

PRÁCTICA 3

Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

Material

1 espectrofotómetro
2 cubetas de espectrofotómetro
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 micropipetas
1 matraz aforado de 200 mL
1 matraz aforado de 500 mL
3 matraces erlenmeyer de 250 mL
1 bureta 50 mL

3 vasos de precipitados de 100 mL

1 vaso de precipitados de 250 mL
1 varilla de vidrio / 1 cuentagotas/ 1 pesasustancias
1 frasco lavador/ 1 embudo/ 1 propipeta

Productos

Cloruro sódico
Hidróxido sódico
Disolución alcohólica de fenolftaleína al 0.08%
Ftalato ácido de potasio

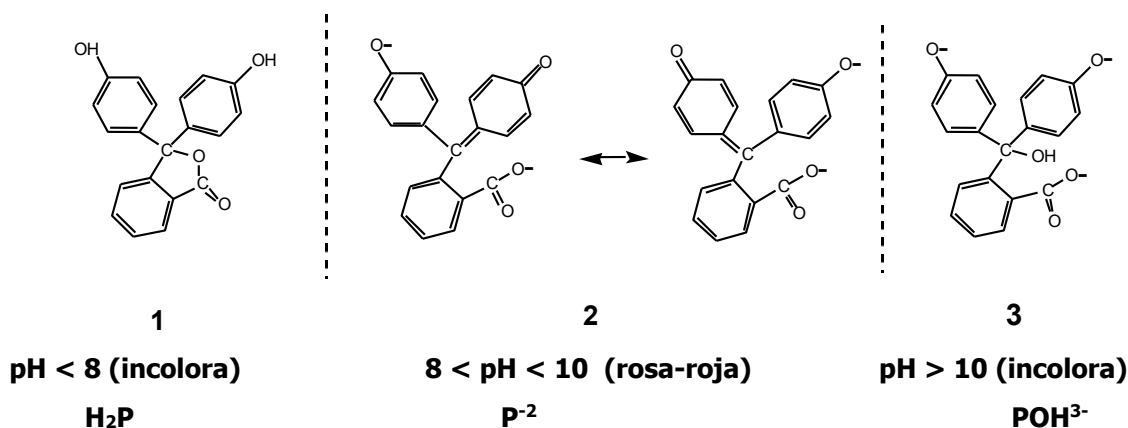
Objetivos

1. Determinar la ecuación de velocidad de la reacción de decoloración de la fenolftaleína en medio básico mediante espectroscopia de absorción en condiciones de irreversibilidad y reversibilidad.
2. Determinar secuencialmente parámetros cinéticos: órdenes parciales, constantes aparentes y constantes absolutas de velocidad.
3. Aplicar el método de aislamiento de Ostwald.
4. Analizar el efecto de la concentración en la velocidad de reacción.
5. Manejar un espectrofotómetro para medir absorbancias y relacionar éstas con la concentración.

Fundamentos teóricos

La fenolftaleína se usa, principalmente, como indicador ácido-base para determinar el punto de equivalencia en una valoración, en el cual la disolución pasa de ser incolora a tomar un color rosa-rojo. Ahora bien, si en el punto final hay base en exceso, se observa que el color rosa de la fenolftaleína desaparece al transcurrir cierto tiempo. Este hecho no se debe al proceso de valoración, y su estudio es un buen ejemplo de una reacción cuya cinética es de pseudoprimer orden.

La fenolftaleína no es un indicador simple con un par ácido-base conjugado del tipo HIn/In^- , sino que presenta estructuras bastante complejas. Las estructuras de las formas más importantes de la fenolftaleína son:



La fenolftaleína es incolora a pHs inferiores a 8 y presenta la estructura 1 (H₂P). Cuando el pH vale de 8 a 10, los protones fenólicos se eliminan y se abre el anillo de lactona dando lugar a la familiar forma rosa-roja con la estructura 2 (P²⁻). A pH más altos el color rosa se decolora lentamente produciendo la estructura 3 (POH³⁻). Todos los cambios de color son reversibles y mientras la conversión de H₂P a P²⁻ es muy rápida y completa, la conversión de P²⁻ a POH³⁻ a pH superior es suficientemente lenta de modo que su velocidad puede medirse fácilmente.

