

PROGRAMA DE FISICOQUÍMICA EXPERIMENTAL 2012.

TEMAS DE LABORATORIO

1. Determinación de Volúmenes Molares Parciales.
2. Determinación de Pesos Moleculares y Constante de Equilibrio por Crioscopía.
3. Conductividad de Soluciones. Determinación de pK_a
4. Cinética de la Solvólisis de un Haluro de Alquilo. Efecto del solvente. Dependencia con la temperatura
5. Determinación de pesos moleculares por viscosimetría

LABORATORIO N° 1

DETERMINACIÓN DE VOLUMENES MOLARES PARCIALES POR PÍCNOMETRÍA.

Objetivo:

Determinar los volúmenes parciales de soluciones acuosas de KCl de diferentes concentraciones

Introducción:

Para soluciones "no ideales", el valor de cada propiedad extensiva (Y) del sistema se puede evaluar con la relación:

$$Y = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots + n_i \bar{Y}_i = \sum n_i \bar{Y}_i \quad (1)$$

donde n_i es el número de moles del componente "i" en el sistema, Y_i propiedad molar parcial del componente "i" en el sistema.

Aplicando esta relación al caso particular del volumen V de una solución binaria "no ideal":

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (2)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes molares parciales del solvente y soluto respectivamente.

Si consideramos que:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} \quad (3)$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (4)$$

$$V = \frac{m}{d} \quad (5)$$

$$c = \frac{n_2}{V} \quad (6)$$

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2 \quad (7)$$

donde 'd' es la densidad en función de la concentración molar 'c', M_1 y M_2 son los pesos moleculares del solvente y del soluto respectivamente. En base a estas ecuaciones es posible obtener para el volumen:

$$V = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{d} \quad (8)$$

Además se puede demostrar que:

$$\bar{V}_2 = \frac{M_2 - [(\partial d / \partial c)_{P,T,n_1}] \times 10^3}{d - c(\partial d / \partial c)_{P,T,n_1}} \quad (9)$$

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{d - c(\partial d / \partial c)_{P,T,n_2}} \quad (10)$$

donde la densidad, "d", tiene unidades de g/ml y la concentración ,c , mol/l.

Determinación de la densidad en función de la concentración para soluciones acuosas de KCl.

Se utilizarán picnómetros y soluciones acuosas de KCl de concentración exactamente conocida. Sean:

d_i = densidad de la solución "i" de concentración "c".

m_i = masa de la solución "i" de concentración "c".

V_i = volumen de la solución "i" de concentración "c".

d_o = densidad del agua pura a la temperatura de trabajo.

m_o = masa del picnómetro con agua.

V_p = volumen interior del picnómetro.

m_p = masa del picnómetro vacío.

m = masa del picnómetro con solución "i" de concentración "c".

por lo tanto, la densidad será:

$$d_i = \frac{m_i}{V_i} = \frac{(m - m_p) \times d_o}{(m_o - m_p)} \quad (11)$$

Luego para cada una de las concentraciones "c" preparadas, se determinan experimentalmente las masas indicadas en la ecuación (10) y con las densidades obtenidas se construye un gráfico d vs c, cuya pendiente permite los volúmenes molares parciales.

Procedimiento Experimental:

- 1) Pese los picnómetros vacíos, limpios y secos, tomándolos con una pinza de papel.
- 2) Llene ambos picnómetros con agua destilada, tápelos cuidadosamente y seque el exterior perfectamente y sin manipular en exceso. Pese nuevamente.
- 3) Realice sucesivamente la misma operación del punto 2 con las soluciones de KCl que se indican (en orden creciente de concentración y complete el siguiente cuadro).

Nº Pic.	m_p	m_o	$m_{0,2}$	$m_{0,4}$	$m_{0,6}$	$m_{0,8}$	$m_{1,6}$
1							
2							

Calcule: V_1 y V_2 , para cada solución y el volúmen que ocuparían 1000 g. de las soluciones 0,4 y 0,6 M.

LABORATORIO N°2

PESO MOLECULAR DE UN SOLUTO POR CRIOSCOPIA

Al enfriar una solución diluida se alcanzará una temperatura a la cual comienza a cristalizar el solvente puro. Esta temperatura T_f se conoce como el punto de congelación de la solución y es en general menor que el punto de fusión del solvente puro T_o . La diferencia $T = T_o - T_f$ es el descenso crioscópico o descenso del punto de congelación y se caracteriza por ser independiente de la naturaleza de soluto, dependiendo únicamente del número de moléculas de soluto en solución, es decir, es una propiedad coligativa.

