del producto de solubilidad debe ser:

$$K_{ps} = a_{Ca} \cdot a_{OH}^2 = \gamma_{Ca} [Ca^{2+}] \cdot \gamma_{OH}^2 [OH]^{-2}$$

donde  $a$  es la actividad de los iones involucrados en el equilibrio y  $\gamma$  son los coeficientes de actividad que permiten relacionar la actividad de un ión con su concentración molar.

Los coeficientes de actividad en disolución acuosa, que dependen de la concentración de iones en la disolución, se calculan empleando la ecuación de Debye-Hückel expandida:

$$\log \gamma = \frac{-0,051 \cdot Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \cdot a \cdot \sqrt{\mu}}$$

donde  $Z$  es la carga del ión,  $a$  el tamaño del ion hidratado, en nanómetros (4), y  $\mu$  la fuerza iónica de la disolución, que depende de la concentración y la carga de los iones presentes en la misma y que se calcula según la expresión:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (C_i \cdot Z_i^2)$$

donde  $C_i$  es la concentración molar de la especie  $i$ .

La ecuación de Debye-Hückel es válida para fuerzas iónicas comprendidas entre 0 y 1,0 M. Los coeficientes de actividad, que en disoluciones muy diluidas tienden a valer 1, disminuyen al aumentar la fuerza iónica. Por tanto, según el principio del producto de solubilidad, la concentración de iones en disolución debe aumentar, por lo que, al aumentar la fuerza iónica, aumenta la solubilidad del precipitado.

De acuerdo con la expresión del producto de solubilidad en función de las actividades el cálculo de la solubilidad se haría empleando la expresión siguiente:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4 \cdot \gamma_{Ca} \cdot \gamma_{OH}^2}}$$

Por otro lado, en caso de existir efecto ión común la expresión a emplear teniendo en cuenta las actividades sería:

$$S = \frac{K_{ps}}{\gamma_{Ca} \cdot \gamma_{OH}^2 \cdot [OH^-]^2}$$

si el efecto ión común es debido a la adición de  $OH^-$  a la disolución, mientras que si se añade una sal de calcio la solubilidad se calcula según la expresión:

$$S = \sqrt{\frac{K_{ps}}{4 \cdot \gamma_{Ca} \cdot \gamma_{OH}^2 \cdot [Ca^{2+}]}}$$

### 3. MATERIAL Y REACTIVOS

Para la realización de esta práctica se van a utilizar material y reactivos corrientes de laboratorio. El material necesario consiste en:

- Matraces Erlenmeyer de 250 mL con tapón.
- Matraces Erlenmeyer de 100 mL.
- Vasos de precipitado de 100 mL.
- Embudo y papel de filtro Albet 140.
- Buretas de 25 mL.
- Pipetas de 5 mL.
- Agitador magnético.

Los reactivos necesarios son:

- Disolución de ácido clorhídrico 0,02 M.
- Disolución de AEDT 0,01 M.
- Disolución reguladora de pH = 10.
- Fenolftaleína.
- Negro de Eriocromo T.
- Disolución de NaCl 1 M.
- Disolución de CaCl<sub>2</sub> 0,1 M.
- Disolución de NaOH 0,1 M.
- Hidróxido de calcio, *Merck*.

