

Guía de Trabajos Prácticos

Módulo III

Trabajo Práctico 1: Calorimetría

Objetivo general

Estudiar la transferencia de energía en forma de calor.

Objetivo

Determinar el calor específico de un material metálico mediante técnica calorimétrica.

Material utilizado.

Calorímetro, Balanza, Termocupla, Trozo de metal, Cronómetro, Computadora.

Fundamento del método.

Para medir el *calor específico* (c_p) en forma experimental se utiliza un *calorímetro*. El calorímetro constituye un sistema térmico aislado (*adiabático*), tal que, si se coloca en su interior un trozo de metal caliente (m_{metal}) y agua fría (M_{agua}), el metal que posee mayor temperatura (T_1) entregará calor al agua que posee menor temperatura (T_0) hasta que ambos lleguen al equilibrio térmico (T_e) (ver Figura 1). Como el sistema es adiabático el calor entregado por el metal es igual, en valor absoluto, al calor absorbido por el agua más el calor absorbido por los elementos del calorímetro:

$$Q_{metal} + Q_{agua} + Q_{calorímetro} = 0 \quad (1)$$

$$- Q_{metal} = (Q_{agua} + Q_{calorímetro}) \quad (2)$$

El calor entregado o cedido por un material puede calcularse como

$$Q = c_p \cdot masa \cdot (T_{final} - T_{inicial}) \quad (3)$$

Reemplazando (3) en (2)

$$- [c_p \cdot m_{metal} \cdot (T_e - T_1)] = c_p \cdot M_{agua} \cdot (T_e - T_0) + c_p \cdot m_{cal} \cdot (T_e - T_0) \quad (4)$$

Como es difícil determinar el calor específico ($c_p \cdot m_{cal}$) y la masa (m_{cal}) de cada uno de los elementos que componen el calorímetro, se define una **constante térmica del calorímetro** (C_C). Dicha constante es experimental (ver anexo) y representa la cantidad de calor absorbida o liberada por las distintas partes del mismo (paredes internas, termómetro, tapa) cuando se aumenta o se disminuye, respectivamente, su temperatura en 1 °C.

Por lo tanto, el calor específico del metal se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$c_p \cdot m_{metal} = (c_p \cdot M_{agua} + C_C) \cdot (T_e - T_0) / m_{metal} \cdot (T_1 - T_e) \quad (5)$$

Metodología.

Pese la masa del metal (m_{metal}) y suspéndala mediante un hilo dentro de un recipiente con agua hirviendo. Deje el trozo de metal sumergido durante por lo menos 5 minutos

para que la temperatura del metal (T_I) se iguale con la del baño (100°C). Cuide que el bloque metálico **NO TOQUE** el fondo del recipiente.

Luego, pese 150g de agua fría (M_{agua}), colóquela dentro del calorímetro y una vez cerrado, agite suavemente. Registre la temperatura de la termocupla asociada al calorímetro durante 5 minutos a intervalos de un minuto. Retire la pieza de metal del agua hirviendo y asegurándose que no quede agua en sus paredes, colóquela rápidamente dentro del calorímetro. Una vez tapado agite suavemente para homogeneizar la temperatura. Continúe midiendo la temperatura del sistema con la termocupla durante 5 minutos más.

Grafique con los datos obtenidos la variación de temperatura en función del tiempo como se muestra en la figura:

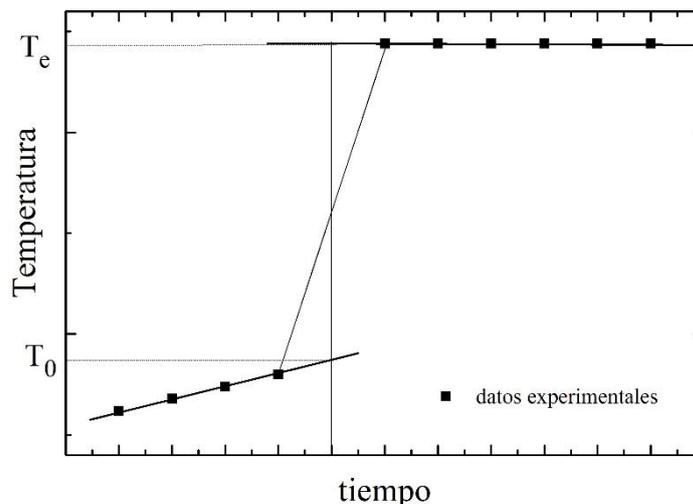


Figura 1: Variación de la temperatura ($^\circ\text{C}$) en función del tiempo (minutos) dentro de un sistema (agua-trozo de metal) en condiciones adiabáticas. Los datos experimentales fueron representados con puntos ■. Las líneas sólidas son rectas tangentes a los datos obtenidos antes y después de agregar el metal al agua.

A partir de la gráfica construida, obtenga los valores de temperatura del agua fría antes de agregar el sólido T_0 y de equilibrio del sistema T_e .

Utilizando la ec.5, calcule el calor específico del bloque de metal.

$$c_{p \text{ metal}} = (c_{p \text{ agua}} \cdot M_{\text{agua}} + C_C) (T_e - T_0) / m_{\text{metal}} \cdot (T_I - T_e)$$

Datos: $c_{p \text{ agua}} = 4,1813 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

Las constantes de ambos calorímetros (C_{C1} y C_{C2}) serán suministradas durante el Trabajo Práctico.

Análisis y discusión de resultados.

