

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

# EXPERIMENTACIÓN

# EN QUÍMICA FÍSICA



Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, María Nieves Sánchez  
rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto. Química Física

# ÍNDICE

OBSERVACIONES .....	3
<b>I. TERMODINÁMICA QUÍMICA Y TERMOQUÍMICA .....</b>	<b>5</b>
<i>Práctica 1.- Entalpía de combustión mediante una bomba calorimétrica</i>	
<b>II. PROPIEDADES MOLARES PARCIALES .....</b>	<b>9</b>
<i>Práctica 2.- Determinación de volúmenes molares parciales de mezclas binarias alcohol/agua.</i>	
<b>III. EQUILIBRIOS ENTRE FASES .....</b>	<b>13</b>
<i>Práctica 3.- Diagrama de fases líquido-vapor de sistemas binarios.</i>	
<i>Práctica 4.- Diagrama de fases sólido-líquido de sistemas binarios.</i>	
<b>IV. EQUILIBRIO QUÍMICO .....</b>	<b>20</b>
<i>Práctica 5.- Determinación de la constante de equilibrio a distintas temperaturas.</i>	
<b>V. ELECTROQUÍMICA .....</b>	<b>23</b>
<i>Práctica 6.- Determinación de las magnitudes termodinámicas <math>\Delta G</math>, <math>\Delta H</math>, <math>\Delta S</math></i>	
<b>VI. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE ELECTROLITOS .....</b>	<b>27</b>
<i>Práctica 7.- Cinética de la hidrólisis básica del acetato de etilo.</i>	
<b>VII. MACROMOLÉCULAS .....</b>	<b>32</b>
<i>Práctica 8.- Síntesis y caracterización de polímeros. Determinación de pesos moleculares.</i>	

## **OBSERVACIONES**

En el laboratorio de prácticas se deberán tener en cuenta las siguientes normas:

### **Equipamiento personal:**

- Bata blanca y gafas de seguridad.
- Espátula, tijeras, rotulador de vidrio y papel milimetrado.

### **Normas de seguridad:**

1. No fumar, beber ni comer en el laboratorio.
2. Es obligatorio el uso de bata así como de gafas de seguridad.
3. El pelo largo deberá llevarse recogido.
4. Se debe informar inmediatamente de cualquier accidente.
5. Hay que evitar el contacto con la piel, la respiración e ingestión de cualquier producto. Antes de su utilización léase atentamente la etiqueta del frasco.
6. No llenar nunca las pipetas succionando con la boca.
7. Cada persona deberá conocer la situación de los extintores y las mantas protectoras en el laboratorio.
8. En caso de quemaduras, lávense inmediatamente con abundante agua. Si se produce contacto de un producto químico con los ojos, lavarlos con agua durante 15 minutos.
9. Hay que suponer que todas las sustancias son inflamables, corrosivas, carcinogénicas, tóxicas y teratogénicas, mientras no se conozcan sus propiedades.
10. Todas las operaciones con productos químicos que sean tóxicos, lacrimógenos, irritantes o mal olientes, deberán ser realizadas en vitrina. Para operaciones con materiales tóxicos o corrosivos deberán usarse guantes.
11. El éter se inflama con gran facilidad. Su uso requiere especial cuidado.
12. Los disolventes orgánicos se calentarán a través de placa calefactora o baño de agua, nunca directamente.
13. Nunca se deberá calentar un sistema cerrado.
14. Mantenga la cara alejada de un recipiente en el que se esté calentando o mezclando.
15. Es aconsejable lavarse las manos con frecuencia durante la sesión de laboratorio y sobre todo al finalizar ésta.

### Normas generales de trabajo:

- Los reactivos sólidos se pesan en vasos de 100 cc o en vidrios de reloj.
- Los botes de reactivos no deben dejarse nunca en la zona de balanzas.
- Las balanzas han de limpiarse inmediatamente de cualquier resto que les haya caído.
- Las disoluciones de concentraciones determinadas se preparan en matraz aforado, nunca en vaso o erlenmeyer.
- Las disoluciones acuosas se preparan con agua destilada.
- Todo el material se lava con agua del grifo y no se debe acumular material sucio.
- Al finalizar la práctica el material debe quedar limpio y ordenado.
- Hay que informar al responsable del laboratorio de todo el material que se rompa, así como de cualquier tipo de anomalía que se pueda presentar.
- Los residuos de reactivos se echarán a los bidones correspondientes; para ello existen en el laboratorio los siguientes bidones:
  - bidón de residuos orgánicos
  - bidón de residuos inorgánicos
  - botella de residuos clorados
  - botellas de residuos sólidos
- Los vidrios rotos se echarán al cajón destinado a tal fin.
- Los libros de consulta se utilizarán en el lugar donde estén ubicados.
- Entre los libros existe uno titulado "fichas de intervención", que contiene las fichas de caracterización de numerosos reactivos.
- No se pueden sacar del laboratorio ningún material, reactivo o libro.

## **I.- TERMODINÁMICA QUÍMICA Y TERMOQUÍMICA**

En una reacción química unas especies químicas se transforman en otras diferentes. El cambio en la naturaleza de las especies implica una variación en la energía interna del sistema. De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, dicha variación debe tener una manifestación energética en forma de transferencia de calor o de trabajo. Los cambios de energía en forma de transferencia de calor en las reacciones químicas son tratados por la Termoquímica.

Experimentalmente, el calor puesto en juego en un proceso reaccionante puede evaluarse utilizando diferentes técnicas, como la medida de fuerzas electromotrices de pilas galvánicas o las técnicas calorimétricas. En este apartado se determinarán calores de combustión de sustancias orgánicas mediante una técnica calorimétrica, utilizando una bomba calorimétrica adiabática.

## **PRÁCTICA 1.- ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN MEDIANTE UNA BOMBA CALORIMÉTRICA**

En esta práctica se manejará una bomba calorimétrica de oxígeno, que deberá ser calibrada quemando en su interior ácido benzoico. A continuación se utilizará para determinar la entalpía de combustión del ácido maleico y la del ácido fumárico. Finalmente se calculará la entalpía de formación de estos compuestos, tomando de la bibliografía disponible los datos adicionales necesarios.

### **MATERIAL**

1 matraz aforado de 2000 ml  
1 pipeta de 1 ml  
Rollo de alambre  
Prensa  
Bomba calorimétrica  
Bombona de Oxígeno con manómetro

### **PRODUCTOS**

Acido benzoico  
Acido maleico  
Acido fumárico

### **MODO DE OPERAR**

#### **Preparación de muestras sólidas:**

Los reactivos sólidos se utilizan frecuentemente en forma de pastilla. Para obtener esta presentación, se pesa sólido en la cápsula (nunca menos de 0,9 g ni más de 1,1 gramo), se prensa para formar la pastilla y, por último, se vuelve a pesar la cápsula con la pastilla para determinar la cantidad exacta de muestra, ya que puede haberse producido alguna pérdida durante el prensado.

En esta ocasión no será necesaria la elaboración de pastillas; todos los reactivos se utilizarán directamente en la forma en se faciliten a los alumnos.

