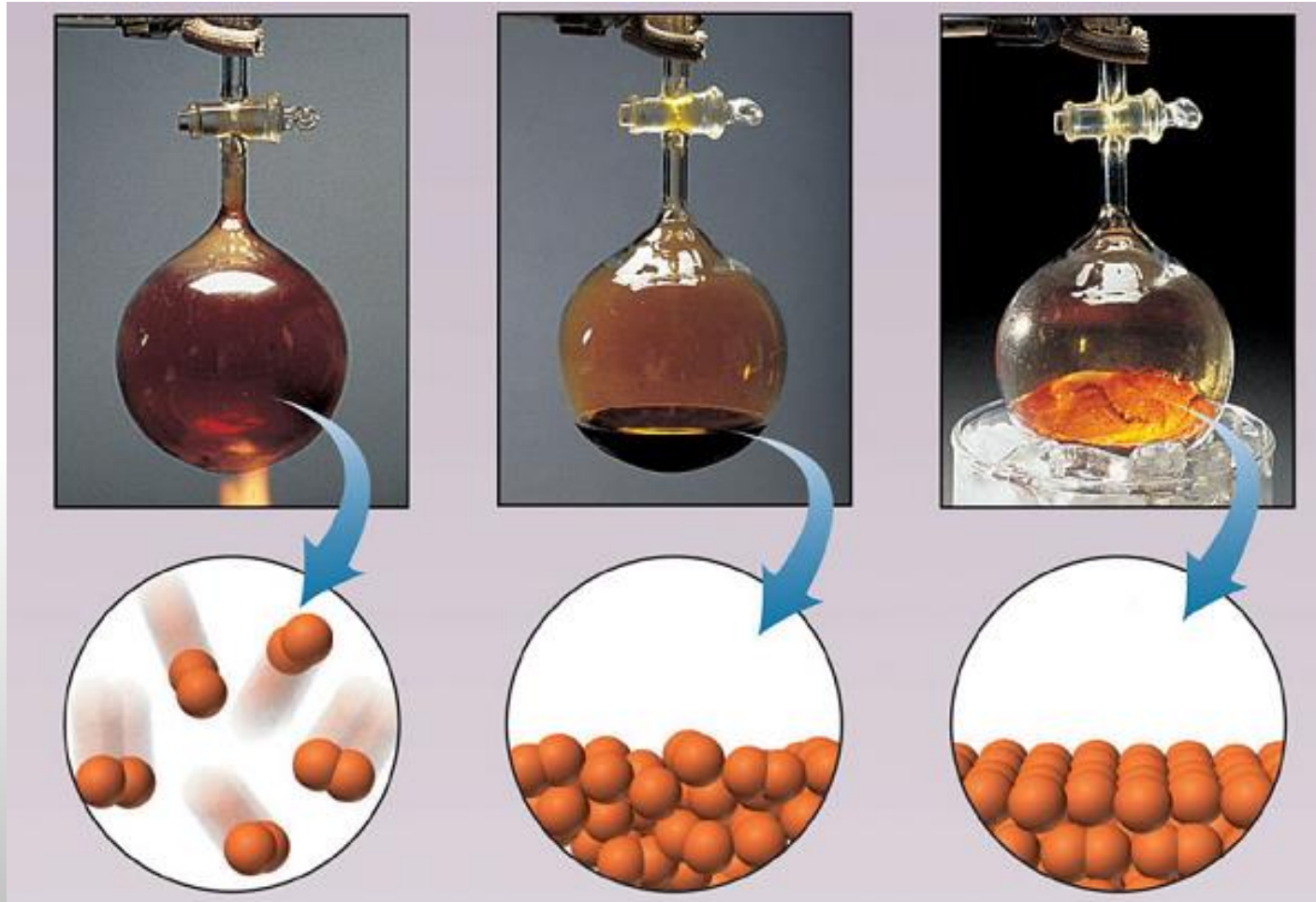


DETERMINACION DE MASAS MOLECULARES DE LIQUIDOS VOLATILES (METODO DE PRESIONES PARCIALES)

OBJETIVO

Determinar el peso molecular de un líquido volátil empleando el método de las presiones parciales.

Estados de la materia



GAS

LIQUIDO

SÓLIDO

Volumen, cantidad de materia y temperatura.

Características de los gases:

-Se expande hasta rellenar cualquier volumen (**expansibilidad**)

-Compresibilidad

-Se **mezcla** fácilmente con otros gases para dar mezclas homogéneas

-Este comportamiento se debe a la existencia de una **distancia grande entre las moléculas.**

- Un gas queda definido por cuatro

variables:

- Cantidad de sustancia

- Volumen

- Presión

- Temperatura

- **moles**

- **Litros, mililitros, metros cúbicos**

- **Atmósferas, bares, mm Hg, Pa**

- **°C, K**

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \\ \text{Pa} = 101.325 \text{ kPa}$$

GAS IDEAL

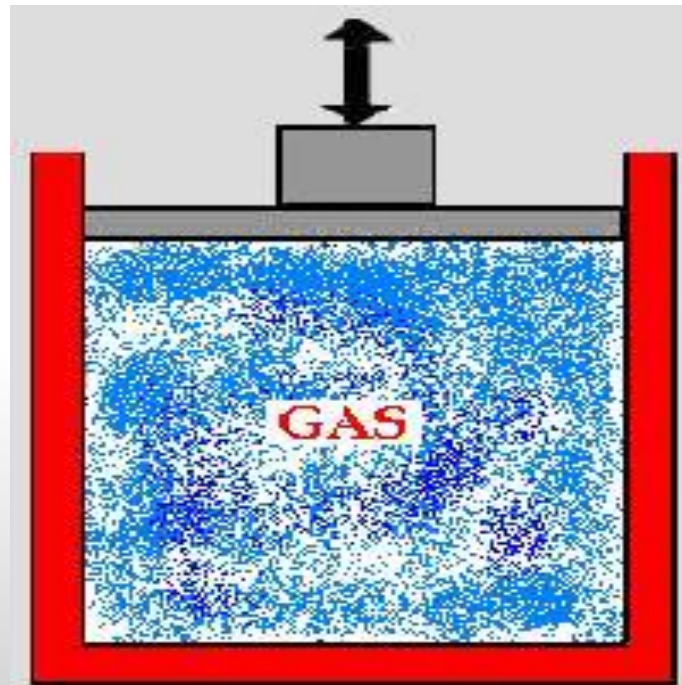
Un **Gas ideal** es aquel que se encuentra a una presión muy baja (o densidad baja) y a una temperatura suficientemente elevada.