1. Compare la magnitud obtenida experimentalmente del $c_{p \text{ metal}}$ con los valores tabulados. ¿Puede evaluar la precisión y exactitud de su resultado?
2. Analice la forma de la gráfica de temperatura vs tiempo. ¿La energía del sistema se conserva? Justifique su respuesta.

Bibliografía

- “Termodinámica”, Rolle, Kurt C. Pearson Educación, México 2006.
- “Física para ciencias e ingeniería”, Vol 1, Serway, Raymond A y Jewett, John W. 7° Edición, Cengage learning, 2009.
- Fundamentos de Física, Versión ampliada, Halliday, David y Resnick, Robert .2° edición, Compañía Editorial Continental, México DF 1999.

Anexo

Determinación de la constante térmica del calorímetro

La constante térmica del calorímetro C_C se determina experimentalmente usando el mismo procedimiento que para la determinación del calor específico de un sólido.

Se pesan 150g de agua (M_{agua}) a temperatura ambiente y se introducen dentro del calorímetro. Se agita suavemente y se registra la temperatura del calorímetro durante 5' a intervalos de un minuto. Transcurrido ese tiempo, se agrega al calorímetro una masa de 50g (m_{agua}) a 80°C (T_1). Se lo tapa y agita suavemente para homogeneizar la temperatura. Se continúa midiendo la temperatura del calorímetro durante 5 minutos más.

Con los datos obtenidos se grafica la variación de la temperatura en función del tiempo (ver modelo de grafica en la guía del TP) y por extrapolación se obtienen los valores de T_0 (temperatura del baño) y T_e (temperatura de equilibrio del sistema).

Como el sistema es adiabático, en el equilibrio, el calor entregado por el agua caliente es igual al calor absorbido por el sistema calorímetro-agua fría.

$$Q_{\text{calorímetro-agua fría}} = - Q_{\text{agua caliente}}$$

$$M_{\text{agua}} \cdot c_{p \text{ agua}} \cdot (T_e - T_0) + C_C \cdot (T_e - T_0) = - m_{\text{agua}} \cdot c_{p \text{ agua}} \cdot (T_e - T_1)$$

Despejando C_C de la ecuación anterior:

$$C_C = [- m_{\text{agua}} \cdot (T_e - T_1) / (T_e - T_0) - M_{\text{agua}}] \cdot c_{p \text{ agua}}$$

Trabajo Práctico N° 2: Tensión Superficial

Objetivo 1

Observar los efectos de las fuerzas de tensión superficial sobre objetos en contacto con el agua.

Metodología.

Coloque una tarjeta de plástico sobre el borde de una caja de Petri vacía de tal forma que permanezca en equilibrio. Apoye monedas sobre la mitad de la tarjeta que queda fuera de la caja (ver Figura 1) hasta lograr que la tarjeta pierda el equilibrio. Repita la experiencia anterior pero con la caja de Petri llena completamente de agua.

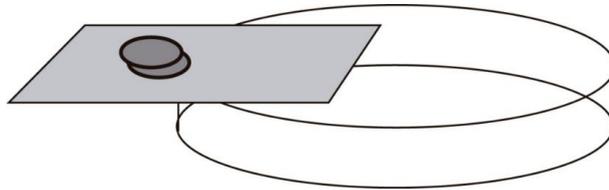


Figura 1. Caja de Petri, tarjeta y monedas para observar los efectos de tensión superficial sobre objetos en contacto con el agua

Análisis y discusión de los resultados.

Realice el diagrama de cuerpo libre para el sistema “tarjeta con monedas” en los dos casos analizados (la caja de Petri vacía y la caja de Petri con agua). ¿Cuántas monedas fueron necesarias para sacar la tarjeta del equilibrio cuando el recipiente estaba vacío? ¿Y cuando estaba con agua? Explique a que se debe esa diferencia.

Objetivo 2

Observar el fenómeno de Tensión Superficial en una película de líquido.

Fundamentos

En un fluido cada molécula interacciona con sus vecinas. El radio de acción de las fuerzas moleculares es relativamente pequeño, abarca a las moléculas vecinas más cercanas, tal como se ilustra en la figura:

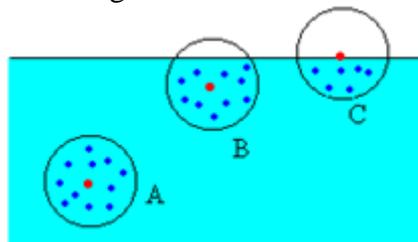


Figura 2. Esquema de interacción de una molécula de agua con las moléculas vecinas más próximas en la superficie y en el seno de un fluido.

Cuando las moléculas están en el interior del líquido (Figura 2, situación A), se encuentran rodeadas por todos los lados de moléculas iguales. Sin embargo, en la superficie (situación C) sólo tienen moléculas iguales por un lado, mientras que por el otro

interaccionan con las moléculas de vapor o del sólido con que están en contacto.

Esto implica que, en promedio, su energía potencial es diferente de las moléculas que están en el seno del líquido. Esa diferencia de energía potencial entre las moléculas que están en la superficie y las que se encuentran en el seno del líquido se denomina **energía superficial** (U_{sup}) y es proporcional a la superficie S considerada:

$$U_{\text{sup}} = \gamma \cdot S \quad (1)$$

El coeficiente de proporcionalidad γ se denomina **coeficiente de tensión superficial**, su unidad es J/m^2 y depende de la naturaleza de los medios en contacto y de la temperatura.

Como todo sistema mecánico tiende a adoptar espontáneamente el estado de más baja energía potencial, se comprende que, según la ecuación (1), los líquidos tengan tendencia a presentar al exterior la superficie más pequeña posible (y por lo tanto minimizan su energía).

