

# Prácticas

Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico (18/05/09 16:00 horas)

Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador (20/05/09 16:00 horas)

# Prácticas

Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

## **Objetivos**

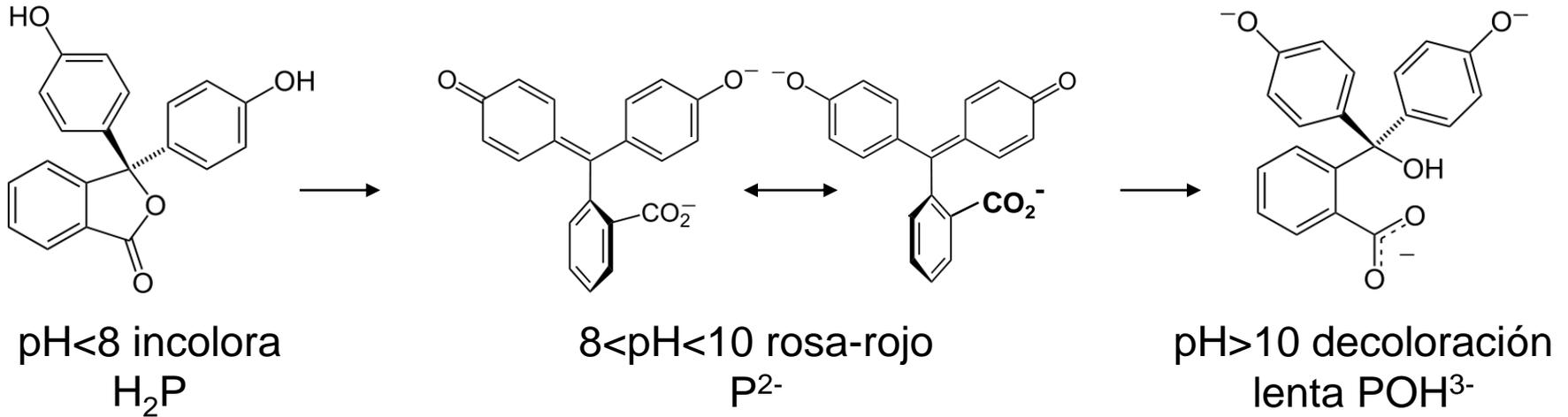
Determinación del orden de reacción con respecto al  $\text{OH}^-$  y obtención de la constante de velocidad directa mediante la aplicación de la espectroscopia de absorción

## **Fundamentos**

Fenolftaleína; indicador ácido-base para determinar el punto de equivalencia en una valoración (la disolución pasa de ser incolora a un color rosa-rojo)

Si se añade exceso de base, el color rosa desaparece al transcurrir un tiempo. Vamos a estudiar la cinética de esta reacción

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico



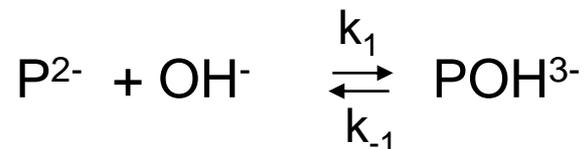
Como  $\text{P}^{2-}$  tiene un color intenso, la conversión,



puede seguirse midiendo los cambios de absorbancia

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

La reacción a estudiar de la decoloración de la fenolftaleína se representa,



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

Se conoce que  $n=p=1$ , la reacción es de primer orden respecto a la fenolftaleína en la reacción directa y inversa

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

$$\text{Si } [\text{OH}^-] \gg [\text{P}^{2-}] \quad ([\text{OH}^-] / [\text{P}^{2-}] > 10^4)$$

Podemos considerar que la  $[\text{OH}^-]$  es constante y por tanto,

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

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

Si se considera la reacción en los primeros instantes de la reacción (tratamiento irreversible), entonces la reacción inversa es despreciable frente a la directa.

