

# **Guías de Trabajos Prácticos de Fisicoquímica**

Universidad Nacional de Quilmes

Profesora: Juliana Palma  
Instructora: Noelia Burgardt  
Año: 2010



## **Guías de Trabajos Prácticos de Fisicoquímica**

La fisicoquímica es una ciencia enmarcada dentro de la química que combina asignaturas como química, física y matemáticas. En sus orígenes la fisicoquímica fue una ciencia netamente experimental, utilizada para comprender procesos como el funcionamiento de la máquina de vapor. Actualmente, la fisicoquímica también se utiliza en procesos de cálculo computacional donde se simula el comportamiento de átomos.

Como toda ciencia experimental, la validación de una ley debe demostrarse en el laboratorio. Es por esto que el desarrollo de los trabajos prácticos de la asignatura Fisicoquímica de la Universidad Nacional de Quilmes es indispensable para una comprensión adecuada de esta asignatura.

En todo trabajo experimental es imprescindible el adecuado manejo del equipamiento y reactivos de acuerdo con las reglas de higiene y seguridad así como también el preciso análisis estadístico de los resultados y su consiguiente redacción en un informe. Es por esto que esta guía está compuesta por cuatro secciones:

1. Reglas de Higiene y Seguridad en el Laboratorio
2. Análisis estadístico de datos experimentales
3. Redacción de informes
4. Guías de los Trabajos Prácticos

## Higiene y seguridad en el laboratorio

Las medidas de higiene y seguridad en los laboratorios son de carácter preventivo y están destinadas a la protección frente a los riesgos propios de la actividad, para evitar accidentes y contaminaciones.

Las reglas básicas aquí indicadas son prácticas de sentido común realizadas en forma rutinaria. El elemento clave es contar con la información que permita reconocer y combatir los riesgos presentes en el laboratorio.

Aquí se resumen las reglas más relevantes teniendo en cuenta que en asignaturas anteriores los alumnos han estudiado y aplicado las mismas.

### Reglas de seguridad

- Conocer la ubicación de los elementos de seguridad, tales como matafuegos, salidas de emergencia, lavaojos, etc.
- El laboratorio cuenta con un botiquín de primeros auxilios con los elementos indispensables para atender casos de emergencia.
- No comer, beber, fumar o maquillarse dentro del laboratorio.
- No ingresar bebidas o alimentos al laboratorio
- No apoyar efectos personales en las mesadas o el piso. Sólo se puede tener sobre la mesada el cuaderno de laboratorio, la guía de los prácticos y un lápiz.
- Utilizar vestimenta apropiada y cabello recogido (guardapolvo preferentemente de algodón y de mangas largas, zapatos cerrados, evitando el uso de accesorios colgantes).
- No pipetear con la boca.
- En caso de contacto de un reactivo con la piel u ojos lavar la zona inmediatamente con abundante agua y pedir ayuda.
- Rotular adecuadamente los recipientes con reactivos.
- El material de vidrio roto se deposita en un recipiente especial.
- Consultar con el docente antes de descartar reactivos en las piletas.

### Reglas de higiene

- Mantener el orden y la limpieza, cada persona es responsable directa de la zona que le ha sido asignada y de todos los lugares comunes.
- Lavarse las manos cuidadosamente después de cualquier manipulación de laboratorio y antes de retirarse del mismo.
- Lavar los materiales a utilizar antes y después de usarlos enjuagando con un poco de agua destilada.
- No regresar pequeños residuos de reactivos al frasco original para evitar contaminarlo.

## Redacción de informes

Los informes de laboratorio constituyen un documento donde se explican los objetivos del práctico, los procedimientos realizados en el laboratorio y sus resultados e interpretaciones.

Un informe debe contener toda la información necesaria como para poder repetir el trabajo experimental realizado. Es por esto que la redacción de los informes depende del grado de información anotada en el cuaderno de laboratorio. Tanto en el trabajo de investigación como en el de producción es necesario llevar una adecuada anotación de los procedimientos y resultados obtenidos.

Las publicaciones científicas y los informes técnicos poseen una estructura básica similar a la de un informe. Los informes de laboratorio de fisicoquímica deben tener una forma similar a la de una publicación científica. A continuación se resume el contenido esperado para las diferentes secciones de un informe.

- **Resumen**

El resumen del informe consiste en mencionar el objetivo del trabajo de laboratorio y los resultados más importantes.

- **Introducción**

En la introducción se deben resumir los conceptos teóricos más relevantes para la comprensión del trabajo de laboratorio. En base a esto luego se explica el sistema de estudio a analizar y las técnicas que serán utilizadas.

- **Procedimiento experimental**

En este punto se deben indicar los pasos que se siguieron durante la realización de la experiencia. Debe encontrarse aquí toda la información necesaria para que los experimentos puedan ser repetidos exactamente (protocolos, deducciones de ecuaciones, etc.). Puede referirse a la guía de trabajos prácticos de la materia, especificando si se realiza alguna modificación. En esta sección NO van los resultados!

- **Resultados**

Aquí deben estar todos los datos que se obtuvieron en la experiencia y los resultados derivados de los cálculos. Los primeros pueden ser presentados en tablas y/o gráficos los cuales deben estar numerados y tener un título. Antes de presentar los datos deben redactar unas líneas explicando que es lo que están por presentar. Además es importante que quede explicado claramente a qué parte de la experiencia corresponden los datos. En el caso de la tablas, todas las columnas deben estar tituladas para indicar cuales son las magnitudes que aparecen en las mismas y sus unidades. También deben aparecer en este punto todos los resultados que se obtuvieron indirectamente. Los cálculos que se realizaron con los datos experimentales pueden estar en un anexo. Los resultados más importantes deben resaltarse, con el número de cifras significativas adecuado, el error o desvío estándar correspondiente y sus respectivas unidades.

- **Conclusiones**

En este punto se debe mencionar si se cumplieron los objetivos planteados. Además se puede evaluar la calidad de los resultados obtenidos y discutir problemas y/o ventajas del procedimiento seguido. Si los resultados obtenidos son erróneos, el posible origen de los errores debe ser determinado. Recordar que todos los resultados experimentales tienen un error asociado, lo que no significa que el resultado sea erróneo. Siempre que sea posible se compararán los resultados (calculando el error relativo por ej.) con datos pre-existentes, obtenidos de manuales o bibliografía.

- **Bibliografía**

Las fuentes de datos usadas en el informe deben ser debidamente citadas.

## Análisis estadístico de datos experimentales

En fisicoquímica, como en otras ciencias experimentales, las leyes o hipótesis deben ser demostradas experimentalmente, para lo cual es necesario realizar mediciones. Medir una propiedad supone admitir que la misma posee un valor definido, el cual llamaremos **valor real** ( $\mu$ ). Para medir cierta magnitud es necesario disponer de un instrumento que responda produciendo una señal. Si tomamos un sistema y realizamos más de una medición de una propiedad en iguales condiciones podremos observar que el resultado obtenido es distinto. Esto se debe a ciertas indeterminaciones inherentes al proceso de medición llamadas **error de medición**. Sabiendo que los errores son propios de cualquier proceso de medición podemos advertir que no es conveniente realizar una única medición de la propiedad en estudio. Para una buena estimación del valor real se deben realizar múltiples medidas en iguales condiciones y luego promediar los resultados.