Si la solución se comporta idealmente y sólo cristaliza el solvente puro, se puede demostrar que:

$$T_f = \frac{R T_o \ln x_1}{H_f} \quad (1)$$

donde : x_1 es la fracción molar del solvente y H_f el calor molar de fusión del solvente.

Para soluciones diluidas, la relación (1) se reduce a:

$$T_f = m_2 \left[\frac{R T_o^2 M_1}{1000 H_f} \right] \quad (2)$$

donde M_1 es el peso molecular del solvente y m_2 es la molalidad del soluto. Definiendo la constante de descenso crioscópico K_f para el solvente en cuestión:

$$K_f = \frac{R T_o^2 M_1}{1000 H_f} \quad (3)$$

Finalmente resulta:

$$T_f = K_f m_2 \quad (4)$$

En relaciones anteriores M_1 = peso molecular del solvente m_2 = molalidad del soluto.

Si el soluto no sufre reacciones químicas al disolverse en un solvente dado, es posible calcular su peso molecular verdadero, pero si éste sufre reacciones de asociación o disociación, se obtiene un peso molecular aparente, pues todas las especies en solución contribuyen al descenso crioscópico observado. En éste caso es posible calcular el grado de disociación a asociación del soluto.

Si un soluto dimeriza en solución como es el caso del ácido benzoico en benceno, el grado de dimerización, α , viene dado por:

$$\alpha = 2 \frac{M_{ap} - M_0}{M_{ap}} \quad (5)$$

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 1) Armar el aparato crioscópico. El tubo crioscópico debe estar seco y limpio.
- 2) Preparar una cantidad de mezcla hielo-sal suficiente para llenar el baño frigorífico.
- 3) Medir con una pipeta X ml de benceno puro, vaciar en el tubo crioscópico y anotar la temperatura a la cual se midió el volumen.
($\rho(\text{benceno}) = 0.879 - 0.001 (t - 20)$).
- 4) Colocar el termómetro Beckmann de modo que su bulbo quede sumergido en el benceno, comprobar que el agitador pueda rotar libremente sin golpear el bulbo del termómetro.
- 5) Poner el tubo crioscópico en la mezcla frigorífica para empezar a enfriar, con agitación, en la hasta lograr que el benceno se congele. Anote la temperatura a intervalos de tiempo regulares durante el procedimiento, cuando aparezca el primer sólido, se observará una lectura constante en el termómetro, la cual debe caer en el tercio superior de la escala para poder posteriormente medir el punto de congelación de la solución. Si el termómetro no está bien calibrado debe ponerse a punto.
- 6) Retirar el tubo crioscópico de la mezcla frigorífica y calentarlo con la mano hasta lograr fundir el benceno.
- 7) Secar el exterior del tubo, ajustarlo a la camisa e introducir el conjunto en el frasco Dewar con mezcla refrigerante. Agitar continuamente a una velocidad de un golpe por segundo y anotar las lecturas del termómetro cada 15 segundos.
- 8) Pesar 0,9000 a 1,000 g. de ácido benzoico. Agregar el ácido benzoico a los 50 mL de benceno y agitar (con agitador magnético hasta disolución total). Repetir el procedimiento descrito para el solvente puro.
- 9) Si el tiempo lo permite, repita ambas determinaciones.

Cálculos:

Se construyen curvas de enfriamiento para el solvente puro y las soluciones, a partir de los datos de temperatura en función del tiempo, lo que permite determinar el punto de congelación de ambos.

A partir del descenso crioscópico, determinar el peso molecular aparente del ácido benzoico y el grado de dimerización correspondiente.

Preguntas:

- 1.- ¿Cual es el efecto de un soluto sobre el punto de congelación?
- 2.- ¿Cual es el efecto de la concentración del soluto en el punto de congelación?
- 3.- ¿Que es un termómetro Beckman?

LABORATORIO N°3

CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES. DETERMINACIÓN DE pK_a .

El objetivo de la experiencia es estudiar la influencia de la concentración en la conductividad de las soluciones de electrolitos fuertes y determinar la Constante de Disociación de un ácido débil.

