

• OBJETIVOS

- Determinar y analizar la constante crioscópica (K_f) teniendo en cuenta lo que ella representa para un solvente.
- Calcular pesos moleculares de diferentes solutos desconocidos partiendo de su descenso crioscópico.
- Conocer las utilidades del punto de congelación de una sustancia, viendo sus aplicaciones en nuestra vida diaria.
- Identificar las propiedades coligativas y de que manera influyen en los disolventes empleados para la determinación de los puntos de congelación de las disoluciones.
- Reconocer gráficamente el descenso en el punto de congelación, consiguiendo una adecuada interpretación de un diagrama de temperatura Vs tiempo.
- Analizar como la concentración, el peso molecular, pueden alterar y diferenciar las disminuciones en los puntos de congelación de diferentes sustancias.

• DATOS Y OBSERVACIONES

El procedimiento que empleamos para determinar el descenso en el punto de congelación de los disolventes y de la disolución, se conoce como el método de Beckmann.

Realizamos el montaje del aparato de Beckmann como se ilustra en la gráfica:

En el desarrollo de este experimento disminuimos la temperatura varios grados por debajo del posible punto de congelación esperado y observamos la temperatura de la disolución a medida que se enfriaba. Agitamos continuamente la disolución y tuvimos especial cuidado en evitar que el disolvente se congelara sobre las paredes del tubo que contenía la disolución.

Medimos la temperatura cada 15 segundos con un termómetro que se encontraba ajustado a una alta escala para determinar con mayor precisión el punto de congelación.

Realizamos este mismo procedimiento para las tres sustancias que se habían pesado de forma adecuada en la balanza analítica en las proporciones definidas para esta práctica.

En esta práctica había que estar muy pendiente del desarrollo en que se iba dando la disminución de la temperatura para poder establecer con mayor precisión el punto donde se daba la congelación de la sustancia analizada, además pudieron haberse dado fallos por:

- El equipo no se encontraba en las mejores condiciones para trabajar, estaba rajado y los tapones no ofrecían la garantía necesaria.
- Errores al momento de leer la temperatura en el termómetro.
- Mala calibración de la balanza.
- Posibles descompensaciones del sistema cuando lo sacábamos en momento no apropiados.

Por esta razón es que se emplean otros métodos, para determinaciones de mayor precisión, se mide la temperatura con una pila termoeléctrica de uniones múltiples, y se sigue una técnica de trabajo en la cual el disolvente sólido y la disolución se agitan hasta que se establece el equilibrio. Este procedimiento evita el sobreenfriamiento que en algunas ocasiones puede perturbar los resultados.

• CALCULOS Y RESULTADOS

3.1 Realizar un gráfico de temperatura Vs tiempo para el solvente puro y las dos soluciones y calcular el descenso del punto de congelación de estas últimas.

NOTA : Los gráficos del ácido acético, del ácido benzoico y de la muestra problema, se encuentran mas

adelante.

El descenso del punto de congelación de las soluciones se puede determinar mediante la gráfica, como lo indica la guía (prolongando la recta que se presenta después del punto de anomalía, figura 2).

De acuerdo con la experiencia del laboratorio, el descenso del punto de congelación de las sustancias tratadas fueron los siguientes:

Acido acético: 16.2 ° C

Acido benzoico: 14.6 ° C

Muestra problema: 17.9 ° C

3.2 Evaluar la constante crioscópica del solvente. (ácido acético)

La constante crioscópica del solvente se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$K_f = \frac{R T_f^2 M}{H_{\text{fusión}} 1000}$$

Donde :

$$R = 8.317 \text{ julio/mol.}^\circ\text{K}$$

T_f = temperatura de fusión del solvente puro en °K

M = peso molecular gramo del solvente

$H_{\text{fusión}}$ = calor de fusión del solvente a su $T_{\text{fusión}}$. (11.723KJ/mol)

NOTA: El $H_{\text{fusión}}$ se encuentra en tablas.

Remplazando en la ecuación:

$$K_f = \frac{8.317 \text{ julio/mol } ^\circ\text{K} \cdot (301^\circ\text{K})^2 \cdot 60 \text{ grm/mol} \cdot 1 \text{ mol/11723 julio}}{1000}$$

$$K_f = 3.56 ^\circ\text{K grm / mol}$$

3.3 Calcular el peso molecular de la muestra desconocida.

3.4 Calcular el porcentaje de error en la evaluación de la constante crioscópica.

$$\% \text{ de error} = \left(\frac{\text{dato teórico} - \text{dato experimental}}{\text{dato teórico}} \right) \times 100$$

donde :

K_f teórica es igual a 3.57 °K grm / mol

$$\% \text{ de error} = \frac{(3.57^\circ\text{K grm} - 3.56^\circ\text{K grm / mol})}{3.57^\circ\text{K grm/mol}} \times 100$$

$$\% \text{ de error} = 0.2801 \%$$

De los cálculos efectuados anteriormente podemos afirmar lo siguiente:

Para poder hallar el descenso del punto de congelación recurrimos a las gráficas, las cuales las elaboramos en Excel.