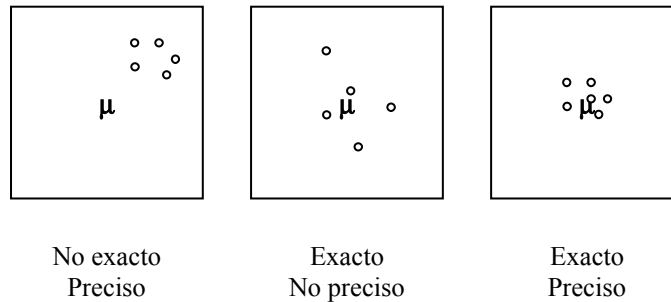
Los errores pueden agruparse en dos clases: errores sistemáticos y errores accidentales. Los **errores sistemáticos** son aquellos que prácticamente no varían durante un ensayo pero que igualmente se desvían con respecto al valor real. Entre las fuentes más comunes de este tipo de error se encuentran los errores de calibración de los aparatos, alteraciones al sistema bajo estudio ocasionadas por el mismo instrumento de medición, la falta de control sobre ciertas variables como la temperatura, errores del operador, etc. Los **errores accidentales** son aquellos que producen una variación al azar de los valores obtenidos y son ocasionados por el sistema de medición (fluctuaciones eléctricas o de temperatura, etc.). También existen otros errores que no están asociados al proceso de medición como por ejemplo la utilización de una técnica inadecuada, errores en el procedimiento, etc. Estos errores pueden ser evitados realizando un adecuado diseño experimental.

Cuando los resultados no están sujetos a errores sistemáticos, la medición es exacta. Sin embargo, esto no implica que el resultado sea preciso, dado que los valores medidos pueden hallarse muy dispersos alrededor del valor verdadero. Por otro lado una medida inexacta puede ser precisa, si los valores medidos tienen una buena reproducibilidad. A cualquier resultado de una medida experimental se le debe exigir que sea exacto y preciso. Resumiendo: la **precisión** depende del grado de dispersión de los datos; la **exactitud** depende de la diferencia entre los valores medidos y el valor real. Para cuantificar la dispersión de los resultados se define la **varianza** ( $s^2$ ). La **desviación**

**estándar** ( $s$ ) es la raíz de la varianza y es una medida de la dispersión de los valores observados.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}$$

donde  $x_i$  es cada valor medido,  $\bar{x}$  es el promedio y  $n$  es el número de datos.



Para analizar una serie de datos de una medición se puede realizar un gráfico de frecuencia de aparición de cada valor obtenido, lo cual muestra de que manera están distribuidos los resultados. Este análisis demuestra que el error de una medición debido a factores aleatorios puede ser considerado como una magnitud aleatoria. Esto permite analizar el error mediante leyes de probabilidad y utilizar modelos matemáticos. Cuando el número de mediciones es suficientemente grande el conjunto de datos se llama población y el promedio de ellos es igual al valor real ( $\mu$ ), con una dispersión de los datos  $\sigma$ . Así se pueden utilizar distintas distribuciones de probabilidad para aproximar el valor del error accidental. Entre las distribuciones más útiles se encuentran la distribución normal, la distribución  $t$  de *student* y la distribución *chi*-cuadrado. La **distribución  $t$  de *student*** se utiliza cuando el número de datos experimentales ( $n$ ) es menor a 30. Debido a que es poco probable que el promedio de los datos sea igual al valor real en muestras con pocas repeticiones, es más útil proporcionar un intervalo de valores que contenga al valor verdadero. Este **intervalo de confianza** depende del número de mediciones y de la precisión de las mismas. El parámetro estadístico  $t_{1-\alpha}(f)$  define una distribución entre el promedio de la muestra y el valor real. El valor de  $t_{1-\alpha}(f)$  depende del número de grados de libertad ( $f=n-2$ ) y se obtiene integrando entre los límites de confianza ( $\pm\alpha/2$ ), el valor de este parámetro estadístico se obtiene de tablas (Tabla 1). Si  $(1-\alpha)$  es la probabilidad de que el intervalo  $(-\mu_1 < \mu < \mu_1)$  contenga al valor verdadero de  $\mu$ , se puede demostrar que este valor es igual a la probabilidad de encontrar al estadístico  $t$  en el intervalo  $(-t_{(1-\alpha/2)} < t < t_{(1-\alpha/2)})$ . Si se elige por ejemplo

$\alpha=0.1$ , entonces la probabilidad de hallar el valor verdadero en el intervalo elegido es del 90%. El número  $t_{(1-\alpha)}$  permitirá definir el límite superior e inferior del intervalo de confianza. Luego es posible calcular el error accidental utilizando este parámetro y la desviación estándar.

$$E_{acc} = \frac{t_{1-\alpha}(f)s}{N^{1/2}}$$

El error accidental entonces nos indica el error de la medición realizada y podemos expresar el valor de la propiedad con su respectivo error.

$$\mu = \mathbf{x} \pm E_{acc}$$

Cuando un valor experimental ( $V_{exp}$ ) se compara con un valor esperado o teórico ( $V_{teor}$ ), es posible determinar el error calculando la diferencia entre los valores en forma de porcentaje. Este parámetro se denomina error porcentual ( $E\%$ ).

$$E\% = 100 - \frac{V_{exp} \times 100}{V_{teor}}$$

Muchas veces el valor de la propiedad de interés se obtiene por medio de operaciones que involucran otras propiedades medidas. En estos casos el error de la propiedad de interés debe calcularse teniendo en cuenta los respectivos errores de las propiedades implicadas. Este cálculo se denomina **propagación de errores**. Si la propiedad de interés es  $Y=f(u,v)$ , siendo  $u$  y  $v$  propiedades independientes que poseen sus respectivos errores, entonces la varianza de  $Y$  es  $s^2(Y)=(dy/du)^2 s^2(u)+(dy/dv)^2 s^2(v)$ .

En otros casos la propiedad de interés se obtiene a partir de una relación lineal que se supone que existe entre dos variables. En esos casos se realiza un **ajuste de regresión lineal**. Para determinar cuán confiable es la recta obtenida se calcula el **coeficiente de correlación** ( $r^2$ ). En general, cuando  $r^2 > 0.980$  la dependencia funcional es aceptable. Sin embargo, este criterio no es absoluto sino que depende del número de determinaciones (por ejemplo, para dos puntos, siempre se obtiene  $r^2=1.0000$  aun aunque la suposición de linealidad no sea correcta). Para conocer el error de los parámetros del ajuste se realiza un análisis denominado **corredor de errores**, el cual permite determinar un intervalo de confianza para la recta obtenida. Todo valor experimental que se halla fuera de ese intervalo o corredor debe considerarse sospechoso, ya que la probabilidad de obtener ese valor es muy baja. El corredor de errores nos servirá como criterio para decidir si un resultado en particular debe o no ser tenido en cuenta. El procedimiento para calcular el corredor de errores incluye el



cálculo de la varianza de los parámetros ( $s^2(a)$ ,  $s^2(b)$ ), de la función ( $s^2(y)$ ) y la dispersión general ( $s$ ), para más detalle ver la ecuaciones del anexo.