#### 4. EXPERIMENTAL

El objetivo de la parte experimental es la determinación de la concentración de Ca<sup>2+</sup> y de OH<sup>-</sup> en suspensiones de hidróxido de calcio en distintos medios, con el fin de observar los efectos de la fuerza iónica y del ión común sobre la solubilidad de dicho hidróxido. Para ello, en una serie de ocho matraces erlenmeyer de 250 mL con tapón se ponen 0,5 g de hidróxido de calcio, a continuación se añaden al primero 100 mL de agua destilada, a cada uno de los cinco siguientes 100 mL de disolución de NaCl cuya concentración se hace variar desde 0,05 hasta 0,6 M y, a los dos últimos, 100 mL de disolución de NaOH 0,1 M y de CaCl<sub>2</sub> 0,1 M, respectivamente. Se tapan los matraces y se agitan a temperatura ambiente durante una h en un agitador excéntrico. Una vez transcurrido el tiempo de agitación se filtran las disoluciones (embudo y papel) y se recoge el filtrado en un erlenmeyer de 100 mL (son suficientes unos 25 mL de filtrado). Se recomienda hacer las filtraciones de cada suspensión de forma sucesiva para evitar el contacto prolongado de los filtrados con el CO<sub>2</sub> atmosférico. Con una pipeta se toman 5,0 mL de filtrado, se ponen en un matraz erlenmeyer de 100 mL, se añaden 25 mL de agua destilada y unas gotas de fenolftaleína, y se valora la disolución con HCl 0,02 M hasta desaparición del color rosa. Otros 5,0 mL de filtrado se valoran con AEDT 0,01 M empleando NET como indicador. Las valoraciones se hacen por duplicado. Determinar la concentración de Ca<sup>2+</sup> y OH<sup>-</sup> en cada disolución. Comparar las solubilidades experimentales con las calculadas. Repetir los cálculos teniendo en cuenta la fuerza iónica de la disolución.

#### 5. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1, donde se exponen las solubilidades experimentales obtenidas a 24° C a partir de las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> y/o OH<sup>-</sup> determinadas mediante valoración. En dicha tabla se observa como la solubilidad aumenta al aumentar la fuerza iónica de la disolución y como la solubilidad disminuye por el efecto ión común. La solubilidad del Ca(OH)<sub>2</sub> en agua destilada concuerda bien con la solubilidad encontrada en la bibliografía que es 1,70·10<sup>-2</sup> mol/L a 25° C.

Tabla 1. *Solubilidad experimental*

<b>Disolución</b>	<b>[OH<sup>-</sup>] (mol/L)</b>	<b>[Ca<sup>2+</sup>] (mol/L)</b>	<b>Solubilidad real (mol/L)</b>
Agua destilada	0,0394	0,0196	0,0196
NaCl 0,05 M	0,0440	0,0223	0,0222
NaCl 0,1 M	0,0466	0,0239	0,0236
NaCl 0,2 M	0,0486	0,0250	0,0246
NaCl 0,4 M	0,0538	0,0277	0,0273
NaCl 0,6 M	0,0556	0,0282	0,0280
NaOH 0,1 M	0,0047	-	0,0047
CaCl <sub>2</sub> 0,1 M	-	0,0150	0,0150

Los cálculos teóricos de solubilidad sin tener en cuenta el efecto de la fuerza iónica para un valor de la  $K_{ps} = 6,5 \cdot 10^{-6}$  son los que se recogen en la tabla 2 donde a su vez se comparan con los resultados experimentales.

Tabla 2. *Solubilidad calculada sin tener en cuenta la fuerza iónica*

<b>Disolución</b>	<b>Solubilidad Calculada (mol/L)</b>	<b>Solubilidad Real (mol/L)</b>	<b>Error, %</b>
Agua destilada	0,0117	0,0196	-40,3
NaOH 0,1 M	0,00065	0,0047	-86,2
CaCl <sub>2</sub> 0,1 M	0,0081	0,015	-46,0

Según se desprende de los datos de la Tabla 2, las diferencias entre la solubilidad calculada, según el principio del producto de solubilidad, teniendo en cuenta en su caso el efecto ión común, y las que se obtienen experimentalmente, son muy grandes. Esas diferencias en el caso del tratamiento con NaOH o CaCl<sub>2</sub> podrían explicarse por el efecto de la fuerza iónica de dichas disoluciones, pero llama la atención especialmente el caso del agua destilada, que supuestamente tiene una fuerza iónica muy baja y por tanto la solubilidad calculada y la experimental deberían coincidir en mayor grado. La explicación puede estar en el hecho de que la solubilidad del Ca(OH)<sub>2</sub> es relativamente alta de manera que los iones Ca<sup>2+</sup> y OH<sup>-</sup> presentes en disolución generan una fuerza iónica que produce un aumento de la solubilidad del hidróxido del que proceden. Dicho efecto debe tener influencia en todos los casos estudiados. Para comprobar el efecto de la fuerza iónica de los iones generados en el equilibrio de solubilidad hay que recurrir al cálculo iterativo empleando una hoja de cálculo, de manera que en primer lugar se calcula la solubilidad teórica para fuerza iónica 0 M y a partir de la solubilidad se recalcula la fuerza iónica que da lugar a un nuevo valor de solubilidad y así sucesivamente hasta obtener un valor de solubilidad constante. El aspecto de la hoja *Excel* es el que se muestra en la Figura 1.

