

PRÀCTICA 3

Estudi cinètic de la decoloració de la fenolftaleïna en medi bàsic

Material

1 espectrofotòmetre
 2 cubetes d'espectrofotòmetre
 1 pipeta aforada de 5 mL
 1 pipeta aforada de 10 mL
 1 pipeta graduada de 10 mL
 1 pipeta aforada de 20 mL
 1 pipeta graduada de 25 mL
 2 micropipetes
 1 matràs aforat de 200 mL
 1 matràs aforat de 500 mL
 3 matrassos erlenmeyer de 250 mL
 1 bureta 50 mL

3 vasos de precipitats de 100 mL
 1 vas de precipitats de 250 mL
 1 vareta de vidre / 1 comptagotes/ 1 pesasubstàncies
 1 flascó llavador/ 1 embut/ 1 propipeta

Productes

Clorur sòdic
 Hidròxid sòdic
 Dissolució alcohòlica de fenolftaleïna al 0.08%
 Ftalat àcid de potassi

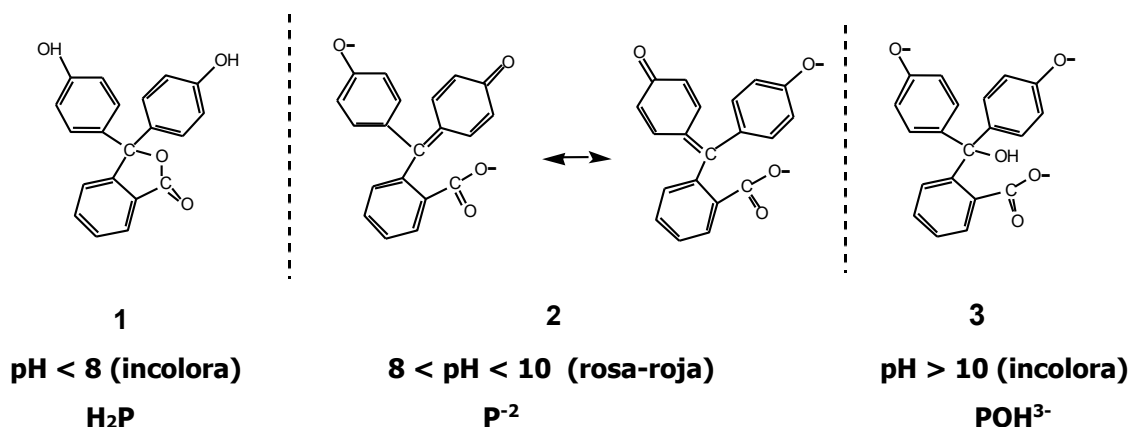
Objectius

1. Determinar l'equació de velocitat de la reacció de decoloració de la fenolftaleïna en medi bàsic mitjançant espectroscòpia d'absorció en condicions d'irreversibilitat i reversibilitat.
2. Determinar seqüencialment paràmetres cinètics: ordres parcials, constants aparents i constants absolutes de velocitat.
3. Aplicar el mètode d'aïllament d'Ostwald.
4. Analitzar l'efecte de la concentració en la velocitat de reacció.
5. Manejar un espectrofotòmetre per mesurar absorbàncies i relacionar aquestes amb la concentració.

Fonaments teòrics

La fenolftaleïna es fa servir principalment com a indicador àcid-base per a determinar el punt d'equivalència en una valoració, en el qual la dissolució passa de ser incolora a prendre un color rosa-roig. Ara bé, si en el punt final hi ha base en excés, s'observa que el color rosa de la fenolftaleïna desapareix quan passa un cert temps. Aquest fet no és degut al procés de valoració, i el seu estudi és un bon exemple d'una reacció amb una cinètica de pseudoprimer ordre.

La fenolftaleïna no és un indicador simple amb un parell àcid-base conjugat del tipus HIn/In^- , sinó que presenta estructures bastant complexes. Les estructures de les formes més importants de la fenolftaleïna són:



La fenolftaleïna és incolora a pH inferiors a 8 i presenta l'estructura 1 (H₂P). Quan el pH val de 8 a 10, els protons fenòlics s'eliminen i s'obri l'anell de lactona, que dóna lloc a la familiar forma rosa-roja amb l'estructura 2 (P²⁻). A pH més alts, el color rosa es decolora lentament i es forma l'estructura 3 (POH³⁻). Tots els canvis de color són reversibles; mentre que la conversió de H₂P a P²⁻ és molt ràpida i completa, la conversió de P²⁻ a POH³⁻ a pH superior és bastant lenta, de manera que la seua velocitat es pot mesurar fàcilment.

