

**EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA**  
**(LICENCIATURA EN QUÍMICA, 4º, PLAN 2001)**

**EXPERIMENTO 5: Determinación de la masa molecular de un polímero mediante medidas de viscosidad y de osmometría de presión de vapor.**

**A) VISCOSIDAD.**

**CONCEPTOS CLAVE:** Viscosidad; viscosidad relativa e intrínseca; ecuación de Mark-Houwink; extrapolaciones de Huggins y Schultz-Blaschke; disoluciones de polímeros; masa molecular promedio.

**MATERIAL:**

- Cinco vasos de precipitados de 600 mL.
- Dos vasos de precipitados de 400 mL.
- Baño con termostato.
- Viscosímetro rotacional con soporte de apoyo.
- Siete husillos con soporte de apoyo.
- Un termómetro de 0 a 50 °C.
- Varilla de vidrio.
- Frasco lavador.

**PRODUCTOS:** Polietilenglicol (PEG), acetona y agua destilada.

## PROCEDIMIENTO OPERATIVO

- 1) Repasa el material del puesto de prácticas con la lista de material que se adjunta.
- 2) Estudia la bibliografía recomendada y el fundamento de la práctica (páginas 4 a 6 del presente guión), prestando especial atención a los conceptos clave señalados en la página anterior.
- 3) Lee detenidamente el manual de instrucciones del viscosímetro. Pon en funcionamiento el viscosímetro y el termostato.
- 4) Consulta con el profesor las dudas que tengas en este punto acerca del material a utilizar, del fundamento de la práctica y del funcionamiento de los instrumentos.
- 5) Mide las viscosidades de las disoluciones acuosas 6 g/dL, 9 g/dL, 12 g/dL, 15 g/dL y 18 g/dL de polietilenglicol (PEG) utilizando el husillo R1 a una velocidad de rotación de 100 rpm y teniendo cuidado de: a) hacer todas las medidas a una misma temperatura, comprendida entre 20 y 25 °C; b) limpiar el husillo y su protector, cada vez que se cambie de disolución, en primer lugar con un papel fino, lavar a continuación con acetona y secar finalmente con papel fino y limpio; c) evitar la formación de burbujas de aire en la superficie del husillo y d) colocar y atornillar cuidadosamente de forma vertical el husillo en el eje del viscosímetro con objeto de no forzarlo lateralmente.
- 6) Busca en un manual la viscosidad del agua a la temperatura a la que hayas realizado las medidas y calcula la viscosidad relativa de cada disolución. Haz una representación gráfica de  $(\eta_r - 1)/C_p$  frente a  $C_p$  y otra de  $(\eta_r - 1)/C_p$  frente a  $(\eta_r - 1)$ .
- 7) Obtén la viscosidad intrínseca del PEG utilizado en esta práctica a partir de los datos de las gráficas anteriores por los dos procedimientos que se indican en el apartado de Fundamentos (página 5). Calcula, asimismo, las constantes de Huggins y Schultz-Blaschke para este polímero.
- 8) Determina la masa molecular del PEG mediante la ecuación de Mark-Houwink sabiendo que los valores de los parámetros  $K$  y  $a$ , son 0.021 dL/g y 0.55, respectivamente.
- 9) ¿Puede variar la viscosidad de un fluido determinado con la velocidad de rotación de un husillo dado? Para una velocidad de rotación dada, ¿puede variar la viscosidad de un fluido con el tipo de husillo? ¿Qué husillo o husillos recomendarías para medir la viscosidad de líquidos muy viscosos?

- 10) Realiza la memoria de la práctica incluyendo todos los informes preliminares, los datos recopilados, los resultados obtenidos, la evaluación de los mismos y las respuestas a las cuestiones planteadas por el profesor a lo largo del desarrollo de la práctica.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lighfoot, *Fenómenos de Transporte*, Reverté, Madrid, 1982.
2. R. J. Sime, *Physical Chemistry: methods, techniques, and experiments*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1996.
3. I. N. Levine, *Físicoquímica*, Cuarta Edición, Volumen 2, McGraw-Hill, Madrid, 1996.
4. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Sexta Edición, Oxford University Press, Oxford, 1997.
5. I. Katime, *Química Física Macromolecular*, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1994.
6. A. Horta, *Macromoléculas*, Tomo 2, UNED, Madrid, 1982.