De la misma forma que se utiliza un análisis estadístico para obtener un intervalo de confianza para el valor verdadero, cuando se debe eliminar algún valor sospechoso también debe aplicarse este tipo de análisis. Sólo se puede eliminar un dato mediante argumentos estadísticos. Uno de ellos es el Q-Test (ver anexo).

Una vez calculado el error de la medición realizada es de suma importancia la presentación de dicho valor. Generalmente los datos se expresan como el promedio obtenido  $\pm$  el error, pero hay que tener en cuenta que las cifras con las que se expresa este resultado indican su precisión. Estas cifras se denominan **cifras significativas**, ya que proporcionan información relevante para el análisis del resultado. Existen algunas reglas para expresar una media y su error:

- Todo resultado experimental o medida hecha en el laboratorio debe de ir acompañada del valor estimado del error de la medida y a continuación, las unidades empleadas.
- Los errores se deben dar solamente con una única cifra significativa. Únicamente, en casos excepcionales, se pueden dar una cifra y media (la segunda cifra 5 ó 0).
- La última cifra significativa en el valor de una magnitud física y en su error, expresados en las mismas unidades, deben de corresponder al mismo orden de magnitud (centenas, decenas, unidades, décimas, centésimas).

Una vez que se obtiene el resultado expresado correctamente es posible compararlo con datos de literatura o con otros resultados, teniendo en cuenta los respectivos errores. Este tipo de comparaciones permite detectar errores sistemáticos, determinar el efecto de modificaciones en un protocolo, etc. Por ejemplo, para comparar resultados se calcula el error porcentual, el cual arroja la diferencia porcentual entre los valores.

## Anexo

Tabla 1

$\alpha/2$ gl	0,40	0,30	0,20	0,10	0,050	0,025	0,010	0,005	0,001	0,0005
1	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,258	0,535	0,863	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,013
17	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	0,255	0,529	0,851	1,303	1,648	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
50	0,255	0,528	0,849	1,298	1,676	2,009	2,403	2,678	3,262	3,495
60	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,232	3,460
80	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
500	0,253	0,525	0,842	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	3,106	3,310
$\infty$	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

## Q-Test

El parámetro Q debe ser igual o mayor a valor de tablas Qc para justificar la eliminación de un valor sospechoso de una medición.

$$Q = \frac{|(\text{valor sospechoso}) - (\text{valor más cercano al sospechoso})|}{(\text{mayor valor}) - (\text{menor valor})}$$

N	3	4	5	6	7	8	9	10
Q <sub>c</sub>	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

## Ejercicios

- Expresar una medida de 92.81 con un error de 0.3, con un error de 3, con un error de 30.
  - Expresar correctamente los siguientes valores:  $24567 \pm 2928$  m,  $23.463 \pm 0.165$  cm y  $345.20 \pm 3.10$  mm.
  - Expresar correctamente los siguientes valores:  $24567 \pm 3000$  cm,  $43 \pm 0.06$  m,  $345.2 \pm 3$  m.
- Cuatro estudiantes (A-D) realizan un análisis en el que titulan exactamente 10.00 ml de hidróxido de sodio exactamente 0.1 M con ácido clorhídrico exactamente 0.1 M. Cada uno realiza cinco réplicas del análisis y obtiene los resultados que se muestran a continuación:

Estudiante	Volumen (ml)				
	A	10.08	10.11	10.09	10.10
B	9.88	10.14	10.02	9.8	10.21
C	10.19	9.79	9.69	10.05	9.78
D	10.04	9.98	10.02	9.97	10.04

- Calcular el promedio y la desviación estándar obtenida por cada estudiante.
  - Determinar la exactitud y la precisión obtenida por cada estudiante.
- Una muestra estándar de suero sanguíneo humano contiene 42.0 g/L de albúmina. Cinco laboratorios (A-E) realizan cada uno seis determinaciones de la concentración de albúmina, con los siguientes resultados:

Laboratorio	Albúmina (g/L)					
	A	42.5	41.6	42.1	41.9	41.1
B	39.8	43.6	42.1	40.1	43.9	41.9
C	43.5	42.8	43.8	43.1	42.7	43.3
D	35.0	43.0	37.1	40.5	36.8	42.2
E	42.2	41.6	42.0	41.8	42.6	39.0

Comente la exactitud y la precisión de las medidas de cada laboratorio.

- Para investigar la reproducibilidad de un método para la determinación de selenio en alimentos se realizaron nueve mediciones sobre un lote de arroz tostado. Se obtuvieron los datos presentados en la siguiente tabla. Calcular la media y la desviación estándar de los resultados. Realizar un histograma de los datos. Calcular el intervalo de confianza de 95%.

Muestra	Selenio ( $\mu\text{g/ml}$ )
1	0.07
2	0.07
3	0.08
4	0.07
5	0.07
6	0.08
7	0.08
8	0.09
9	0.08

- Se comprueba la escala de absorbancia de un espectrofotómetro a una longitud de onda concreta usando una solución estándar con una absorbancia de 0.470. Diez mediciones de absorbancia dieron  $\bar{x} = 0.461$  y  $s = 0.003$ , calcular un intervalo de confianza al 95%.
- En una titulación, la lectura inicial en la bureta es de 3.51 ml y la lectura final es de 15.67 ml, ambas con una desviación estándar de 0.02 ml. ¿Cuál es el volumen del titulante utilizado y cual es su desviación estándar?
- Se realizó una curva de calibración para un ensayo colorimétrico para glucosa y se obtuvieron los siguientes resultados:

Glucosa (mM)	0	2	4	6	8	10
Absorbancia	0.002	0.150	0.294	0.434	0.570	0.704

Realizar un ajuste de regresión lineal, presentar el gráfico correspondiente con la ecuación de la recta y el coeficiente de correlación.

### Bibliografía

- Spiridinov, M; Lopatkin, AA; Tratamiento matemático de datos fisicoquímicos, editorial Mir, Moscú, 1973.
- Preston, DW; Dietz, ER; The Art of Experimental Physics; editorial John Wiley & Sons.
- Baird, DC; Experimentación, Una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos; editorial Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Miller, JC; Miller, JN; Estadística para Química Analítica, editorial Addison-Wesley Iberoamericana.
- Schoemaker, DP; Garland, CW; Nibler, JW; Experiments in Physical Chemistry; editorial WCB MacGraw-Hill.
- <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/unidades/medidas/medidas.htm>

## Trabajo práctico 1

### Calor de la reacción de descomposición del agua oxigenada

#### Objetivo

Determinar el calor de reacción para la descomposición del agua oxigenada.

#### Introducción

Se prepara una solución de  $H_2O_2$  de concentración conocida y se la coloca en un calorímetro conectado a la atmósfera a través de un medidor de gas (Figura 1). Se agrega catalasa a la solución y se tapa herméticamente el calorímetro. A partir del agregado de catalasa se realizan medidas simultáneas del tiempo transcurrido, la temperatura y el caudal de gas desprendido.