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2							
3							
4							
5			Cálculo de la solubilidad del Ca(OH) <sub>2</sub>				
6							
7	Kps =		μ	γ (Ca) =	γ (OH) =	Solubilidad	
8	6.50E-06		0,0000	1,0000	1,0000	0,0118	
9			0,0353	0,5257	0,8342	0,0164	
10			0,0493	0,4845	0,8126	0,0172	
11			0,0516	0,4791	0,8096	0,0173	
12			0,0519	0,4783	0,8091	0,0173	
13			0,0519	0,4782	0,8091	0,0173	
14							

Figura 1. Cálculo iterativo de la solubilidad empleando Excel.

En la figura 1 se recogen los valores de los coeficientes de actividad calculados empleando la expresión de Debye-Hückel según los valores de fuerza iónica que se calculan a partir de la solubilidad; dicho cálculo iterativo se ha repetido para todas las disoluciones estudiadas y los resultados se recogen en la tabla 3.

Tabla 3. Solubilidades calculadas teniendo en cuenta la fuerza iónica mediante cálculo iterativo empleando Excel.

Disolución	Fuerza iónica μ (mol/L)	Solubilidad calculada (mol/L)	Solubilidad real (mol/L)	Error %
Agua destilada	0,0517	0,0173	0,0196	-11,7
NaCl 0,05 M	0,1081	0,0194	0,0222	-12,6
NaCl 0,1 M	0,1621	0,0207	0,0236	-12,3
NaCl 0,2 M	0,2678	0,0226	0,0246	-8,1
NaCl 0,4 M	0,4752	0,0251	0,0273	-8,1
NaCl 0,6 M	0,6802	0,0267	0,0280	-4,6
NaOH 0,1 M	0,1087	0,0029	0,0047	-38,3
CaCl <sub>2</sub> 0,1 M	0,3342	0,0114	0,0150	-24,0

Como puede observarse en la Tabla 3, las diferencias entre las solubilidades calculadas y las reales disminuyen considerablemente si se tiene en cuenta en el cálculo la fuerza iónica. Dichas diferencias siguen siendo muy acusadas en los casos en que existe ión común. Las diferencias observadas pueden ser debidas al tipo de filtro utilizado, ya que éste, puede dejar pasar partículas de hidróxido de calcio que



hacen que la solubilidad experimental sea mayor de la esperada. Por otro lado pueden existir equilibrios de formación de pares iónicos que hacen aumentar la solubilidad real y éstos no se han tenido en cuenta en los cálculos.

## 6. CONCLUSIONES

Como conclusión se puede señalar la necesidad de tener en cuenta la fuerza iónica del medio a la hora de minimizar los errores cuando se realizan cálculos de solubilidad empleando el principio del producto de solubilidad. Esto puede complicar los cálculos ya que deben hacerse mediante repeticiones que pueden realizarse de manera rápida y sencilla empleando hojas de cálculo como *Excel*.

## REFERENCIAS

1. R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F.G. Herring, *Química General*, Prentice Hall, Madrid (2003).
2. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, Harlow (2001).
3. D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 2ª Ed, Reverté, Barcelona (2001).
4. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Química Analítica*, 7ª Ed., Mc Graw-Hill, Mexico (2001).
5. R.W. Clark, J.M. Bonicamp, *J. Chem. Educ.*, **1998**, Vol. 75, 1182.
6. L. Meites, J.S.F. Podes, H.C. Thomas, *J. Chem. Educ.*, **1966**, Vol. 43, 667.



