

PRÁCTICA 9 PROPIEDADES COLIGATIVAS: DESCENSO CRIOSCÓPICO

OBJETIVOS

- Medir el punto de fusión de un compuesto orgánico (*para*-diclorobenceno) puro.
- Estudiar el efecto que tiene la adición de pequeñas cantidades de soluto sobre el punto de fusión de este disolvente.
- Determinar experimentalmente el peso molecular de un soluto mediante medidas del descenso crioscópico que origina.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Hay algunas propiedades de las disoluciones que dependen de la concentración de partículas disueltas, y no de cuál sea la naturaleza química de las mismas: se llaman **propiedades coligativas**. Estas son la disminución de la presión de vapor, la presión osmótica, el aumento del punto de ebullición y el descenso del punto de fusión.

En esta práctica se medirá el punto de fusión (a la presión del laboratorio) del *para*-diclorobenceno (PDB). Seguidamente, se prepararán disoluciones de PDB y un soluto desconocido y se volverá a medir el punto de fusión, pudiendo observarse que será menor que cuando se tiene el disolvente puro. Finalmente, se duplicará la concentración de soluto en la disolución y se observará que la magnitud del descenso del punto de fusión (**descenso crioscópico**) se dobla. Este hecho pondrá de manifiesto el carácter de propiedad coligativa del descenso crioscópico, que queda recogido en la ecuación siguiente:

$$\Delta T_f = k_f m$$

donde:

- ΔT_f = descenso del punto de fusión
= punto de fusión del disolvente puro – punto de fusión de la disolución.
 k_f = constante crioscópica del disolvente
 m = molalidad de la disolución (moles de soluto por cada kilogramo de disolvente)

Es importante tener en cuenta que sólo las **disoluciones ideales** cumplen esta expresión. Se puede considerar como disolución ideal a aquella que no involucra un cambio notable en el tipo de interacciones moleculares que aparecen en la disolución frente a las que había en los componentes aislados (y por tanto el proceso de disolución a presión constante no viene acompañado de pérdida ni absorción de calor), o bien a una que no es propiamente ideal, pero que está muy diluida.

La constante de proporcionalidad k_f depende sólo de cuál sea el disolvente. Cuando se conoce, se puede utilizar para predecir el descenso crioscópico de una disolución de determinada molalidad, o bien para averiguar la molalidad de una disolución cuyo descenso crioscópico se mide. En esta práctica se utilizará esta última aplicación para determinar el peso molecular de un compuesto soluble en PDB (cuya constante crioscópica es 7.10 °C/molal).

MATERIAL Y REACTIVOS

Material

Soporte, pinza y nuez.
1 vaso de precipitados de 1 L
1 tubo de ensayo grande, con tapón horadado
1 tubo de ensayo pequeño con tapón
Agitador manual de acero
Termómetro digital de décimas
Termómetro de 0-100(1) °C, 1 por mesa

Placa calefactora
Cronómetro

Reactivos

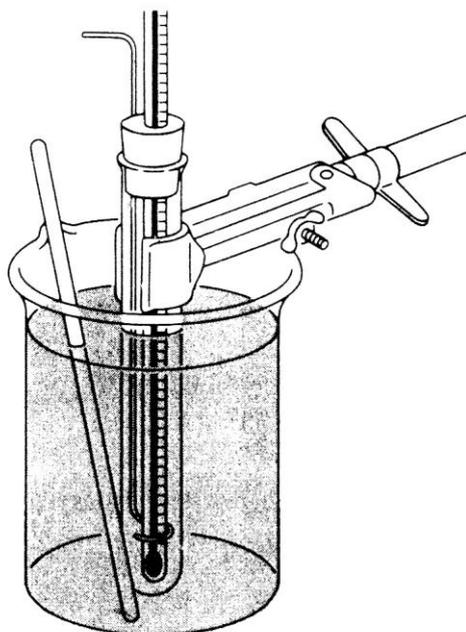
Acetona
para-Diclorobenceno
Soluta desconocido
Tolueno (en vitrina)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

a) Determinación del punto de fusión del disolvente

Se va a utilizar un montaje que consta de un vaso de 1 L y un tubo de ensayo grande dotado de un tapón horadado en que están acoplados un termómetro y un agitador manual de acero. El vaso actuará como un baño de agua caliente, y el tubo será el recipiente en que se pondrá la muestra cuyo punto de fusión se quiere medir.

Calentar agua en el vaso de 1 L hasta que alcance una temperatura de 75-80 °C (comprobar la temperatura con el termómetro común a la mesa, no con el que se va a utilizar dentro del tubo de ensayo)



Enjuagar el tubo de ensayo grande, el termómetro y el agitador (limpios) con acetona para que queden perfectamente secos. Tapar el tubo con el tapón que incluye termómetro y agitador, y comprobar que la punta del termómetro se encuentre a unos 2-5 mm del fondo del tubo. Comprobar que se puede mover el agitador suavemente hacia arriba y hacia abajo.