La mayoría de los gases a temperatura ambiente y a la presión atmosférica se comportan como gases ideales.

Es conveniente expresar la cantidad de gas en un volumen dado en términos del número de moles n .

Un **mol** de cualquier sustancia es aquella masa de la sustancia que contiene un número de moléculas, conocido como Número de Avogrado **No**. El valor de **No** es aproximadamnete 6.022×10^23 moléculas/mol.

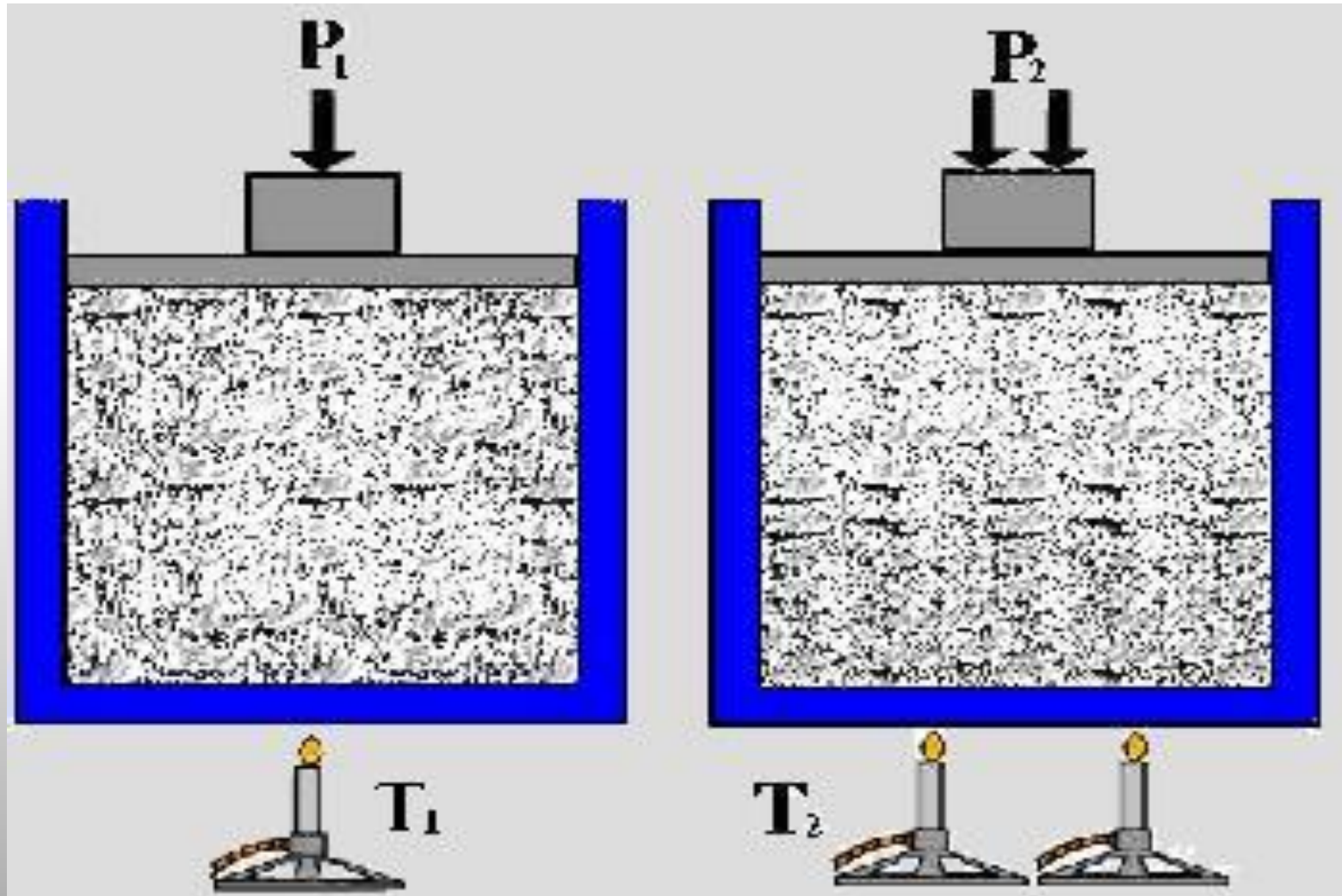
Si un gas está confinado en un recipiente cilíndrico cuyo volumen puede hacerse variar por medio de un émbolo movable, como se muestra en la figura siguiente:



Los experimentos dan la información siguiente para un sistema de este tipo :