## ACTIVIDADES SOBRE VISIÓN DEL COLOR Y ANÁLISIS DE ESPECTROS EN EDUCACIÓN SECUNDARIA

*M. Tura Puigvert Masó*<sup>1</sup>, *Àngels Llaveria Escolar*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IES Alexandre Satorras, Velòdrom, 37, 08304 Mataró, mpuigver@xtec.net

<sup>2</sup>Escola GEM C. Àvila, 25, 08304 Mataró, allaveria@yahoo.es

*El estudio científico del color es un tema poco tratado en las clases de Ciencias y, además, en Educación Secundaria, los contenidos están dispersos en materias diferentes con poca coordinación entre ellas, por lo que es difícil que los alumnos construyan de forma significativa un modelo coherente sobre color. Al finalizar el Bachillerato las ideas acerca de la percepción, la detección y la medida del color apenas se han introducido. La visualización de unos cuantos colores acompañados de sendos espectrogramas de reflectancia y de absorbancia, resulta una herramienta útil para el profesorado y puede convertirse en un buen recurso para las clases de Ciencias.*

### 1. INTRODUCCIÓN

No podemos imaginar un mundo sin colores puesto que los colores son fundamentales en la vida de todos los seres vivos. En los animales, por ejemplo, el amarillo y el rojo, en general, despiertan mecanismos de defensa, de advertencia o de cortejo y el azul en el plumaje o en el pico de ciertas aves resulta un reclamo sexual. La lucha por la supervivencia ha desarrollado en los animales una serie de estrategias, muchas de ellas basadas en el color.

Para las personas, el color es una palabra que despierta fantasía; es un elemento sugestivo e indispensable para obtener una imagen completa de la realidad. La percepción de la forma, de la profundidad o del claroscuro está muy unida a la percepción de los colores.

En todos los niveles educativos, la realización de actividades con intervención de luz y color forma parte de los temas interdisciplinarios más apasionantes. Parece ser que una temática tan atractiva debería tener una presencia relevante en los programas escolares ya que la motivación en el alumnado está garantizada. No obstante, la realidad nos revela que el color es un tema transversal poco tratado como tal, bien por ser poco conocido científicamente por el profesorado que lo ha de impartir, bien porque no se ha valorado su importancia desde la ordenación curricular. En las unidades de Óptica, el estudio del color se realiza de manera colateral y, generalmente, en Educación Secundaria, el color es tratado con poco rigor científico desde la propia materia de Física. Solamente en educación visual y plástica se tratan aspectos muy concretos de la luz y del color con vistas a su aplicación a la pintura.

Desde la interpretación de la naturaleza de la luz hasta las aplicaciones prácticas más cercanas a la vida cotidiana existe un amplio abanico de contenidos a desarrollar en varias materias propias de la Educación Secundaria. Contenidos como la

fotometría, los espectros, la percepción visual y la descomposición de la luz se dan de forma inconexa, en materias diferentes y sin ninguna coordinación entre ellas, con lo cual es difícil que el alumno pueda construir de forma significativa un modelo coherente sobre color.

La interdisciplinariedad de algunos contenidos, tales como educación para la salud, educación ambiental, fuentes de energía y recursos naturales, está contemplada explícitamente en el programa LOGSE. Quizás ahora es el momento de considerar también la coordinación de otro tipo de contenidos transversales: el color y sus aplicaciones podría ser uno de ellos.