Principios Teóricos. La conductividad equivalente, Λ , de una solución se describe como la conductividad de un volumen de solución que contiene un equivalente de soluto encerrado entre dos electrodos paralelos, separados por una distancia de 1 cm y área suficientemente grande para contener entre ellos toda la solución. No se determina nunca directamente, sino que se calcula a partir de la conductividad específica, L , según la expresión:

$$\Lambda = \frac{1000 L}{C} \quad (1)$$

La conductividad equivalente de los electrolitos aumenta con la dilución. Kohlrausch demostró que para electrolitos fuertes en solución diluida es válida la relación:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{C} \quad (2)$$

Aprovechando la forma lineal de esta relación, puede obtenerse experimentalmente Λ_0 para los electrolitos fuertes, a partir de medidas de conductividad a varias concentraciones y extrapolando a dilución infinita.

Para electrolitos débiles, Λ varía notablemente con la concentración, no se cumple la ecuación 2 y por lo tanto no se puede obtener Λ_0 por extrapolación. En este caso, debe emplearse la ley de Kohlrausch de la migración independiente de los iones:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (3)$$

donde Λ_0^+ , Λ_0^- son las conductancias catiónicas y aniónicas a dilución infinita.

La notable variación de Λ con la concentración para los electrolitos débiles se debe al cambio del grado de ionización, α , con la concentración. En estos casos, la concentración iónica es baja y por lo tanto se puede obtener en forma aproximada a partir de la ecuación de Arrhenius, de modo que midiendo Λ para un electrólito débil de concentración c y si se calcula Λ_0 es posible entonces obtener el grado de ionización a dicha concentración y calcular su constante de ionización.

$$K_a = K_c \times K_\gamma \quad (4)$$

donde K_c es la constante de ionización en función de la concentración y K_γ es la relación entre los coeficientes de actividad.

Luego en soluciones concentradas es necesario introducir una corrección a K_c para tomar en cuenta la desviación de los coeficientes de actividad respecto a la unidad. Una aproximación de los coeficientes de actividad respecto a la unidad. Una aproximación que da buenos resultados a concentraciones iónicas bajas es suponer que

el factor K_γ es función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica, μ , según la Ley Límite de Debye - Hückel :

$$\log K_\gamma = - 1,018 \sqrt{\mu} \quad (5)$$

ya que para HA, $\mu = \alpha C$, la relación (4) se transforma en :

$$\log K_a = \log K_c - 1,018 \sqrt{\mu} C \quad (6)$$

Λ_o también se puede obtener aprovechando la ley de Kohlrausch. Por ejemplo si se desea conocer Λ_o para un ácido débil HA aplicando (3) se tiene :

$$\Lambda_o(\text{HAc}) = \Lambda_o(\text{H}^+) + \Lambda_o(\text{Ac}^-) \quad (7)$$

a ambos lados de la ecuación se suma Λ_o de una solución de ácido y base fuerte como NaCl se tiene :

$$\Lambda_o(\text{HAc}) + \Lambda_o(\text{NaCl}) = \lambda_o(\text{H}^+) + \lambda_o(\text{Cl}^-) + \lambda_o(\text{Ac}^-) + \lambda_o(\text{Na}^+) \quad (8)$$

$$\Lambda_o(\text{HAc}) + \Lambda_o(\text{NaCl}) = \Lambda_o(\text{HCl}) + \Lambda_o(\text{AcNa}) \quad (9)$$

$$\Lambda_o(\text{HAc}) = \Lambda_o(\text{HCl}) + \Lambda_o(\text{AcNa}) - \Lambda_o(\text{NaCl}) \quad (10)$$

Las conductividades equivalentes del lado derecho comprenden a las de electrolitos fuertes; por tanto se puede determinar $\Lambda_o(\text{HAc})$.

Parte Experimental

(Haga los cálculos para preparar 100 mL de cada solución)

1) Preparar tres soluciones:

a) 0,2 N en HCl

b) 0,2 N en NaCl

c) 0,2 N CH_3COONa

Utilizando un volumen inicial de 30 mL de agua (agua Milli-Q), se deben agregar alícuotas de cada solución para conseguir concentraciones desde 5×10^{-4} a 0,05 N. El volumen de solución aumentará con cada adición, considere volúmenes aditivos. (Haga los cálculos para obtener un número adecuado de puntos en un gráfico, al menos 10 concentraciones)

2) Prepare una solución 0,05 N de ácido acético y repita el procedimiento anterior para conseguir concentraciones desde 1×10^{-4} a 0,03 N. Además, debe medir la conductividad de la solución 0,05 N preparada.