Debido a que la reacción es exotérmica y el sistema adiabático, se produce un aumento de la temperatura:

$$\Delta H = Q_p = \Delta H_{reaccion} + \Delta H_{calentamiento} = 0 ; \text{ con } \Delta H_{calentamiento} = (m c_p + K)\Delta T$$

Aquí  $m$  y  $c_p$  son la masa y el calor específico de la solución respectivamente,  $K$  es la constante del calorímetro y  $\Delta T$  es el incremento observado de la temperatura. El primer término en  $\Delta H_{calentamiento}$  representa el calor necesario para elevar la temperatura de la solución desde  $T_1$  hasta  $T_2$ . El segundo término tiene en cuenta el calor necesario para calentar el calorímetro y las pérdidas de calor que se producen porque el calorímetro no es ideal. El valor de  $K$  debe ser obtenido experimentalmente (parte B de la experiencia). Las pérdidas de calor del calorímetro pueden producirse por: a) conducción, b) convección, c) radiación. En nuestro caso, por tratarse de un calorímetro espejado, de doble pared evacuada, las pérdidas se reducen a conducción. A esto debemos sumar el efecto de calentar las paredes del calorímetro. Para evaluar  $K$ , se coloca en el calorímetro una masa conocida de agua, a aprox.  $20^\circ\text{C}$ , y una vez estabilizada su temperatura, se le agrega una cantidad conocida de agua a otra temperatura. Se observará un gráfico como el de la Figura 2. La zona 1, representa la variación de temperatura de la primer masa de agua; la zona 2 la temperatura inmediatamente luego de producirse el agregado del agua a mayor temperatura; la zona 3 representa la temperatura del calorímetro cuando la situación se estabiliza. El máximo que aparece en la zona 2 se produce porque se transfiere calor del agua a las paredes del calorímetro hasta llegar casi a un equilibrio térmico. El leve descenso que se produce en la zona 3 se debe a las pérdidas de calor por conducción.

Precauciones:

La catalasa es sensible al pH del medio, siendo el pH óptimo igual a 7. Pequeñas variaciones del pH la inhiben y grandes variaciones producen su degradación. Como el pH de las soluciones comerciales de  $H_2O_2$  es 4, se utilizará un buffer de fosfato. La enzima también es sensible a la temperatura. En este caso la temperatura de desnaturalización es  $60^\circ\text{C}$ . Las condiciones de este trabajo práctico han sido elegidas tal que no se llegue nunca a esa situación.

## Procedimiento experimental

### A) Titulación de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comercial utilizada.

- Preparar 250 ml de KMnO<sub>4</sub> 0,1N en el momento de usar (es inestable).
- Tomar 5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comercial, colocarla en matraz de 500 ml y enrasar (dilución 1/100).
- Colocar en un erlenmeyer, 10ml de la solución de agua oxigenada (2), agregar 10ml ácido sulfúrico diluido (1:5) y titular con la solución de KMnO<sub>4</sub> (1) utilizando una bureta de 25 ml.

Nota: Las primeras gotas de KMnO<sub>4</sub> se decoloran lentamente, pero luego el Mn<sup>++</sup> presente cataliza la reacción.

### B) Determinación de las pérdidas del calorímetro.

- Al finalizar la experiencia enjuagar bien el termo, con agua destilada.
- Colocar 200 ml de H<sub>2</sub>O a 20 °C. Agitar levemente y medir la temperatura hasta estabilidad.
- Calentar 300 ml de agua destilada a 40 °C, y tomar la temperatura hasta el mismo momento de agregarlo al calorímetro.
- Agregar el agua caliente al calorímetro, agitar y tomar la temperatura cada 15 segundos durante los primeros 5 minutos, y cada 30 segundos, durante los 10 minutos restantes.

### C) Descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Agregar en el calorímetro:
  - 420 ml agua destilada,
  - 30 ml de buffer pH 7,
  - 25 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ~ 100 V, medidos con precisión.
- Dejar estabilizar, tomando la temperatura cada 1 minuto durante 5 minutos o hasta valor constante.
- Diluir la catalasa original agregando
  - 30 ml de agua destilada
  - 5 ml de buffer pH 7
  - 0.1 ml de catalasa de hígado bovino.
- Agregar la dilución de catalasa en el calorímetro, tomar ese instante como tiempo cero, agitar levemente y tapar.
- Medir el volumen de oxígeno liberado y la temperatura cada 15 segundos durante los primeros 5 minutos y luego cada 30 segundos, hasta 10 minutos después de finalizado el desprendimiento de O<sub>2</sub>.