## **2. EL COLOR DESDE UNA PERSPECTIVA DE ALFABETIZACIÓN CIENTÍFICA. FÍSICA Y QUÍMICA EN SU CONTEXTO**

Si observamos nuestro entorno descubrimos un mundo de colores. Seducido por los colores de la naturaleza, el hombre ha intentado desde siempre la reproducción de estos colores dando expresión a sus obras de arte. Un reto aceptado por los humanos desde la Prehistoria es encontrar la materia adecuada para generar color de manera perdurable y aplicarlo a pinturas, a telas y a utensilios de la vida cotidiana. Desde la utilización directa de materiales de nuestro entorno, cuyo origen puede ser animal, vegetal o mineral, hasta las aplicaciones de pigmentos y colorantes sintéticos, desarrollados por la industria química, la historia de las aplicaciones del color nos abre un amplio abanico de posibilidades para la construcción de unidades didácticas sobre ciencia en su contexto.

Para el Bachillerato, la adaptación del proyecto de Química Salters (1) ha sido una aportación muy positiva para la enseñanza de las Ciencias. Su estructura innovadora presenta la química desde una perspectiva CTS, donde en cada unidad se secuencian una serie de actividades y contenidos conceptuales a partir de una temática concreta. Las *Chemical storylines*, traducidas al español como lecturas de Ciencia y Sociedad, fueron seleccionadas con mucho acierto, resultando realmente motivadoras para los alumnos. Hay que reconocer también el esfuerzo realizado por los autores para incluir todos los contenidos conceptuales obligatorios e introducirlos desde las propias lecturas, motivando así la necesidad de comprender los conceptos químicos. Con este planteamiento de la Química, se muestra cómo el conocimiento científico puede fundamentar muchas decisiones de repercusión social que como ciudadanos debemos tomar después de haber recibido una buena información.

La unidad *Color per diseny* (2) forma parte del proyecto íntegro de Química Salters pero, por limitaciones de nuestro plan de estudios, no ha podido ser integrada en los bachilleratos actuales. Por esta razón, la clasificamos como unidad adicional, la cual juntamente con la unidad *Química dels medicaments* (3) actualmente se están utilizando de manera fragmentada para trabajos de ampliación de química de bachillerato, concretamente para el *Treball de recerca*, como referente para preparar unidades de adaptación curricular en cuarto de ESO, y en cursos de formación de profesorado (3).

En el caso de los primeros niveles educativos no existe un proyecto tan desarrollado como en Bachillerato. Las distintas iniciativas de innovación pedagógica deberían ser coordinadas y dadas a conocer para que sus aportaciones sean realidad en las aulas. Ahora, que se aproximan cambios educativos, sería el momento de introducir estas aportaciones en el currículum escolar.

Podríamos utilizar la importancia que desde la infancia se da al color, para iniciar una cultura referente al color con más base científica. Las actividades de experimentación que se pueden realizar basadas en la observación de la iluminación, de las superficies pintadas, de las telas coloreadas y de cantidad de objetos personales nos permiten construir modelos sobre la naturaleza del color.

Existen temáticas interesantes que podrían ser utilizadas para explicar científicamente la luz y el color. Algunas de ellas son: la astronomía, la mineralogía, la pirotecnia, los instrumentos ópticos, la luminotecnia, la cosmética y la peluquería, los efectos visuales y la construcción de decorados en teatro y cine, el color de los alimentos, las ilusiones ópticas y la percepción visual, la tintura y la estampación, la pigmentación de los animales y de los vegetales, etc. La introducción de actividades escolares a partir de estos temas facilita que todos nos planteemos preguntas e intentemos dar respuesta a cuestiones que implicarán una mejora en la cultura científica de la comunidad escolar.

Citemos algunas cuestiones sobre color que deberían ser objeto de las clases de Ciencias: ¿a qué se deben los colores de cielo, de las nubes y del mar?, ¿a qué se deben los cambios que se pueden observar durante un eclipse de Sol y durante un eclipse de Luna?, ¿tienen colores distintos las estrellas?, ¿todas las luces se pueden descomponer en todos los colores del arco iris?, ¿cómo se forman los colores en la pantalla del ordenador?, ¿por qué el té cambia de color cuando le añadimos un trozo de limón y el color de la col lombarda cuando le añadimos vinagre?, ¿todas las telas se tiñen igual?, ¿por qué hay telas que pierden su color al ser expuestas a la luz?, ¿se obtiene el mismo color mezclando pinturas azul y amarilla que haciendo incidir luz azul y luz amarilla sobre el mismo punto?, ¿cómo se ve una superficie azul iluminada con luz de sodio?, ¿por qué cambian los colores de las hojas en otoño? El tema es muy amplio e interdisciplinario, hay trabajo para muchos profesionales de la enseñanza y quedan muchas parcelas de buenas actividades a desarrollar.