#### **Calibrado del calorímetro:**

Consiste en determinar la capacidad calorífica del calorímetro,  $W$  (cal / °C). Para ello, se pesará en la cápsula aproximadamente 1 gramo de ácido benzoico. La capsula con el sólido se coloca en la bomba como indica la figura 1. Se colocan igualmente 10 cm de alambre, como indica la figura 2, para facilitar la ignición; es importante que el alambre no toque la cápsula. Se introduce

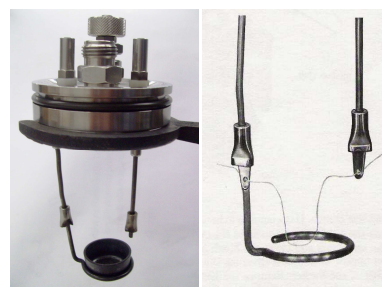


Fig. 1

Fig.2

1 cm<sup>3</sup> de agua destilada en el fondo y se cierra el recipiente. A continuación se llena con oxígeno, utilizando el manómetro (debe avisar al encargado del laboratorio).

El llenado de oxígeno ha de hacerse cuidadosamente (véase la figura 3). En primer lugar se abre la bombona de oxígeno: el marcador A empieza a subir. Seguidamente se ajusta el conector C a la bomba, haciendo coincidir su orificio de salida con el de la bomba. Abriendo la llave D, el marcador B comienza a subir. Cuando llegue a 25 atm de presión cierre la llave D. Presione lentamente la manivela E hasta que se reduzca la presión y posteriormente saque el ajuste C cerrando la bombona. Abra la llave D hasta que el marcador A indique 0.

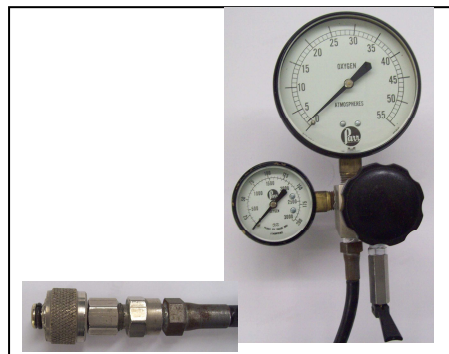


Fig. 3

Coloque la bomba en el cubo, conecte los electrodos en la bomba y añada al cubo 2000 ml de agua destilada. Enchufe los dos cables del calorímetro a la bomba de encendido. A continuación, colocando la correa del agitador, ponga el agitador en marcha con el motor, y tome tiempo cero.

Anote la temperatura cada medio minuto, hasta que ésta alcance un valor constante (hasta que los valores tomados en 5 minutos no varíen entre sí); este valor se tomará como Temperatura inicial del experimento,  $T_0$ . Medio minuto después, presione el botón del sistema de ignición para que se produzca la reacción de combustión. Continúe anotando la temperatura cada medio minuto hasta que de nuevo alcance un valor constante (Temperatura final,  $T_f$ ), es decir, hasta que no se observe variación en los valores registrados en 5 minutos.

Mida el trozo de alambre que no se ha quemado para determinar la cantidad de alambre utilizada.

Una vez realizado el experimento, se procede a desmontar el sistema. Se apaga el agitador y se suelta su correa, se destapa el recipiente adiabático, se desconectan los alambres de ignición y se saca el cubo ovalado. Se saca la bomba de combustión del cubo ovalado y se abre un poco la llave de los gases para que éstos vayan saliendo poco a poco. Una vez que han salido todos los gases, se abre la bomba combustión.

El calibrado debe realizarse dos veces.

### **Calor de combustión de sólidos:**

Se trabaja de la misma forma que para el calibrado, utilizando ahora el sólido problema. Se realizarán sendos experimentos, utilizando ácido maleico y ácido fumárico:

- Para determinar el calor de combustión del ácido fumárico se pesará en la cápsula aproximadamente 1 gr de este ácido.
- En el caso del ácido maleico se pesarán aproximadamente 0,99 gr de este compuesto y sobre ellos 0,01 g de ácido benzoico, con objeto de facilitar la iniciación de la combustión.

Limpie todo el sistema, que debe quedar totalmente seco.

### **RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS**

- Represente las temperaturas medidas en función del tiempo, para el proceso de calibrado del calorímetro. Determine la variación de la temperatura en el calorímetro,  $\Delta T_c$ , debida a dicho proceso.
- Calcule el calor desprendido en la combustión del ácido benzoico; utilice como dato adicional el calor de combustión molar del ácido benzoico (consulte bibliografía). Calcule igualmente el calor desprendido en la combustión del alambre (cuyo calor específico es  $-9,6 \text{ J/cm}$ , en las condiciones de operación de la bomba).
- Determine la capacidad calorífica del calorímetro.
- Para cada uno de los dos compuestos problema, represente las temperatura medidas en función del tiempo durante el correspondiente proceso de combustión y determina la variaciones de temperatura,  $\Delta T_{\text{maleico}}$  y  $\Delta T_{\text{fumárico}}$  producidas en el calorímetro por la combustión por la combustión de cada uno de ellos, respectivamente.
- Determine la entalpía molar de combustión del ácido maleico y la del ácido fumárico.
- Compare los resultados obtenidos con datos bibliográficos.
- Determina la entalpía molar de formación de ambos compuestos, tomando de la bibliografía la información adicional necesaria. En base a los resultados obtenidos, comente cuál de los dos compuestos es el más estable.



## **II. PROPIEDADES MOLARES PARCIALES**

En general, valor de cualquier propiedad extensiva molar de una disolución no es igual a la suma de los valores de esa propiedad para los componentes de la disolución separados. Ello es debido a que las interacciones intermoleculares que se dan en la disolución difieren de las que se dan en los componentes puros. Este hecho es el origen del concepto de magnitud molar parcial, cuyo valor numérico es posible determinar experimentalmente.

## **PRÁCTICA 2.- DETERMINACION DE LOS VOLÚMENES MOLARES PARCIALES DE MEZCLAS BINARIAS ALCOHOL/AGUA**

El objetivo de esta práctica es determinar los volúmenes molares parciales del agua y de un determinado alcohol en mezclas de ambos componentes.

Se utilizará un picnómetro para, mediante dilatometría, determinar las densidades de mezcla y el denominado *método de las ordenadas* para el cálculo de volúmenes específicos parciales.

### **MATERIAL**

1 baño termostático  
2 picnómetros (estufa)  
3 erlenmeyers con tapón (estufa)  
2 buretas  
2 vasos de 100 cm<sup>3</sup>  
2 jeringas y 2 agujas (estufa)

### **PRODUCTOS**

Un alcohol (A), a especificar  
Agua (B)

### **MODO DE OPERAR**

Se saca el material de la estufa, se deja enfriar antes de ser utilizado.