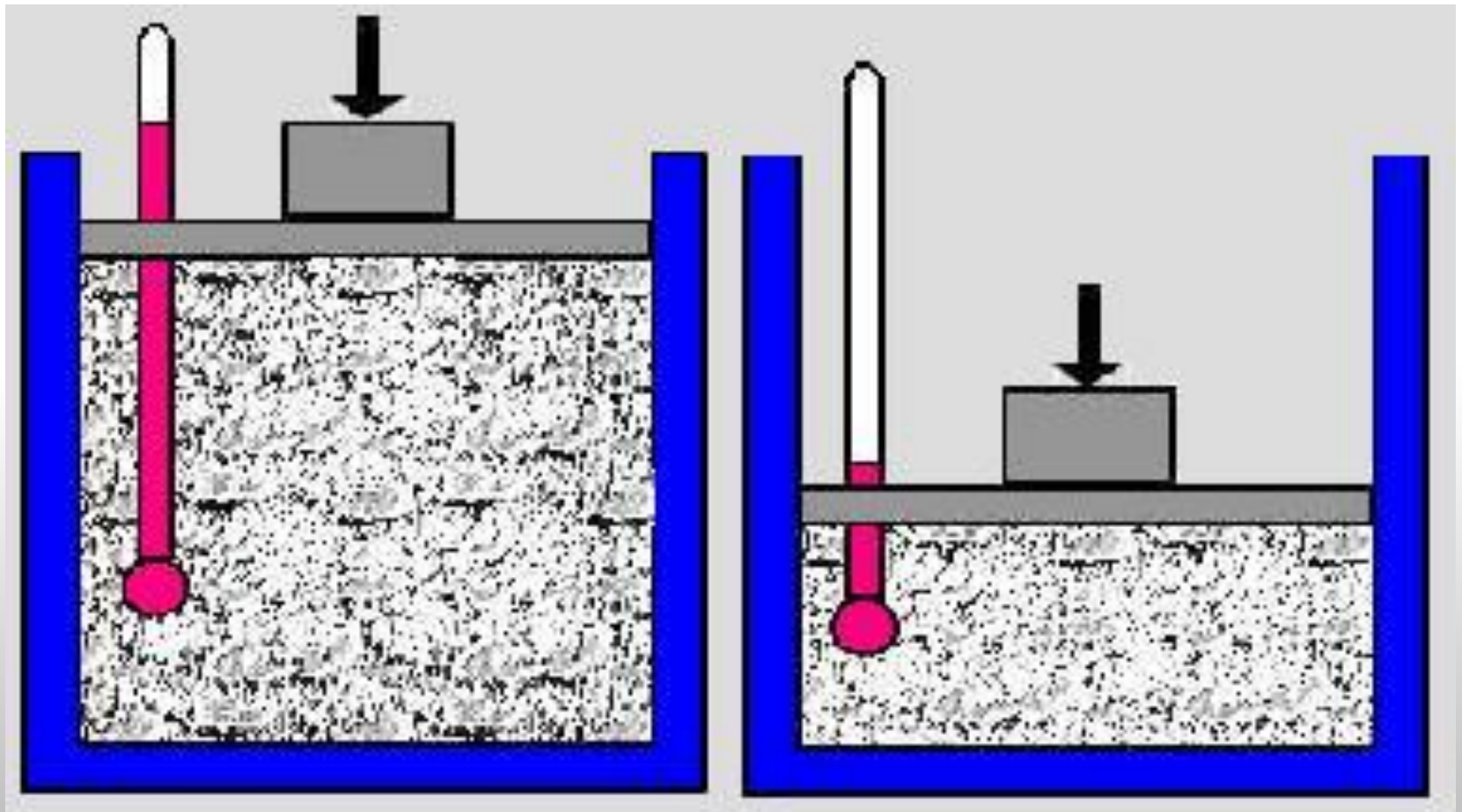
Volumen constante

Para un volumen constante, la presión de un gas es directamente proporcional a su temperatura (Ley de Gay-Lussac)



Presión constante

Para una presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura (Ley de Charles).

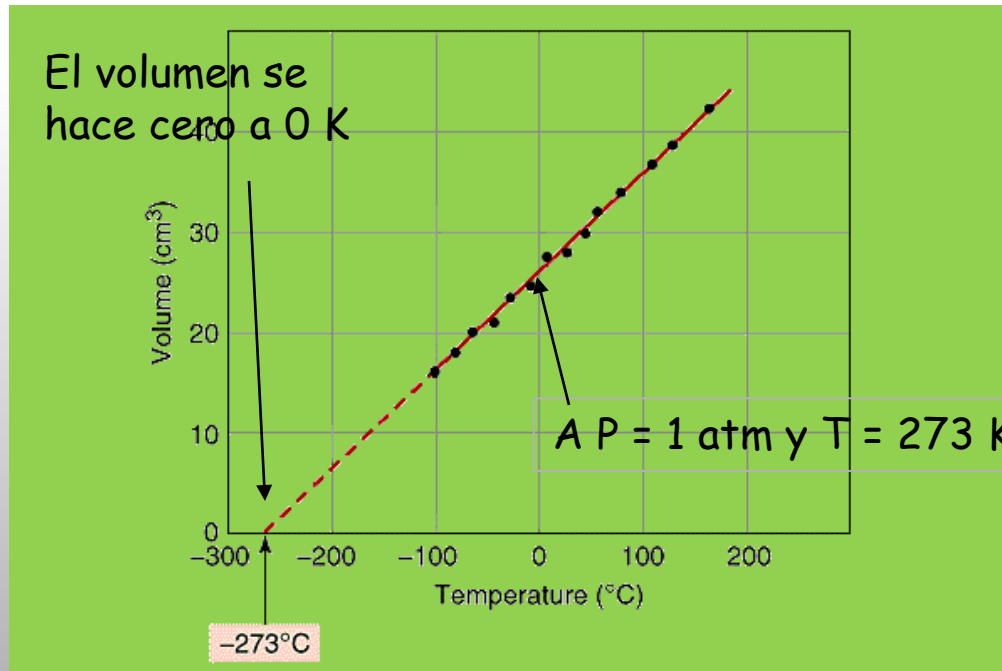




Leyes de los gases.

Ley de Charles*:

El volumen de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta (a presión y cantidad de materia constantes).

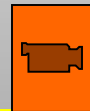


$$V \propto T \text{ (a } n \text{ y } P \text{ ctes)}$$



$$V = k \cdot T$$

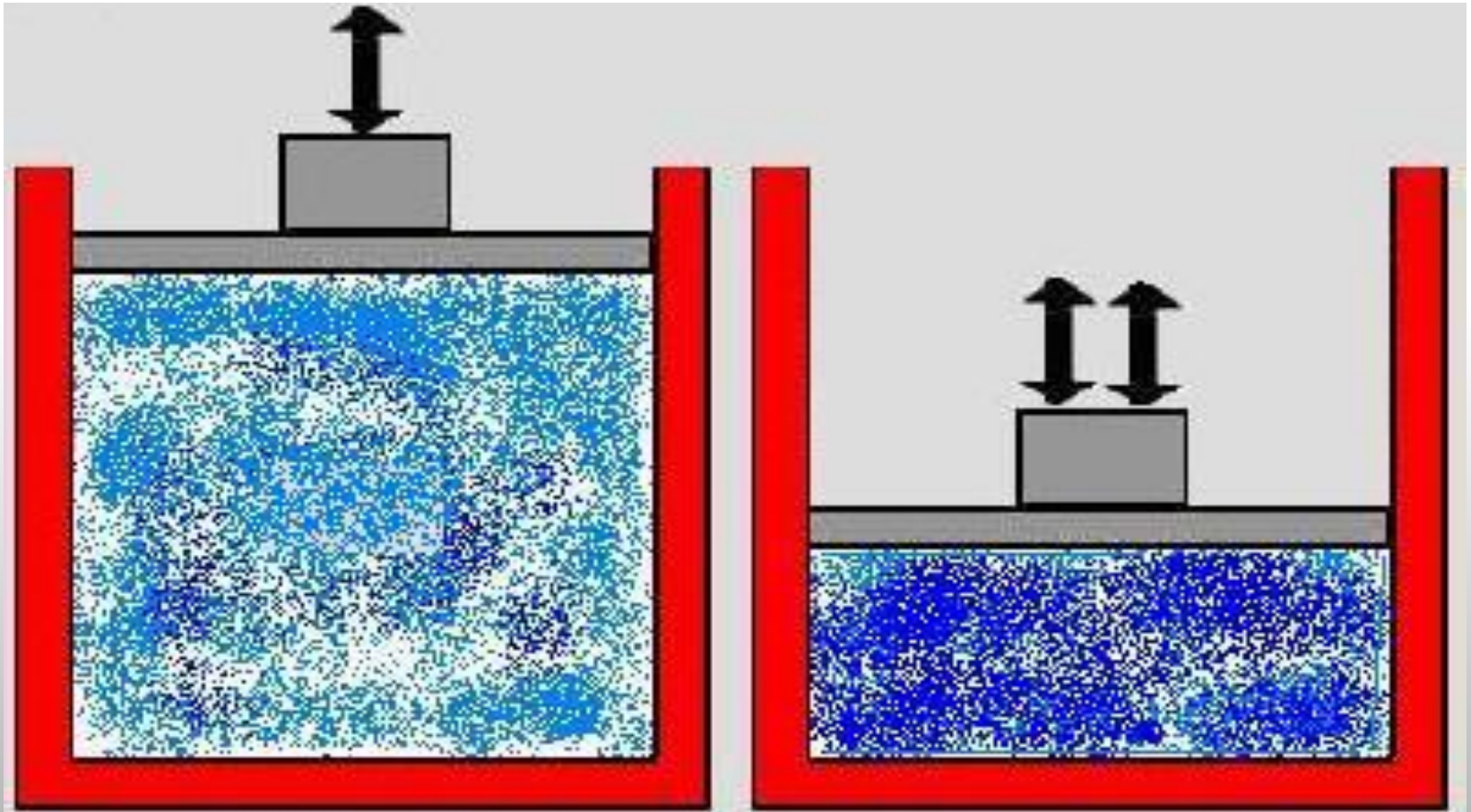
A $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 273 \text{ K}$, $V = 22.4 \text{ l}$ para cualquier gas.