FIGURA 1: Esquema del equipo a utilizar

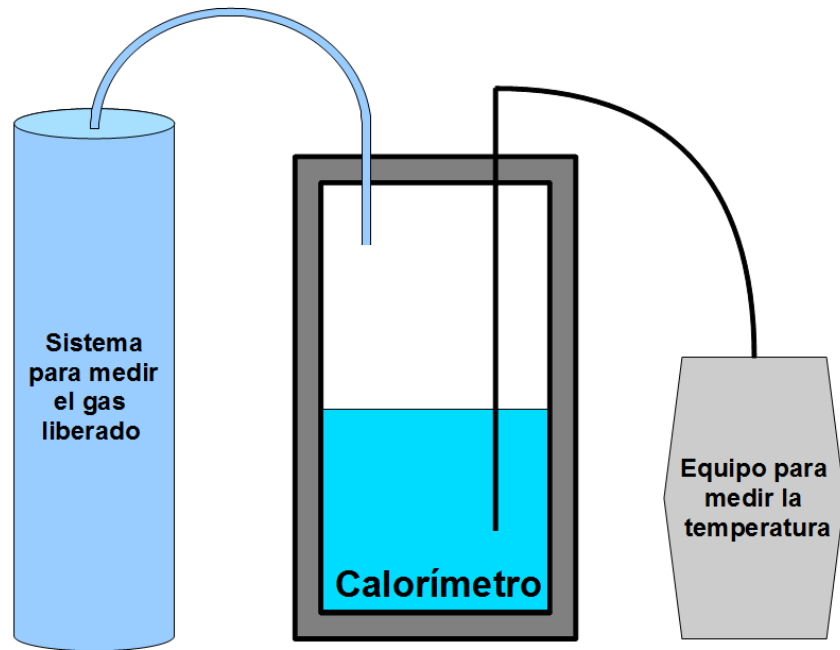


FIGURA 2: Temperatura en función del tiempo

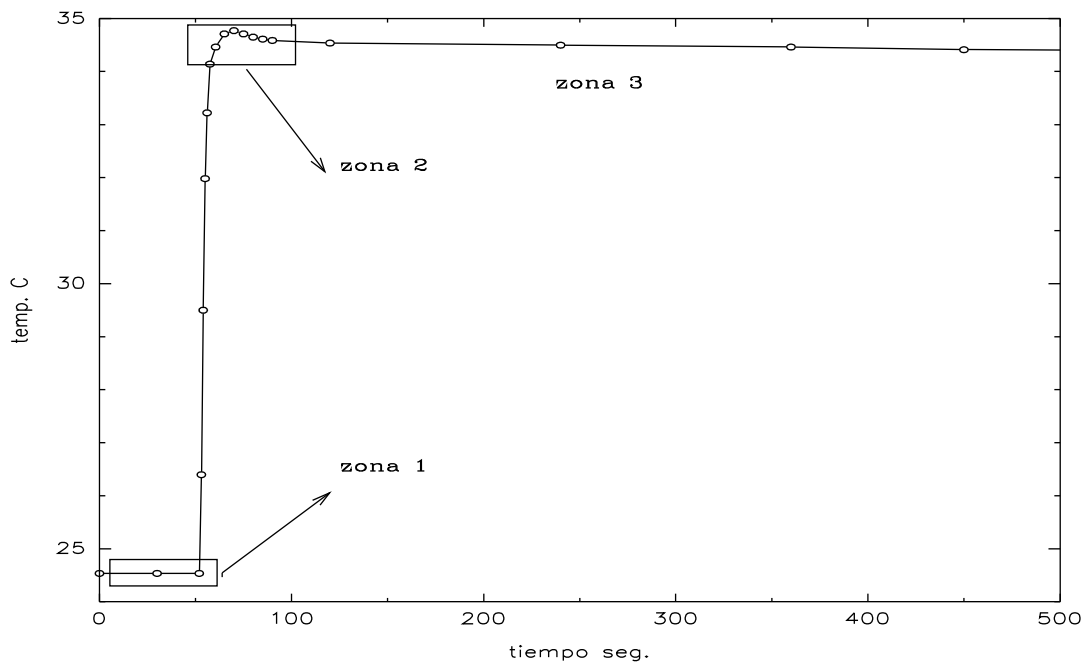
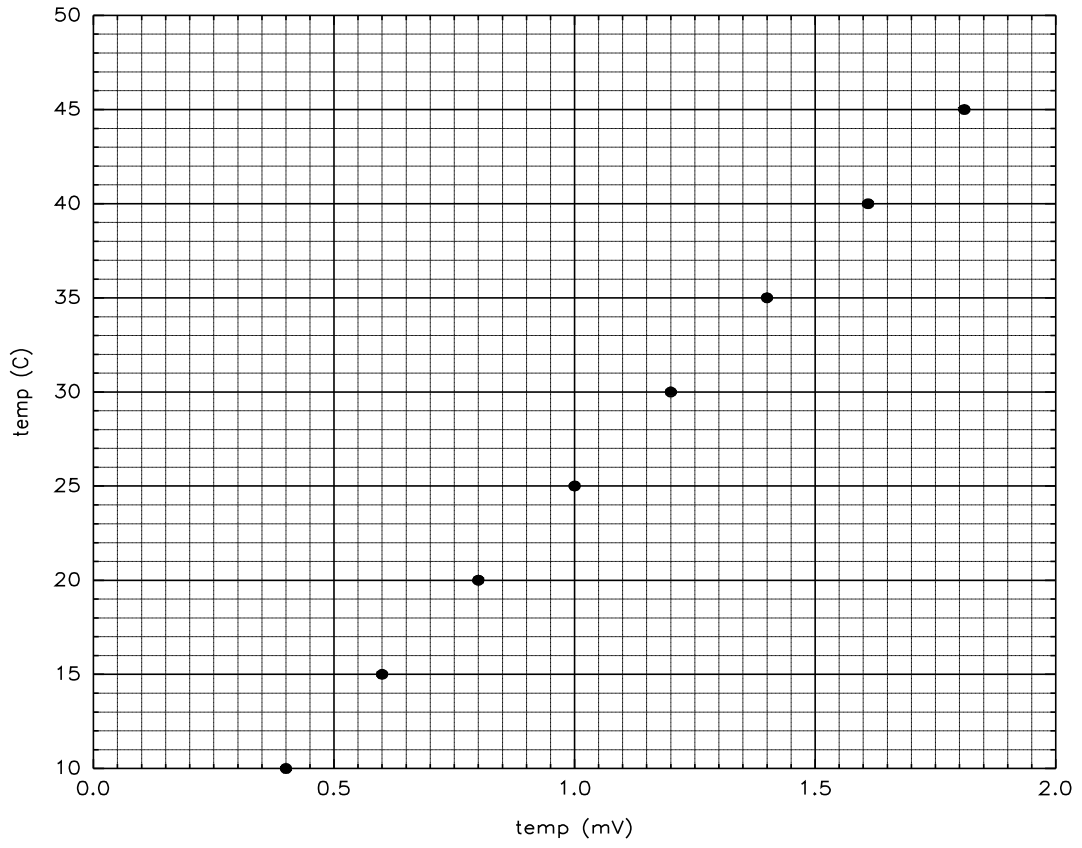


FIGURA 3: Gráfico de calibración, termocupla tipo k









## **Guía para el informe Calor de la reacción de descomposición del agua oxigenada**

### **Resumen (opcional)**

Plantear el objetivo del práctico y los resultados más relevantes (concentración de agua oxigenada, constante del calorímetro y entalpía de reacción).

### **Introducción (1/10)**

Resumir los conceptos teóricos más importantes que están relacionados con el trabajo experimental y plantear el objetivo del práctico. Introducir el sistema de estudio. Presentar las reacciones correspondientes a la titulación de agua oxigenada con  $\text{KMnO}_4$  y a la descomposición del agua oxigenada.

### **Procedimiento experimental (1/10)**

Referirse a la guía de trabajos prácticos. Indicar si se realizó alguna modificación al protocolo de la guía. Mencionar la cantidad en gramos de  $\text{KMnO}_4$  que pesaron para preparar la solución que indica la guía.

### **Resultados (6/10)**

- A) Indicar el volumen de  $\text{KMnO}_4$  0.1 N utilizado para titular el agua oxigenada (por triplicado). Calcular la concentración molar teórica y experimental del agua oxigenada). Calcular el desvío estándar de la concentración molar de agua oxigenada y el error accidental con una confianza del 95%. Calcular la variación de temperatura teórica y el volumen de oxígeno teórico que se obtendría si el calorímetro fuera ideal usando la entalpía de reacción teórica y la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  determinada experimentalmente. (1/6)
- B) Presentar los datos experimentales en una tabla (tiempo; temperatura), indicando claramente las unidades correspondientes. Indicar la temperatura inicial de cada solución. Realizar un gráfico con esos datos y determinar la temperatura final experimental. Calcular la temperatura final teórica si el calorímetro fuera ideal y compararla con la experimental. Obtener el valor de la constante del calorímetro ( $K$ ) con sus unidades correspondientes. (2/6)
- C) Presentar los datos experimentales en una tabla, indicando claramente las unidades correspondientes. Indicar la temperatura inicial. Realizar gráficos de temperatura versus tiempo y volumen de oxígeno desprendido versus tiempo. Determinar la temperatura final experimental y el volumen total de oxígeno liberado. Comparar con los datos que obtuvieron en el punto A.