## **FUNDAMENTOS**

La viscosidad es un fenómeno físico relacionado con el transporte de la cantidad de movimiento en el seno de un fluido que no está en equilibrio, sino que se desplaza macroscópicamente en una determinada dirección. Cuanto más viscoso es un fluido mayor resistencia presenta a fluir. Desde un punto de vista microscópico, la viscosidad se entiende como la fricción entre capas adyacentes del fluido que se deslizan unas sobre otras: aquéllas que se mueven a menor velocidad tienden a frenar a las otras, mientras que las que se desplazan a mayor velocidad tienden a acelerar a las más lentas. Cuanto más viscoso es el fluido, más despacio se produce este transporte de cantidad de movimiento, perpendicular al desplazamiento macroscópico del fluido, y mayor tensión se genera, por tanto, entre las capas adyacentes. La viscosidad de un polímero en disolución es una propiedad importante para la determinación de su masa molecular promedio. En este tipo de disoluciones, la viscosidad es debida a dos contribuciones, la del disolvente y la del polímero, por lo que tendremos que separar ambos efectos.

La magnitud que mide el viscosímetro se denomina *coeficiente de viscosidad*, o simplemente, viscosidad, y se simboliza por  $\eta$ . Las unidades de  $\eta$  en el SI son  $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ , y en el CGS el poise, P, que es  $\text{dina}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Normalmente, las viscosidades se expresan en centipoises. Esta magnitud es, en el caso de un fluido newtoniano, independiente de la velocidad a la que se desplace el mismo y se mide como el cociente entre la tensión de rozamiento que ejercen unas capas de fluido sobre otras y el gradiente de velocidad que existe a través de ellas. En esta práctica, las medidas de viscosidad se efectúan mediante un viscosímetro rotacional (véase el Manual de Usuario), que se basa en medir la resistencia a rotar de un cilindro o disco sumergido en el seno del fluido.

La viscosidad relativa,  $\eta_r$ , de una disolución se define como el cociente entre la viscosidad de la disolución,  $\eta$ , y la viscosidad del disolvente puro,  $\eta_0$ , en nuestro caso agua, a la misma temperatura. Es una magnitud adimensional.

La viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , de una disolución polimérica está definida por:

$$[\eta] \equiv \lim_{C_p \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{C_p}$$

donde  $C_p$  es la concentración de polímero en disolución, en unidades de  $\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ . El cálculo de la viscosidad intrínseca se puede llevar a cabo de varias formas, aunque

en la mayoría de los casos se supone una variación lineal de alguna función de la viscosidad medida con  $C_p$ , al menos para disoluciones diluidas: (1) se efectúa un ajuste por mínimos cuadrados de  $(\eta_r - 1)/C_p$  frente a  $C_p$ , obteniéndose  $[\eta]$  a partir de la ordenada en el origen, y (2) se efectúa un ajuste por mínimos cuadrados de  $(\eta_r - 1)/C_p$  frente a  $(\eta_r - 1)$ , obteniéndose asimismo  $[\eta]$  a partir de la ordenada en el origen. El primero de estos procedimientos de determinación de la viscosidad intrínseca se basa en la fórmula de Huggins, según la cual:

$$\frac{\eta_r - 1}{C_p} = [\eta] + H_1 [\eta]^2 C_p + \dots$$

siendo  $H_1$  la llamada constante de Huggins, función de la estructura molecular del polímero, la cual se puede determinar a partir de la pendiente del ajuste. El segundo procedimiento tiene su origen en la fórmula de Schultz-Blaschke:

$$\frac{\eta_r - 1}{C_p} = [\eta] + H_2 [\eta](\eta_r - 1) + \dots$$

con  $H_2$  la constante de Schultz-Blaschke.