* También denominada de Charles y Gay-Lussac

Temperatura constante

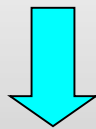
Para una temperatura constante el volumen del gas es inversamente proporcional a la presión. La afirmación anterior se conoce como la **Ley de Boyle**.



Ley de Boyle

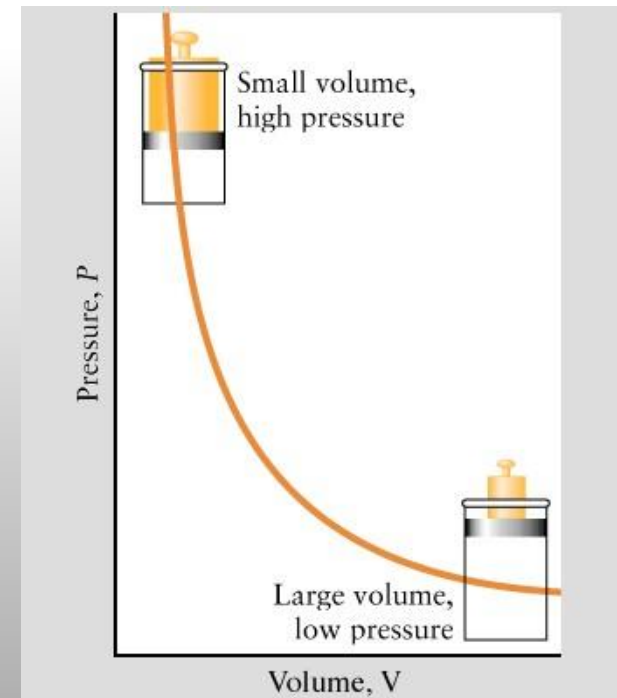
El volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión (a temperatura y cantidad de materia constantes).

$$V \propto 1/P \text{ (a } n \text{ y } T \text{ ctes)}$$



$$V = k/P$$

Leyes de los gases.



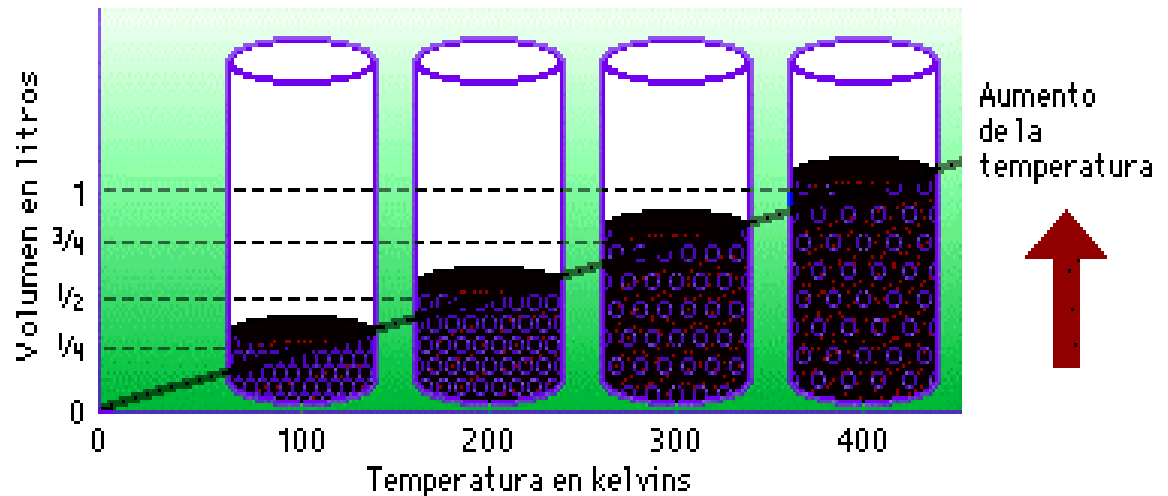
Ley de Boyle-Mariotte

Si un gas se mantiene a **temperatura constante**, su volumen es inversamente proporcional a la presión. Si se comprime un gas hasta la mitad de su volumen inicial, se duplica la presión.



Ley de Charles y Gay-Lussac

Si un gas se mantiene a **presión constante**, su volumen es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Si se calienta un gas hasta una temperatura dos veces mayor que la inicial (en kelvins), el volumen se duplica.



Ley de los gases ideales.

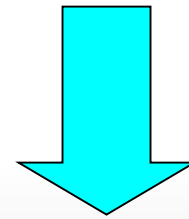
Combinación de las tres leyes:

$$\text{Boyle: } V = \frac{k'}{P} \quad \Delta T = 0, \Delta n = 0$$

$$\text{Charles: } V = k'' \cdot T \quad \Delta P = 0, \Delta n = 0$$

$$\text{Avogadro: } V = k''' \cdot n \quad \Delta P = 0, \Delta T = 0$$

$$V = \frac{k'k''k''' n T}{P} = \frac{R n T}{P}$$



Ley de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

R se calcula para:

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$V = 22,4 \text{ l}$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$R = 0.082 \text{ atm L/ mol K}$$

$$R = 8.31 \text{ J/ mol K} = 1.987 \text{ cal /mol K}$$

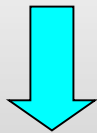
Leyes de los gases.