Utilizar los datos obtenidos en los puntos anteriores para calcular el calor de reacción molar. Comparar con los resultados esperados (indicar siempre las unidades!). Determinar el error porcentual del calor de reacción molar experimental con respecto al teórico. (2/6)

Completar la siguiente tabla (colocar las unidades!). (1/6)

	Valor teórico	Valor experimental
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (.....)		
$\Delta T_{(A)}$ (.....)		
$K$ (.....)		
$\Delta H_{r,m}$ (.....)		
$\Delta T_{(B)}$ (.....)		
Volumen de O <sub>2</sub> (.....)		

### Conclusiones (2/10)

Redactar las conclusiones dejando claro si el objetivo del práctico se cumplió. Utilizar las siguientes preguntas como guía para la redacción.

¿La concentración del agua oxigenada es la esperada? ¿Este valor obtenido es exacto y preciso? ¿Porqué se realiza esta determinación? ¿Porqué se usa un medio ácido para la titulación?

¿La constante del calorímetro  $K$  obtenida es coherente? ¿El calorímetro pierde calor?

¿El valor de esta constante influye significativamente en los resultados experimentales?

¿El calor de reacción molar obtenido está de acuerdo con el valor teórico? ¿Porqué se usan la densidad y el  $c_p$  del agua en los cálculos? ¿Porqué es importante saber si la reacción se completó?

## Trabajo Práctico 2

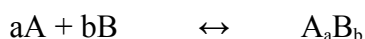
### Estequiometría y equilibrio de formación de un complejo

#### Objetivo

Determinar la fórmula empírica y la constante de equilibrio del complejo coloreado formado por el ácido salicílico y los iones férricos. Calcular el valor de la energía libre estándar de formación.

#### Introducción

La mayor parte de los compuestos fenólicos dan complejos fuertemente coloreados cuando se los trata con disoluciones de sales férricas. La estequiometría de estos complejos puede ser estudiada midiendo la cantidad de complejo producido cuando los reactivos se mezclan en diversas proporciones. Puede demostrarse que, si se combinan soluciones equimolares de ambos reactivos, la cantidad máxima de producto se forma cuando las proporciones de los mismos se corresponden con sus coeficientes estequiométricos en la reacción de complejación. Por ejemplo, si la reacción de complejación es:



la mayor cantidad de  $A_aB_b$  se va a formar cuando “a” partes de la solución de A se mezclen con “b” partes de la solución equimolar de B.

La cantidad de complejo presente en una disolución puede determinarse espectrofotométricamente midiendo la absorbancia o la transmitancia de la misma.

Absorbancia y transmitancia están relacionadas por:

$$A = -\log_{10}(T), \quad T = \frac{I}{I_0}$$

donde A es la absorbancia, T la transmitancia,  $I_0$  e I son las intensidades de la luz incidente y transmitida respectivamente. La relación entre la absorbancia de una especie y su concentración en solución está dada por la ley de Lambert y Beer:

$$A = \varepsilon l c \quad (*)$$

c es la concentración de la especie absorbente,  $\varepsilon$  es su coeficiente de extinción molar a la longitud de onda de trabajo y l es la longitud del camino óptico de la luz a través de la solución. El coeficiente de extinción molar depende fuertemente de la longitud de onda a la que se realiza la medición. Sus unidades pueden deducirse de las unidades de c y l y del hecho que la absorbancia es adimensional. Cabe aclarar que la ley de Lambert y Beer tal como está escrita en (\*) se aplica sólo cuando hay una sola especie absorbente en la solución. Nuestra determinación de K estará basada en esta suposición.

## Procedimiento experimental

### A) Determinación del coeficiente estequiométrico de la reacción

- 1) Preparar 250 ml de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0.001 M disuelta en HCl 0.002 M. La solución de ión férrico se hidroliza al conservarla y por lo tanto debe prepararse en el momento. El pH óptimo para la formación del complejo entre el ácido salicílico y los iones férricos está entre 2.6 y 2.8. En estas condiciones los grupos fenólicos y carboxílicos están ambos sin disociar y la mayor parte de la hidrólisis de las sales férricas queda eliminada. Este pH se consigue con suficiente aproximación trabajando con soluciones muy diluidas de las sustancias en HCl aproximadamente 2 mol/m<sup>3</sup>.
- 2) Colocar en una bureta ácido salicílico 0.001M disuelto en HCl 0.002 M y en otra la solución de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .
- 3) Preparar nueve mezclas de las soluciones midiendo el volumen con las buretas variando la relación de los volúmenes desde  $V_1/V_2=0.1$  hasta 9 ( $V_1$  = ml de solución de ácido salicílico y  $V_2$  = ml de solución de  $\text{Fe}^{+++}$ ), llevando siempre a un volumen final de 10 ml.
- 4) Determinar la longitud de onda a la que se encuentra el máximo de absorbancia con la muestra que presente mayor intensidad de color, tomando un espectro de absorbancia de 400-600 nm.
- 5) Determinar la absorbancia de las nueve muestras preparadas en el paso 2 de la técnica y de los blancos correspondientes como controles (usando la longitud de onda del máximo de absorbancia determinada en el paso 4).

### B) Determinación del coeficiente de extinción molar del complejo

- 1) Preparar 6 soluciones con concentraciones de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  desde 0.001M hasta 0.0001M en HCl 0.002M, utilizando la solución original de ión férrico.
- 2) Agregar a cada una de las soluciones anteriores un exceso de ácido salicílico en polvo con el fin de convertir la sal férrica totalmente en la forma compleja.
- 3) Determina la absorbancia de cada una de las soluciones anteriores a la longitud de onda determinada en el paso 3, con su respectivo blanco como control.

### C) Determinación de la constante de equilibrio de formación del complejo

Calcular la constante de equilibrio para los 9 tubos preparados en A, utilizando los valores de absorbancia del punto A5 y el coeficiente de extinción del complejo determinado en B3.



## Guía para el informe Estequiometría y equilibrio de formación de un complejo

### Resumen (opcional)

Plantear el objetivo del práctico y los resultados más relevantes (coeficientes estequiométricos de la reacción, constante de equilibrio, energía libre estándar).

### Introducción (1/10)

Resumir los conceptos teóricos más importantes que están relacionados con el trabajo experimental y plantear el objetivo del práctico. Presentar la ecuación general para la formación de un complejo entre dos compuestos. Introducir el sistema de estudio.

### Procedimiento experimental (1/10)

Referirse a la guía de trabajos prácticos. Indicar si se realizó alguna modificación al protocolo de la guía. Indicar la cantidad de sal de hierro pesada para preparar la solución de trabajo.

### Resultados (6/10)

Presentar todos los datos experimentales en tablas (ponerle nombre a cada una). Gráficar absorbancia vs  $V_1/V_2$  de acuerdo con los datos obtenidos en el paso 4 de la técnica. El máximo de esta curva señala la relación de los coeficientes estequiométricos de ácido salicílico e ión férrico en la ecuación de formación del complejo. Escribir la ecuación de formación del complejo colocando los coeficientes estequiométricos obtenidos (1/6).