### **3. LA VISIÓN DEL COLOR. ADICIÓN Y SUSTRACCIÓN DE COLOR. TRICROMÍA**

El proceso neuropsicológico de la visión es extraordinariamente complejo. Para realizar un estudio completo y riguroso se requiere la intervención de diversidad de especialidades: Óptica Física, Química Orgánica, Fisiología, Neurología, Psicología, Expresión Visual y Plástica.

¿Podemos hacer algo en la Educación Secundaria para que este atractivo campo de la Ciencia esté más presente en los nuevos diseños curriculares?

Más allá de la captación del espectro electromagnético de la luz blanca, se puede analizar el color desde el punto de vista físico, desde el punto de vista químico e intentar cuantificarlo desde la perspectiva de la percepción tricromática. Así, desde distintos frentes, nos aproximamos un poco a la comprensión del proceso de la visión humana del color, el cual se inicia en los conos de la retina, con complejas reacciones fotoquímicas específicas para cada tipo de cono.

Ya se han diseñado múltiples actividades para iniciar la comprensión de la tricromía y las firmas suministradoras de material didáctico ofrecen algunos materiales útiles para ello como colecciones de filtros, distintos tipos de lámparas, redes de difracción, espectroscopios, etc. La comprensión de la tricromía se puede iniciar con actividades aparentemente lúdicas encendiendo y apagando focos de distintos colores para la observación de la adición de colores, superponiendo filtros y mezclando pinturas para comprender la sustracción de color así como observando en una pantalla de ordenador la mezcla de luces que se emite para sintetizar cada color.

En este sentido las nuevas tecnologías resultan extraordinariamente útiles. El manejo de *applets* y demás programas de simulación, juntamente con la realización de actividades en pantalla en el entorno de los programas de dibujo, nos familiarizan sin enigmas con la composición tricromática de los colores, con la cuantificación de cada color y con la conversión de coordenadas RGB a CMY (4).

#### **4. ACTIVIDADES DE ANÁLISIS DE ESPECTROS VISIBLES Y COMPRENSIÓN DEL COLOR DE LAS SUSTANCIAS**

La presentación simultánea de cómo se ve el color en un sólido y la forma de los espectros que se producen por reflectancia y por absorbancia de luz estándar, puede resultar una herramienta útil para el profesorado de Ciencias.

Con esta idea hemos pedido colaboración a expertos en pigmentos inorgánicos del departamento de investigación y desarrollo de una empresa dedicada a la producción de pigmentos que colabora con el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona (5). A partir de pigmentos puros y de mezclas de ellos se ha preparado una colección de plásticos de diferentes colores y se ha obtenido de cada uno de ellos el espectrograma de reflectancia y de absorbancia.

Para este texto hemos seleccionado dos colores de esta colección para mostrar cómo se pueden utilizar en una clase de ciencias. En una actividad tan simple se consolidan conocimientos sobre la naturaleza policromática de la luz, sobre la relación entre la radiación absorbida y la radiación reflejada por una superficie opaca, y sobre la interpretación de espectrogramas desde la tricromía propia de los humanos.