$$V = - \frac{d[P^{2-}]}{dt} = k [P^{2-}]$$

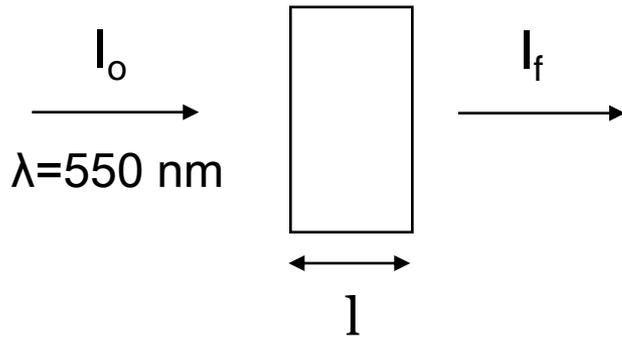
$$\int_{[P^{2-}]_0}^{[P^{2-}]_t} \frac{d[P^{2-}]}{[P^{2-}]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[P^{2-}]_t}{[P^{2-}]_0} = -k t$$

$$\ln [P^{2-}]_t = \ln [P^{2-}]_0 - k t$$

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

La absorbancia está relacionada con la concentración de la especie que presenta color a través de la ley de Lambert-Beer



$$I_f = I_0 10^{-\epsilon l c}$$

$$\log \frac{I_0}{I_f} = \epsilon l c$$

$$T = \frac{I_0}{I_f}$$

$$A = \log \frac{1}{T} = \epsilon l c$$

$$A = \epsilon l c$$

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

$$A = \varepsilon l c = \varepsilon l [P^{2-}]$$

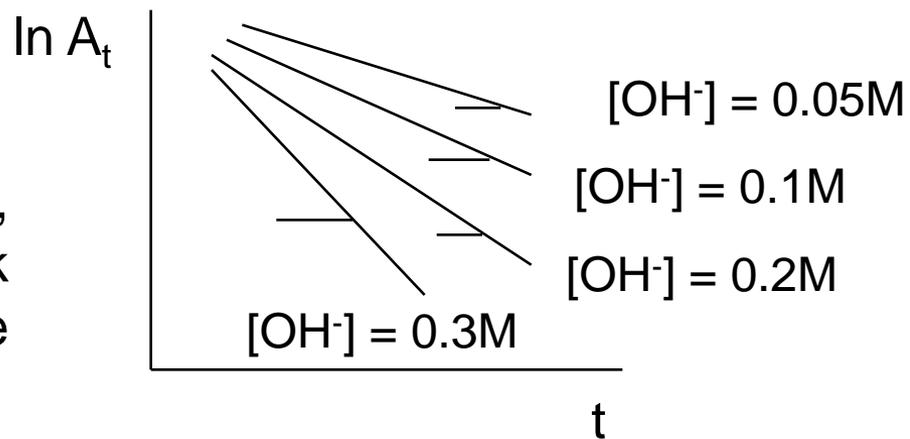
$$[P^{2-}] = \frac{A}{\varepsilon l}$$

$$\ln \frac{A_t}{\cancel{\varepsilon l}} = \ln \frac{A_0}{\cancel{\varepsilon l}} - k t$$

$$\ln A_t = \ln A_0 - k t$$

Si representamos  $\ln A_t$  frente a  $t$

A partir de la pendiente se obtendrá  $k$ , y se obtendrán diferentes valores de  $k$  dependiendo de la concentración de  $OH^-$