#### **Calibrado del Picnómetro:**

El picnómetro consta de dos partes: bulbo de cristal y capilar graduado. Para conocer el volumen del picnómetro se necesita saber el volumen  $V_b$  del bulbo y el volumen de cada división del capilar,  $v$ . Así, para una altura  $h$ , el volumen será:

$$V_h = V_b + hv \quad (\text{ec. 1})$$

Una vez limpio, seco y frío, se pesa el picnómetro,  $P_0$ . Se introduce en él agua destilada y se desgasifica en el baño de ultrasonido durante unos 5 minutos. Se coloca en el baño termostático anotando la altura que alcanza el agua una vez termostatizado (aprox. 10 min.); supongamos que esa altura es  $h_1$ . Se saca el picnómetro, se seca bien por fuera, y se pesa,  $P_1$ . Como se conoce la densidad del agua a esa temperatura

$$V_{h1} = (P_1 - P_0) / \rho_{H_2O} \quad (\text{ec. 2})$$

La densidad del agua a la temperatura del baño se determinará por interpolación gráfica a partir de los valores de la densidad del agua a temperaturas cercanas:

Temperatura / °C	Densidad / g·cm <sup>-3</sup>
23	0,9975407
24	0,9972989
25	0,9970474
26	0,9967864

Se repite esta operación para varias alturas en el capilar del picnómetro, introduciendo o extrayendo agua y evitando la formación de burbujas, obteniéndose así los valores  $V_{h2}$ ,  $V_{h3}$ ... Se puede determinar el volumen de cada una de las divisiones del capilar,  $v$ , utilizando dos valores cualesquiera:

$$v = (V_{h1} - V_{h2}) / (h_1 - h_2) \quad (\text{ec. 3})$$

Este cálculo se repite con los demás valores obtenidos y se calcula el valor medio de cada división,  $v$ .

Conocido el valor medio,  $v$ , se puede calcular el volumen del bulbo a partir de la ec. 1. Con todos los volúmenes obtenidos se determina el valor medio del volumen del bulbo  $V_b$ . El picnómetro estará así calibrado.

### Cálculo de la densidad:

Cada grupo de trabajo preparará las disoluciones del alcohol en agua de modo que el peso total de cada disolución sea 25 g y cada una de ellas contenga el % en peso de alcohol que se indica a continuación:

Puesto de trabajo	A	B	C	D
% Alcohol	10%, 40%, 70%	20%, 50%, 80%	30%, 60%, 90%	25%, 45%, 75%

Determinen la densidad de cada una de las disoluciones preparadas, a la temperatura del baño en el que se está trabajando, de la siguiente forma:

Se pesa el picnómetro vacío,  $P_0$ . Se introduce el picnómetro con la disolución en el baño de ultrasonidos durante unos 5 minutos. A continuación se

introduce en el baño termostático y una vez termostatizado se toma la medida de la altura,  $h_1$ . Se saca del baño, se seca el exterior y se pesa,  $P_1$ . El volumen y la densidad serán:

$$V_{h1} = V_b + h_1v \quad (\text{ec. 4})$$

$$\rho_1 = (P_1 - P_0) / V_{h1} \quad (\text{ec. 5})$$

Se saca (o añade) algo de disolución y se introduce de nuevo en el baño. Se termostatiza y se anota la nueva altura ( $h_2$ ) y se pesa ( $P_2$ ). Se calculan el nuevo volumen ( $V_{h2}$ ) y el nuevo peso ( $P_2$ ), y se calcula la nueva densidad ( $\rho_2$ ), usando las ecuaciones 4 y 5. Se repite una vez más y se calcula la densidad media:

$$\rho_{\text{media}} = (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3) / 3 \quad (\text{ec. 6})$$

Una vez terminada la práctica, límpiense los picnómetros con etanol y méntanse en la estufa junto con los erlenmeyers y las agujas.

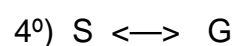
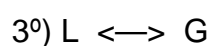
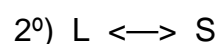
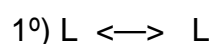
## **RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS**

- Calcule el volumen específico de cada una de las disoluciones asignadas a su grupo.
- Utilizando los resultados de todos los grupos que realicen la práctica el mismo día:
  - determine los volúmenes molares parciales del disolvente (alcohol) y del soluto (agua)
  - en mezclas del 25%, 50% y 75% en agua.

### III. EQUILIBRIOS ENTRE FASES

En las dos prácticas de este capítulo se estudiarán las situaciones de equilibrio a las que llegan determinados sistemas, según las condiciones experimentales observadas, y se determinarán parámetros físicos característicos de dichos equilibrios.

En ambas se estudian sistemas binarios, por lo que su caracterización exige que, además de la presión ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) y volumen ( $V$ ), se especifique también la composición ( $x$ ) de la mezcla. Dependiendo de los valores que tomen estas variables, el sistema presentará una fase (sólida (S), líquida (L), o gaseosa (G)), o dos fases en equilibrio. En principio, los equilibrios que se pueden establecer son:



Cuando el sistema se encuentra en una sola fase, el número de grados de libertad, y por lo tanto el número de variables que lo definen, es de tres, lo cual implica la utilización de diagramas tridimensionales para su representación. La dificultad que implica trabajar con este tipo de diagramas hace que para el estudio de estos sistemas se fije una de las variables, con lo cual se podrá observar cómo varían las otras dos y reflejar dicha variación en un diagrama bidimensional

En nuestros experimentos la variable que se va a fijar es la presión. Se trabajará siempre a presión atmosférica y se determinarán los diagramas  $(T-X)_{P=\text{cte}}$ . Con estas premisas, en la primera de estas prácticas se trabaja con equilibrios  $L \longleftrightarrow G$  de mezclas binarias no ideales, mientras en la segunda se estudian equilibrios  $S \longleftrightarrow L$  de sistemas binarios, que son del tipo *eutéctico simple*.

### **PRÁCTICA 3.- DIAGRAMA DE FASES LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINARIOS**

El objetivo de esta práctica es el estudio de los equilibrios  $L \longleftrightarrow G$  en sistemas binarios no ideales. Los sistemas que se van a estudiar cumplen las siguientes condiciones:

- i. Son sistemas no reactivos.
- ii. En ellos los dos componentes son miscibles, tanto en fase líquida como en fase vapor.
- iii. En condiciones estándar (1 atm, 25 °C) el sistema se encuentra en estado líquido.

La práctica consiste en ir determinando las temperaturas de ebullición del sistema para distintas composiciones del mismo, siempre a la presión atmosférica.

El diagrama  $(T-x)_{P=\text{cte}}$  que se obtiene nos indicará cómo es la desviación de nuestro sistema con respecto al comportamiento de un sistema ideal, permitiéndonos la determinación del punto azeótropo del mismo.

La técnica utilizada es la refractometría. El índice de refracción,  $n$ , de un sistema es función de la composición del mismo, siendo necesario determinar previamente dicha función mediante la construcción de una curva de calibrado.

#### **MATERIAL**

Refractómetro	Pipeta de 2 cc graduada
Manta de calefacción	Pipeta de 5 cc graduada
Matraz de reacción	Pipeta de 10 cc graduada
Termómetro con adaptador	Palillos
Refrigerante	Probeta de 50 cc
12 tubos de ensayo	4 Matraces aforados de 10 cc
Gradillas para tubos de ensayo	2 Peras para Pipetas
Pinzas, trípodes	Vaso de 250 cc
Elevador	Vaso de 100 cc
Lámpara	Papel parafina

## PRODUCTOS

Dos líquidos orgánicos,  $L_A$  y  $L_B$ , a especificar.

## MODO DE OPERAR

Todos los grupos que hagan la práctica al mismo tiempo estudiarán el mismo sistema, teniendo en cuenta las especificaciones que se indiquen para cada uno de ellos. Tanto para curva de calibrado como para los cálculos finales serán necesarios los resultados de todos los grupos en conjunto.

Al comienzo de cada sesión hay que tomar nota de la presión atmosférica que existe en ese momento, dato que será suministrado por el profesor y que será necesario para realizar los cálculos posteriores.