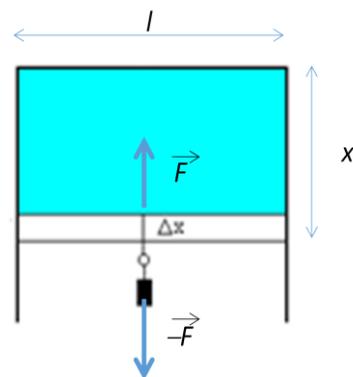


Figura 3. La superficie del agua actúa como una membrana sometida a tensión, y permite que un insecto o un clip se deposite en la superficie de la misma tal como se observa en las dos figuras superiores. La forma de las gotas de un líquido sobre una superficie es el resultado de las fuerzas cohesivas de las moléculas del líquido entre sí y con la superficie en las que están depositadas (figura inferior).

La superficie del líquido se comporta como si estuviera bajo tensión, y el efecto se conoce como **tensión superficial**.

Sea un cuadro de alambre como el de la figura, con un lado de longitud l que puede desplazarse y aumentar de ese modo la superficie S del cuadro. Sobre el cuadro se extiende una capa de líquido. El líquido, que tiende a disminuir su superficie, ejerce entonces una fuerza atractiva F sobre la varilla móvil (y por lo tanto para aumentar su superficie deberíamos aplicar una fuerza $-F$). La fuerza que deriva de una energía potencial puede expresarse como el gradiente de la energía potencial cambiado de signo, por lo tanto:

$$F = -\frac{dU_{\text{sup}}}{dx} = -2\gamma \frac{dS}{dx} \quad (2)$$



El signo menos indica que la fuerza se opone al incremento de superficie. El factor 2 procede del hecho de que la capa de líquido tiene 2 superficies libres, una delante y otra atrás (en cambio la superficie libre de un líquido en un recipiente o de una gota de líquido es una).

Como el área de la superficie S es $S = lx$, sustituyendo en (2): $F = -2\gamma l$

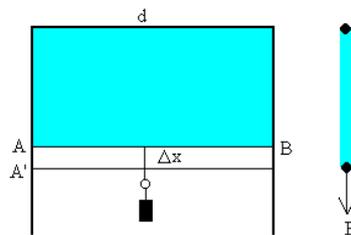
Así entonces, el **coeficiente de tensión superficial** γ también puede definirse como la fuerza por unidad de longitud que ejerce la superficie del líquido sobre cualquier línea que se considere en dicha superficie. Por lo tanto sus dimensiones también pueden expresarse como N/m.

Material utilizado.

Alambre en forma de U
Agua jabonosa

Metodología.

Para determinar el coeficiente de tensión superficial de líquidos a una dada temperatura se suele utilizar un alambre en forma de U como muestra la figura:



Una lámina de jabón queda adherida al alambre doblado en doble ángulo recto y a un alambre deslizante AB. Para evitar que la lámina se contraiga por efecto de las fuerzas de cohesión, es necesario aplicar una fuerza F al alambre deslizante.

Desplace el alambre deslizante una determinada longitud aplicando una fuerza F . Observe si ocurren cambios en la película de líquido formada. Expresar el módulo de la Fuerza de Tensión Superficial que experimenta la película líquida.

Con una aguja rompa la película de líquido y observe qué ocurre.

Análisis, discusión de resultados y conclusiones.

¿Podría determinar el módulo de la fuerza F aplicada y el trabajo realizado al desplazar el alambre un determinado Δx ?

¿En qué se invierte el trabajo realizado por la fuerza F ?

¿Varía el coeficiente de Tensión Superficial con la temperatura? Justifique su respuesta.

Objetivo 3

Observar la dependencia del ángulo de contacto con los materiales.

Metodología.

Coloque gotas de agua sobre:

- Un vidrio limpio
- Un vidrio cubierto con parafina.

Realice un esquema de la forma que adopta la gota de agua sobre cada superficie indicando el ángulo de contacto sólido-líquido.

Análisis y discusión de los resultados.

Discuta las diferencias observadas entre las gotas de agua depositadas sobre vidrio y parafina.

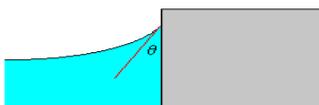
Objetivo 4

Observar el fenómeno de capilaridad en relación al diámetro de distintos tubos sumergidos en acetona.

Fundamentos

Si se coloca un capilar en un recipiente de líquido pueden ocurrir dos situaciones según sea la intensidad de las fuerzas de cohesión y adherencia.

- Las fuerzas de adherencia (líquido-material) son mucho mayores que las de cohesión (líquido-líquido): por ejemplo, agua en un recipiente de vidrio.
- Las fuerzas de cohesión son mayores que las de adherencia: por ejemplo, mercurio en un recipiente de vidrio.



Ángulo de contacto (θ_c). Ángulo formado por la tangente a la superficie del menisco en el punto de contacto con la pared.

En el primer caso, la resultante de las fuerzas que actúan sobre las moléculas próximas a la pared está dirigida hacia el interior de la pared, por lo que la forma de la superficie del líquido es cóncava y el líquido asciende por el capilar hasta alcanzar determinada altura.

La altura de ascenso o descenso se puede determinar según:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta_c}{\rho g r}$$

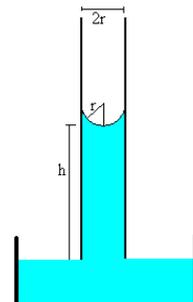
Material utilizado.