Nos dimos cuenta que mientras más mediciones de tiempo y temperatura tuviéramos, más acertada iba a estar la gráfica y por consiguiente, el punto de congelación experimental sería mas aproximado al teórico.

También observamos como varían los puntos de descenso de acuerdo a la sustancia (ácido acético: 16.2°C, ácido benzoico: 14.6°C, muestra problema: 17.9°C).

Para poder hallar la constante crioscópica de descenso del solvente (ácido acético), utilizamos la ecuación que se encontraba en la guía, teníamos todos los datos menos el $\Delta T_{\text{fusión}}$, el cual lo podíamos encontrar mediante tablas o restando el T_{f} del ácido acético líquido, y el T_{f} del ácido acético sólido, obteniendo como resultado el $\Delta T_{\text{fusión}}$.

Cuando reemplazamos todos estos datos y hallamos la constante crioscópica para el solvente, observamos que era muy similar a la teórica (K_f teórica: 3.57°K gm/mol, K_f experimental: 3.56°K gm / mol), lo que indica que obtuvimos una muy acertada temperatura de fusión para el ácido acético (teórica: 16.6 °C, experimental: 16.2 °C).

El porcentaje de error para la evaluación de la constante crioscópica fue demasiado bajo debido a la cantidad de datos que tomamos al hallarle el descenso del punto de congelación al ácido acético. Los datos experimentales y teóricos fueron casi idénticos arrojando así un porcentaje de error del 0.2801%.

• ANALISIS DE DATOS

En el desarrollo de la práctica se da un sistema abierto que se encuentra en contacto con la atmósfera, en el que ligándonos al parámetro las fases condensadas eran de 1 atmósfera pero cada una de estas fases podía ejercer una presión de vapor.

Las curvas de presión de vapor como función de la temperatura que se dan para los disolventes puros y para las disoluciones, muestran de una forma mas o menos clara su proximidad al punto de congelación.

Para estos diagramas se da que el sólido, cuya presión de vapor no esta afectada por la presencia del soluto en la disolución, está en equilibrio con la disolución a temperatura más baja que la que corresponde al equilibrio con el disolvente puro. A partir de esto se puede deducir la ecuación para determinar la constante crioscópica, que no depende sino de las características propias y particulares del disolvente considerándose como una propiedad coligativa.

Para nuestro caso se dieron resultados muy diferentes en el punto de congelación, ningún tiempo, ni tampoco ninguna temperatura fueron similares entre si.

La forma de obtener la constante crioscópica es igualando los resultados obtenidos, el que resulta de evaluar el descenso en el punto de congelación como resultado del descenso de la temperatura con el de la evaluación del efecto combinado de la adición del soluto y el descenso de la temperatura de la disolución así:

Esta constante también pudo haberse hallado igualando los potenciales químicos del disolvente sólido y del disolvente en la solución, que se puede realizar de una forma muy similar a como lo realizamos en el laboratorio de presión de vapor.

La elección del disolvente esta determina, en la mayoría de las ocasiones por la solubilidad y reactividad

química de la sustancia, cuyo peso molecular se quiere medir. Se consiguen resultados de mayor garantía cuando se utiliza un disolvente cuya constante de descenso del punto de congelación tenga un valor elevado.

- **PREGUNTAS:**
- **¿Cómo se define el punto de congelación de una solución?**

El punto de congelación de una sustancia se alcanza cuando a una temperatura determinada la solución sólida se encuentra en equilibrio con la misma, conservando la misma presión de vapor cuando están expuestos a una presión de una atmósfera, siendo dicho punto siempre inferior al de la solución pura. Por lo general, el sólido que se separa de la solución se encuentra en estado de pureza. Esto se da debido a la presencia de una pequeña cantidad de soluto no volátil que cambia la curva de equilibrio líquido – vapor.

- **Se tienen dos soluciones acuosas: una de Glucosa (PM=180) 0.1 molal y otra de Sacarosa (PM=342) 0.1 molal. ¿Cuál de las dos presenta mayor descenso crioscópico?. Explicar.**

Al leer y analizar sobre sustancias acuosas, podemos decir que se presenta mayor descenso crioscópico en la solución de glucosa. El descenso crioscópico en el punto de solidificación de un disolvente es directamente proporcional a la cantidad de sustancia disuelta e inversamente proporcional al peso molecular del cuerpo. Cuando se disuelve una molécula de un cuerpo cualquiera en una cantidad constante de un mismo disolvente, se produce el mismo descenso crioscópico en la temperatura de congelación de este disolvente.