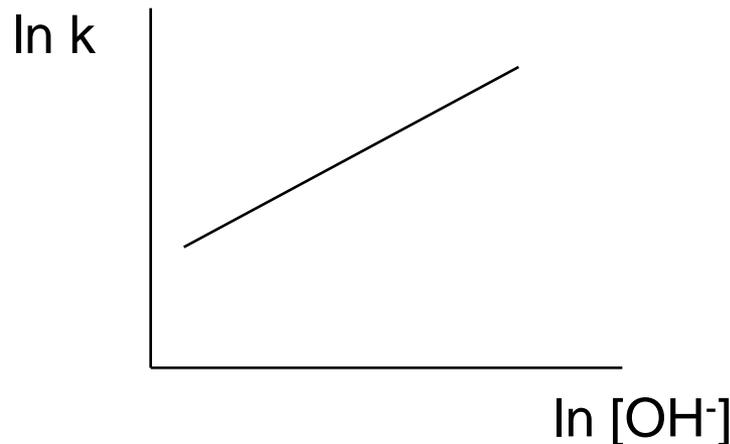
# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

$$k = k_1 [\text{OH}^-]^m$$

Aplicando logaritmos

$$\ln k = \ln k_1 + m \ln [\text{OH}^-]$$

Si se hacen varios experimentos a diferente  $[\text{OH}^-]$  y se representa  $\ln k$  frente al  $\ln [\text{OH}^-]$  donde a partir de la pendiente se obtendrá  $m$



$$k_1 = \frac{k}{[\text{OH}^-]^m}$$

$$\bar{k}_1 = \frac{\sum_i^4 k}{4}$$

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

## Procedimiento experimental

1) Conectar espectrofotómetro

2) Preparar 1000 mL [NaOH] = 0.3 M

M(NaOH) = 40 g/mol

$[NaOH] = n / V = m / V \cdot M$        $m = [NaOH] \cdot V \cdot M = 12 \text{ g}$

Preparar 200 mL [NaCl] = 0.3 M

M (NaCl) = 58.44 g/mol

$m = [NaCl] \cdot V \cdot M = 3.50 \text{ g}$

3) Valorar la disolución de sosa 0.3 M con ftalato ácido de potasio

M (ftalato ácido de potasio) = 204.25 g/mol

$$n_{\text{ftalato}} = n_{\text{sosa}}$$

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

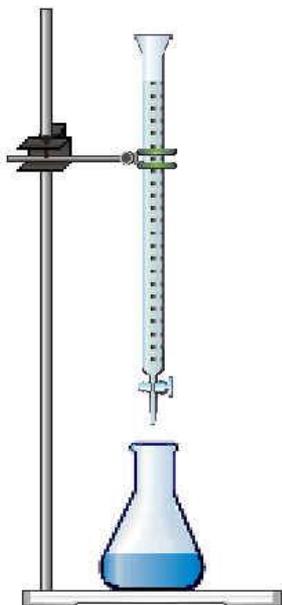
## Procedimiento experimental

$$n_{\text{ftalato}} = n_{\text{sosa}}$$

$$m / M = V \cdot [\text{NaOH}]$$

Para valorar 20 mL de NaOH

$$m_{\text{ftalato}} = 1.225 \text{ g}$$



Disolver el ftalato con agua en un erlenmeyer, añadir unas gotas de fenolftaleína y en una bureta tendremos sosa. La disolución de ftalato pasará de incolora a rosa

Se valorará veces y se obtendrá una  $[\text{NaOH}]$  promedio

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

## Procedimiento experimental

### 4) Registro de la absorbancia

- a) Preparar la disolución a medir de NaOH en un vaso
- b) Ajustar el 100% de transmitancia con la disolución correspondiente
- c) Iniciar la reacción añadiendo 1 ó 2 gotas de fenolftaleína a la cubeta que contiene la disolución de sosa y poner en marcha el cronómetro
- d) Medir la absorbancia en función del tiempo

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

## Tratamiento de resultados

- 1) Deducir la ecuación (8)
- 2) Determinar la [NaOH] de la disolución madre
- 3) Determinar la [NaOH] del resto de disoluciones y la fuerza iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 c_i$$

La fuerza iónica se obtiene sumando las concentraciones de los iones presentes en la disolución de sosa y NaCl ( [Na<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>], [Cl<sup>-</sup>])