Tubos capilares de diferente diámetro

Recipientes con acetona ($\delta = 791 \text{kg/m}^3$, $\gamma = 0.0237 \text{N/m}$, θ_c acetona-vidrio $\approx 5^\circ$).

Metodología.

Coloque capilares de diferente diámetro en un recipiente con acetona de tal forma que queden en posición vertical. Mida la altura (h) que asciende el líquido respecto al nivel de la acetona en el recipiente. Nota: Asegúrese que los capilares estén limpios y secos entre medidas (pueden limpiarse apoyándoles varias veces un papel absorbente).



Análisis de los resultados.

Complete la siguiente tabla:

Diámetro del capilar (mm)	2.4	0.99	0.75	0.5	0.4
Altura (mm)					

Realice una gráfica de la altura (h) en función del radio (r).

Realice el ajuste de sus datos experimentales con una función apropiada y calcule el valor del coeficiente de tensión superficial de la acetona.

Análisis, discusión de resultados y conclusiones.

1. Analice cómo varía la altura del líquido al variar el diámetro de los capilares utilizados.

Discuta el ascenso capilar en función de: densidad del líquido, coeficiente de tensión superficial y ángulo de contacto.

2. Compare el valor del coeficiente obtenido experimentalmente con el valor de tablas. ¿Puede considerarse que el resultado obtenido es exacto? Justifique su respuesta.

3. ¿Varía el coeficiente de tensión superficial con la temperatura? Justifique su respuesta.

Objetivo 5

Observar el fenómeno de capilaridad en diferentes líquidos.

Determinar el coeficiente de tensión superficial de agua y de mercurio a una dada temperatura.

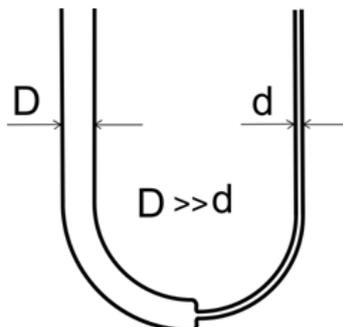
Material utilizado:

Tubo en U con agua

Tubo en U con mercurio

Problema relacionado

Se vierte agua dentro de un tubo de vidrio en forma de U con dos ramas de distinto diámetro $D = 30$ mm, $d = 0.5$ mm y abierto a la atmósfera, como se indica en la Figura.



- a) Encuentre el coeficiente de tensión superficial del agua si se observa que en el capilar el líquido asciende 5,7cm ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1000\text{kg/m}^3$; $\theta_{\text{CH}_2\text{O-v}} \sim 5^\circ$)
- b) En las condiciones del inciso a), el agua se reemplaza por mercurio. Calcule la diferencia de altura en ese caso ($\delta_{\text{Hg}} = 13600\text{kg/m}^3$; $\gamma_{\text{Hg}} = 0.465\text{N/m}$; $\theta_{\text{cHg-v}} = 140^\circ$).

Metodología.

Considere dos tubos en U con ramas de diferente diámetro ($D \gg d$), uno lleno con agua y el otro con mercurio. Observe el nivel de líquido en la rama capilar en cada caso. Mida la diferencia de altura entre las ramas en cada caso, y calcule el coeficiente de tensión superficial para cada líquido, utilizando los datos del problema relacionado.

Análisis, discusión de resultados y conclusiones.

¿Encuentra diferencias entre los valores obtenidos y los valores teóricos?

Analice cualitativamente el ascenso o descenso capilar observado.

Estime la relación entre fuerzas de adherencia y cohesión para ambos líquidos.

Bibliografía

- “Química Física”, Atkins, P.W. 6° edición, Ediciones Omega, Barcelona 1998.
- “Física de los procesos biológicos”, F. Cussó, C. López, R. Villar, Ariel Ciencia, Barcelona, 2004.
- “Física. Principio con aplicaciones”, Giancoli, D. C., 4° Edición, Prentice-Hall Hispanoamerica, México DF 1999.

Trabajo Práctico N° 3: Transformaciones Físicas en Sustancias Puras - Ecuación de Clausius-Clapeyron

Objetivos

- Comprobar experimentalmente la **ecuación de Clausius-Clapeyron**.
- Determinar la entalpía de vaporización molar del agua.

Material utilizado:

- Olla a presión con agua desionizada
- Manómetro
- Termocupla
- Arandelas metálicas para sobrepeso
- Mechero
- Guantes y anteojos protectores
- PC con programa gráfico

Fundamento del método

La vaporización es un ejemplo de un proceso de cambio de fase sin cambio en la composición química de la sustancia. Para describir la termodinámica de ese proceso utilizamos como principio guía la tendencia de los sistemas, a temperatura T y presión P constante, a minimizar su energía de Gibbs G .

Cuando dos fases α y β se encuentran en equilibrio, sus potenciales químicos μ_α y μ_β deben ser iguales:

$$\mu_\alpha(P,T) = \mu_\beta(P,T)$$

Si P y T cambian infinitésimamente, de manera que las fases α y β permanezcan en equilibrio, el cambio en los potenciales químicos de ambas fases debe ser igual, $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$, y entonces el cambio de energía de Gibbs para cada fase se escribe como:

$$dG = VdP - SdT$$

o lo que es lo mismo,

$$d\mu = V_m dP - S_m dT$$

Como $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$,

$$V_{m,\alpha} dP - S_{m,\alpha} dT = V_{m,\beta} dP - S_{m,\beta} dT$$

donde, $S_{m,\alpha}$ y $S_{m,\beta}$ son las entropías molares de las fases α y β y $V_{m,\alpha}$ y $V_{m,\beta}$ sus volúmenes molares. Por lo tanto,

$$(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}) dP = (S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}) dT$$

que se transforma en la **ecuación de Clapeyron**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr} S_m}{\Delta_{tr} V_m}$$

La **ecuación de Clapeyron** aplica para el equilibrio de fases de cualquier sustancia, y muestra la variación de presión respecto a la temperatura que ocurre en una transición, y su dependencia con el cambio de entropía ($\Delta_{tr}S$) y el cambio de volumen ($\Delta_{tr}V$) en esa transición (tr).

