
TRABAJO PRÁCTICO 2

ESTEQUIOMETRÍA Y EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE UN COMPLEJO

Objetivo

Calcular la constante de equilibrio y el valor de la energía libre estándar de formación para la reacción de formación de complejo coloreado a partir de ácido salicílico e iones férricos, determinando previamente la fórmula empírica del complejo.

Introducción

La mayor parte de los compuestos fenólicos dan complejos fuertemente coloreados cuando se los trata con disoluciones de sales férricas. La estequiometría de la reacción de formación de estos complejos puede ser estudiada mediante el método de variaciones continuas o de Job, que permite determinar la relación estequiométrica exacta en la que se combinan los reactivos de una reacción. La base del método consiste en realizar reacciones sucesivas con soluciones equimolares de ambos reactivos en distintas proporciones, manteniendo constante el volumen final. Puede demostrarse que, en estas condiciones, la cantidad máxima de producto se forma cuando las proporciones de los reactivos 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 formará cuando a partes de la solución de A se mezclen con b partes de la solución equimolar de B .

La concentración de complejo en una disolución puede determinarse espectrofotométricamente midiendo la absorbancia de la misma. La relación entre la absorbancia de una especie y su concentración en solución está dada por la ley de Lambert-Beer,

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

donde c es la concentración de la especie absorbente, ε es el 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 de que la absorbancia es adimensional. Cabe aclarar que la ley de Lambert-Beer tal como está escrita en (*) se aplica sólo cuando hay una única especie absorbente en la solución; nuestra determinación de K estará basada en esta suposición.

Procedimiento experimental

1) Preparar dos soluciones:

a) 1 litro de solución 0.001M en ácido salicílico y 0.002 M en HCl.

b) 1 litro de solución 0.001 M en ión férrico y 0.002 M en HCl.

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 de las sustancias en HCl muy diluidas (aproximadamente 0.002 M).

La solución de ión férrico se prepara a partir de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (PM=482,19g/mol). La solución se hidroliza al conservarla por lo que debe ser preparada en el momento.

2) Preparar nueve mezclas con V_1 ml de solución de ácido salicílico y V_2 ml de solución de Fe^{3+} , con volumen final $V_T=10\text{ml}$, variando la relación de los volúmenes desde $V_1/V_T=0.1$ hasta 0.9. Preparar por triplicado aquella mezcla que presente mayor intensidad de color.

3) Con la muestra que presente mayor intensidad de color, realizar un barrido espectral en el visible (400-800nm) a fin de determinar la longitud de onda a la cual el coeficiente de extinción molar es máximo. Ésta será la longitud de onda de trabajo para todas las mediciones posteriores.

4) Realizar un barrido espectral en el visible de las soluciones *a* y *b* del paso 1 para corroborar que su absorbancia es despreciable en el rango de trabajo.

5) Determinar la absorbancia de cada una de las muestras preparadas en el paso 2.

6) Preparar 5 soluciones con concentraciones de Fe^{3+} desde 0.001M hasta 0.0001M en HCl 0.002M a partir de la solución original de ión férrico. A cada una de las soluciones se les agrega un exceso de ácido salicílico en polvo con el fin de convertir la sal férrica totalmente en la forma compleja.

7) Determinar la absorbancia de cada una de las soluciones anteriores a la longitud de onda determinada en el paso 3. Utilizar un blanco como control.

PAUTAS PARA LA PRESENTACIÓN DEL INFORME

Formato requerido

- La longitud máxima es de 7 páginas excluyendo los anexos.
- Letra tamaño 11, párrafos justificados, interlineado 1.5, hoja A4.
- Los resultados numéricos que no sean acompañados de las unidades correspondientes serán considerados erróneos.
- Los gráficos deben estar correctamente rotulados y con los ejes bien identificados. La escala de los ejes debe estar de acuerdo con el orden de magnitud de los datos medidos. No se aceptarán gráficos en los cuales no aparezcan los puntos medidos sino que se grafique una única curva continua. También deberá incluirse la ecuación de la recta de regresión y el valor de R^2 en caso de ser necesario.
- Las tablas correspondientes a los gráficos presentados deben incluirse en un anexo, a continuación de la bibliografía, en el caso que no aporten información relevante y vayan en detrimento de la claridad.
- El informe debe ser redactado respetando el orden dictado por la lógica, independientemente del orden de trabajo en el laboratorio.
- La redacción debe ser la esperada para un alumno universitario, observando la gramática y la ortografía.