Determinar la recta de calibración a partir de los datos de absorbancia y concentración de complejo obtenidos en el paso 7 de la técnica. Calcular el  $R^2$  de la recta correspondiente a la curva de calibración. Obtener el coeficiente de extinción molar del complejo indicando sus unidades (2/6).

Utilizando la recta de calibración, determinar la concentración de complejo formado en cada una de las muestras del paso 2. Dado que la fórmula del complejo ya fue establecida es posible calcular la concentración de ácido salicílico y  $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  no combinados. A partir de estos datos calcular la “constante de equilibrio en función de las concentraciones” ( $k_c$ ) y la energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) para cada una de las muestras. Calcular el desvío estándar y el error accidental (95%) para  $k_c$  y  $\Delta G^\circ$  (3/6).

### Conclusiones (2/6)

Redactar las conclusiones dejando claro si el objetivo del práctico se cumplió. Utilizar las siguientes preguntas como guía para la redacción.

¿Cuáles fueron los supuestos que tuvo que hacer para realizar los cálculos?

¿Los valores de concentración de las diferentes especies en el equilibrio son coherentes?

¿Los valores obtenidos para la constante de equilibrio y para la energía libre estándar fueron los esperados?, ¿Porqué?



### Trabajo práctico 3

#### Hidrólisis del acetato de metilo

#### Objetivo

Determinar la constante de reacción de la hidrólisis del acetato de metilo para dos temperaturas diferentes y a partir de estos datos se obtiene la energía de activación.

#### Introducción

En cinética química el término *grado de avance de una reacción* se refiere a la variación con el tiempo,  $dc/dt$ , de la concentración de uno de los reactivos o productos.

La *constante de la reacción*  $k$  es un factor de proporcionalidad que relaciona el grado de avance de la reacción con la concentración de los reactivos.

Una *reacción de primer orden* es aquella cuyo grado de avance es experimentalmente proporcional a la concentración de la sustancia reaccionante:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \dots \dots \dots (1)$$

La integración de esta ecuación da las siguientes expresiones equivalentes:

$$-\ln c = k \cdot t + \text{constante} \dots \dots \dots (2)$$

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2} \dots \dots \dots (3)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \dots \dots \dots (4)$$

Donde  $c$  es la concentración del reactivo al tiempo  $t$  y  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , son las concentraciones a los tiempos  $t = 0$ ,  $t_1$  y  $t_2$ , respectivamente. Para la reacción de primer orden,  $k$  es numéricamente igual a la fracción de sustancia que reacciona por unidad de tiempo, expresada generalmente en minutos<sup>-1</sup> o segundos<sup>-1</sup>. Debería hacerse notar que para una reacción de primer orden el grado de avance de la reacción puede ser determinado sin ninguna información sobre la concentración inicial del reactivo o aún de las concentraciones absolutas a tiempos diferentes, teniendo en cuenta el hecho de que una cantidad proporcional a la concentración puede ser determinada.

La cinética de una *reacción de segundo orden* está descrita por la ecuación:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \dots \dots \dots (5)$$

Donde  $c_A$  es la concentración del reactivo A, o

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \dots \dots \dots (6)$$

Donde  $c_A$  y  $c_B$  representan las concentraciones de los reactivos A y B. El valor numérico de la constante de reacción  $k$  para una reacción de segundo orden depende de las unidades en las cuales se expresan las concentraciones. En una reacción de segundo orden, si uno de los reactivos está presente en exceso con respecto al otro, su concentración permanecerá aproximadamente constante mientras que se observan marcados cambios en el otro componente, y la reacción aparentará ser de primer orden.

Desde un punto de vista cinético, la mayoría de las reacciones químicas son complejas, con un mecanismo de reacción consistente en varias etapas sucesivas, cada una de las cuales será generalmente de primero o segundo orden. Otra complicación típica aparece con las reacciones que alcanzan un estado de equilibrio sin haberse completado; en estos casos, la reacción inversa se hará más importante a medida que se alcanza el equilibrio. Otra variable importante es la concentración de algún catalizador.

La hidrólisis del acetato de metilo presenta algunos aspectos cinéticos interesantes. La reacción, que es extremadamente lenta en agua pura, es catalizada por el ión hidrógeno:



La reacción es reversible, por lo que el grado de avance neto de hidrólisis en cualquier momento será la diferencia entre el grado de avance de las reacciones directa e inversa, cada una de las cuales sigue una ley simple dada por la Ecuación 6. Así:

$$-\frac{dc_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}}{dt} = k'_1 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} - k_2 \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} \dots \dots \dots (8)$$

Donde  $k'_1$  es la constante de velocidad para la reacción directa y  $k_2$  para la reacción inversa.

Para soluciones diluidas, el agua está presente en tan gran exceso que su concentración conlleva un cambio proporcional despreciable mientras que la de acetato de metilo cambia considerablemente. Para este caso la Ecuación 8 puede ser escrita como:

$$-\frac{dc_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} - k_2 \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} \dots \dots \dots (9)$$

En los momentos iniciales de la hidrólisis, las concentraciones de ácido acético y metanol permanecen suficientemente pequeñas para que el término que las considera sea despreciable, y la reacción se comporta como si fuera de primer orden:

$$-\frac{dc_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} \dots \dots \dots (10)$$

El valor de  $k_1$  puede ser entonces determinado por uno de los métodos convencionales para ecuaciones de primer orden.

La evaluación de  $k_f$  a diferentes temperaturas permite el cálculo del *calor de activación de Arrhenius*,  $\Delta H_a$ , para la reacción directa:

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \dots \dots \dots (11)$$

$$\ln \frac{k_f.T_2}{k_f.T_1} = \frac{-\Delta H_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2.T_1} \right) \dots \dots \dots (12)$$

Al considerar la forma integrada, se está asumiendo que  $\Delta H_a$  es una constante. El calor de activación se expresa generalmente en calorías por mol y se interpreta como la cantidad de energía que las moléculas deben alcanzar para poder reaccionar.

### Procedimiento Experimental

La concentración de acetato de metilo a un tiempo dado se determina mediante titulación de las muestras con una solución de hidróxido de sodio patrón; la precisión experimental depende fuertemente del cuidado que se tenga al pipetear y en la titulación. La solución de hidróxido de sodio debe ser preparada por dilución de una solución saturada para minimizar la cantidad de carbonato presente, para reducir, por lo tanto, la posibilidad de obtener un punto final erróneo. De todas maneras, no es necesario utilizar agua destilada libre de  $\text{CO}_2$ , debido a que la cantidad de carbonato que se introduce al utilizar agua saturada de aire es despreciable al titular con hidróxido de sodio 0.2N.

Un tubo de ensayo conteniendo aproximadamente 12 ml de acetato de metilo se coloca en un baño termostático a 25 °C. Aproximadamente 125 ml de ácido clorhídrico valorado 1N se termostatizan a igual temperatura en un matraz. Después de que el equilibrio térmico se ha alcanzado (10-15 minutos deberían ser suficientes), dos o tres alícuotas de 5 ml del ácido se titulan con la solución de hidróxido de sodio para determinar la normalidad exacta de la misma en términos de la solución valorada de ácido clorhídrico.