En el caso de un **equilibrio líquido-vapor**, la entropía de vaporización molar a temperatura constante es igual al cambio de entalpía ($\Delta_{vap}H_m$) dividido la temperatura absoluta; la **ecuación de Clapeyron** entonces para ese equilibrio se puede escribir como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m}$$

Debido a que el volumen molar (V_m) del gas es mucho mayor que el volumen molar del líquido con el cual se encuentra en equilibrio, podemos escribir que el cambio de volumen molar que ocurre en la vaporización ($\Delta_{vap}V_m$) es:

$$\Delta_{vap}V_m = V_m(gas) - V_m(liq) \approx V_m(gas)$$

Si suponemos comportamiento ideal para el gas, podemos escribir su volumen en función de T y P según la ecuación de los gases ideales, $V_m(gas) = RT/P$, y entonces bajo estas dos aproximaciones la **ecuación de Clapeyron** (que es una ecuación exacta) se transforma en:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T(RT/P)}$$

Recordando que $dx/x = d \ln x$, podemos escribir a la ecuación anterior como:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

Esta expresión se denomina **ecuación de Clausius-Clapeyron** y sirve para calcular la variación de la presión de vapor en función de la temperatura que ocurre durante la vaporización de un líquido. Esta ecuación puede ser integrada para hallar la variación del logaritmo de la presión en función de la temperatura:

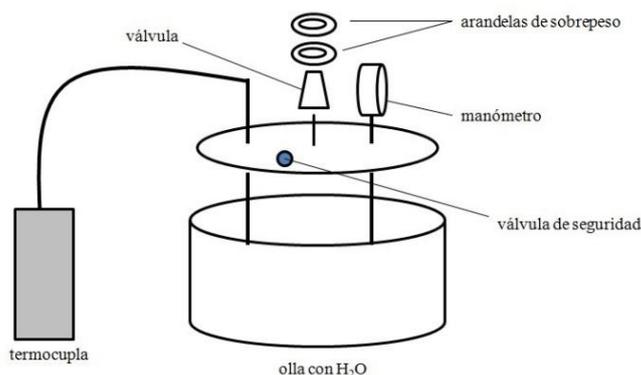
$$\int_{P_{atm}}^P d \ln P = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P}{P_{atm}} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

donde T_0 es la temperatura del vapor a la presión atmosférica P_{atm} .

Metodología.

Se calienta agua desionizada en una olla a presión bajo diferentes presiones que se logran colocando sobrepesos sobre la válvula de la tapa de la olla (ver figura). La misma cuenta con un manómetro para medir la presión de vapor y una termocupla que permite medir su temperatura.



Primero, se calienta agua quitando la válvula de la tapa de la olla (P_{atm}) y se registra la temperatura y la presión indicada en los respectivos medidores durante al ebullición.

A continuación, se coloca la válvula sobre la tapa de la olla y una vez logrado el equilibrio (¿cómo lo detecta?), se mide nuevamente la presión y la temperatura.

Recordar usar anteojos y guantes protectores durante el experimento con el fin de evitar posibles quemaduras.

Por último, se van colocando diferentes contrapesos sobre la válvula, y para cada uno de ellos y una vez logrado el equilibrio, se mide la presión y la temperatura.

Con los datos obtenidos, se completa la siguiente tabla y se grafica $\ln (P/P_{\text{atm}})$ en función de $1/T$. Del ajuste por cuadrados mínimos, obtenga el valor de la entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) del agua y exprese correctamente el resultado.

sobrepeso	masa (g)	P (kg/cm^2)	P (kPa)	P (atm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)
sin nada						
con válvula						
con válvula + sobrepeso 1						
con válvula + sobrepeso 2						
con válvula + sobrepeso 3						
con válvula + sobrepeso 4						

Análisis, discusión de resultados, y conclusiones.

1. Analice la forma de la gráfica $\ln (P/P_{\text{atm}})$ en función de $1/T$. Puede decir que se comprueba experimentalmente la **ecuación de Clausius-Clapeyron**? Justifique la respuesta.

2. Compare el valor del $\Delta_{\text{vap}}H$ calculado con los valores tabulados. Analice la precisión y exactitud de la medición realizada.

Bibliografía

- Physical Chemistry, P. W Atkins, 6th edition, W. H. Freeman an Company, **1999** New York.

- Galleano, M. et al. *Journal of Chemical Education*, **2008**, Vol. 85, No. 2, 276-278.

Trabajo Práctico N° 4: Cinética Química

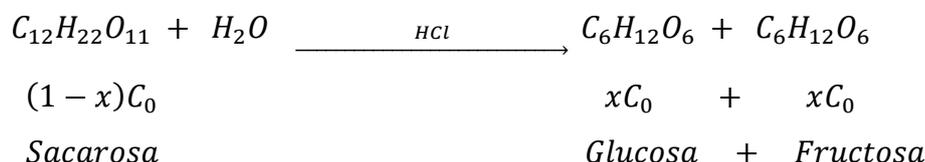
Objetivo

Determinación de la constante de velocidad de la reacción de hidrólisis de la sacarosa.