La decoloración de la fenolftaleína en medio básico puede representarse por la reacción:



y la ley de velocidad puede expresarse como:

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

y como se sabe que la velocidad de reacción es de orden uno respecto a la fenolftaleína tanto en la reacción directa como en la inversa (n=p=1):

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

Si la mezcla inicial de la reacción es una disolución fuertemente básica, la concentración de OH⁻ es mucho mayor que la de fenolftaleína ([OH⁻]/[P²⁻] > 10⁴), y podremos considerar que la concentración de OH⁻ permanece constante a lo largo de las medidas ([OH⁻]₀ = [OH⁻] = cte). Así pues la ley de velocidad se podrá expresar:

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

donde k_{ap} es una constante aparente de velocidad:

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

Puesto que la forma P²⁻ tiene un color intenso, la conversión de P²⁻ a POH³⁻ puede seguirse midiendo los cambios en la absorbancia de la disolución. Esta magnitud está relacionada con la concentración a través de la **ley de Lambert-Beer**:

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

donde ε es el coeficiente de absorción molar (propio de la sustancia y constante a una longitud de onda, λ); l es el camino óptico (o espesor de la cubeta) y [c] es la concentración molar de la disolución.

Se puede realizar el experimento en dos condiciones diferentes:

- a) **tratamiento irreversible**: en los primeros instantes de la reacción
- b) **tratamiento reversible**: dejando que la reacción alcance el equilibrio.

a) Tratamiento irreversible

Mientras las concentraciones de reactivos y productos se encuentren lejos de los valores de equilibrio, se puede considerar que la velocidad inversa es despreciable frente a la directa, por lo que la ecuación (4) queda:

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

que es de pseudoprimer orden respecto a la fenolftaleína. Integrando la ecuación (7) entre $t=0$ y $t=t$, y reordenando, queda:

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

y utilizando la ecuación de Lambert-Beer (6), queda en función de las absorbancias:

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

donde A_t es la absorbancia de la fenolftaleína en el tiempo t . Por tanto, una representación de $\ln A_t$ frente al tiempo debe dar una línea recta (si la reacción es de pseudoprimer orden) con una pendiente igual a $-k_{ap}$, que nos permitirá determinar la constante aparente de velocidad.

Si tenemos valores de k_{ap} a diferentes $[OH^-]_0$, podremos obtener el orden parcial respecto del OH^- (m) y la constante absoluta de velocidad (k_1), sin más que tomar logaritmos en la ecuación (5) para obtener la ecuación de una recta:

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

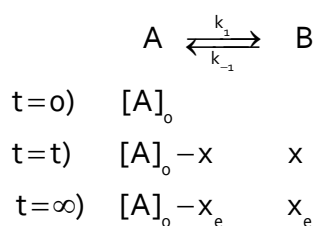
Otra forma de determinar la constante k_1 es obtenerla para cada experiencia y hacer la media, según:

$$k_{1,i(irrev)} = \frac{k_{ap,i}}{[OH^-]_{0,i}} \quad (11)$$

asumiendo el valor de $m=1$.

b) Tratamiento reversible:

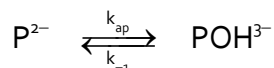
Cuando la reacción está cerca del equilibrio no se puede despreciar la reacción inversa, por lo que vamos a plantear una reacción reversible de primer orden sencilla, con un solo reactivo del tipo:



donde $[A]_0$ y x_e son conocidos. Por tanto, en un instante cualquiera y en el equilibrio, las concentraciones de reactivo son, respectivamente: $[A]_t = [A]_0 - x$ y $[A]_e = [A]_0 - x_e$. La correspondiente ecuación integrada es:

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

En nuestro caso, la reacción reversible de primer orden respecto de la fenoltaleína es:



su ecuación de velocidad vendrá dada por la ecuación (4), y su ecuación integrada de velocidad (ver ecuación (12)), será:

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

donde

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

y haciendo uso de la ley de Lambert-Beer, en función de absorbancias, la ecuación (13a) se escribirá:

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

o sustituyendo (13b) en (14a), queda finalmente:

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

donde A_e es la absorbancia a tiempo infinito cuando la reacción alcanza el equilibrio. Puesto que el valor de A_e es conocido, se puede representar $\ln(A_t - A_e)$ frente al tiempo y obtener k_{ap} y k_{-1} del ajuste, ya que al comparar las ecs. (14a) y (14b) se llega a:

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

Finalmente, la constante absoluta de la reacción directa, se obtendrá a partir de la ecuación (5) aplicada a condiciones reversibles y asumiendo orden $m=1$:

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

Disoluciones

1. 500 mL de disolución de NaOH 0.3 M, a partir del sólido.
2. 200 mL de disolución de NaCl 0.3 M, a partir del sólido (después de valorar la disolución de sosa).

Procedimiento experimental

El método empleado para seguir la cinética de la reacción consiste en el registro de la absorbancia de la fenolftaleína, en disoluciones fuertemente básicas, en función del tiempo. La reacción se seguirá partiendo de cuatro disoluciones de concentración diferentes de NaOH para tener 4 series diferentes de absorbancia.

Trabajaremos a longitud de onda 550 nm y a temperatura constante de 25 °C.

Para una concentración determinada de NaOH, la velocidad de decoloración aumenta a medida que lo hace la fuerza iónica. Con objeto de mantener la fuerza iónica constante se preparan disoluciones de NaOH y de NaCl de la misma concentración, 0.30 M. Para preparar las disoluciones de sosa más diluidas se diluirá la disolución 1 con la disolución 2, es decir, la disolución de NaCl se empleará como disolvente en vez de agua para mantener constante la fuerza iónica.

1. Conectar el espectrofotómetro al menos 15 minutos antes de medir, ajustar la temperatura de termostatación a 25°C i la longitud de onda a 550 nm.
2. Preparar la disolución de NaOH aproximadamente 0.3 M.
3. Valorar la disolución de sosa 0.3 M con ftalato ácido de potasio (para gastar un volumen de sosa de unos 20 mL) y fenolftaleína como indicador. Repetir al menos 3 veces.
4. Preparar la disolución de NaCl de la misma concentración que la sosa que acabamos de valorar.
5. Medir la absorbancia de cada serie en función del tiempo a $\lambda = 550$ nm.

Notas y precauciones: **(1)** la célula del espectrofotómetro debe estar limpia; debe lavarse con el blanco correspondiente y no se deben tocar las paredes con los dedos. **(2)** La absorbancia inicial de las disoluciones problema deberá ser aproximadamente 1.

Se realizarán cuatro series de medidas y se recomienda empezar por la serie de concentración de NaOH mayor.

Deben leerse atentamente las instrucciones que acompañan al espectrofotómetro.

SERIE 1: Disolución de NaOH 0.3 M

- a) Preparar el blanco: en este caso es la propia disolución de NaOH 0.3 M.
- b) Después de limpiarla bien con el blanco, trasvasar a una cubeta 2700 μ L del blanco.
- c) Ajustar con el blanco al 0 de absorbancia (ZERO).
- d) Sacar la cubeta del blanco y añadirle 25 μ L de fenolftaleína. Invertir la cubeta para homogeneizar la mezcla, que será la disolución problema 1.
- e) Medir la absorbancia (sin sacar la cubeta) cada 30 segundos durante 300 segundos (READ).

SERIE 2: Disolución de NaOH 0.2 M

- a) Preparar el blanco en un vaso de precipitados: 20 mL de NaOH 0.3 M y 10 mL de NaCl 0.3 M.
- b) Después de limpiarla bien con el blanco, trasvasar a una cubeta 2700 μ L del blanco.

- c) Ajustar con el blanco al 0 de absorbancia (ZERO).
- d) Sacar la cubeta del blanco y añadirle 25 μL de fenolftaleína. Invertir la cubeta para homogeneizar la mezcla, que será la disolución problema 2.
- e) Medir la absorbancia (sin sacar la cubeta) cada 30 segundos durante 300 segundos (READ).