Ley de Avogadro:

El volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad de materia (número de moles), a presión y temperatura constantes.

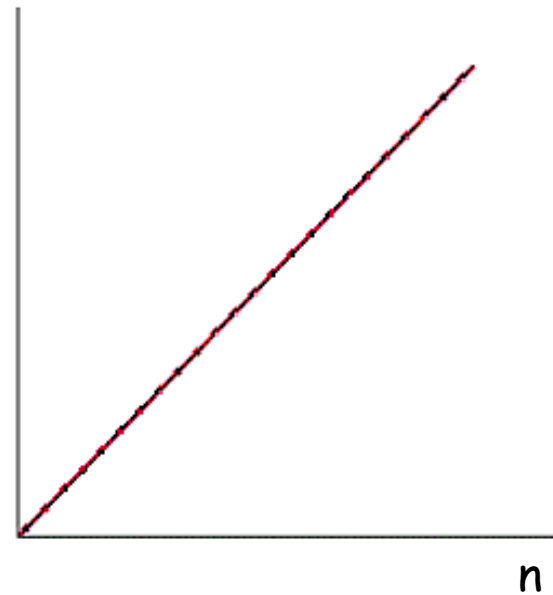


$V \propto n$ (a T y P ctes)



$$V = k \cdot n$$

V (L)



Mezclas de gases.

Ley de Dalton

La presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes de la mezcla.

$$P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} (RT/V)$$

Para la mezcla de A y B, $n_{\text{tot}} = n_A + n_B$

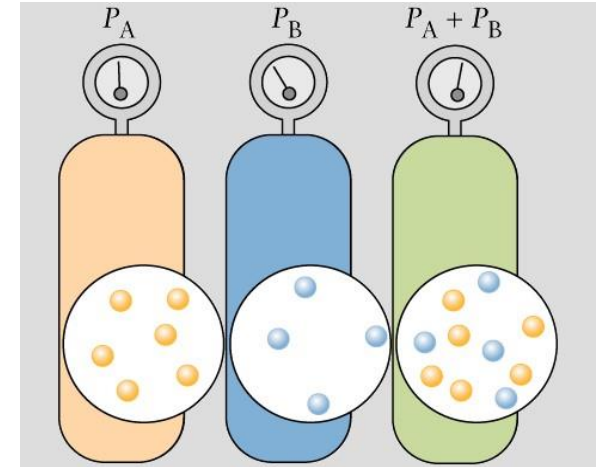
$$P_{\text{tot}} = (n_A + n_B) (RT/V) = n_A (RT/V) + n_B (RT/V) = P_A + P_B$$

siendo P_A y P_B las presiones parciales de A y B. También puede formularse como

$$P_i = \chi_i P_T$$

donde χ_i es la fracción molar del componente i de la mezcla de gases

$$\chi_i = n_i/n_{\text{tot}}$$



Cuando se introducen distintos gases en un mismo recipiente, estos se mezclan rápidamente, y a temperatura constante la presión total ejercida por la mezcla de gases en un volumen definido es igual a la suma de las presiones parciales, es decir, la suma de las presiones individuales que cada gas ejercería si ocupase él solo el mismo volumen total.

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i$$

$$P_1 = n_1RT/V$$

$$P_2 = n_2RT/V$$

$$P_3 = n_3RT/V$$

P^1 , P^2 , P^3 = presiones parciales de los gases 1, 2, 3,...

P_i = presión parcial del gas i -ésimo.

Suponiendo comportamiento ideal es posible aplicar la ecuación de los gases ideales para cada gas:

Ec. gas ideal

$$PV = nRT$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Cuando se introducen distintos gases en un mismo recipiente, estos se mezclan rápidamente, y a temperatura constante la presión total ejercida por la mezcla de gases en un volumen definido es igual a la suma de las presiones parciales, es decir, la suma de las presiones individuales que cada gas ejercería si ocupase él solo el mismo volumen total.

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i$$

$$P_1 = n_1RT/V$$

$$P_2 = n_2RT/V$$

$$P_3 = n_3RT/V$$

Ec. gas ideal
 $PV = nRT$

$$R = 0.082 \text{ Latm/K mol}$$

$$R = PV/nT = (1\text{atm} * 22.4\text{L}) / (1\text{mol} * 273\text{K})$$

$$R = 0.0820 \text{ atm L/mol K}$$

$$1\text{mol} = 22.4 \text{ L}$$

$$P = 1\text{atm}$$

$$T = 0^\circ\text{C} + 273 = 273\text{K}$$

En la ecuación anterior se puede sustituir el número de moles del gas i -ésimo por el cociente de su masa en gramos entre su masa molecular (g / mol):

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$P_i = \left(\frac{m_i}{M_i}\right)\left(\frac{RT}{V}\right)$$

De esta expresión se obtiene la masa molecular en función de los parámetros experimentales:

$$M_i = \frac{m_i RT}{P_i V}$$

donde:

T = temperatura absoluta (K)

m^i = masa del gas o vapor considerado

R = constante universal de los gases

P^i = presión parcial del gas i -ésimo

V = volumen del recipiente

M^i = masa molecular del gas i -ésimo

Métodos para determinar pesos moleculares:

a) Método de Dumas

b) Método de Víctor Meyer

c) Crioscopía

d) Ebulloscopía

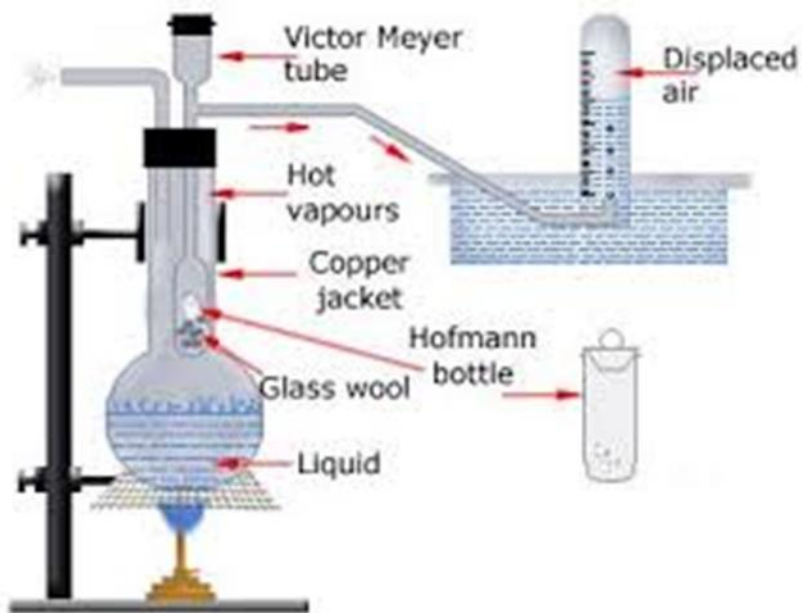
Otros métodos para determinar masa molecular:

Jean Baptiste Dumas (1800 -1884) fue uno de los pocos químicos que utilizaban la hipótesis de Avogadro, pero en 1832 encontró varias anomalías: los pesos atómicos obtenidos por el método de las densidades de vapor en los casos del azufre, fósforo, arsénico y mercurio eran dos o tres veces mayores que los valores obtenidos por los métodos de los calores específicos (Ley de Dulong y Petit) y las analogías químicas (isomorfismo). Esto lo puso en una encrucijada, ¿qué era lo que estaba mal? Dumas optó por abandonar las hipótesis de Avogadro, las cuales fueron, en general, rechazadas (ya habían sido previamente rechazadas por Dalton) y olvidadas, cuestionándose al mismo tiempo no solamente la Ley de Gay-Lussac sino también las hipótesis atómicas de Dalton (Bensaude-Vincent & Stengers, 1997) y, en particular, el concepto de molécula.

Dumas demostró que la masa molecular de ciertos **compuestos orgánicos** es directamente proporcional a la **densidad** del vapor del compuesto y, a partir de este principio, ideó un valioso **método** para determinar las masas moleculares, especialmente de **gases** y líquidos con puntos de ebullición bajos.



Método de Víctor Meyer



Se pesa el líquido en una ampolleta de vidrio, después se vaporiza y se determina el volumen a una temperatura y presión barométrica definidas. Finalmente, el peso molecular se obtiene sustituyendo estos valores en la ecuación:

$$M = \frac{gRT}{PV}$$

Método de densidades límite

Es un método para minimizar las divergencias con respecto del comportamiento ideal, en la determinación precisa de masas molares.

Se basa en la afirmación de que cuando la presión tiende a cero la ecuación de los gases ideales es válida para cualquier gas.



$$M = \rho RT / P$$

Lo anterior es aplicable sólo a gases que cumplan con el modelo ideal, pero bajo ciertas condiciones de temperatura es posible aplicarlo a vapores de líquidos volátiles.

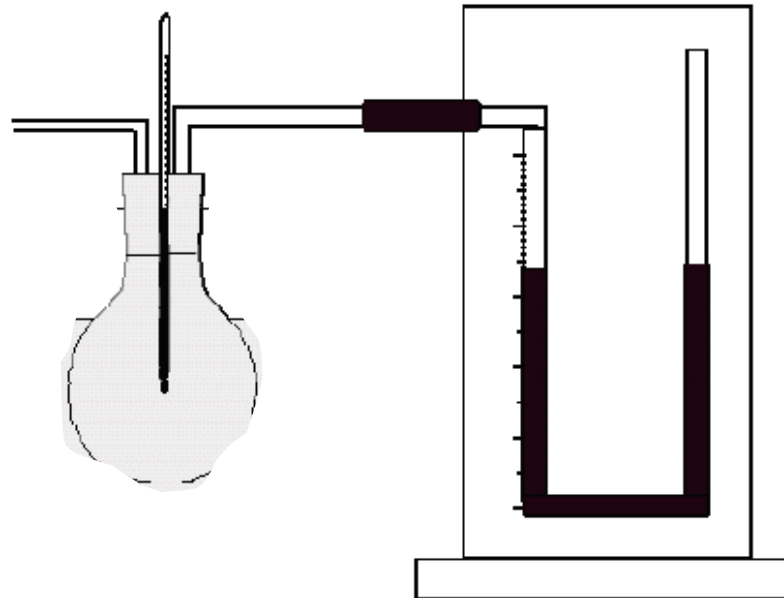
Si la temperatura del sistema es superior a la de ebullición del líquido volátil, al introducirlo en el sistema se evaporará, se aproximará al comportamiento de un gas y producirá un incremento en la presión del sistema. Este incremento en la presión corresponde a la presión parcial ejercida por el líquido evaporado.

Procedimiento experimental

Parte experimental

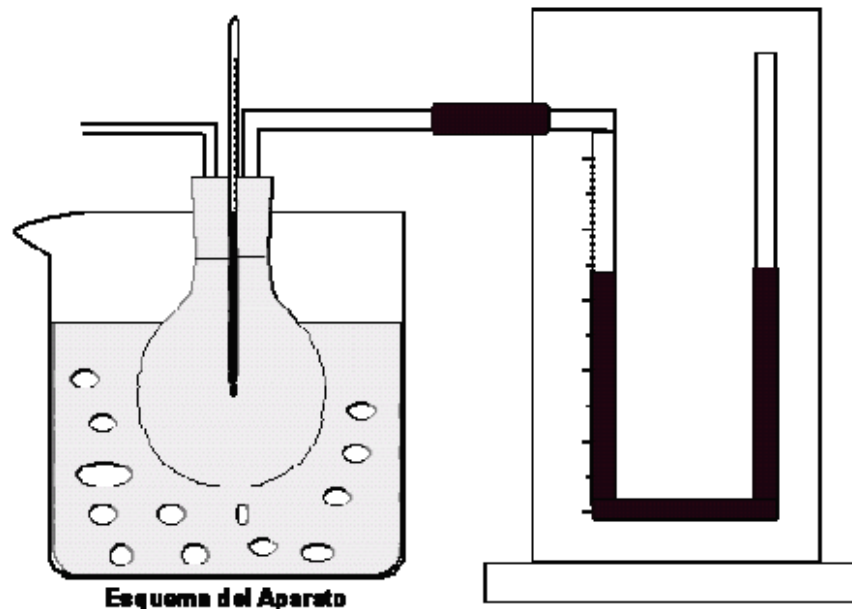
1.- Se verifica que el equipo esté limpio y seco

2.- Se monta el equipo y se verifica que no tenga fugas



2.- Se arma el aparato de la figura verificando que las uniones queden ajustadas para evitar fugas al efectuar el experimento.