Fundamento del método.

La principal finalidad de la cinética química es establecer el mecanismo de las reacciones y para ello es necesario determinar la ecuación cinética, los órdenes de reacción con respecto a las distintas especies, la constante de velocidad y la dependencia de esta última con la temperatura. Para conseguir todo esto, en primer lugar hay que conocer cómo varían las concentraciones de las especies que participan en la reacción con el tiempo (González, 2001).

La sacarosa se hidroliza según la reacción:



Donde C_0 es la concentración molar inicial de la sacarosa y x es la fracción descompuesta al tiempo t . Experimentalmente, se ha determinado que esta reacción es de pseudoprimer orden; es decir, la velocidad resulta proporcional a la primera potencia de la concentración de la sacarosa, C .

La velocidad de la reacción (v) indica cuánto varía la concentración de los reactivos (reactivos y productos) con el tiempo. Puede expresarse en función de cualquier reactante. Por ejemplo, para una reacción de primer orden:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (1)$$

Donde C es la concentración de un reactivo y k es la constante de velocidad. Reordenando esta ecuación y realizando la integración correspondiente, se tiene:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t -k \cdot dt \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad (3)$$

Esta ecuación indica que si se conoce la concentración al tiempo inicial y a algún tiempo dado, puede obtenerse la constante de velocidad.

Por otro lado, la concentración puede escribirse en términos de la fracción descompuesta x :

$$C = (1-x) \cdot C_0 \quad (4)$$

Por lo tanto, la ecuación (3) resulta:

$$\ln(1 - x) = -k \cdot t \quad (5)$$

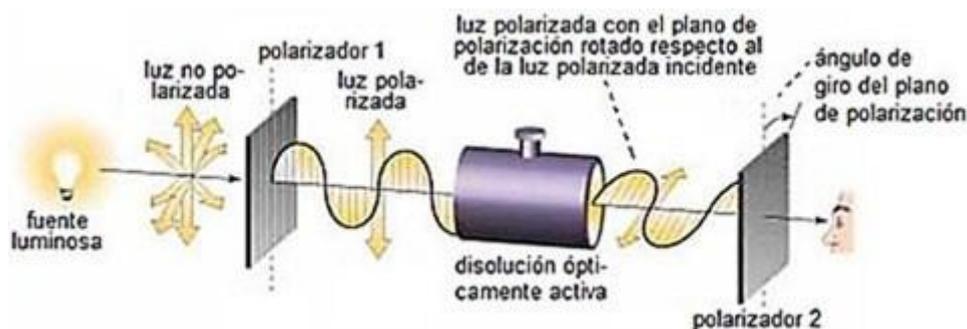
Entonces, si se mide la fracción descompuesta de un reactivo a lo largo del experimento y se grafica $\ln(1-x)$ en función del tiempo t , puede obtenerse el valor de la constante de velocidad k .

En el presente trabajo práctico mediremos la fracción descompuesta de sacarosa a distintos tiempos mediante polarimetría.

Polarimetría - Rotación óptica

La polarimetría es una técnica que permite medir el ángulo de rotación del plano de polarización de la luz que se produce cuando luz linealmente polarizada atraviesa sustancias ópticamente activas.

Las moléculas que presentan la propiedad de la quiralidad (no se pueden superponer con la imagen especular de sí mismas), se dice que son **ópticamente activas** porque tienen la capacidad de *desviar ó girar el plano de un haz de luz polarizada*. Para entenderlo, obsérvese la imagen siguiente:



La luz procedente de una fuente luminosa (izquierda) se polariza mediante el polarizador 1. Supongamos que el plano de polarización es vertical respecto al suelo. Si hacemos pasar esa luz polarizada por un recipiente que contiene una disolución de una **especie química quiral**, la luz que salga del recipiente seguirá estando polarizada, *pero su plano de polarización habrá girado un cierto ángulo α* . Ese ángulo lo podremos medir con un segundo polarizador (polarizador 2) que giraremos hasta que comprobemos que deja pasar la *máxima* cantidad de luz.

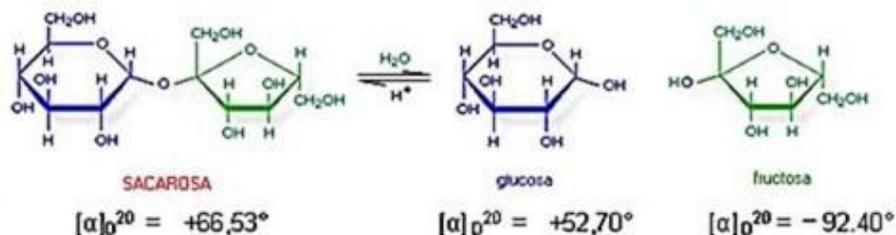
Supongamos que la sustancia ópticamente activa se encuentra en un tubo de longitud l (camino óptico, expresado en dm) y que su concentración es C_i (en g/mL). Entonces, se puede demostrar que el ángulo α de giro del plano de luz polarizada se relaciona con la rotación específica $[\alpha]_{\lambda}^T$ de la siguiente manera:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C_i \quad (6)$$

Donde T es la temperatura y λ es la longitud de onda de la luz de la fuente.