# Práctica 1: Estudio cinético de la decoloración de la fenolftaleína en medio básico

## Tratamiento de resultados

- 4) Comprobar que la reacción es de pseudoprimer orden respecto a la fenolftaleína
- 5) Cálculo de la constante de velocidad aparente,  $k$
- 6) Determinación del orden respecto de los iones  $\text{OH}^-$
- 7) Obtención de la constante de velocidad absoluta de la reacción directa

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

#### **Objetivos**

El principal objetivo es la obtención del pK del indicador naranja de metilo a partir de las absorbancias medidas. Relacionar estas absorbancias con las concentraciones de sus formas ácida y básica y obtención de los espectros de absorción a diferentes pH.

#### **Fundamentos**

Naranja de metilo; indicador ácido-base para determinar el punto de equivalencia en una valoración ya que presenta diferente coloración en medio ácido y en medio básico. El cambio de color tiene lugar en un intervalo de pH pequeño y en este intervalo se encuentran presentes las formas ácida y básica del indicador

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Fundamentos



HIn forma ácida del indicador

In<sup>-</sup> forma básica del indicador

La constante de ionización,

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Si las disoluciones son lo suficientemente diluidas, los coeficientes de actividad serán próximos a la unidad, se puede aplicar la ecuación de Hernderson-Hasselbalch para la disolución del indicador en agua

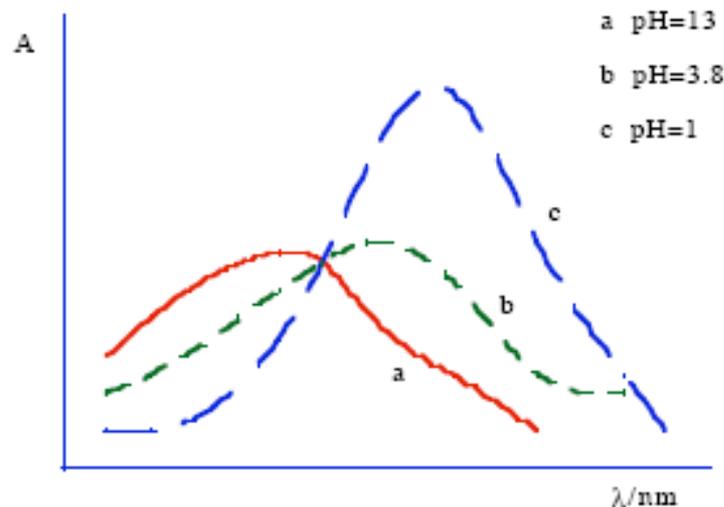
$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

# Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

## Fundamentos

Para la determinación del pK del indicador se obtendrá los espectros de absorción del indicador

- en su forma ácida, HIn, pH = 1, disolución de color rojo
- en su forma básica, In<sup>-</sup>, pH = 13, disolución amarilla
- disoluciones que contengan al indicador en ambas formas, pH alrededor de 3.7



## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Fundamentos

La concentración se relaciona con la absorbancia haciendo uso de la ley de Lambert-Beer para cada uno de los espectros. Si se compara en una misma longitud de onda, se obtiene:

$$\text{pH} = 1 \quad A_{\text{HIn}} = \epsilon_{\text{HIn}} l C_0$$

$$\text{pH} = 13 \quad A_{\text{In}^-} = \epsilon_{\text{In}^-} l C_0$$

$$\text{pH} = 3.8 \quad A = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]$$

Al final se deduce,

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \left( \frac{[A_{\text{HIn}} - A]}{[A - A_{\text{In}^-}]} \right)$$