La viscosidad intrínseca de una disolución polimérica está empíricamente relacionada con la masa molecular promedio del polímero mediante la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \left( M_v / M^0 \right)^a$$

donde  $[\eta]$  viene dada en  $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $M_v$  es el promedio viscoso de la masa molecular del polímero en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M^0 = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y  $K$  y  $a$  son parámetros que dependen del disolvente, de la temperatura y del tipo de polímero. Los polímeros sintéticos suelen ser *polidispersos* (las moléculas de un mismo polímero en disolución son de distintas longitudes y, por tanto, masas), a diferencia de los polímeros naturales, que son *monodispersos*. Es por ello por lo que los diferentes métodos experimentales de determinación de la masa molecular de un polímero sintético obtienen un promedio de su masa molecular, promedio que, además, suele ser diferente según sea la propiedad que se mida. Además del promedio viscoso que obtenemos en la parte A de esta práctica, existe la masa molar promedio en número (que se determina, por ejemplo, por medidas de presión osmótica y otras propiedades coligativas de las disoluciones poliméricas, véase la parte B de esta práctica) y la masa molar promedio en peso (que se obtiene, por ejemplo, a partir

de medidas de *scattering* de luz), entre otras. El promedio viscoso de la masa molecular de un polímero se define por:

$$M_v \equiv \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

con  $N_i$  el número de moléculas por unidad de volumen que poseen la masa molecular  $M_i$ .

## **B) OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR.**

**CONCEPTOS CLAVE:** Propiedades coligativas de las disoluciones; descenso de la presión de vapor; disoluciones de polímeros; masa molecular promedio.

**MATERIAL:**

- Osmómetro de presión de vapor con celda de vidrio.
- Seis jeringuillas portamuestras.
- Tres vasos de precipitados de 100 mL.
- Tres matraces aforados de 25 mL.
- Un embudo.
- Una pipeta aforada de 20 mL.
- Cucharilla metálica.
- Vidrio de reloj.
- Frasco lavador, pipeta Pasteur y pera de goma.

**PRODUCTOS:** Polietilenglicol (PEG) y agua destilada.

## **PROCEDIMIENTO OPERATIVO**

- 1) Repasa el material del puesto de prácticas con la lista de material que se adjunta.
- 2) Estudia la bibliografía recomendada y el fundamento de la práctica (páginas 10 y 11 del presente guión), prestando especial atención a los conceptos clave señalados en la página anterior.
- 3) Lee detenidamente el manual de instrucciones del osmómetro.
- 4) Consulta con el profesor las dudas que tengas en este punto acerca del material a utilizar, del fundamento de la práctica y del funcionamiento de los instrumentos.
- 5) Rellena la celda del osmómetro con 20 mL de agua destilada procurando empapar los filtros de papel que hay en su interior. Coloca el cabezal de la celda e introduce ésta con sumo cuidado en el osmómetro. Pon en marcha el instrumento.
- 6) Introduce con cuidado dos jeringuillas con agua destilada en los orificios rojo y amarillo del cabezal del osmómetro.
- 7) Coloca en los orificios numerados 1-4 sendas jeringuillas con las siguientes disoluciones acuosas del PEG de masa molecular desconocida: 6 g/dL, 9 g/dL, 12 g/dL y 15 g/dL. Estas disoluciones son las mismas que se utilizan en el experimento de viscosimetría (parte A de la presente práctica).
- 8) Una vez que se haya estabilizado la temperatura, efectúa el test del aparato.
- 9) Mientras se estabiliza la presión de vapor dentro de la celda del osmómetro (unos 30 min), prepara las siguientes disoluciones de PEG-8000: 0.8 g, 1.2 g y 1.6 g, utilizando en todos los casos 10 g de agua destilada como disolvente. Utiliza el agitador magnético *sin calefacción* si es necesario. Guarda estas disoluciones en los matraces aforados.
- 10) Efectúa el ajuste del cero del osmómetro con el disolvente.
- 11) Realiza las medidas de las disoluciones acuosas 6 g/dL, 9 g/dL, 12 g/dL y 15 g/dL del PEG de masa molecular desconocida teniendo cuidado de: a) hacer todas las medidas en orden creciente de concentraciones; b) procurar que las dos gotas colocadas en los termistores (la del disolvente y la de la disolución) tengan aproximadamente el mismo tamaño y estén colocadas en los extremos de los mismos; c) aclarar el termistor con varias gotas de cada disolución antes de depositar la gota definitiva; d) esperar a que la medida se estabilice antes de anotarla; y e) repetir cada medida al menos tres veces.