### Obtención de la curva índice de refracción-composición:

Cada grupo medirá el índice de refracción de las cuatro mezclas que le correspondan, con las siguientes composiciones:

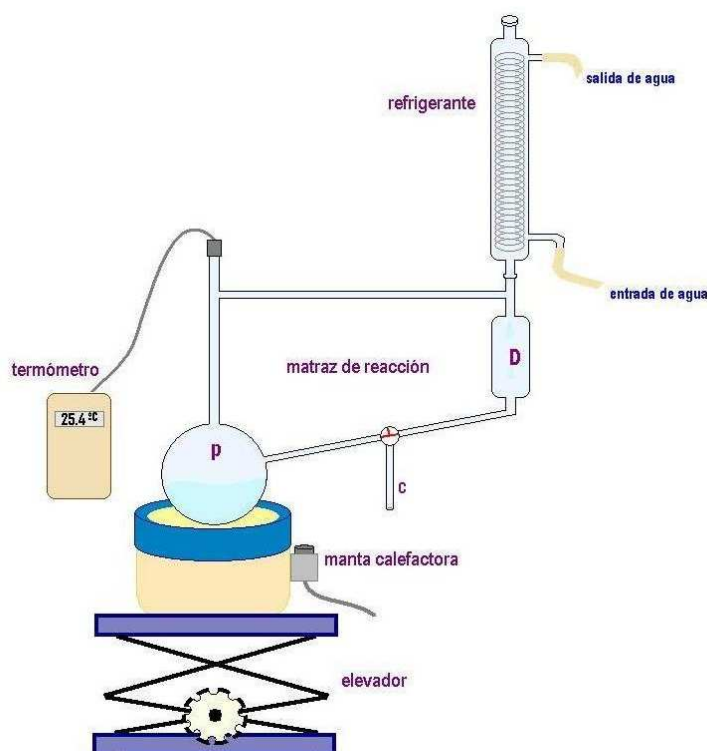
Puesto de trabajo	A	B	C	D
$L_A/\text{cm}^3$	5 4,7 4,5 4,0	5 3,8 3,5 3,0	0 0,3 0,5 1,0	0 1,2 1,5 2,0
$L_B/\text{cm}^3$	0 0,3 0,5 1,0	0 1,2 1,5 2,0	5 4,7 4,5 4,0	5 3,8 3,5 3,0

Las mezclas se prepararán en matraces de 10 cc, agitándolas antes de realizar la medición. La curva se obtendrá posteriormente, representando los valores del índice de refracción frente a la composición (fracción molar).

### Obtención de diagramas Temperatura de ebullición-composición:

Se montará el dispositivo según el esquema, de modo que todo el montaje quede lo suficientemente elevado para poder retirar la fuente de calor cuando sea necesario. Según corresponda a su Grupo, introduzca aproximadamente los cc indicados del líquido de partida ( $L_A$  o  $L_B$ ) por la boca del matraz junto con un palillo. Ponga la llave **S** de forma que comunique **D** con **P** y aisle **C**.

Puesto de trabajo	Líquido de partida	$V_1/\text{cm}^3$	$V_2/\text{cm}^3$	$V_3/\text{cm}^3$	$V_4/\text{cm}^3$
<b>A</b>	$70 \text{ cm}^3 L_A$	5 ( $L_B$ )	7 ( $L_B$ )	10 ( $L_B$ )	15 ( $L_B$ )
<b>B</b>	$70 \text{ cm}^3 L_A$	30 ( $L_B$ )	10 ( $L_B$ )	10 ( $L_B$ )	15 ( $L_B$ )
<b>C</b>	$70 \text{ cm}^3 L_B$	5 ( $L_A$ )	7 ( $L_A$ )	10 ( $L_A$ )	15 ( $L_A$ )
<b>D</b>	$70 \text{ cm}^3 L_B$	30 ( $L_A$ )	10 ( $L_A$ )	10 ( $L_A$ )	15 ( $L_A$ )



Ponga el refrigerante en funcionamiento y caliente el sistema hasta ebullición. El vapor condensará en el compartimiento **D** y el líquido retornará a **P**. Anote la temperatura cuando ésta sea constante.

Separando el sistema de calefacción del matraz hasta que cese la ebullición, añada los cc indicados en la primera adicción,  $V_1$ , del otro líquido ( $L_B$  o  $L_A$ ) por la boca del matraz.

Caliente la mezcla hasta ebullición, manteniendo a reflujó hasta que la temperatura sea constante; anote dicha  $T$ . Reduzca un poco la  $T$ , conecte **D** con **C** mediante la llave **S**, recogiendo  $\sim 1,5$  cc sobre un tubo de ensayo, numerándolo como destilado 1 (D-1). Coloque la llave **S** de tal forma que queden aislados entre sí **D**, **C** y **P**.

Separando el sistema de calefacción hasta que cese la ebullición, extraiga



con la pipeta de 2 cc, por la boca de P, 1,5 cc del residuo 1, que se verterá a un tubo de ensayo etiquetado (R-1).

Añada los cc indicados para la segunda adición,  $V_2$ , y repita el proceso anterior, hasta obtener las muestras D-2 y R-2. Repita el proceso con las sucesivas adiciones,  $V_3$  y  $V_4$ , para obtener sus respectivos destilados y residuos.

Una vez recogidas todas las muestras, analícelas en el refractómetro para determinar la fracción molar de cada componente en cada una de ellas. Estos resultados, junto con los obtenidos por los restantes grupos, se utilizarán para la construcción del diagrama temperatura frente a fracción molar y determinación de la composición del azeótropo.

### **RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS**

- Obtención de la curva de calibrado ( $\eta$ - $x$ ).
- Obtención del diagrama ( $T$ - $x$ ), indicando la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica y su composición
- Obtención del diagrama ( $T$ - $x$ ) del comportamiento ideal.
- Cálculo de los coeficientes de actividad de los componentes en el punto azeotrópico.
- Compárese todos los resultados obtenidos con los datos bibliográficos y hágase una discusión de los mismos, indicando de qué tipo de disolución se trata y por qué, así como las interacciones que existen entre sus componentes.
- Indique qué ocurrirá cuando se intente destilar una mezcla de ambos componentes.

## **PRÁCTICA 4.- DIAGRAMA DE FASES SÓLIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS BINARIOS**

En esta práctica se estudian los equilibrios que se establecen entre las fases sólida y líquida de sistemas binarios que cumplen las siguientes condiciones:

- i. Son sistemas no reactivos.
- ii. La miscibilidad es total en fase líquida, siendo totalmente inmiscibles en fase sólida.
- iii. En condiciones estándar (1 atm, 25 °C) los dos componentes son sólidos.

La práctica tiene por objeto construir el diagrama (T-x) a presión atmosférica, y determinar las coordenadas de los puntos eutécticos posibles en cada sistema. La técnica experimental que se va a utilizar el denominado "análisis térmico", que consiste en dibujar las curvas temperatura frente a tiempo a partir de los datos que se tomen al ir enfriando lentamente una mezcla líquida de composición conocida.

### **MATERIAL**

1 termopar  
1 pinza  
1 nuez  
1 vaso de 500cm<sup>3</sup> (baño agua)  
1 soporte  
Ordenador, Impresora

### **PRODUCTOS**

Acetona (lavar)  
Etanol (lavar)  
Sólidos orgánicos A y B, a especificar  
1 manta eléctrica (conectar en el III)  
1 tubo de ensayo grande

### **MODO DE OPERAR**

Todos los grupos que hagan la práctica al mismo tiempo estudiarán el mismo sistema, teniendo en cuenta las especificaciones que se indican para cada uno de ellos. Para los cálculos finales serán necesarios los resultados de todos los grupos en conjunto.