SERIE 3: Disolución de NaOH 0.1 M

- a) Preparar el blanco en un vaso de precipitados: 10 mL de NaOH 0.3 M y 20 mL de NaCl 0.3 M.
- b) Después de limpiarla bien con el blanco, trasvasar a una cubeta 2700 μL del blanco.
- c) Ajustar con el blanco al 0 de absorbancia (ZERO).
- d) Sacar la cubeta del blanco y añadirle 25 μL de fenolftaleína. Invertir la cubeta para homogeneizar la mezcla, que será la disolución problema 3.
- e) Medir la absorbancia (sin sacar la cubeta) cada 30 segundos durante 600 segundos (READ).

SERIE 4: Disolución de NaOH 0.07 M

- a) Preparar el blanco en un vaso de precipitados: 7 mL de NaOH 0.3 M y 23 mL de NaCl 0.3 M.
- b) Después de limpiarla bien con el blanco, trasvasar a una cubeta 2700 μL del blanco.
- c) Ajustar con el blanco al 0 de absorbancia (ZERO).
- d) Sacar la cubeta del blanco y añadirle 25 μL de fenolftaleína. Invertir la cubeta para homogeneizar la mezcla, que será la disolución problema 4.
- e) Medir la absorbancia (sin sacar la cubeta) cada 30 segundos durante 4800 segundos. (En esta serie a partir de los 15 minutos empieza a ser importante la reacción inversa, y para poder hacer el tratamiento reversible adecuado hace falta llegar al equilibrio, aproximadamente una hora después de comenzar la reacción).

Nota: Recordad que existen recipientes para desechar los residuos al finalizar la experiencia.

Resultados experimentales: presentación de los datos

1. Tabular los datos necesarios para la preparación de las disoluciones: calculados y reales.
2. Recoger en una tabla los resultados de la valoración de la sosa.
3. Presentar en otra tabla las absorbancias medidas en cada serie en función del tiempo.

Tratamiento y Discusión de resultados

1. Recalcular la concentración real de sosa desde la valoración con su error aleatorio, y con ella la de NaCl y la de las diluciones.
2. **Tratamiento irreversible:**
 - 2.1. Dibujar en la misma gráfica los valores de $\ln A_t$ frente al tiempo para las cuatro series (para la serie 4 sólo hasta los 600 segundos), y comprobar que la reacción es de pseudoprimer orden respecto a

la fenoltaleína. (ecuación 9).

- 2.2. Obtener, de la pendiente de los ajustes de las rectas anteriores, las constantes de velocidad aparentes de cada serie.
- 2.3. Representar la ecuación (10) y obtener de la pendiente de su ajuste, el orden de reacción respecto del ión oxhidrilo (m).
- 2.4. Calcular la constante absoluta de velocidad ($k_{1(irrev)}$) con su error aleatorio (ecuación 11).

3. **Tratamiento reversible** (sólo para la serie 4):

- 3.1. Determinar el valor de k_{ap} para la serie 4 representando la ecuación (14b) y el valor de k_{-1} (ecuación 15) Obtener $k_{1(rev)}$ a partir de la ecuación (16) y la concentración de OH^- de la serie 4, y compararlo con el obtenido mediante el tratamiento irreversible (apartado 2.4).
- 3.2. Comparar los valores de $k_{ap,4(rev)}$ con los de $k_{ap,4(irrev)}$ y comentar.
- 3.3. Comparar los valores de k_1 y k_{-1} y comentar.

4. Calcular la fuerza iónica, I , del medio en cada serie, y comprobar que se mantiene constante.

- 4.1 Recalcular las concentraciones reales de NaOH, de NaCl y la de fenoltaleína inicial ($M_r = 318.33$) en cada una de las disoluciones problema.

- 4.2 Calcular la fuerza iónica del medio a partir de la ecuación $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|^2$, donde m_i y z_i son la

molalidad y la carga de cada ión presente en el medio, respectivamente. La relación entre molalidad y molaridad es $c_i = \rho_1 m_i$ y la densidad del agua, $\rho_1 = 1 \text{ g/mL}$.