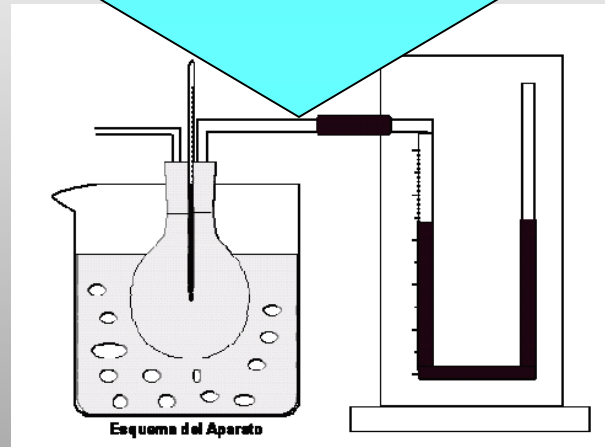
6.- Se introduce el matraz en el baño de agua a una temperatura constante de 70°C .



7.- Al introducir el matraz en el baño se incrementa la temperatura del aire contenido en el interior provocando su expansión y la salida de aire por el extremo abierto.

Se registra la temperatura a intervalos de un minuto (durante 20 min), y cuando ya no varíe apreciablemente se sella al tubo látex mediante el cierre de las valvula.

Se continúa el registro de la temperatura durante 5 minutos más. Considere ésta última temperatura como la de trabajo.

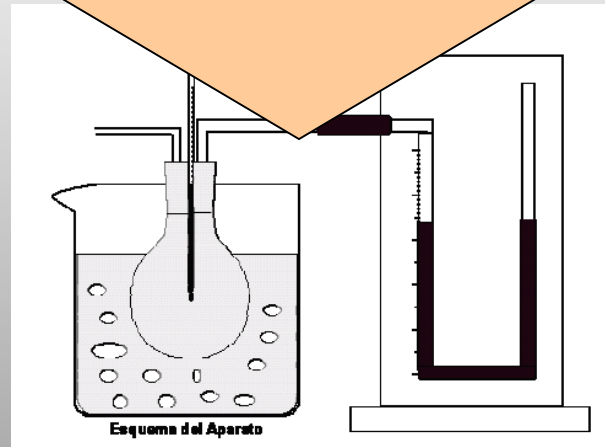


Se registra la diferencia de niveles de las ramas del manómetro de mercurio. Considere ésta como la presión manométrica inicial.

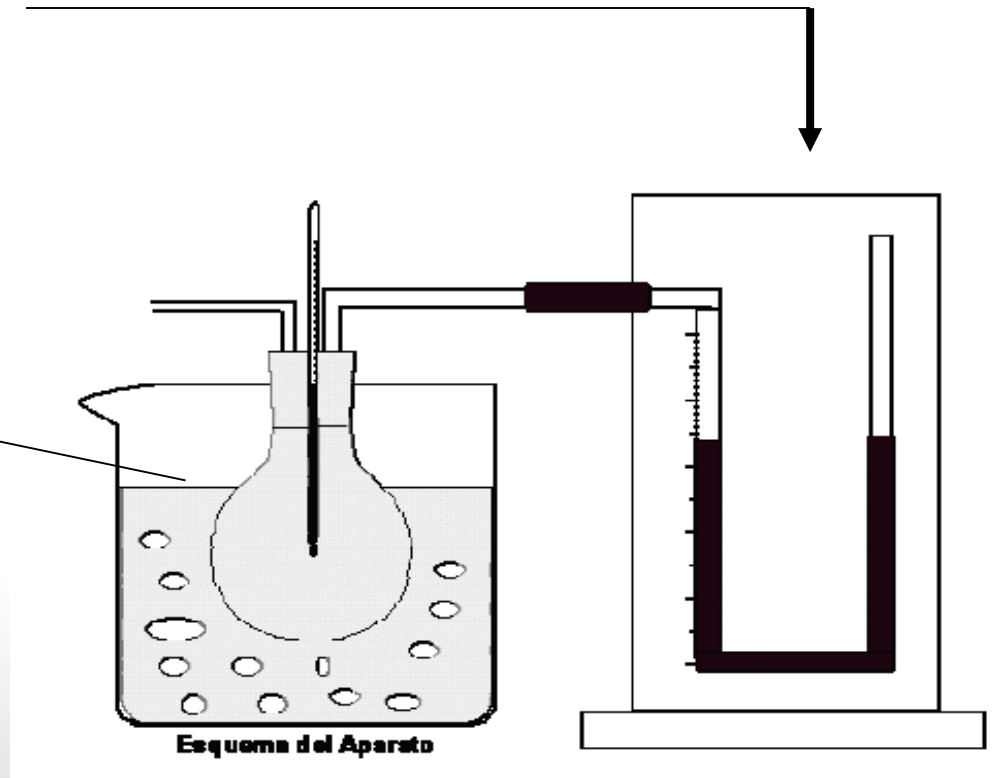
Se toma una muestra del liquido problema por medio de la jeringa y pesar con todo y tapón de la aguja

Se introduce la sustancia problema atreves del tapón del catéter cuidando de introducir toda la aguja.

Retirar la jeringa completa con todo y aguja y pesar nuevamente con todo y tapón protector de la aguja.



Se registra el incremento de presión cada 15 segundos durante 2 minutos.



CALCULOS

a). Se calcula la presión parcial del líquido evaporado (P_i) como la diferencia de presiones de los incisos "8" y "10"

b) Se calcula la masa molecular sustituyendo los parámetros experimentales en la ecuación:

$$M_i = \frac{m_i RT}{P_i V}$$

$$P_i = P_{aire} + P_{atm}$$

$$P_f = P_{aire} + P_{lv} + P_{atm}$$

$$P_t = (P_{aire} + P_{lv} + P_{atm}) - (P_{aire} + P_{atm})$$

$$P_t = \cancel{P_{aire}} + P_{lv} + \cancel{P_{atm}} - \cancel{P_{aire}} - \cancel{P_{atm}}$$

$$P_t = P_{lv}$$

donde:

T = temperatura absoluta (K)

m^i = masa del gas o vapor considerado

R = constante universal de los gases

P_i = presión parcial del gas i -ésimo

V = volumen del recipiente

M^i = masa molecular del gas i -ésimo

Datos experimentales a considerar

	equipo 1	equipo 2	equipo 5	equipo 4	equipo 3
masa Matraz vacío (g)	760	780	745	780	775
masa Matraz lleno (g)	1900	1890	1890	1895	1890
presion man (cm Hg)	2.69	5.8	2.4	3.4	4.7
masa jer vacia (g)	3.9631	3.9631	3.9631	3.9631	3.9631
masa jer llena (g)	4.0431	4.1431	4.0331	4.1631	4.2631
m muestra					
T (°C)	68	70	69	70	70
R					
M					