Encender el ordenador, pantalla e impresora. Ejecutar el programa informático que se utiliza en la práctica, siguiendo las instrucciones del mismo.

Se introducen en el tubo 5 gr de mezcla de la fracción molar  $X_B(1)$  en el

componente B que se especifica para cada grupo, junto con la sonda y se mete el tubo en el baño hasta que la mezcla funda completamente. Se retira del baño y se analiza, siguiendo las instrucciones del programa, el proceso de enfriamiento. Es conveniente agitar constantemente (con la misma sonda), a fin de que el enfriamiento sea homogéneo en todas las partes del tubo.

Puesto de trabajo	$X_B(1)$	$X_B(2)$	$X_B(3)$	$X_B(4)$
<b>A</b>	1,00	0,70	0,60	0,50
<b>B</b>	1,00	0,90	0,80	0,75
<b>C</b>	0,00	0,20	0,40	0,55
<b>D</b>	0,00	0,10	0,30	0,45

Una vez que todo el líquido haya solidificado, se saca la sonda evitando que se pierdan los restos que tiene adheridos y se añaden al tubo los gramos correspondientes del otro componente para obtener la fracción molar especificada como  $X_B(2)$  en cada caso. Se vuelve a introducir la sonda y se mete el tubo en el baño volviendo a calentar hasta que la muestra esté otra vez fundida, repitiéndose todo el proceso.

Se procede de la misma manera con el resto de fracciones molares que cada grupo tenga que analizar.

Una vez terminados los ensayos, fundir la muestra y echarla a la botella de residuos (sólido/líquido). Limpiar el tubo y la sonda con acetona o etanol (nunca con agua), echando todos los restos a la botella de residuos correspondiente a esta práctica.

## RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS

- El tratamiento de los datos obtenidos se hará con el programa EXCEL; para ello se deberán seguir las instrucciones correspondientes.
- Construya del diagrama (T-x), indicando la temperatura de fusión de la mezcla eutéctica y su composición.
- Determine las entalpías de fusión de los dos componentes.
- Dibuje el diagrama (T-x) de la mezcla ideal.
- Compare los resultados con los datos bibliográficos y haga una discusión de los mismos, comentando las interacciones existentes en el sistema objeto de estudio.

#### **IV. EQUILIBRIO QUÍMICO**

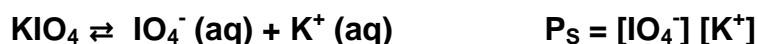
Es muy importante conocer la constante de equilibrio de los procesos químicos. La constante de equilibrio varía con la temperatura y analizando esta variación se pueden determinar los valores de  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  para el proceso.

Por otra parte, si se conocen de antemano los valores de  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  para un determinado proceso, es posible evaluar la constante de equilibrio a otras temperaturas.

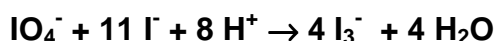
El estudio de reacciones con participación de iones es de gran interés desde el punto de vista químico. Entre estos procesos, cabe destacar la solubilidad de sales poco solubles. En la práctica que se realizará en este apartado se determinará la constante de solubilidad de una sal poco soluble, a varias temperaturas.

## **PRACTICA 5.- DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO A DISTINTAS TEMPERATURAS.**

El objetivo de esta práctica es determinar el producto solubilidad del peryodato de potasio a varias temperaturas:



Para determinar la concentración de los iones peryodato, el ión peryodato se reduce a  $\text{I}_3^-$  según la siguiente reacción:



Se determinarán también  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio termodinámica  $K_s = a(\text{IO}_4^-) \cdot a(\text{K}^+)$  a 25 °C.

### **MATERIAL**

1 vaso de precipitados de 100 cm<sup>3</sup>  
1 vaso de precipitados alto de 600 cm<sup>3</sup>  
1 matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup>  
1 pipeta Pasteur  
1 varilla  
1 pipeta graduada de 10 cm<sup>3</sup>  
1 pipeta graduada de 5 cm<sup>3</sup>  
2 pipeteadores  
2 buretas de 50 cm<sup>3</sup>  
1 erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>  
1 imán  
Termómetro digital  
Placa calefactora con agitación magnética.  
Baño termostático

### **PRODUCTOS**

Peryodato de potasio(s)  
Yoduro de potasio(s)  
Ácido clorhídrico 1,0 M  
Tiosulfato de sodio 0,1 M  
Almidón (aq) 1% en masa

### **MODO DE OPERAR**

#### **Preparación de disoluciones:**

*Preparación de la disolución saturada de peryodato de potasio:*

Se pesan aproximadamente 10 g de peryodato de potasio y se pasan al vaso de precipitados de 600 cm<sup>3</sup>, añadiendo posteriormente 300 cm<sup>3</sup> de agua aprox.

Después de introducir el imán, utilizando la placa calefactora con agitación magnética, se calienta hasta 70 °C agitando continuamente. A continuación se introduce en el baño termostático, que se encuentra a 70 °C, agitando con la varilla.

Preparar 100 cm<sup>3</sup> de una disolución de yoduro de potasio 0,5 M.

Determinación de la concentración del ión peryodato a distintas temperaturas.

Poner en las correspondientes buretas el HCl 1,0 M y el Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 M .

Después de mantener la disolución saturada de peryodato de potasio en el baño termostático a 70 °C durante aproximadamente 20 min, se toma una muestra de 5 ml. La muestra se debe de tomar con cuidado para evitar coger las partículas sólidas que se encuentran en el fondo y en la superficie.

Se pasa la muestra al erlenmeyer, al cual previamente se han añadido 10 ml de KI 0,5 M y 10 ml de HCl 1,0 M. Añadir agua hasta un volumen total aproximado de 100 cm<sup>3</sup>. Para valorar el ión triyoduro formado se añade almidón, apareciendo un color azulado. Se valora con tiosulfato de sodio hasta que desaparezca el color azul.

Posteriormente se modifica la temperatura del baño termostático disminuyéndola en unos 10 °C aprox. y cuando se alcanza la temperatura deseada se agita la disolución, para facilitar la precipitación. Después de mantener unos 20 min a esa temperatura, se toma una muestra y se valora. De esta forma se repiten valoraciones en el intervalo de 70 °C-20 °C; se deben de realizar al menos a 5 temperaturas distintas.

## **RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS.**

- Determinar a cada temperatura la concentración de los iones peryodato y la constante de equilibrio del proceso.
- Comentar y explicar los resultados obtenidos.
- Determinar  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  y  $\Delta G^{\circ}$  a 25 °C.
- Indicar cómo variará  $\Delta G^{\circ}$  con la temperatura.
- Determinar  $K_s$  (25°C) y comparar con los valores tabulados
- Teniendo en cuenta los resultados de los restantes grupos de trabajo que hayan realizado esta práctica el mismo día grupo, determinar el valor medio de los resultados y realizar el análisis de errores.

## **V. ELECTROQUÍMICA**

La práctica de este capítulo está relacionada con la Electroquímica, es decir, con la capacidad que tienen las reacciones de oxidación-reducción de generar un potencial eléctrico.