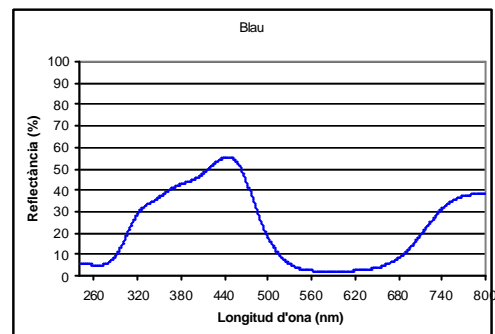
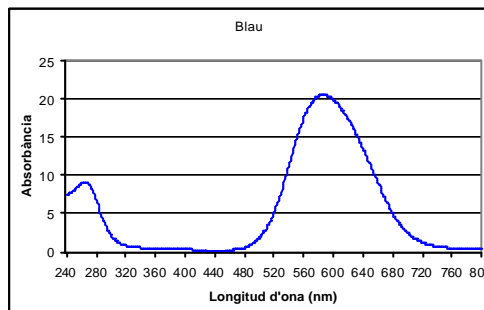
##### **4.1. Azul de ultramar**

El azul ultramar tiene la misma composición química que el lapislázuli. Su estructura se compone de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S y  $\text{Na}_2\text{O}$ . Era un pigmento que en el siglo XX se añadía al último aclarado de la ropa blanca para que recuperara la blancura

perdida por el envejecimiento de la tela. Actualmente se usa para dar color a materiales de construcción, pinturas y plásticos.

Observando el color del pigmento azul ultramar, podemos inferir que su espectro debe tener una zona de absorción alejada de la zona azul y que, por el contrario, la zona de reflectancia debe ser predominantemente en el azul

Los máximos de absorbancia se encuentran en 270nm, correspondiente a luz ultravioleta, no visible, y en 580nm, longitud de onda del color naranja, color complementario del azul. En el espectro de reflectancia los máximos se encuentran en 460nm, correspondiente al color añil, y en 800nm, zona de la luz infrarroja. También se puede deducir que este tipo de azul no es puro sino que se observará con una tonalidad desplazada hacia el rojo ya que la zona verde queda totalmente anulada, lo cual no ocurre con la zona roja.



*Pigmento azul ultramar en polvo y espectros de reflectancia y de absorbancia*

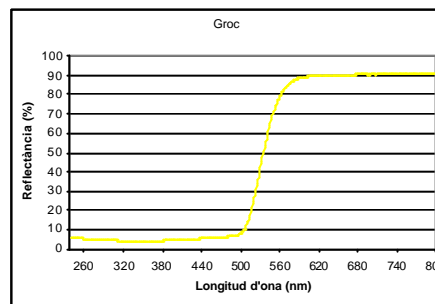
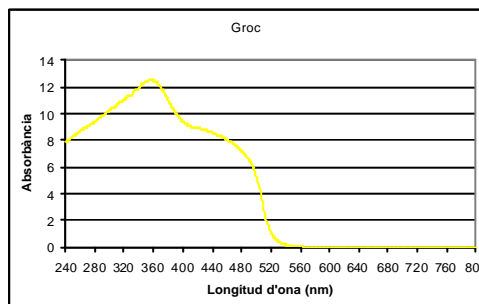
#### **4.2. Amarillo de cromo**

El cromato de plomo es un pigmento amarillo, de color muy llamativo, que se ha usado desde su descubrimiento por los pintores -recordemos los girasoles de Vincent van Gogh- y, hasta hace poco, era el pigmento más utilizado en señalización de carreteras. Actualmente su uso está muy restringido debido a su alta toxicidad.

Observando el color del pigmento amarillo de cromo, podemos inferir que su espectro debe tener una zona de absorción alejada de la zona de los amarillos y que,

por el contrario, la zona de reflectancia debe situarse predominantemente en el amarillo.

El máximo de absorbancia se encuentran en 360 nm, fuera de la zona visible, y se ensancha hasta más allá de los 500 nm, banda de azules y violetas, colores complementarios del amarillo. En el espectro de reflectancia el máximo se inicia más allá de los 550 nm y ocupa desde el amarillo hasta el rojo. También se puede deducir que este tipo de amarillo no es puro sino que se observará con una tonalidad desplazada hacia el rojo lo cual dará un color amarillo anaranjado.