PROBLEMAS RESUELTOS

MOL= Masa de la sustancia g/mol

$$\text{N: } 14 * 2 = 28 \text{ g/mol}$$

$$\text{O}_2: 16.00 * 2 = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{CO}_2 = \text{C} + 2^\circ = (12 * 1) + (16 * 2) = 44 \text{ g/mol}$$

$$P_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} RT / V$$

$$P_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} RT / V$$

$$P_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} RT / V$$

$$1 \text{ mol} = 28 \text{ g N}_2 \quad \div$$
$$X \quad * \quad 78.08 \text{ g}$$

$$\text{N}_2 = 78.08 \% = 78.08 \text{ g N}_2 \rightarrow 78.08 * 1 \text{ mol} / 28 \text{ g} = 2.78 \text{ mol}$$

$$\text{O}_2 = 20.94 \% = 20.94 \text{ g O}_2 \rightarrow 20.94 \text{ g} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} \right) = 0.65 \text{ mol}$$

$$\text{CO}_2 = 0.35 \% = 0.35 \text{ g CO}_2 \rightarrow 0.35 \text{ g} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} \right) = 0.007 \text{ mol}$$

$$\text{Otros} = 0.63 \%$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{2.78 \text{ mol} * 0.0821 \text{ atm/K mol} * 289 \text{ K}}{20 \text{ L}} = 3.29 \text{ atm}$$

$$V = 20 \text{ L} \quad T = 16^\circ \text{C} + 273 = 289 \text{ K}$$

$$P_{N_2} = n_{N_2}RT/V$$

$$P_{O_2} = n_{O_2}RT/V$$

$$P_{CO_2} = n_{CO_2}RT/V$$

Ejercicio de Ley de Dalton de las presiones parciales

$$N_2 = 78.08 \% = 78.08 \text{ g } N_2 \rightarrow 78.08 * 1 \text{ mol} / 28 \text{ g} = 2.78 \text{ mol}$$

$$O_2 = 20.94 \% = 20.94 \text{ g } O_2 \rightarrow 20.94 \text{ g} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} \right) = 0.65 \text{ mol}$$

$$CO_2 = 0.35 \% = 0.35 \text{ g } CO_2 \rightarrow 0.35 \text{ g} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} \right) = 0.007 \text{ mol}$$

$$\text{Otros} = 0.63 \%$$

$$P_{N_2} = \frac{2.78 \text{ mol} * 0.082 \text{ atm/K mol} * 289 \text{ K}}{20 \text{ L}} = 3.29 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0.65 * 0.082 * 289 / 20 = 0.77 \text{ atm}$$

$$V = 20 \text{ L} \quad T = 16^\circ \text{C} + 273 = 289 \text{ K}$$

$$PV = nRT$$

Ley de los gases ideales.

Un tanque de acero tiene un volumen de 438 L y se llena con 0.885 Kg de O_2 . Calcular la presión de este gas a 21 °C.

$$V = 438L$$

$$T = 21\text{ °C} + 273 = 294\text{ K}$$

$$g\ O_2 = 0.885\text{kg} * 1000 = 885\text{ g} * 1\text{mol}/32\text{g} = 27.65\text{mol}$$

P = desconocida

$$P = nRT / V$$

$$P_{O_2} = \frac{27.65\ \text{mol} * 0.082\ \text{L atm/Kmol} * 294\ \text{K}}{428\ \text{L}}$$
$$= 1.55\ \text{atm}$$

Ley de los gases ideales.

Calcular la densidad (en g/L) del dióxido de carbono y el número de moléculas por litro a) en condiciones normales (0 °C y 1 atm) y b) a temperatura y presión ambientales (20 °C y 1 atm).

$$d = \text{masa/volumen} \quad PV = nRT \quad V = nRT/P \quad d = \frac{M \times P}{RT}$$

$$(a) \quad d = \frac{44.01 \text{g/mol} \times 1 \text{atm}}{0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 273 \text{K}} = 1.96 \text{g/L}$$

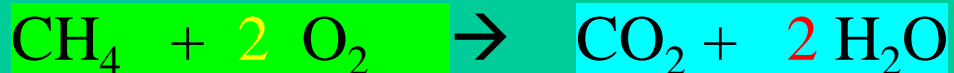
$$\frac{1.96 \text{g}}{\text{L}} \times \frac{\text{mol CO}_2}{44.01 \text{g CO}_2} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{moléculas}}{\text{mol}} = 2.68 \times 10^{22} \text{moléculas CO}_2/\text{L}$$

(b)

$$d = 1.83 \text{g/L}$$

$$2.50 \times 10^{22} \text{molecules CO}_2/\text{L}$$

¿Cuántos gramos de agua (H₂O) y CO₂ se producen en la combustión de 3 moles de metano CH₄ según la reacción:



$$1 - \text{C} - 1$$

$$4 - \text{H} - 2 * 2 = 4$$

$$4 = 2 * 2 - \text{O} - 2 + 2 = 4$$



$$1 \text{ mol CO}_2 = \text{C: } 12 * 1 = 12$$

$$\text{O: } 16 * 2 = \underline{32}$$

$$44$$

$$1 \text{ mol CO}_2 = 44 \text{ g CO}_2$$

$$3 \text{ mol CO}_2 = 132 \text{ g CO}_2$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} = \text{H: } 1 * 2 = 2$$

$$\text{O: } 16 * 1 = 16$$

$$18$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$6 \text{ mol H}_2\text{O} =$$

Mezclas de gases.

Se dispone de una mezcla sintética de aire que contiene un 79 mol % de N_2 , un 17 mol % de $^{16}O_2$, y un 4.0 mol % de $^{18}O_2$. La presión de la mezcla es de 0.75 atm. Calcular (a) la presión parcial de $^{18}O_2$ en la mezcla y (b) la densidad de la mezcla de gases, para una temperatura de $0^\circ C$.

$$(a) \quad \chi_{^{18}O_2} = \frac{4.0 \text{ mol\% } ^{18}O_2}{100} = 0.040$$

$$P_{^{18}O_2} = \chi_{^{18}O_2} \times P_{\text{total}} = 0.040 \times 0.75 \text{ atm} = 0.030 \text{ atm}$$

$$(b) \quad d = \frac{M \times P}{RT} \quad \rightarrow \quad d = \frac{29 \text{ g/mol} \times 0.75 \text{ atm}}{0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 273 \text{ K}} = 0.971 \text{ g/L}$$

$$M = 0.79 \times 28 \text{ g/mol } N_2 + 0.17 \times 32 \text{ g/mol } ^{16}O_2 + 0.04 \times 36 \text{ g/mol } ^{18}O_2 \\ = 29 \text{ gr /mol aire}$$