CALCULOS

Calcular la constante de la celda usada. Calcular las conductividades equivalentes de todas las soluciones estudiadas.

Graficar Λ v/s \sqrt{c} para los ácidos y determinar Λ_0

Graficar Λ v/s \sqrt{c} para los ácidos y determinar Λ_0 para el HCl.

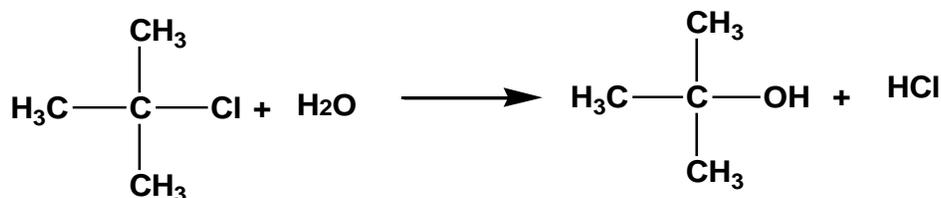
Obtener Λ_0 para el ácido acético (de tablas) y calcular para cada dilución el valor de α y K_a
Determinar gráficamente K_a .

LABORATORIO N° 4

CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE SOLVÓLISIS DE CLORURO DE TERT-BUTILO.

Introducción:

La solvólisis del Cloruro de tert-butilo es un ejemplo clásico de una reacción de sustitución nucleofílica unimolecular.



Esta reacción de sustitución se denomina S_N1 debido a que el paso determinante es unimolecular. Por mediciones, ya sea de los reactantes como de los productos en función del tiempo se puede tener la velocidad de la reacción.

De la ley de velocidad se puede obtener la constante velocidad:

$$V = k [(\text{CH}_3)_3 \text{C Cl}]$$

De acuerdo a medir Cinética se desarrolla un método analítico para la medida cuantitativa del material de inicio o producto en función del tiempo. En esta experiencia se determinará la cantidad de ácido clorhídrico producido en la reacción por el cambio de color de un indicador ácido-base: Azul de Bromo Fenol.

Tratamiento de Datos.

La hidrólisis del cloruro de tert-butilo se puede tratar usando una ecuación de velocidad de primer orden, ya que la velocidad de la reacción es dependiente de la concentración de cloruro de tert-butilo únicamente.

$$-\left(\frac{\partial[\text{RCI}]}{\partial t}\right) = k[\text{RCI}] \Rightarrow \ln\left(\frac{[\text{RCI}]}{[\text{RCI}]_0}\right) = kt$$

En que la pendiente de la recta de un gráfico de $\ln [\text{RCI}]$ vs t , da la constante de velocidad de la reacción.

Si se tienen valores de k a diferentes temperaturas es posible obtener el valor de la energía de activación de la reacción, E_a :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

En un gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente nos da el valor de E_a .

Procedimiento Experimental 1:

Soluciones: Solución de cloruro de tert-butilo 0,1 M en Acetona (cloruro de tert-butilo es líquido)

Solución al 1% en indicador Azul de Bromofenol.

Solución de NaOH 0,1 M (usted deberá valorar esta solución durante el trabajo práctico con ftalato ácido como patrón primario y fenolftaleína como indicador)

Se mide el tiempo transcurrido para un determinado porcentaje de hidrólisis, el volumen de reacción se mantiene constante.

En un matraz erlenmeyer de 25 mL se colocan el volumen necesario para un % determinado de hidrólisis (por Ej. 0,15 cc de NaOH 0,1M para un 5% de hidrólisis) luego el volumen de agua necesario para completar 7 mL (por Ej. 6,85), se agregan 2 ó 3 gotas de indicador y se coloca en un baño de agua a T° cte. durante 5 minutos.

Posteriormente con una pipeta volumétrica se introducen 3 mL de solución 0,1M de Cloruro de tert-butilo en acetona, comenzando desde este momento a controlar el tiempo, los matraces deben tener agitación continua, el cambio de color del indicador indica el tiempo final transcurrido para un % de hidrólisis determinado.

Se realizan medidas para 5, 10, 15, 20, 25, 30% de conversión.

Las temperaturas de trabajo son 15° , 20° , 25° , 30° y 35°C .

Efecto solvente: seleccionará una de las soluciones y la preparará nuevamente, pero esta vez agregando acetona y luego agua para completar 7 mL.