Secciones requeridas

Resumen

Muy breve descripción de los objetivos, acompañada de los resultados numéricos obtenidos y las conclusiones relevantes alcanzadas.

Introducción

Breve descripción de la teoría que acompaña estrictamente al procedimiento experimental.

Procedimiento experimental

Citar guía de trabajos prácticos, indicando si se realizó alguna modificación.

Resultados

Presentar los tres barridos espectrales en un solo gráfico, señalando el punto correspondiente a la longitud de onda para la cual la absorbancia del complejo es máxima.

Presentar en una tabla los datos de absorbancia medidos para el método de Job. Graficar absorbancia vs V_1/V_T de acuerdo con los datos obtenidos en el paso 5 de la técnica.

Determinar la curva de calibración a partir de los datos obtenidos en el paso 7 de la técnica.

Calcular el coeficiente de extinción molar del complejo.

Utilizando la curva de calibración, determinar la concentración de complejo formado en cada una de las muestras del paso 2. Calcular el error experimental asociado al proceso de preparación y medición a partir de los datos por triplicado de la muestra más concentrada.

Calcular la concentración de ácido salicílico y Fe^{3+} no combinados y a partir de estos datos calcular la constante de equilibrio en función de las concentraciones, K_c , para cada una de las muestras. La curva de calibración no debe forzarse a pasar por el origen; deberá tenerse en cuenta la ordenada al origen en el cálculo de las concentraciones. Calcular la energía libre estándar para la reacción de complejación.

Conclusiones

Junto a sus propias conclusiones, deberá hacer hincapié en lo siguiente:

- Explique los supuestos que debió hacer para realizar los cálculos.
- Compare los valores obtenidos para la constante de equilibrio y para la energía libre estándar de formación con los esperados según bibliografía, citando adecuadamente.
- Justifique las posibles fuentes de dispersión de los valores de la constante de equilibrio, teniendo en cuenta la medición por triplicado de la muestra más concentrada.

TRABAJO PRÁCTICO 3

HIDRÓLISIS DEL ACETATO DE METILO

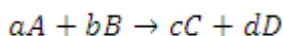
Objetivo

Determinar la constante de reacción y la energía de activación de la hidrólisis de acetato de metilo.

Introducción

En cinética química la velocidad de una reacción se determina como la variación de la concentración de alguno de los reactivos o productos en el tiempo, pesada por el coeficiente estequiométrico de dicha especie en la reacción.

Por ejemplo, para la reacción



donde a , b , c y d son los coeficientes de la reacción balanceada, la velocidad de reacción queda definida como

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Para muchas reacciones, la ley de velocidad puede determinarse experimentalmente, obteniéndose una expresión de la siguiente forma

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}[D]^{\delta}$$

donde la constante de reacción k es un factor de proporcionalidad que relaciona la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos.

Una reacción de primer orden es aquella cuya velocidad es experimentalmente proporcional a la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

La integración de esta ecuación da las siguientes expresiones equivalentes:

$$[A] = [A]_0 e^{-akt}$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$$

donde $[A]$ es la concentración del reactivo al tiempo t y $[A]_0$ es la concentración a $t=0$. Para la reacción de primer orden, k es numéricamente igual a la fracción de sustancia que reacciona por unidad de tiempo, expresada generalmente en min^{-1} o seg^{-1} .

Cabe destacarse que para una reacción de primer orden se puede determinar la velocidad sin necesidad de utilizar explícitamente la concentración de alguna especie, si se conoce una magnitud proporcional a ésta. Esto resulta útil en los casos donde no se dispone de un método directo o del tiempo suficiente para medir las concentraciones.

La cinética de una *reacción de segundo orden* está descrita por las ecuaciones

$$v = k[A]^2$$

donde $[A]$ representa la concentración del reactivo A , o por la ecuación

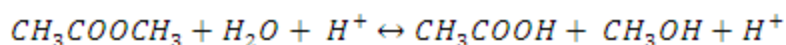
$$v = k[A][B]$$

donde $[A]$ y $[B]$ 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 el 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 primer o segundo orden.