- 12) Realiza las medidas de las tres disoluciones que previamente has preparado del PEG-8000, siguiendo las mismas indicaciones del paso anterior. No te olvides de introducir una jeringuilla vacía en el último orificio del cabezal.
- 13) Representa gráficamente los tres valores de  $\Delta R/m_B$  frente a la molalidad (en moles soluto/Kg disolvente) para estas últimas medidas. Realiza un ajuste por mínimos cuadrados y obtén  $K_{\text{calib}}$  de la ordenada en el origen.
- 14) Representa gráficamente los cuatro valores de  $\Delta R/c_B$  frente a la concentración (en g soluto/Kg disolvente) para las medidas del PEG de masa molecular desconocida. Realiza un ajuste por mínimos cuadrados y obtén  $K_{\text{med}}$  de la ordenada en el origen.
- 15) Calcula finalmente la masa molecular promedio del PEG problema según se explica en el apartado de Fundamentos (página 11 del presente guión). Compara el resultado con el obtenido en el experimento de viscosidad. ¿Deberían ser iguales ambos resultados?, ¿por qué?
- 16) Deduce la ecuación que relaciona  $\Delta T$  con la molalidad del soluto para disoluciones muy diluidas (puedes consultar, por ejemplo, el Capítulo 12 del Levine).
- 17) Realiza la memoria de la práctica incluyendo todos los informes preliminares, los datos recopilados, los resultados obtenidos, la evaluación de los mismos y las respuestas a las cuestiones planteadas por el profesor a lo largo del desarrollo de la práctica.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. I. N. Levine, *Físicoquímica*, Cuarta Edición, Volumen 1, McGraw-Hill, Madrid, 1996.
2. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Sexta Edición, Oxford University Press, Oxford, 1997.
3. I. Katime, *Química Física Macromolecular*, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1994.
4. A. Horta, *Macromoléculas*, Tomo 2, UNED, Madrid, 1982.
5. R. Rothchild, *J. Chem. Educ.*, 59 (1982), 672-673.

## FUNDAMENTOS

El descenso de la presión de vapor es una propiedad coligativa de las disoluciones análoga al descenso crioscópico y al ascenso ebulloscópico. La presión de vapor de un disolvente en una disolución es menor que la presión de vapor del disolvente puro y este descenso, que está relacionado con la actividad del disolvente en la disolución, se puede relacionar a su vez fácilmente con la masa molecular del soluto, supuesto éste no volátil (disoluciones de sólidos en líquidos, por ejemplo). La medida de descensos crioscópicos y ascensos ebulloscópicos es útil para determinar masas moleculares de solutos de bajo peso molecular, pero para solutos macromoleculares como los polímeros estos descensos y/o ascensos son demasiado pequeños para poder ser medidos con precisión. Por otra parte, la presión osmótica (otra propiedad coligativa), la cual se suele medir utilizando osmómetros de membrana, se utiliza preferentemente para la determinación de masas moleculares muy altas de macromoléculas en disolución (mayores de unos  $25000 \text{ g mol}^{-1}$ ), mientras que para masas moleculares intermedias (comprendidas entre, aproximadamente,  $100$  y  $25000 \text{ g mol}^{-1}$ ) se prefiere utilizar el osmómetro de presión de vapor. La determinación de masas moleculares por osmometría de presión de vapor no es sólo común en el caso de polímeros sino que también se utiliza para fármacos y otros compuestos para los cuales la espectrometría de masas no resulta viable debido a la imposibilidad, en estos casos, de generar por impacto electrónico iones moleculares observables. Otra importante ventaja de esta técnica es que permite determinaciones precisas con cantidades muy pequeñas de muestra (menores de  $1 \text{ mL}$  para cada disolución).