Quitar el tapón y pesar el tubo vacío. Seguidamente, añadir unos 15 g de *para*-diclorobenceno, pesarlo de nuevo y anotar la masa de PDB obtenida por diferencia de pesadas. Meter ahora el tubo con el PDB en el baño de agua con ayuda de un soporte con pinza; cuando el PDB esté casi completamente fundido, tapar el tubo con el tapón que contiene el agitador y el termómetro. Agitar suavemente hasta que todo el PDB se haya fundido.

Ahora retirar el tubo del baño de agua, secar las paredes y dejarlo enfriar al aire. Agitar suave y constantemente durante todo el proceso de enfriamiento. En cuanto se pueda, empezar a tomar nota de la temperatura en intervalos de 30 segundos, sin dejar de agitar constantemente. Anotar los valores de temperatura-tiempo en la hoja preparada que se encuentra al final de este guión.

Al cabo de un rato, comenzarán a aparecer cristales de PDB. Señalar en las anotaciones de temperatura-tiempo el primer dato a partir del cual se observa la aparición de cristales. Anotar tantos datos de temperatura-tiempo como sea posible hasta que ya resulte difícil mover el agitador por la cantidad de cristales formados.

Volver a meter el aparato en el baño (siempre entre 75-80 °C) para fundir de nuevo la misma muestra de PDB y repetir todo el proceso de toma de datos temperatura-tiempo una vez más. **Conservar la muestra**, porque se necesitará para la segunda parte.

b) Determinación del peso molecular de un soluto desconocido.

Entregar al profesor el tubo de ensayo pequeño, limpio, seco y con tapa. El profesor lo devolverá con unos 2 g de un soluto problema. Pesarse el tubo con su contenido y anotar su masa.

Fundir el PDB que se tiene en el tubo de ensayo grande, introduciéndolo una vez más en el baño. Destaparlo con mucho cuidado (para que no se pierda nada del PDB líquido, cuya masa se conoce de la primera parte de la práctica) y echar aproximadamente la mitad de la muestra problema encima del PDB. Hacerlo con mucho cuidado para que no se pierda nada de la muestra. Para determinar la masa de soluto vertida, pesarse de nuevo el tubo que contiene la muestra restante: la masa de soluto vertida se obtendrá por diferencia. Es fundamental que no se pierda nada de muestra en el proceso de vertido (porque se derrame, porque se quede en la espátula si se usa, etc.). La masa transferida debería ser aproximadamente 1 g.

Asegurarse de que el soluto se disuelve completa y homogéneamente en el PDB líquido. Si fuera necesario, calentar algo más el agua del baño. Si el soluto sólido quedara pegado a las paredes del tubo, echar agua caliente (por fuera) hasta que se funda y caiga sobre la disolución. Agitar suficientemente para garantizar que la disolución sea una mezcla homogénea.

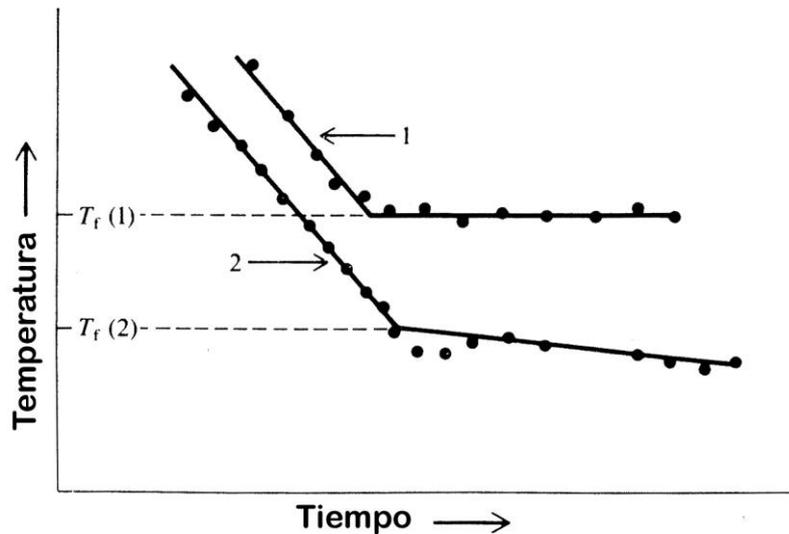
Sacar el aparato del agua, secarlo por fuera y comenzar el proceso de enfriamiento y anotación periódica de la temperatura, tal y como se hizo con el PDB puro. Al terminar, volver a fundir la disolución y repetir el proceso una vez más.

Cuando se hayan hecho dos determinaciones del punto de fusión de la primera disolución, preparar una segunda disolución añadiendo sobre la primera (fundida), la muestra de soluto desconocido restante. Pesarse el tubo que contenía la muestra y que ahora está vacío y determinar por diferencia la masa de soluto añadida a la ya presente en la disolución. La masa de soluto en la segunda disolución será, naturalmente, la suma de ambos datos. Repetir ahora todo el proceso seguido con la primera disolución: disolución completa, medidas temperatura-tiempo, y todo ello dos veces, de forma que se pueda determinar el punto de fusión de la segunda disolución también por duplicado. En definitiva, se deben haber generado seis conjuntos de datos temperatura-tiempo: dos para el PDB puro, dos para la primera disolución y dos para la segunda.