El azúcar de caña y los productos de su descomposición pertenecen al género de las sustancias óptimamente activas. La velocidad de hidrólisis de la sacarosa puede determinarse experimentalmente mediante la variación del ángulo de rotación en función del tiempo. El seguimiento del ángulo de rotación se realiza a través de un polarímetro (Reeves, 1998).

La siguiente figura muestra las rotaciones específicas a 20°C y línea D del sodio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) para las tres especies químicas involucradas en este experimento:



En el Anexo (al final del apunte) se detalla cómo se relaciona la rotación óptica α con la ecuación cinética mediante la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -k \cdot t \quad (7)$$

Para conocer α_t se toman medidas de la rotación óptica de la sacarosa en medio ácido con respecto al tiempo.

Para conocer α_0 se toma la medida de la rotación óptica de la disolución de sacarosa al inicio del experimento.

Para conocer α_∞ se toma la medida de la rotación óptica de la sacarosa en medio ácido una vez transcurrida la reacción ($t \cong 24 \text{ hs}$).

Material utilizado:

- Polarímetro
- Balanza
- Erlenmeyer de 100 ml
- Solución de sacarosa (40%)
- Solución HCl 3 M
- Pipetas de vidrio graduadas
- Cronómetro
- Computadora

Metodología.

Lectura del ángulo de rotación a partir del polarímetro

En el laboratorio se dispone de un polarímetro de Laurent. Las mediciones en éste equipo se basan en el ajuste de la semi-sombra que se observa en el ocular del equipo (se verá en detalle en el laboratorio).

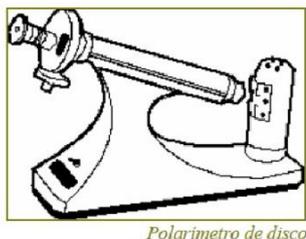


Figura 1. Polarímetro

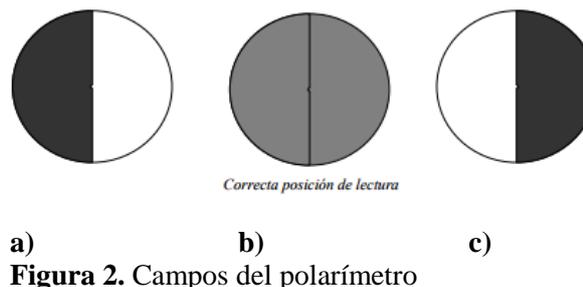


Figura 2. Campos del polarímetro

Cuando está presente una sustancia ópticamente activa, el ángulo de rotación generado se identifica al visualizar a través del lente dos regiones con una iluminación débilmente igual (Figura 2b). En otras posiciones del analizador el campo visual está dividido nítidamente, en cuanto a la iluminación en dos regiones, o todo está bien iluminado.

Si la posición semi sombreada ha sido hallada correctamente, entonces el más mínimo giro del analizador hacia la derecha (Figura 2c) o hacia la izquierda (Figura 2a) altera la uniformidad de iluminación hasta poner en contraste agudo la iluminación de ambas mitades del campo visual.

Determinación de α_0

Encender la lámpara de sodio 15 minutos antes de comenzar a medir.

Mezclar en un erlenmeyer con tapa 25 ml de solución de sacarosa al 40% p/v con 25 ml de agua. Enjuagar con ésta solución el tubo del polarímetro y llenarlo hasta el borde, ajustando luego la tapa a rosca (no deben quedar burbujas de aire en el tubo, ¿por qué?).

Hacer varias lecturas del ángulo rotatorio, hasta igualar ambas mitades sombreadas. Se debe acostumbrar la visión hasta que dos lecturas no difieran más de dos divisiones del nonius. Esta lectura corresponde al α_0 .

Estudio cinético: determinación de α_t y α_∞ .

En otro erlenmeyer que contiene 25 ml de solución de sacarosa al 40% p/v se agregan 25 ml de HCl 3M y simultáneamente se dispara el cronómetro. Enjuagar y llenar con ésta solución la celda del polarímetro y medir los ángulos de rotación, al comienzo a intervalos de 2 a 3 minutos, aumentándolos luego. Las lecturas se prolongan por el término de 60 minutos. A las 24 horas aproximadamente se lee el α_∞ (este dato será suministrado por el docente).

Determinación de la k de reacción

Con los datos obtenidos de α_0 , α_t y α_∞ se grafica $\ln\left(\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right)$ en función del tiempo. De la pendiente de esa gráfica, se obtiene el valor de k .

Análisis y discusión de resultados

¿Cómo confirma que la reacción estudiada es de 1er orden?

¿Qué valor obtuvo para k ? Expresar correctamente el resultado.

¿Por qué se dice que la reacción estudiada es de pseudoprimer orden?

¿Cómo se vería afectada la velocidad de reacción con la concentración de protones $[H^+]$?

¿Cómo afectará la temperatura a la velocidad de éste proceso?

Bibliografía

- González-Ureña, A. Cinética Química, Ed. Síntesis, Madrid, 2001.
- Reeves-Halpern, J. H. "Experimental Physical Chemistry," Scott, Foresman Little, 1988.
- Atkins, P., Fisicoquímica, Ed. Freeman, 6ta edición, 1999.

Anexo

Expresión de la ecuación de velocidad de hidrólisis de la sacarosa

La reacción de hidrólisis de la sacarosa en particular es una reacción prácticamente irreversible. Su velocidad puede ser calculada por la ecuación:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot [C_{C_{12}H_{22}O_{11}}]^s \cdot [C_{H_2O}]^h \cdot [C_{H_3O^+}]^c \quad (9)$$

Donde s, h y c son los órdenes de reacción para cada uno de los reactivos.