El osmómetro de presión de vapor mide la diferencia de resistencia eléctrica ( $\Delta R$ ) que se establece entre los dos termistores de un par termoeléctrico cuando en uno de ellos se coloca una gota de disolvente puro y en el otro una gota de disolución, todo ello en un ambiente saturado de vapor del disolvente. Esa diferencia de resistencia se debe a la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) que se establece entre ambos termistores debida a la diferente velocidad de condensación del vapor en cada uno de ellos. Como  $\Delta T$  y  $\Delta R$  están relacionadas por una constante ( $q$ ) que depende del instrumento y, a su vez,  $\Delta T$  está relacionada con la molalidad del soluto ( $m_B$ ) por:

$$\Delta T \approx \frac{M_A R (T^*)^2}{\Delta H_{m,v,A}} m_B$$

siempre que se trabaje con disoluciones muy diluidas (nota la similitud de esta expresión con la más habitual del descenso crioscópico; aquí  $T^*$  es la temperatura del vapor del disolvente puro y  $\Delta H_{m,v,A}$  es la entalpía molar de vaporización del disolvente de masa molar  $M_A$  a la temperatura  $T^*$ ), podemos escribir:

$$M_B \approx \frac{M_A R (T^*)^2}{\Delta H_{m,v,A}} \frac{c_B}{\Delta T} \approx \frac{M_A R (T^*)^2}{\Delta H_{m,v,A}} \frac{c_B}{q \Delta R} = \frac{K_{calib}}{\left( \frac{\Delta R}{c_B} \right)_0} = \frac{K_{calib}}{K_{med}}$$

siendo  $c_B$  la concentración de la disolución en unidades (g soluto/Kg disolvente). A partir de la relación anterior podemos obtener la masa molecular del soluto una vez conocida la constante  $K_{calib}$ , la cual se determina previa calibración del instrumento con una disolución con soluto de masa molecular conocida (el subíndice 0 en la fórmula anterior significa *a dilución infinita*, condición bajo la cual la fórmula es exacta).

Para realizar la calibración del instrumento se efectúan medidas de  $\Delta R$  para varias disoluciones de diferentes concentraciones de un soluto de masa molecular conocida (en nuestro caso, el PEG-8000) y se realiza un ajuste por mínimos cuadrados de  $\Delta R/m_B$  frente a  $m_B$ , con  $m_B$  en mol/Kg. Cuando las disoluciones están diluidas este ajuste es aproximadamente lineal y se obtiene  $K_{calib}$  de la ordenada en el origen (paso 13 del guión). Para determinar la masa molecular del polímero problema se efectúan también varias medidas con disoluciones de diferentes concentraciones y se realiza un ajuste lineal de  $\Delta R/c_B$  frente a  $c_B$ , con  $c_B$  en g/Kg. De la ordenada en el origen de este ajuste obtenemos  $K_{med}$  (paso 14 del guión), calculando finalmente  $M_B$  del soluto problema mediante la fórmula anterior.

La masa molecular obtenida por medidas de osmometría de presión de vapor (y, en general, a partir de medidas de cualquier propiedad coligativa) es el promedio en número de la masa molecular, definido por:

$$M_B \equiv \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

con  $N_i$  el número de moléculas por unidad de volumen que poseen la masa molecular  $M_i$ . Esta definición difiere de la del promedio viscoso de la masa molecular (página 6 del presente guión) y de otros promedios que suelen hacerse (promedio en peso, promedio z, etc.). Para un polímero polidisperso, normalmente  $M_B < M_v$ , definiéndose la polidispersidad del polímero por el cociente  $M_v/M_B$ .