La decoloració de la fenolftaleïna en medi bàsic es pot representar per la reacció:



i la llei de velocitat es pot expressar com a:

$$v = k_1[P^{2-}]^n [OH^{-}]^m - k_{-1}[POH^{3-}]^p \quad (2)$$

Com que se sap que la velocitat de reacció és d'ordre 1 respecte de la fenolftaleïna, tant en la reacció directa com en la inversa (n=p=1):

$$v = k_1[P^{2-}] [OH^{-}]^m - k_{-1}[POH^{3-}] \quad (3)$$

Si la mescla inicial de la reacció és una dissolució fortament bàsica, la concentració de OH⁻ és molt més gran que la concentració de fenolftaleïna ([OH⁻]/[P²⁻] > 10⁴), i podem considerar que la concentració de OH⁻ es manté constant al llarg de les mesures ([OH⁻]₀ = [OH⁻] = ct). Així, doncs, la llei de velocitat es pot expressar així:

$$v = k_{ap}[P^{2-}] - k_{-1}[POH^{3-}] \quad (4)$$

on k_{ap} és una constant aparent de velocitat:

$$k_{ap} = k_1[OH^{-}]_0^m \quad (5)$$

Atès que la forma P²⁻ té un color intens, la conversió de P²⁻ a POH³⁻ es pot seguir mesurant els canvis en l'absorbància de la dissolució. Aquesta magnitud està relacionada amb la concentració a través de la llei **de Lambert-Beer**:

$$A = \varepsilon \ell [c] = ct [P^{2-}] \quad (6)$$

on ε és el coeficient d'absorció molar (propi de la substància i constant a una longitud d'ona, λ); ℓ és el camí òptic (o gruix de la cubeta) i [c] és la concentració molar de la dissolució.

Es pot dur a terme l'experiment en dues condicions diferents:

- tractament **irreversible**: en els primers instants de la reacció.
- tractament **reversible**: deixant que la reacció assolisca l'equilibri.

a) Tractament irreversible

Mentre que les concentracions de reactius i productes estiguen lluny dels valors d'equilibri, es pot considerar que la velocitat inversa és negligible enfront de la directa, per tant l'equació (4) queda:

$$v = -\frac{d[P^{2-}]}{dt} = k_{ap}[P^{2-}] \quad (7)$$

que és de pseudoprimer ordre respecte de la fenolftaleïna. Integrant l'equació (7) entre $t=0$ i $t=t$, i reordenant, queda:

$$\ln[P^{2-}]_t = \ln[P^{2-}]_0 - k_{ap}t \quad (8)$$

i utilitzant l'equació de Lambert-Beer (6), queda en funció de les absorbàncies:

$$\ln A_t = \ln A_0 - k_{ap}t \quad (9)$$

on A_t és l'absorbància de la fenolftaleïna en el temps t . Per tant, una representació de $\ln A_t$ enfront del temps ha de donar una línia recta (si la reacció és de pseudoprimer ordre) amb un pendent igual a $-k_{ap}$, que ens permetrà determinar la constant aparent de velocitat.

Si tenim valors de k_{ap} a diferents $[OH^-]_0$, podem obtenir l'ordre parcial respecte de OH^- (m) i la constant absoluta de velocitat (k_1), prenent tan sols logaritmes en l'equació (5) per obtenir l'equació d'una recta:

$$\ln k_{ap} = \ln k_1 + m \ln [OH^-]_0 \quad (10)$$

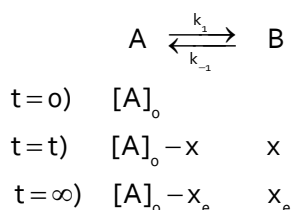
Una altra manera de determinar la constant k_1 és obtenir-la per a cada experiència i fer-ne la mitjana, segons:

$$k_{1,i(\text{irrev})} = \frac{k_{ap,i}}{[OH^-]_0} \quad (11)$$

assumint el valor de $m=1$.

b) Tractament reversible

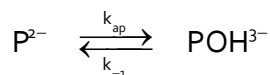
Quan la reacció està prop de l'equilibri, no es pot menystenir la reacció inversa. Així, plantejarem ara una reacció reversible de primer ordre senzilla, amb un sol reactiu del tipus:



on $[A]_0$ i x_e són coneguts. Per tant, en un instant qualsevol i en l'equilibri, les concentracions de reactiu són, respectivament, $[A]_t = [A]_0 - x$ i $[A]_e = [A]_0 - x_e$. L'equació integrada corresponent és:

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \ln \frac{[A]_0 - [A]_e}{[A]_t - [A]_e} = (k_1 + k_{-1})t \quad (12)$$

En el nostre cas, la reacció reversible de primer ordre respecte de la fenolftaleïna és:



La seua equació de velocitat, la donarà l'equació (4), i l'equació integrada de velocitat (vegeu equació (12)), serà:

$$\ln \frac{[P^{2-}]_0 - [P^{2-}]_e}{[P^{2-}]_t - [P^{2-}]_e} = (k_{ap} + k_{-1})t \quad (13a)$$

on

$$k_{-1} = k_{ap} \frac{[P^{2-}]_e}{[P^{2-}]_0 - [P^{2-}]_e} \quad (13b)$$

Fent ús de la llei de Lambert-Beer, en funció d'absorbàncies, l'equació (13a) s'escriurà:

$$\ln(A_t - A_e) = \ln(A_0 - A_e) - (k_{ap} + k_{-1})t \quad (14a)$$

o substituint (13b) en (14a), queda finalment:

$$\ln(A_t - A_e) = \ln(A_0 - A_e) - k_{ap} \left(\frac{A_0}{A_0 - A_e} \right) t \quad (14b)$$

On A_e és l'absorbància a temps infinit quan la reacció arriba a l'equilibri. Atès que el valor de A_e és conegut, es pot representar $\ln(A_t - A_e)$ enfront del temps i obtenir k_{ap} i k_{-1} de l'ajust, ja que si comparem les equacions (14a) i (14b), s'arriba a:

$$k_{-1} = k_{ap} \left(\frac{A_e}{A_0 - A_e} \right) \quad (15)$$

Finalment, la constant absoluta de la reacció directa s'obté a partir de l'equació (5) aplicada a condicions reversibles i assumint ordre $m=1$:

$$k_{1(\text{rev})} = \frac{k_{ap(\text{rev})}}{[OH^-]_0} \quad (16)$$

Dissolucions

1. 500 mL de dissolució de NaOH 0.3 M, a partir del sòlid.
2. 200 mL de dissolució de NaCl 0.3 M, a partir del sòlid (després de valorar la dissolució de sosa).

Procediment experimental

El mètode utilitzat per a seguir la cinètica de la reacció consisteix a registrar l'absorbància de la fenolftaleïna, en dissolucions fortament bàsiques, en funció del temps. La reacció se seguirà partint de quatre dissolucions de concentració diferent de NaOH per tenir 4 sèries diferents d'absorbància.

Treballarem a longitud d'ona 550 nm i a temperatura constant de 25 °C.

Per a una concentració determinada de NaOH, la velocitat de decoloració augmenta a mesura que ho fa la força iònica. A fi de mantenir la força iònica constant, es preparen dissolucions de NaOH i de NaCl de la mateixa concentració, 0.30 M. Per a preparar les dissolucions de sosa més diluïdes, s'ha de diluir la dissolució 1 amb la dissolució 2, és a dir, la dissolució de NaCl es farà servir com a dissolvent en comptes d'aigua per tal de mantenir constant la força iònica.

1. Connecteu l'espectrofotòmetre almenys 15 minuts abans de la mesura, ajusteu la temperatura de termostatització a 25°C i la longitud d'ona a 550 nm.
2. Prepareu la dissolució de NaOH aproximadament 0.3 M.
3. Valoreu la dissolució de sosa 0.3 M amb ftalat àcid de potassi (per gastar un volum de sosa d'uns 20 mL) i fenolftaleïna com a indicador. Repetiu almenys 3 vegades.
4. Prepareu la dissolució de NaCl de la mateixa concentració que la sosa que acabeu de valorar.
5. Mesureu l'absorbància de cada sèrie en funció del temps a $\lambda = 550$ nm.

Notes **i precaucions**: **(1)** La cel·la de l'espectrofotòmetre ha d'estar neta, s'ha de rentar amb el blanc corresponent i no s'han de tocar les parets amb els dits. **(2)** L'absorbància inicial de les dissolucions problema ha de ser aproximadament 1.

Es faran quatre sèries de mesures i es recomana començar per la sèrie de concentració de NaOH major.

Cal llegir atentament les instruccions que acompanyen a l'espectrofotòmetre.

SÈRIE 1: Dissolució de NaOH 0.3 M

- a) Prepareu el blanc: en aquest cas és la mateixa dissolució de NaOH 0.3 M.
- b) Després de rentar-la bé amb aquesta dissolució, poseu 2700 μ L en la cubeta.
- c) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància (ZERO).