Al terminar el sexto experimento, fundir el residuo y verterlo en el recipiente rotulado "Residuos de disoluciones de PDB". Enjuagar tubo, agitador y termómetro con el tolueno colocado en las vitrinas. Para ello, verter un poco de tolueno en el tubo, taponarlo con el tapón que contiene termómetro y agitador y agitar para que el tolueno disuelva cualquier residuo que pudiera quedar. Verter el tolueno de lavado en el recipiente rotulado "Tolueno: residuos de lavados". Tratar de igual forma el residuo de muestra problema que se pudiera tener.

RESULTADOS Y CUESTIONES

1. Anotar en la TABLA 1 que se adjunta los resultados temperatura-tiempo de los seis experimentos.
2. Representar gráficamente los datos temperatura-tiempo de cada uno de los experimentos. Tener cuidado de no mezclar los datos de los distintos experimentos. La siguiente figura es un ejemplo del tipo de gráficas que se deberían tener:



Para cada experimento (conjunto de datos temperatura-tiempo) dibujar dos líneas rectas: una que incluya el mayor número de puntos posible antes de comenzar la cristalización, y otra que incluya el mayor número de puntos posible después de comenzar la cristalización. La temperatura de fusión correspondiente a ese experimento vendrá dada por la intersección de ambas rectas (esta temperatura puede diferir de la correspondiente al primer dato en que se apreció la aparición de cristales). Estimar el punto de fusión correspondiente a cada experimento, y hacer la media con los que corresponden a la misma disolución.

Eventualmente, puede observarse que una disolución se enfría por debajo de su punto de fusión y que su temperatura sube ligeramente al comenzar la cristalización para, finalmente, seguir descendiendo monótonamente. Este hecho (relacionado con el proceso de cristalización, que puede estar dificultado, por ejemplo, por la falta de núcleos de cristalización) se llama **sobreenfriamiento** y corresponde a una situación metaestable. En la gráfica 2 de la figura se puede ver la situación correspondiente a esta zona: pequeño pozo junto a la intersección de las dos rectas. Si se sospecha que la muestra del experimento ha sido sobreenfriada, trazar la segunda recta ignorando los puntos correspondientes a la zona de sobreenfriamiento.

3. Observar los resultados de punto de fusión y contestar las siguientes preguntas: a) ¿se aprecia que la adición de soluto disminuye el punto de fusión?; b) ¿el descenso en el punto de fusión es proporcional a la concentración de soluto y, por tanto, aproximadamente el doble en la segunda disolución que en la primera?

Si los resultados no responden al comportamiento esperado, discutirlos con el profesor antes de pasar a usarlos para determinar el peso molecular del soluto: éste podría no tener ningún sentido.

4. Con los valores de los tres puntos de fusión medios se puede calcular el descenso crioscópico, ΔT_f , de las dos disoluciones. Usando los datos de ΔT_f y la constante crioscópica del PDB ($7.10\text{ }^\circ\text{C/molal}$), calcular la molalidad de cada una de las disoluciones. Dado que se conoce además la masa de PDB usado, calcular también el número de moles de soluto presentes en cada muestra.

Finalmente, la relación entre la masa de soluto que había en cada una de las dos disoluciones y el número de moles deducido, dará el peso molecular del soluto problema. Indicar el dato junto con su error correspondiente.

5. ¿Coinciden los resultados con los esperados? (el profesor puede indicar el peso molecular real del soluto problema). Intentar explicar las divergencias, si es que las hay.

6. ¿Por qué se utilizan en crioscopía disoluciones diluidas?

7. ¿Cómo afectaría a los resultados que el soluto contuviera una impureza insoluble en PDB?

8. ¿Qué características debe tener un disolvente para que sea adecuado en la determinación de pesos moleculares por crioscopía?

BIBLIOGRAFÍA

- Reboiras, M.D. *Química. La Ciencia Básica*. Capítulo 13. Ed. Thomson, 2006.
- Petrucci, R.H.; Harwood, W.S.; Herring, F.G. *Química General. Enlace químico y estructura de la materia*. 8ª ed. Capítulo 14. Ed. Prentice Hall, 2003.

Tabla 1: TIEMPO (min) – TEMPERATURA (°C)

Tiempo (min)	PDB puro		Disolución 1		Disolución 2	
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
0.0						
0.5						
1.0						
1.5						
2.0						
2.5						
3.0						
3.5						
4.0						
4.5						
5.0						
5.5						
6.0						
6.5						
7.0						
7.5						
8.0						
8.5						
9.0						
9.5						
10.0						
10.5						
11.0						
11.5						
12.0						
12.5						
13.0						
13.5						
14.0						
14.5						
15.0						
15.5						
16.0						
16.5						
17.0						
17.5						
18.0						
18.5						
19.0						