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 la velocidad de hidrólisis en cualquier momento será la diferencia entre el grado de avance de las reacciones directa e inversa, cada una de las cuales corresponde a una reacción elemental. Así, la velocidad resulta

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOCH}_3] - k_2[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{OH}]$$

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 exceso, por lo que su concentración varía de manera despreciable frente al cambio en la concentración de acetato de metilo. Para este caso la ecuación puede reescribirse como

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k_1'[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] - k_2[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{OH}]$$

En los momentos iniciales de la hidrólisis, las concentraciones de ácido acético y metanol son lo suficientemente pequeñas como para que la reacción inversa sea despreciable y la reacción pueda considerarse como si fuera de primer orden (pseudo-primer orden)

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

El valor de k puede determinarse entonces por uno de los métodos convencionales para ecuaciones de primer orden.

La evaluación de k a diferentes temperaturas permite el cálculo de la energía de activación de Arrhenius, E_a , para la reacción directa. La energía de activación se expresa generalmente en calorías por mol (cal/mol) y se interpreta en reacciones elementales como la cantidad de energía que las moléculas deben alcanzar para poder reaccionar.

Asumiendo que E_a es constante en el rango de temperaturas de trabajo, se puede integrar la ecuación

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

obteniéndose

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

En caso de contar con datos de k a sólo dos temperaturas, la integral definida entre dichas temperaturas resulta en la siguiente ecuación

$$\ln \frac{k_{1,T_2}}{k_{1,T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Procedimiento Experimental

- 1) Determinar la concentración de acetato de metilo en el tiempo mediante titulación de las muestras con una solución de NaOH patrón. La solución de NaOH debe ser preparada por dilución de una solución saturada para minimizar la cantidad de carbonato presente y para reducir, por lo tanto, la posibilidad de obtener un punto final erróneo. De todas maneras, no es necesario utilizar agua destilada libre de CO₂, debido a que la cantidad de carbonato que se introduce al utilizar agua saturada de aire es despreciable al titular con hidróxido de sodio 0.25N.
- 2) Colocar un tubo de ensayo conteniendo aproximadamente 7 ml de acetato de metilo en un baño termostático a 25 °C. Termostatar aproximadamente 125 ml de HCl 1N a igual temperatura que el acetato de metilo en un erlenmeyer.
- 3) Valorar el HCl con la solución de NaOH. Para ello se titulan por triplicado alícuotas de 5 ml después de haberse alcanzado el equilibrio térmico (aprox. 10-15 minutos).
- 4) Transferir 100 ml de HCl al reactor (macrotubo) y dejarlo durante 5 minutos para permitir que se restablezca el equilibrio térmico.
- 5) Agregar 5 ml de acetato de metilo sobre los 100ml de HCl con pipeta de doble aforo, disparando el cronómetro cuando la pipeta esté medio vacía. La mezcla de reacción debe agitarse para favorecer un mezclado completo.
- 6) Apenas iniciada la reacción, tomar una alícuota de 5 ml del reactor y colocarla en un erlenmeyer con 50 ml de agua destilada previamente enfriado en hielo (esto se considerará como tiempo inicial, t₀). Esto se hace con el fin de frenar la reacción química tanto por dilución como por disminución de la temperatura. Anotar el tiempo al cual la pipeta ha sido medio vaciada en el erlenmeyer.
- 7) Titular la muestra con la solución de NaOH.
- 8) Tomar muestras adicionales a distintos intervalos según la siguiente tabla

Temperatura de Trabajo	Cantidad de muestras cada 5 min	Cantidad de muestras cada 10 min	Cantidad de muestras cada 20 min
25°	2	6	3
30°	3	4	4
35°	6	6	3
40°	6	6	3

Para el cálculo de la energía de activación no se utilizará la concentración de Acetato de Metilo en función del tiempo, sino que se hará una estimación indirecta de ésta para facilitar el trabajo experimental. En lugar de graficar $\ln[CH_3COOCH_3]$ vs. t se graficará $\ln(V_T - V_t)$ vs. t , donde