- d) Traieu la cubeta i afegiu 25 μL de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 1.
- e) Mesureu l'absorbància (sense traure la cubeta) cada 30 segons durant 300 segons. (READ).

SÈRIE 2: Dissolució de NaOH 0.2 M

- a) Prepareu el blanc en un vas de precipitats: 20 mL de NaOH 0.3 M i 10 mL de NaCl 0.3 M.
- b) Després de rentar-la bé amb aquesta dissolució, poseu 2700 μL en la cubeta.
- c) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància (ZERO).
- d) Traieu la cubeta i afegiu 25 μL de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 2.
- e) Mesureu l'absorbància (sense traure la cubeta) cada 30 segons durant 600 segons. (READ).

SÈRIE 3: Dissolució de NaOH 0.1 M

- a) Prepareu el blanc en un vas de precipitats: 10 mL de NaOH 0.3 M i 20 mL de NaCl 0.3 M.
- b) Després de rentar-la bé amb aquesta dissolució, poseu 2700 μL en la cubeta.
- c) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància (ZERO).
- d) Traieu la cubeta i afegiu 25 μL de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 3.
- e) Mesureu l'absorbància (sense traure la cubeta) cada 30 segons durant 300 segons. (READ).

SÈRIE 4: Dissolució de NaOH 0.07 M

- a) Prepareu el blanc en un vas de precipitats: 7 mL de NaOH 0.3 M i 23 mL de NaCl 0.3 M.
- b) Després de rentar-la bé amb aquesta dissolució, poseu 2700 μL en la cubeta.
- c) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància (ZERO).
- d) Traieu la cubeta i afegiu 25 μL de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 4.
- e) Mesureu-ne l'absorbància cada 30 segons durant 4800 segons. (En aquesta sèrie, a partir dels 15 minuts comença a ser important la reacció inversa, i per a poder fer el tractament reversible adequat fa falta arribar a l'equilibri, aproximadament 1 hora després de començar la reacció).

Nota: Recordeu que hi ha recipients per a depositar-hi els residus en acabar l'experiència.

Resultats experimentals: presentació de les dades

1. Tabuleu les dades necessàries per a preparar les dissolucions: calculades i reals.
2. Recolliu en una taula els resultats de la valoració de la sosa.
3. Presenteu en una altra taula les absorbàncies mesurades en cada sèrie en funció del temps.

Tractament i discussió de resultats

1. Recalculeu la concentració real de sosa des de la valoració amb l'error aleatori, i amb aquesta la de NaCl i la de les dilucions.

2. Tractament irreversible:

- 2.1 Dibuixeu en la mateixa gràfica els valors de $\ln A_t$ enfront del temps per a les quatre sèries (per a la sèrie 4 només fins als 600 segons), i comproveu que la reacció és de pseudoprimer ordre respecte a la fenolftaleïna (equació 9).
- 2.2 Obteniu, del pendent dels ajustos de les rectes anteriors, les constants de velocitat aparents de cada sèrie.
- 2.3 Representeu l'equació (10) i obteniu del pendent de l'ajust l'orde de reacció respecte de l'ió oxhidril m .
- 2.4 Calculeu la constant absoluta de velocitat ($k_{1(irrev)}$) (equació 11) amb l'error aleatori.

3. Tractament reversible (només per a la sèrie 4):

- 3.1 Determineu el valor de k_{ap} per a la sèrie 4 representant l'equació (14b) i el valor de k_{-1} (equació 15). Obteniu $k_{1(rev)}$ a partir de l'equació (16) i la concentració de OH^- de la sèrie 4. Compareu-lo amb el que s'ha obtingut mitjançant el tractament irreversible (apartat 2.4).
- 3.2 Compareu els valors de $k_{ap,4(rev)}$ amb els de $k_{ap,4(irrev)}$ i comenteu-los.
- 3.3 Compareu els valors de k_1 i k_{-1} i comenteu-los.

4. Calculeu la força iònica, I , del medi en cada sèrie, i comproveu que es manté constant.

- 4.1 Recalculeu les concentracions reals de NaOH, de NaCl i la de fenolftaleïna inicial ($M_r = 318.33$) en cada una de les dissolucions problema.
- 4.2 Calculeu la força iònica del medi a partir de l'equació $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|^2$, on m_i i z_i són la molalitat i la càrrega de cada ió present en el medi, respectivament. La relació entre molalitat i molaritat és $c_i = \rho_1 m_i$ i la densitat de l'aigua, $\rho_1 = 1 \text{ g/mL}$.