En ella se construyen pilas galvánicas a partir de dos semielementos que conectaremos a un sistema de medición de potenciales, que puede ser un voltímetro digital o bien un potenciómetro. La determinación de potencial por este último procedimiento se denomina "Método de Oposición" o "Método de Poggendorf".

## **PRACTICA 6.- DETERMINACIÓN DE LAS MAGNITUDES TERMODINÁMICAS** **$\Delta G$ , $\Delta H$ y $\Delta S$ .**

En esta práctica profundizaremos en el hecho de que a una reacción electroquímica reversible se le puede aplicar la Termodinámica Clásica Macroscópica y que, por lo tanto, la fuerza electromotriz,  $E$ , que se mide experimentalmente, puede relacionarse con el cambio de la energía libre o energía de Gibbs que se da en la reacción redox.

A su vez, si medimos la fuerza electromotriz de la pila a distintas temperaturas podremos llegar a conocer la variación de  $E$  con  $T$  y, por una serie de relaciones termodinámicas, llegar a determinar las variaciones de entalpía y de entropía que han tenido lugar en la reacción.

Las mediciones de F.E.M. se harán con un potenciómetro.

### **MATERIAL**

Baño termostático	2 pipetas Pasteur
Potenciómetro	2 vasos de 150 cc
Pila patrón	Termómetro digital de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$
1 electrodo de Pt	1 matraz aforado de 100 cc
1 electrodo de Zn	1 tubo en H y otro en U 2 varillas (en la estufa)
1 pipeta de 10 cc	1 pera para pipetas

### **PRODUCTOS**

ZnSO <sub>4</sub>	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
Disolución saturada de KCl	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
Disolución HNO <sub>3</sub> (2:3)	

### **MODO DE OPERAR**

Cada grupo de trabajo deberá preparar una disolución, **1D**, de ZnSO<sub>4</sub> sobre 100 g de agua y otra, **2D**, de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> y K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> en igual concentración, también sobre 100 g de agua, de las molalidades siguientes:

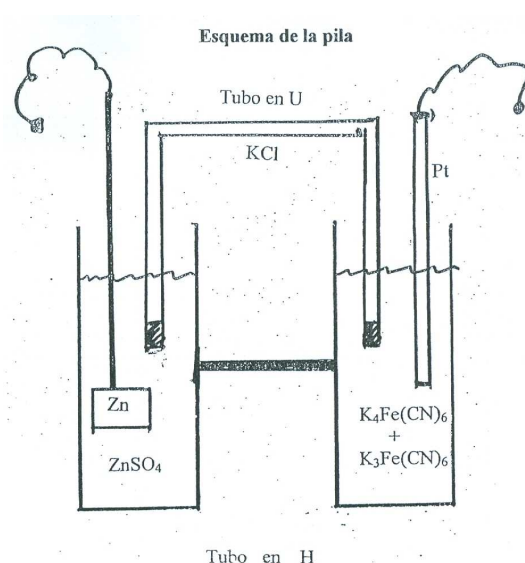
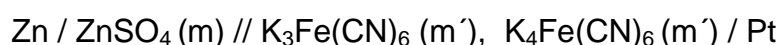
	<b>Puesto de trabajo</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>1D</b>	<b>[ZnSO<sub>4</sub>]</b>	0,8	1,0	1,3	1,5
<b>2D</b>	<b>[K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]</b>	0,08	0,10	0,13	0,15
	<b>[K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]</b>	0,08	0,10	0,13	0,15



Una vez preparadas las disoluciones, se determinará la molalidad exacta de cada una de ellas.

Los electrodos deberán limpiarse antes de empezar cada experimento, frotándolos con estropajo y aclarándolos con agua destilada. El electrodo de Pt puede sumergirse en una disolución de nítrico en agua (2:3) y a continuación aclararse con agua destilada.

Monte, siguiendo el esquema del dibujo, la siguiente pila



Introduzca en uno de los lados del tubo en H la disolución de  $\text{ZnSO}_4$  y electrodo de Zn y en el otro la disolución de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  y  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  y el electrodo de Pt. Llene el tubo en U con disolución saturada de KCl e introdúzcalo entre ambas ramas del tubo en H.

Ajuste el potenciómetro con la pila patrón. A continuación conecte la pila construida en el lugar adecuado para determinar cuál es su fuerza electromotriz.

Introduzca el tubo en H en el baño termostático. Espere a que se termostatice el sistema a la temperatura ambiente y mida la FEM. Repita las mediciones aumentando cada vez aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ , dentro del intervalo  $[T^\circ\text{ambiente}; 70^\circ\text{C}]$ .

## RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS

- Represente los valores de FEM frente a sus respectivas  $T$ . A partir de esta

representación calcule  $\Delta S$  y determine  $\Delta G$  e  $\Delta H$  a la temperatura de 25°.

- Utilizando la FEM experimental a 25°C y valores de potenciales electródicos normales tabulados, calcule por medio de la ecuación de Nerst, el valor de la relación entre coeficientes de actividad de compuestos químicos que interviene en dicha ecuación para la pila problema.

## **VI.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE ELECTROLITOS**

Este capítulo se ocupa de los fenómenos de transporte ligados a la conductividad eléctrica de las disoluciones de electrolitos. Así, se describen las características más importantes de la conducción eléctrica en las disoluciones de electrolitos, como consecuencia de un gradiente de potencial eléctrico. Para ello, se introduce el concepto de conductividad molar que depende principalmente del tipo de ión y de la movilidad iónica. Así mismo se plantea la experiencia práctica de determinar la conductividad de varias disoluciones de un electrolito fuerte con distintas concentraciones.

Entre las diferentes aplicaciones de las medidas de conductividad, se encuentra la del estudio de la cinética de una reacción química (en este caso la hidrólisis básica del acetato de etilo).

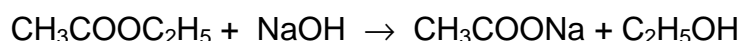
La cinética química trata del estudio de la velocidad de la reacción química y de los distintos factores que influyen en ella. En la investigación cinética se relaciona la velocidad de reacción con la concentración, temperatura, presión, etc., y se expresan dichas relaciones por ecuaciones empíricas.

Por tanto, en la presente práctica se relaciona la velocidad con la concentración de las especies presentes en la mezcla, por medio de la ecuación de velocidad o ecuación cinética, que determinaremos mediante un método físico basado en la medida de la conductividad eléctrica de los electrolitos involucrados en la reacción.

## **PRACTICA 7.- CINÉTICA DE LA HIDRÓLISIS BÁSICA DEL ACETATO DE ETILO.**

En esta práctica se va a realizar el estudio cinético de la reacción de hidrólisis del acetato de etilo en medio básico, a temperatura ambiente, empleando un método físico como es la medida de la conductividad del sistema en función del tiempo.

La reacción a estudiar es:



En la reacción intervienen dos electrolitos fuertes, NaOH y CH<sub>3</sub>COONa, disminuyendo la concentración de iones OH<sup>-</sup> y aumentando la de iones Ac<sup>-</sup> a medida que transcurre la reacción, lo que producirá un cambio en la conductividad del sistema. Por lo tanto, la medida de la conductividad en el transcurso de la reacción proporciona información acerca de la concentración de acetato de etilo a lo largo del tiempo.