Se considera que el HCl no se consume ni se forma, sino que actúa como catalizador de la reacción. No obstante, interviene, como se ha encontrado experimentalmente, ya que se comprueba que la velocidad de la hidrólisis de la sacarosa depende de la concentración de hidrogeniones.

Como la reacción se realiza en medio acuoso, la concentración de H₂O es muy alta (la “concentración” del agua pura es 55,6 M) y, por tanto, los cambios que pueda experimentar serán pequeños. Entonces, se puede considerar aproximadamente constante el factor $[C_{H_2O}]^h$ e incluirlo en k, que se convierte en una nueva constante de velocidad aparente que llamaremos k’:

$$v = k' \cdot [C_{C_{12}H_{22}O_{11}}]^s \cdot [C_{H_3O^+}]^c \quad (10)$$

La anterior expresión se puede simplificar aún más. Hemos dicho que cuando se calcula una constante de velocidad se entiende que el valor hallado es para ciertas condiciones experimentales. Una de ellas es el catalizador que se usa y sus características. En este caso los catalizadores son los hidrogeniones. Para no tener en cuenta la influencia de la concentración de hidrogeniones conviene definir una nueva constante k’’ así:

$$k'' = k' \cdot [C_{H_3O^+}]^c \quad (11)$$

Haciendo uso de ella y reemplazando en la ecuación (10), la velocidad queda:

$$v = k'' \cdot [C_{C_{12}H_{22}O_{11}}]^s \quad (12)$$

Llegamos a la conclusión de que la velocidad de esta reacción, depende esencialmente de la concentración de sacarosa. Además, se supondrá que $s = 1$, de esta manera estamos diciendo que la reacción sería de primer orden, aunque más correctamente se la denomina de pseudoprimer orden por las suposiciones hechas.

Demostración de la ecuación (7)

Se sabe que el ángulo rotado α es proporcional a la concentración y se relaciona mediante la siguiente expresión:

$$\alpha_i = [\alpha_i]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C_i \quad (13)$$

Supongamos que se prepara una solución de sacarosa y se mide el ángulo de rotación inicial (α_0). Éste valor, está relacionado con la concentración molar inicial de sacarosa según:

$$\alpha_0 = [\alpha_S]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C_0 \quad (14)$$

Una vez iniciada la hidrólisis con HCl y luego de un tiempo, una fracción de sacarosa se habrá descompuesto, y en la mezcla de reacción habrá: sacarosa (S), glucosa (G) y fructosa (F), cuyas concentraciones serán:

$$C_S = (1 - x) \cdot C_0$$

$$C_G = x \cdot C_0$$

$$C_F = x \cdot C_0$$

Podemos definir el ángulo de rotación para dichas especies de la siguiente manera:

$$\alpha_S = [\alpha_S]_{\lambda}^T \cdot l \cdot (1 - x) \cdot C_0$$

$$\alpha_G = [\alpha_G]_{\lambda}^T \cdot l \cdot x \cdot C_0$$

$$\alpha_F = [\alpha_F]_{\lambda}^T \cdot l \cdot x \cdot C_0$$

Entonces, el ángulo de rotación medido para la solución al tiempo t resultará:

$$\alpha_t = [\alpha_S]_{\lambda}^T \cdot l \cdot (1 - x) \cdot C_0 + [\alpha_G]_{\lambda}^T \cdot l \cdot x \cdot C_0 + [\alpha_F]_{\lambda}^T \cdot l \cdot x \cdot C_0 \quad (15)$$

Finalmente, cuando la reacción termine (al tiempo infinito), sólo se tendrán en solución los productos de reacción (glucosa y fructosa) y por lo tanto, el ángulo de rotación será:

$$\alpha_{\infty} = [\alpha_G]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C_0 + [\alpha_F]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C_0 \quad (16)$$

Combinando las tres ecuaciones anteriores ((14) (15) y (16)):

$$(\alpha_t - \alpha_{\infty}) = ([\alpha_S]_{\lambda}^T - [\alpha_G]_{\lambda}^T - [\alpha_F]_{\lambda}^T) \cdot (1 - x) \cdot l \cdot C_0 \quad (17)$$

$$(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) = ([\alpha_S]_{\lambda}^T - [\alpha_G]_{\lambda}^T - [\alpha_F]_{\lambda}^T) \cdot l \cdot C_0 \quad (18)$$

Por lo tanto:

$$\frac{(\alpha_t - \alpha_{\infty})}{(\alpha_0 - \alpha_{\infty})} = (1 - x) \quad (19)$$

Reemplazando en la ecuación (5), se tiene:

$$\ln \left(\frac{\alpha_t - \alpha_{\infty}}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}} \right) = -k \cdot t \quad (20)$$

$$k = \dots\dots\dots \text{s}^{-1} = \dots\dots\dots \text{min}^{-1}$$

$$r^2 = \dots\dots\dots$$

(Comparar el resultado obtenido con datos de bibliografía)

Análisis y discusión de resultados

¿Cómo confirma que la reacción estudiada es de 1er orden?

.....
.....
.....

¿Qué valor obtuvo para k? Exprese correctamente el resultado.

.....
.....
.....

¿Por qué se dice que la reacción estudiada es de pseudoprimer orden?

.....
.....
.....

¿Cómo se vería afectada la velocidad de reacción con la concentración de protones [H⁺]?

.....
.....
.....

¿Cómo afectará la temperatura a la velocidad de éste proceso?

.....
.....
.....