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Procedimiento experimental

1) Preparar 250 mL de ácido fórmico 0.1 M (pureza 85%)

$$M(\text{HCOOH}) = 46.03 \text{ g/mol}$$

$$[\text{HCOOH}] = n / V = m / V \cdot M \quad m = [\text{HCOOH}] \cdot V \cdot M = 1.151 \text{ g}$$

$$100 \quad \rightarrow \quad 85$$

$$x \quad \rightarrow \quad 1.151 \quad x = 1.354 \text{ g}$$

$$d = m / V \quad V = m / d = 1.13 \text{ mL}$$

2) Preparar 250 mL de sosa 0.1 M

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$$

$$[\text{NaOH}] = n / V = m / V \cdot M \quad m = [\text{NaOH}] \cdot V \cdot M = 1 \text{ g}$$

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Procedimiento experimental

- 3) Valorar 25 mL de la disolución de HCOOH 0.1 M con NaOH 0.1 M utilizando fenolftaleína como indicador
- 4) Obtención de los espectros de absorción de 5 disoluciones diferentes
  - 4.1) Espectro de absorción de la forma ácida del indicador
    - 10 mL de naranja de metilo, 4 gotas de HCl concentrado y aforar 25 mL. Poner la disolución en una célula
    - preparar el blanco con 10 mL de agua, 4 gotas de HCl concentrado y aforar 25 mL. Poner la disolución en una célula
    - para cada una de las longitudes de onda, ajustar el espectrofotómetro al 100% de transmitancia con el blanco y medir la absorbancia de la disolución

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### **Procedimiento experimental**

#### 4.2) Espectro de absorción de la forma básica del indicador

- 10 mL de naranja de metilo, 24 gotas de NaOH 2 M y aforar 25 mL. Poner la disolución en una célula
- preparar el blanco con 10 mL de agua, 24 gotas de NaOH 2 M y aforar 25 mL. Poner la disolución en una célula
- para cada una de las longitudes de onda, ajustar el espectrofotómetro al 100% de transmitancia con el blanco y medir la absorbancia de la disolución

#### 4.3) Espectro de absorción donde están presentes las dos formas del indicador

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Procedimiento experimental

#### 4.3.1) Preparación de las disoluciones tampón

- 25 mL de HCOOH y se añade un 40%, 50% y 60% del volumen de NaOH utilizado en la valoración del HCOOH con NaOH. Los pH son 3.58, 3.75 y 3.93, respectivamente. El pKa del HCOOH es 3.75

#### - **Disolución tampón 1**

- 10 mL de naranja de metilo, y aforar a 25 mL con la primera disolución amortiguadora. Poner la disolución en una célula

- preparar el blanco con 10 mL de agua, 24 gotas de NaOH 2 M y aforar 25 mL. Poner la disolución en una célula

- para cada una de las longitudes de onda, ajustar el espectrofotómetro al 100% de transmitancia con el blanco y medir la absorbancia de la disolución

# Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

## Procedimiento experimental

### - **Disolución tampón 2**

- 10 mL de naranja de metilo, y aforar a 25 mL con la segunda disolución amortiguadora. Poner la disolución en una célula

- preparar el blanco con 10 mL de agua, 24 gotas de NaOH 2 M y aforar 25 mL. Poner la disolución en una célula

- para cada una de las longitudes de onda, ajustar el espectrofotómetro al 100% de transmitancia con el blanco y medir la absorbancia de la disolución

### - **Disolución tampón 3**

- proceder como en la disolución tampón anterior utilizando la tercera disolución amortiguadora

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Cuestiones

- 1) Dibujar los espectros
- 2) Determinar el pK del indicador a diferentes valores de longitud de onda de las tres disoluciones tampón. Elegir valores de longitud de onda próximos a la que presenta máxima absorbancia
- 3) Demostrar la ecuación

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \left( \frac{[A_{\text{HIn}} - A]}{[A - A_{\text{In}^-}]} \right)$$

- 4) Dar el punto isosbético y demostrar que en ese punto los coeficientes de absorción molar de las formas ácida y básica son iguales

## Práctica 2: Determinación espectrofotométrica del pK de un indicador

### Cuestiones

5) Condiciones a cumplir para que se pueda aplicar la ecuación

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

6) Calcular los pHs de las disoluciones amortiguadoras