Procedimiento Experimental 2 (tentativo):

A temperatura constante se medirá a intervalos de tiempo constantes la variación de la conductividad de la solución, al agregar 3mL de solución 0,1M de cloruro de t-butilo, anotando la conductividad medida cada tiempo.

LABORATORIO N°5 DETERMINACIÓN VISCOSIMÉTRICA DEL PUNTO ISOELÉCTRICO DE UNA PROTEÍNA

INTRODUCCIÓN

La determinación del punto isoeléctrico de una proteína es de gran importancia, pues se trata de un parámetro relacionado con diversas propiedades fisicoquímicas de la macromolécula. En el punto isoeléctrico, la proteína no se dirige ni hacia el cátodo ni hacia el ánodo en presencia de un campo eléctrico, por ésta razón la movilidad, conductividad, solubilidad, presión osmótica, estabilidad hacia agentes coagulantes y viscosidad presentan un mínimo en el punto isoeléctrico. Este mínimo es fácilmente detectable por determinación de la viscosidad de soluciones a diferentes pH.

OBJETIVO:

Determinar el punto isoeléctrico de una gelatina incolora de origen comercial.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Se preparan seis soluciones acuosas de gelatina al 0,5%, con diferencias entre sí de 0,5 unidades de pH aproximadamente, desde 3,5 a 6,0, por dilución de una solución al 1% preparada 48 horas antes.

Pese 45,00 g de solución de gelatina al 1% en un vaso de precipitados de 100 mL, diluya con alrededor de 30 mL de agua bidestilada y acidifique gota a gota con una solución de HCl (pH=1) hasta que cada solución alcance el valor deseado de pH, transfiera a un matraz de 100 mL y enrase. La lectura de pH debe hacerse esperando el tiempo suficiente para que los electrodos alcancen el equilibrio con la solución a determinar.

Mida el tiempo de escurrimiento para el agua y las seis soluciones de gelatina, a temperatura constante, a lo menos tres veces, en un viscosímetro previamente seco y limpio.

TRATAMIENTO DE DATOS:

Tabular los tiempos de escurrimiento, la viscosidad relativa y obtener un gráfico de viscosidad relativa versus pH.

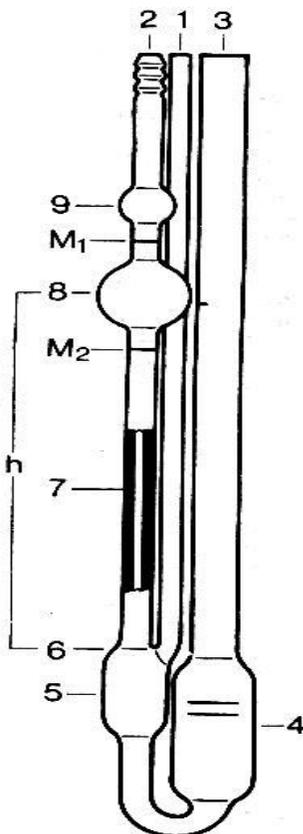
CUESTIONARIO:

¿Cuál es la composición y tipo de estructura de la gelatina (colágeno)?

¿Porqué es necesario preparar días antes la solución de gelatina?.

¿Porqué la viscosidad de la gelatina depende del pH?.

BIBLIOGRAFÍA: John E. Benson, Journal of Chemical Education, 1963, **40** (9), 468-469.



Viscosímetro de Ubbelohde.

1. Tubo de ventilación
 2. Tubo capilar
 3. Tubo de llenado
 4. Reservorio
 5. Vaso de nivel de referencia
 6. Parte superior de la cúpula
 7. Capilar
 8. Esfera de medida.
 9. Esfera de pre-medida
- M₁** Marca del límite superior
M₂ Marca del límite inferior

Operación del Viscosímetro.

Aplicar vacío en el tubo capilar (2). Cerrar el tubo de ventilación (1) con un dedo o un tapón. Este procedimiento causará el llenado del vaso de nivel de referencia (5), el capilar (7), la esfera de medida (8) y la esfera de pre-medida (9). Luego la succión es discontinuada y el tubo de ventilación (1) es abierto nuevamente. Esto causa que la columna líquida se separe en la parte baja del capilar (7) y formar el nivel de suspensión en la parte superior de la cúpula (6). Se toma el tiempo que demora en escurrir entre las marcas M₁ y M₂.