A continuación se transfieren 100 ml de ácido a cada uno de los Erlenmeyers en el termostato y se deja durante 5 minutos para permitir el restablecimiento del equilibrio térmico. Se agregan 5 ml de acetato de metilo a uno de los Erlenmeyers con una pipeta limpia y seca; se dispara el cronómetro cuando la pipeta está medio vacía. La mezcla de reacción debe agitarse para favorecer un mezclado completo.

Se retira rápidamente del Erlenmeyer una alícuota de 5 ml y se la disuelve en aproximadamente 50 ml de agua destilada. Esta dilución disminuye considerablemente la velocidad de la reacción, pero la solución debe ser titulada inmediatamente; el error puede ser reducido por enfriamiento del agua en un baño de hielo. Se anota el tiempo al cual la pipeta ha sido medio vaciada en el matraz de titulación, así como el volumen de titulante. Apenas comenzó la reacción se toma una muestra inicial. Luego, se toman muestras adicionales cada 5 minutos durante 30 minutos; luego cada 10 minutos durante 30 minutos.

De igual manera, se realiza una experiencia a 35 °C. Debido a la alta velocidad de la reacción, se deben tomar primero muestras cada 3 minutos durante 15 minutos y luego a intervalos de 5 minutos durante 30 minutos.



## Guía para el informe Hidrólisis del acetato de metilo

### Resumen (opcional)

Plantear el objetivo del práctico y los resultados más relevantes (constantes de velocidad a cada temperatura, energía de activación).

### Introducción (1/10)

Resumir los conceptos teóricos más importantes que están relacionados con el trabajo experimental y plantear el objetivo del práctico. Introducir el sistema de estudio. Presentar la ecuación general para la hidrólisis del acetato de metilo y la ecuación de velocidad simplificada.

### Procedimiento experimental (1/10)

Referirse a la guía de trabajos prácticos. Indicar si se realizó alguna modificación al protocolo de la guía.

### Resultados (6/10)

Presentar los datos experimentales para cada temperatura (tiempo; volumen de NaOH utilizado) en tablas, indicando las unidades correspondientes. Eliminar los puntos que se alejan del resultado esperado usando el Q-test (1/6).

El volumen de titulante al tiempo  $t$  ( $V_t$ ) indica el número de equivalente de ácido clorhídrico y ácido acético presentes en la alícuota de 5 ml de la mezcla de reacción. Llamaremos  $V_T$  el volumen de titulante por alícuota de 5 ml que correspondería al caso en que la hidrólisis hubiera sido completa. Entonces  $V_T - V_t$  indica el número de equivalentes de acetato de metilo remanentes por alícuota de 5 ml al tiempo  $t$ , porque se produce una molécula de ácido acético por cada molécula de acetato de metilo hidrolizado. La concentración correspondiente de acetato de metilo en moles por litro es  $N(V_T - V_t)/5$ , donde  $N$  es la normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

Si la reacción fuera completa,  $V_T$  podría ser medido por la titulación de una alícuota de la mezcla en equilibrio. Sin embargo, una cantidad apreciable de acetato de metilo sin hidrolizar está presente en el equilibrio y, por lo tanto,  $V_T$  debe ser calculado.

El volumen de la solución formada inicialmente al mezclar los 100 ml de ácido clorhídrico 1N con los 5ml de acetato de metilo se designa como  $V_s$ . A 25 °C,  $V_s$  es 104.6 ml en vez de 105 ml debido a que la solución no es ideal. Llamemos  $V_x$  al número de mililitros de solución de hidróxido de sodio requerido para neutralizar una alícuota de 5 ml del ácido clorhídrico 1N original. El número de mililitros requerido para neutralizar el ácido clorhídrico en la mezcla de reacción de 5 ml es  $V_x(100/V_s)$ , con la suposición de que el volumen total de la mezcla de reacción permanece constante a medida que procede la hidrólisis.

El peso de los 5 ml de acetato de metilo es  $5\rho_2$ , donde  $\rho_2$  es la densidad del acetato de metilo (0.9273 g.ml<sup>-1</sup> a 25 °C y 0.9141 g.ml<sup>-1</sup> a 35 °C), y el número de moles en la muestra de 5 ml es  $5\rho_2/M_2$ , donde  $M_2$  es la masa molar, 74.08 g.mol<sup>-1</sup>. El número de moles de acetato de metilo presentes inicialmente en cualquier alícuota de 5 ml de la mezcla de reacción es  $(5\rho_2/M_2)(5/V_s)$ .

Dado que se requieren  $1000/N$  ml de solución de hidróxido de sodio de normalidad  $N$  para titular el ácido acético producido por la hidrólisis de un mol de acetato de metilo, se requerirán  $(1000/N)(25\rho_2/M_2V_s)$  ml para la titulación del ácido acético producido por la hidrólisis completa del acetato de metilo contenido originalmente en la muestra de 5 ml de la mezcla de reacción. El número total de mililitros de solución de hidróxido de sodio  $V_T$  requerido para titular el ácido clorhídrico y el ácido acético producidos por la hidrólisis completa del acetato de metilo en la muestra de 5 ml de la mezcla de reacción es:

$$V_T = V_x \frac{1000}{V_s} + \frac{1000}{N} \frac{25\rho_2}{M_2V_s} \dots\dots\dots (13)$$

El valor de  $V_T$  se calcula para cada experiencia por medio de la ecuación 13.

Presentar para cada medición una tabla con los tiempos observados y los valores correspondientes de  $V_t$  y  $V_T - V_t$  (1/6).

Para cada temperatura representar  $\log(V_T - V_t)$ , en función de  $t$  y obtener una recta de regresión que represente los resultados experimentales para cada conjunto de puntos con su respectivo  $R^2$ . Calcular las constantes de velocidad de reacción para las dos temperaturas a partir de las pendientes, de acuerdo con la ecuación 2. Indicar el valor de cada constante con sus respectivas unidades (2/6). No es necesario calcular las concentraciones reales de acetato de metilo, dado que una representación de  $\log(V_T - V_t)$  en función de  $t$  tiene la misma pendiente que una representación de  $\log[(V_T - V_t)(N/5)]$ .

Calcular la concentración inicial de acetato de metilo en la mezcla de reacción. Calcular el porcentaje de reactivo consumido al final de la reacción a cada temperatura usando la constante de velocidad obtenida. Si este valor es mayor al 10 % calcular el tiempo al que se consume el 10 % y volver a calcular las constantes de velocidad usando sólo los datos menores a ese tiempo (1/6).

A partir de las constantes de velocidad halladas para ambas temperaturas, calcular el calor de activación haciendo uso de la ecuación 12 (1/6).

### Conclusiones (2/10)

Redactar las conclusiones dejando claro si el objetivo del práctico se cumplió. Utilizar las siguientes preguntas como guía para la redacción.

¿Los valores obtenidos de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas fueron los esperados? ¿Porqué? ¿El valor de energía de activación obtenido es coherente?