En el caso de disoluciones diluidas y cambios pequeños de concentración, se puede considerar la conductividad molar  $\Lambda_m \approx \text{constante}$  y la conductividad específica  $\kappa = \text{cte} \cdot M$ .

Teniendo en cuenta el tipo de medidas experimentales a realizar, la ecuación de velocidad se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{\left(\frac{1}{R}\right)_t - \left(\frac{1}{R}\right)_0}{\left(\frac{1}{R}\right)_\infty - \left(\frac{1}{R}\right)_t} = k[\text{EtAc}]_0 t$$

### **MATERIAL**

1 bureta  
1 erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>  
3 matraces aforados de 100 cm<sup>3</sup>  
3 vasos de 100 cm<sup>3</sup> (forma alta)  
1 vaso de 150 cm<sup>3</sup> (forma alta)  
1 pipeta graduada de 10 cm<sup>3</sup>  
1 pipeta graduada de 5 cm<sup>3</sup>  
1 conductímetro

### **PRODUCTOS**

NaOH(s)  
Acetato de etilo (0,30 M)  
Acetato sódico(s)  
Ftalato ácido de potasio(s)  
Fenofaleína (0,1%)  
Cloruro potásico (0,010 M)

1 aspirador para pipetas  
1 pipeta Pasteur  
1 varilla de vidrio  
1 cronómetro

## **MODO DE OPERAR**

### **Preparación de disoluciones:**

Preparar 100 cm<sup>3</sup> de disolución 0,4 M de NaOH:

Los sólidos se pesan en un vaso de precipitados (limpio y seco), donde se disuelven por adición de agua destilada, pasándose a continuación a un matraz aforado (si el proceso de disolución desprende calor, será preciso esperar hasta que la disolución se enfríe). Se recogen los restos de la disolución lavando varias veces el vaso con un poco de agua y añadiéndolo al matraz aforado; finalmente, se enrasa el matraz con ayuda de una pipeta.

Determinación de la concentración exacta de la disolución de NaOH preparada

Mediante valoración de ésta con ftalato ácido de potasio. Para ello se pesa una cantidad de ftalato ácido de potasio que, aproximadamente, equivalga a los moles contenidos en 10 cm<sup>3</sup> de la disolución que se va a valorar. Esta cantidad de ftalato ácido de potasio, perfectamente conocida, se disuelve en agua en el vaso de precipitados y se pasa al erlenmeyer, añadiéndose a continuación 2 o 3 gotas de disolución de indicador (fenolftaleína). Se coloca el erlenmeyer bajo la bureta, en la que se habrá introducido la disolución de NaOH, y se va añadiendo ésta hasta que la valoración se haya completado. A partir del volumen de sosa gastado y de la cantidad de ftalato ácido de potasio pesada, se calcula la concentración exacta de la disolución de hidróxido de sodio. Realizar este proceso dos veces, tomando como concentración de la disolución de hidróxido sódico la media de los dos valores obtenidos.

Preparar 100 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,075 M de NaOH.

Calcular el volumen que es necesario tomar de la disolución de NaOH previamente valorada para preparar 100 cm<sup>3</sup> de una disolución que sea 0,075 M. Tomar ese volumen con la mayor precisión, con una pipeta previamente homogeneizada, y pasarlo a un matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup>. Enrasar el matraz con ayuda de una pipeta.

Preparar 100 cm<sup>3</sup> de disolución de AcNa, de la concentración que corresponda al grupo:

Puesto de trabajo	A	B	C	D
[NaAc]	0,0100	0,0125	0,0150	0,0200

### **Determinación de la conductividad molar del NaOH:**

La célula de conductividad debe lavarse repetidamente con agua destilada repitiendo el proceso varias veces y finalmente debe secarse con cuidado.

### **Determinación de la constante de la célula:**

Para ello se utiliza una disolución estándar de KCl 0,01 M cuya conductividad específica a 20°C vale 1278  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La medida del valor de  $1/R$  de esa disolución en nuestro conductímetro permitirá obtener el valor de la constante de la célula.

### **Medida de la conductividad de disoluciones de NaOH:**

Medir la conductividad del agua destilada

Medir la conductividad de las disoluciones preparadas añadiendo a un vaso de 100 cm<sup>3</sup>, limpio y seco, las siguientes cantidades:

Disolución	1	2	3	4
Agua (cm <sup>3</sup> )	65	62,5	60	55
NaOH 0,075 M (cm <sup>3</sup> )	10	12,5	15	20

Medir la conductividad de cada disolución.

### **Estudio cinético:**

Los valores de la conductividad inicial ( $t=0$ ) y final ( $t=\infty$ ) se obtienen utilizando, respectivamente, disoluciones de NaOH y de acetato de sodio en las mismas condiciones en que se encuentran en los instantes inicial y final de la reacción.

Conductividad a  $t=0$ : Para cada grupo, corresponde al valor  $1/R$  obtenido para una de las disoluciones del apartado anterior.

Conductividad a  $t=\infty$ : Lavar la célula con agua destilada. Una vez limpia y escurrida, introducirla en un vaso de  $100\text{ cm}^3$ , perfectamente limpio y seco, lleno solamente con la disolución de acetato sódico correspondiente al grupo de trabajo. Medir  $(1/R)_{\infty}$ .

Pipetear en el vaso de precipitados de  $150\text{ cm}^3$ , perfectamente limpio y seco, los volúmenes de reactivos indicados a continuación para cada grupo de trabajo:

Puesto de trabajo	A	B	C	D
NaOH $0,075\text{ M/cm}^3$	20	20	20	20
AGUA $/\text{cm}^3$	125	95	75	50
Acetato de etilo $/\text{cm}^3$	5	5	5	5

Agitar la mezcla con una varilla durante unos instantes para homogeneizarla. Anótese el tiempo cero en este momento. Introdúzcase en el vaso la célula de conductividad perfectamente limpia y escurrida.

Medir la conductividad de la mezcla reaccionante cada dos minutos durante 20 minutos a partir de  $t=0$ . Tómense los tiempos con la mayor precisión posible.

## RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS

- Determine la conductividad específica ( $\kappa$ ) del NaOH en cada una de las cuatro disoluciones preparadas. Compruebe que la conductividad específica ( $\kappa$ ) es proporcional a la concentración.
- Determinar la conductividad molar del NaOH en dichas disoluciones.
- A partir de los datos obtenidos en el estudio cinético, calcule de forma gráfica la constante de velocidad del proceso.
- Calcular la velocidad de la reacción en el instante inicial ( $t=0$ ) y al cabo de 10 minutos.

Finalizada la práctica, deje la célula en su vasija, con agua destilada reciente.

## **VII. MACROMOLECULAS**

Las macromoléculas o polímeros están formados por pequeñas unidades (monómeros) que se repiten a lo largo de la cadena. Estas sustancias tienen gran importancia en nuestra vida. Algunas son naturales: celulosa (polisacárido), enzimas (polipéptidos) y ácidos nucleicos, como el ADN. Otras son sintéticas: nylon, teflón, poliestireno, etc..