5.3 Las propiedades coligativas resultan como consecuencia de la disminución de la presión de vapor de una solución con respecto al solvente puro. Consultar y mostrar en un diagrama de Presión Vs Temperatura como se ilustra la disminución del punto de congelación.

$$\frac{p_0 - p}{T_0 - T} = \frac{L_f}{RT^2}$$

Debido a que las presiones de vapor del disolvente en la solución tienen que ser iguales en el punto de congelación, se da la relación:

Esta relación está dada por las curvas de temperatura Vs presión de vapor del disolvente líquido y sólido, de la solución teniendo en cuenta ecuación de Clausius Clapeyron.

En este caso p_0 es la presión de vapor del disolvente puro en su punto de congelación (T_0), p es la presión de vapor de la solución a (T), T es el punto de congelación de la solución y L_f es el calor latente molar de fusión del disolvente sólido. se

5.4 Consultar cuál es el calor de fusión del fenol a su temperatura de fusión y determinar su constante crioscópica.

El calor de fusión del fenol a su temperatura de fusión es 173000 cal/mol

$T_f = 313.9 \text{ }^\circ\text{K}$.

$PM(\text{Fenol}) = 94 \text{ gr/mol}$

$K_f = 0.106 \text{ kg}^\circ\text{K/mol}$

La constante K_f se conoce como constante de descenso crioscópico del punto de congelación, o constante crioscópica que depende de la naturaleza del disolvente.

5.5 Para solutos electrolitos y disociables la ecuación para el descenso crioscópico se escribe así: $\Delta T = i K_f m$. ¿Qué expresa la i en esta ecuación?

La razón del efecto coligativo producido por una concentración m de electrolito diluida por el efecto observado es igual para la misma concentración de un no electrolito. Al utilizar esta definición de i para la depresión del punto de congelación de las soluciones no electrolíticas se dice que:

$$i = (T_f)/(T_f)_0$$

Donde

(T_f) = Punto de congelación del electrolito.

$(T_f)_0$ = Punto de congelación del no electrolito con igual concentración.

5.6 Mencionar tres aplicaciones practicas de las propiedades coligativas:

El descenso del punto de congelación de las soluciones diluidas, esta en función de las propiedades del disolvente y es independiente de cualquier otra propiedad del soluto, excepto su concentración en la disolución.

Estas propiedades entre otros usos se emplean para:

- Disminución en la temperatura de congelación.
- Aumento de la temperatura de ebullición.
- Disminución de la presión de vapor.

Estas propiedades permiten además determinar pesos moleculares en sustancias no volátiles disueltas, partiendo de las variaciones observadas en esas temperaturas, también en las soluciones diluidas.

6. CONCLUSIONES

6.1 Comprendimos por que las medidas de descenso en el punto de congelación encuentran diferentes aplicaciones, pero especialmente en la Química Orgánica en la determinación de los pesos moleculares de sustancias recientemente sintetizadas, cuya estructura se vaya a determinar, y en este sentido, la medida de descenso del punto de congelación desempeña un papel muy destacado.

6.2 Se da que la temperatura de congelación de un solvente que contenga soluto, será mayor a la temperatura de congelación que alcanzaría el solvente estando solo.

6.3 Vimos como para la determinación del descenso en el punto de congelación de una sustancia se pueden emplear otros métodos, entre ellos uno de los que empleamos en el laboratorio, pero también vimos que era muy recomendado el método microscópico.

- Cuando aumenta la concentración del solvente dentro del soluto, el tiempo transcurrido para que alcance la temperatura de congelación tendrá que ser mayor.
- Se cumple que al disminuir el punto de congelación aumenta la temperatura de ebullición. Estos valores se encuentran contenidos en tablas que representan los diagramas de equilibrio sólido – líquido.
- Comprendimos por que todo el laboratorio estaba trabajado mayormente con elementos y compuestos

orgánicos, así mismo entendimos por que es que son utilizados disolventes como el alcanfor que debido a su elevada constante permiten operar con cantidades muy pequeñas de sustancia.

- Vimos que el punto de congelación en solución es más bajo que el punto de congelación puro, cuando son iguales se denomina descenso crioscópico que se ve influenciado por las propiedades coligativas del disolvente.

7. BIBLIOGRAFIA

- Química – Física. Barrow Gordon. Editorial Reverte. España 1968. Pags 674 – 678.
- Curso de Química Orgánica. Vidal Jorge. Editorial Stella. Buenos Aires 1984. Pag 57.
- Manual del Ingeniero Químico. Perry John. Editorial Uteha. Editorial MacGraw – Hill. México 1974.

$$K_f = \frac{RT^2 M}{\Delta H_{\text{fusion}} 1000}$$

$$\frac{p_0 - p}{T_0 - T} = \frac{L_f P}{RT^2}$$

$$K_f = \frac{(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(313.9 \text{K})^2 (94 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})}{(173000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}})(1000 \frac{\text{gr}}{\text{kg}})}$$

•