- V_t es el volumen de NaOH utilizado al tiempo t e indica el número de equivalentes de ácido total (HCl + CH₃COOH) presentes en la alícuota de 5 ml de la mezcla de reacción.
- V_T es el volumen teórico de NaOH necesario para titular una alícuota de 5 ml de mezcla de reacción en el caso en que la hidrólisis fuera completa. 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 se calcula para cada experiencia según

$$V_T = V_x \frac{V_h}{V_s} + \frac{(1000) V_l \rho_a V_a}{N M_a V_s}$$

- V_s es el volumen de la solución formada inicialmente al mezclar los 100 ml de ácido clorhídrico 1N con los 5ml de acetato de metilo. A 25 °C, V_s es 104.6 ml en vez de 105 ml debido a que la solución no es ideal.
 - V_x son los ml de solución de hidróxido de sodio requerido para neutralizar una alícuota de 5 ml del ácido clorhídrico 1N original. La cantidad de ml requerido para neutralizar el ácido clorhídrico en la mezcla de reacción de 5 ml es $V_x(V_h/V_s)$, con la suposición de que el volumen total de la mezcla de reacción permanece constante a medida que procede la hidrólisis.
 - V_a son los ml de acetato de metilo incorporados a la mezcla de reacción.
 - V_l son los ml de la alícuota de mezcla de reacción a titular.
 - V_h son los ml de HCl incorporados a la mezcla de reacción.
 - M_a es el peso molecular del Acetato de metilo (74.08 g.mol⁻¹).
 - ρ_a es la densidad del acetato de metilo y se calcula ρ_a (g.ml⁻¹) = -0.0013 x T(°C) + 0.9599
 - N es la normalidad del NaOH.
- $V_T - V_t$ indica el número de equivalentes de acetato de metilo remanentes en la alícuota de 5 ml al tiempo t , considerando que se produce una molécula de ácido acético por cada molécula de acetato de metilo hidrolizado.

PAUTAS PARA LA PRESENTACIÓN DEL INFORME

Formato requerido

- La longitud máxima es de 7 páginas excluyendo los anexos.
- Letra tamaño 11, párrafos justificados, interlineado 1.5, hoja A4.
- Los resultados numéricos que no sean acompañados de las unidades correspondientes serán considerados erróneos.
- Los gráficos deben estar correctamente rotulados y con los ejes bien identificados. La escala de los ejes debe estar de acuerdo con el orden de magnitud de los datos medidos. No se aceptarán gráficos en los cuales no aparezcan los puntos medidos sino que se grafique una única curva continua. También deberá incluirse la ecuación de la recta de regresión y el valor de R^2 en caso de ser necesario.
- Las tablas correspondientes a los gráficos presentados deben incluirse en un anexo, a continuación de la bibliografía, en el caso que no aporten información relevante y vayan en detrimento de la claridad.
- El informe debe ser redactado respetando el orden dictado por la lógica, independientemente del orden de trabajo en el laboratorio.
- La redacción debe ser la esperada para un alumno universitario, observando la gramática y la ortografía.

Secciones requeridas

Resumen

Muy breve descripción de los objetivos, acompañada de los resultados numéricos obtenidos y las conclusiones relevantes alcanzadas.

Introducción

Breve descripción de la teoría que acompaña estrictamente al procedimiento experimental.

Procedimiento experimental

Citar guía de trabajos prácticos, indicando si se realizó alguna modificación.

Resultados

Indicar explícitamente los cálculos realizados para obtener el valor de V_T .

Presentar los datos experimentales para cada temperatura en una tabla, indicando:

- Tiempo
- V_t
- $V_T - V_t$
- $\ln(V_T - V_t)$

Representar cada tabla en un gráfico $\ln(V_T - V_t)$ vs. t ; a partir de los mismos determinar las distintas constantes cinéticas y luego calcular energía de activación de la reacción.

Conclusiones

Junto a sus propias conclusiones, deberá hacer hincapié en lo siguiente:

- Explique los supuestos que debió hacer para realizar los cálculos.
- Compare los valores obtenidos para las constantes de velocidad a distintas temperaturas y discuta si los resultados son los esperados sobre la base del valor obtenido para la energía de activación.
- Compare el valor de la energía de activación obtenido con los de bibliografía, citando adecuadamente.
- Discuta la variación de V_T con la temperatura.
- Discuta qué pasaría con la linealidad del gráfico de $\ln(V_T - V_t)$ vs. t para tiempos muy largos. Relacione con el punto de equilibrio químico de la reacción.