*Amarillo de plomo en polvo y espectros de reflectancia y absorbancia.*

## 5. CONCLUSIONES

Los colores son muy importantes en nuestra vida cotidiana: colorantes, pigmentos para pinturas, tejidos, plásticos, materiales de construcción, cosméticos. Puesto que se trata de un tema tan vital debería estar más presente en nuestras clases.

Por experiencia sabemos que la Óptica es una materia interesante y que en especial las referencias al color atraen la atención de los estudiantes desde muchos puntos de vista. En la planificación escolar, hay que tener presente que las actividades con sombras, luces, espectros, filtros o efectos del color, deben ser realizadas más de una vez en los diferentes niveles educativos, de forma que las ideas maduren al compás del desarrollo evolutivo de los estudiantes.



En Química, todos hemos comprobado la motivación de los alumnos ante los cambios de color que se producen en las sustancias. Actividades lúdicas, tales como pintura y tintura, pueden ser iniciadas desde los primeros niveles acompañándolas de la interpretación científica propia para cada edad.

Los objetivos de las clases de Ciencias han cambiado y la educación en Ciencias ya no es exclusiva para alumnos que van a la Universidad. En los niveles no universitarios es fundamental el enfoque de las ciencias con objetivos centrados en la formación básica para la ciudadanía y como fuente de inspiración para futuras profesiones. Por esta razón, al tratar del color deberíamos plantearnos qué preparación científica básica se necesita para profesiones como pintura, tintura, fotografía, luminotecnia, infografía, diseño gráfico, óptica, teatro, interiorismo, cromoterapia, cosmética, pirotecnia, etc.

A pesar de que los últimos cambios legislativos no han favorecido la innovación en enseñanza de las Ciencias, es un hecho que, desde la práctica docente, año tras año renovamos la metodología y adaptamos la selección de los contenidos en función de la realidad cambiante y de las nuevas necesidades que surgen en las aulas. Actualmente consideramos que la necesidad de provocar la reflexión científica desde la propia experiencia cotidiana junto con la obligación moral de formar ciudadanos responsables deberían ser objetivos prioritarios de todo el profesorado de ciencias. La comprensión y producción de textos basados en conocimientos científicos, el dominio del lenguaje científico y la utilización de los métodos propios de la ciencia están siendo tareas tan importantes en las clases de ciencias como las actividades enfocadas exclusivamente a la resolución de problemas numéricos.

Sería deseable que la realidad diaria se reflejara en cambios en la ordenación curricular y que hubiera más coherencia entre las propuestas innovadoras y lo que la Administración exige.

La innovación concreta que presentamos ha consistido en confeccionar un nuevo recurso para el estudio del color consistente en una colección de colores, obtenidos como aplicación de pigmentos en plástico, acompañados de sendos espectrogramas de reflectancia y de absorbancia. Es una herramienta útil para que el profesorado de Ciencias pueda establecer relaciones entre el color y los espectros.

## REFERENCIAS

1. Grup Salters, *Química Salters. Batxillerat. Materials de treball. 8 unitats didàctiques*, Generalitat de Catalunya, Departament d'Educació, Barcelona (1999).
2. Grup Salters, *Química Salters. Batxillerat. Materials de treball. Color per disseny*, Generalitat de Catalunya, Departament d'Educació, Barcelona (2003).
3. M. T. Puigvert, J. Corominas, A. Llaveria, A Caamaño, *La química del color i les medicines: l'aproximació Salters a la química de Batxillerat, VI Simposi sobre l'Ensenyament de les Ciències de la Natura, Llibre d'actes*, pp. 500-502, Balaguer (2002).
4. M.T. Puigvert, *Revista del Col·legi de Drs. i Llicenciats*, **2000**, nº 111, 55.

5. R.M. Melià, O.Plana, *La síntesi additiva i substractiva de colors i les noves tecnologies. VII Simposi sobre l'Ensenyament de les Ciències naturals. Llibre de ponències, comunicacions i tallers*, pp. 271-276, Tortosa (2005).
6. P. Molera, M. del Valle, R. March, *Color i pigments, Revista de la Societat Catalana de Química*, **2003**, nº 4.