Para la síntesis de polímeros se utilizan principalmente dos tipos de reacción:

- a)** Polimerización de adición o polimerización por vía radical.  
En la reacción de formación del polímero se elimina una molécula sencilla (agua) entre los monómeros
- b)** Polimerización de condensación.  
Se da entre los monómeros no saturados o cíclicos, que se unen entre sí sin eliminación de ninguna de sus partes. Por tanto, la unidad repetitiva de la cadena coincide con el monómero

Una característica importante de los polímeros es que no todas las cadenas tienen el mismo tamaño, por lo que se habla de pesos moleculares promedio. Para su determinación se utilizan diferentes técnicas como viscosimetría, osmometría, valoración de grupos finales, entre otras.

En la práctica que se realizará en este apartado se va a trabajar, fundamentalmente, en dos aspectos. Por una parte se sintetizará un polímero mediante polimerización por vía radical y otro mediante condensación. Por otra parte se determinará el peso molecular promedio de un polímero comercial mediante valoración de los grupos finales.



## **PRÁCTICA 8.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.** **DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES.**

El objetivo de esta práctica es, por una parte, sintetizar y caracterizar un polímero y, por otra, determinar el peso molecular promedio de un polímero comercial.

### **Síntesis de polímeros.**

Mediante la polimerización de adición del metacrilato de metilo (MMA) se sintetizará el polimetacrilato de metilo (PMMA). La polimerización se realizará en disolución, utilizando el acetato de etilo como disolvente. Por otra parte y mediante la polimerización por condensación se sintetizará nailon (poliamida) mediante la reacción de cloruro de sebacilo con hexametildiamina en medio orgánico.

### **Determinación de pesos moleculares.**

Mediante la valoración de los grupos finales, se determinará el peso molecular promedio en número de un polietilenglicol comercial. Para ello, previamente, se procederá a la modificación del polímero, consistente en la esterificación mediante un dianhídrido y posterior hidrólisis del diester obtenido.

#### **MATERIAL**

1 tubo de ensayo con tapón Septem  
1 matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup>  
1 pipeta graduada de 10 cm<sup>3</sup>  
2 pipetas graduadas de 5 cm<sup>3</sup>  
1 pipeta graduada de 2 cm<sup>3</sup>  
2 pipeteadores  
2 pipetas Pasteur  
1 agitador magnético  
1 varilla  
2 imanes  
2 vasos de precipitados de 100 cm<sup>3</sup>  
2 erlenmeyers de 100 cm<sup>3</sup> con tapón  
1 erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>  
1 vidrio de reloj  
1 probeta de 50 cm<sup>3</sup>  
1 baño termostático

#### **PRODUCTOS**

Metacrilato de metilo (MMA) (l)  
2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN) (s)  
Acetato de etilo (l)  
Metanol (l)  
Acetona (l)  
Polietilenglicol (PEG)  
Imidazol 3,1 M  
(en dimetil formamida, DMF)  
Dianhídrido piromelítico (PMDA)  
0,2 M en DMF  
Hidróxido de sodio (s)  
Fenolftaleína 0,1%  
Hidrogenoftalato de potasio (s)  
Cloruro de sebacilo  
Hexametildiamina

## **MODO DE OPERAR**

### **Síntesis de polímeros:**

Todo el material a utilizar tiene que estar seco.

#### **PMMA**

En el tubo de ensayo se pesan 0,05 g del iniciador (AIBN) y, posteriormente, se añaden 3,5 cm<sup>3</sup> de acetato de etilo. Una vez disuelto el iniciador, se añaden 2,5 cm<sup>3</sup> del monómero (MMA), se agita y se tapa con el tapón septum.

Para polimerizar se introduce el tubo de ensayo en el baño termostático a  $\approx 70^{\circ}\text{C}$ . Se deja aproximadamente 1 hora polimerizando. Se observará un aumento de la viscosidad.

Tras 1 hora se saca del baño termostático y se precipita el polímero utilizando metanol. Para ello, en un vaso de precipitados de 100 cm<sup>3</sup> se ponen 60 cm<sup>3</sup> de metanol frío y se añade poco a poco el polímero, agitando al mismo tiempo con una varilla. Aparecerá un precipitado gomoso de color blanco.

El sólido obtenido se coloca en un vidrio de reloj previamente etiquetado y pesado, y se introduce en la estufa a, aproximadamente, 75 °C. Pesará al día siguiente.

#### **NILON**

Añadir 10 ml de la disolución de cloruro de sebacilo en un vaso de precipitados. Sobre esta disolución se vierte lentamente por la pared del vaso ligeramente inclinado 5 ml de la disolución de hexametildiamina.

Se formarán dos capas e inmediatamente aparecerá una película de polímero en la interfase. Con ayuda de unas pinzas coger la película del polímero que se forma en la interfase de las dos disoluciones, tirar de ella y enrollarla en una varilla. Se observará la formación de una fibra más o menos gruesa.

Al finalizar, todo el material se lavará, primero con acetona hasta eliminar los restos de polímero y después con agua y jabón. Posteriormente se pasará con agua destilada y acetona, y para su secado se introducirá en la estufa.

### Determinación de pesos moleculares:

Todo el material a utilizar tiene que estar seco.

En un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup> se pesan 0,20-0,24 g de polímero PEG correspondiente. Para coger el polímero utilizar una pipeta Pasteur.

Añadir 10 cm<sup>3</sup> de la disolución del dianhídrido (PMDA) y 1 cm<sup>3</sup> de la disolución de imidazol, que actuará como catalizador de la esterificación. Puede aparecer un precipitado blanco. Tapar el erlenmeyer y dejarlo para que tenga lugar la esterificación, agitando de vez en cuando, durante aproximadamente 1 hora.

Preparar 100 cm<sup>3</sup> NaOH 0,4 M.

#### Valoración volumétrica de la disolución de NaOH preparada:

Poner la disolución de NaOH en la bureta.

Pesar aproximadamente la cantidad suficiente del hidrógenoftalato de potasio para valorar 10 cm<sup>3</sup> de la disolución de hidróxido sódico y, después de disolverlo, pasarlo al erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>. Añadir 2 ó 3 gotas del indicador y realizar la valoración.

El proceso se debe de realizar dos veces y se tomará como concentración del hidróxido sódico el valor medio.

#### Experimento en BLANCO:

En otro erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup> se ponen 10 cm<sup>3</sup> de la disolución del dianhídrido (PMDA) y 1 cm<sup>3</sup> de la disolución de imidazol. Puede aparecer un precipitado blanco. Posteriormente se añaden 30 cm<sup>3</sup> de agua destilada, de esta forma se hidrolizarán todos los grupos del PMDA. A esta disolución se le denomina **BLANCO**. Se introduce un imán y, añadiendo unas gotas de la disolución de fenoftaleína, se valora con la disolución de hidróxido sódico, utilizando un agitador magnético. Cuidado, es posible que se gaste más de una bureta. El precipitado blanco desaparecerá a lo largo de la valoración. De esta forma se valoran todos los grupos ácido.

Una vez transcurrida 1 hora de la esterificación del polímero, se añaden al erlenmeyer 30 cm<sup>3</sup> de agua. Agitar para que se produzca la hidrólisis, y valorar

con la disolución de hidróxido sódico de la misma forma que el **BLANCO**.

Al finalizar, todo el material se lavará con agua y jabón. Posteriormente se pasará con agua destilada y acetona, y para su secado se introducirá en la estufa.

### **RESULTADOS A OBTENER Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS**

- Determinar el grado de conversión del proceso de polimerización del PMMA.
- Determinar la concentración de la disolución de NaOH.
- Determinar el peso molecular promedio en número del polímero PEG utilizado.