

# **ESTUDIO CINÉTICO DE LA DECOLORACIÓN DE LA FENOLFTALEÍNA EN MEDIO BÁSICO**

# OBJETIVO

Determinar la **ley de velocidad** de la reacción de **decoloración de la fenolftaleína** en medio básico mediante **espectroscopia de absorción**.



$$v = k [OH^{-}]^m [P^{2-}]^n$$

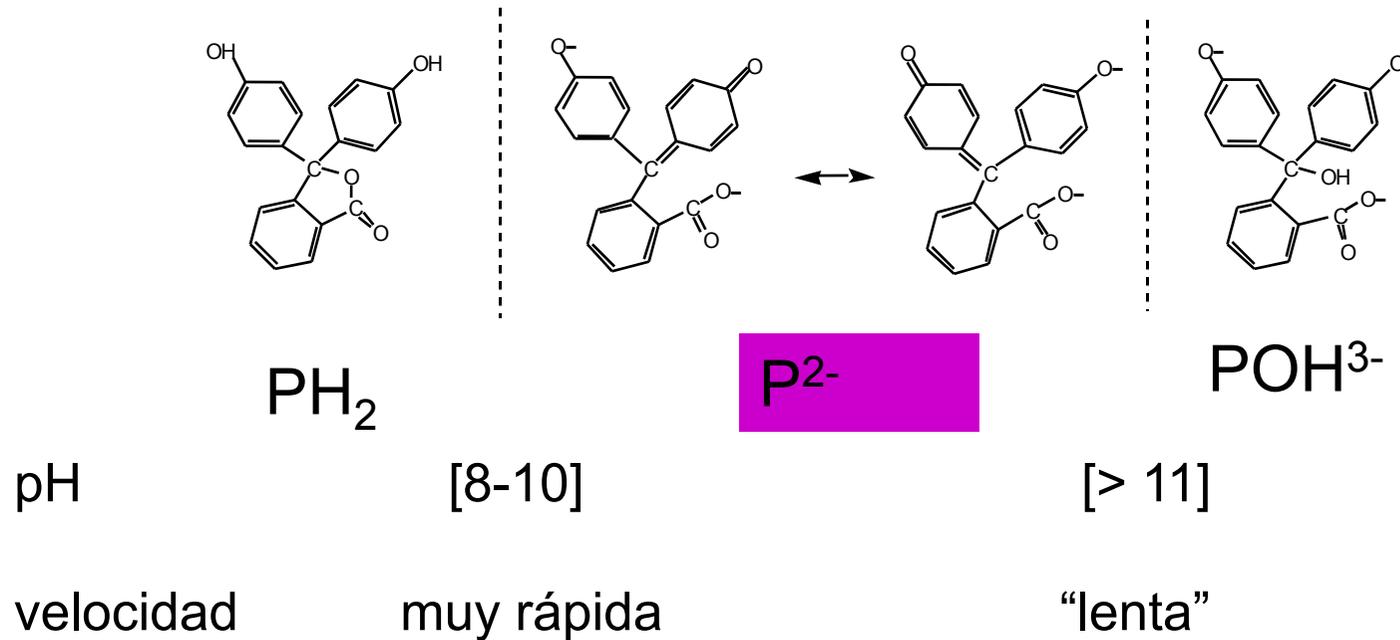
m = orden respecto a los OH<sup>-</sup>

n = orden respecto a la fenolftaleína

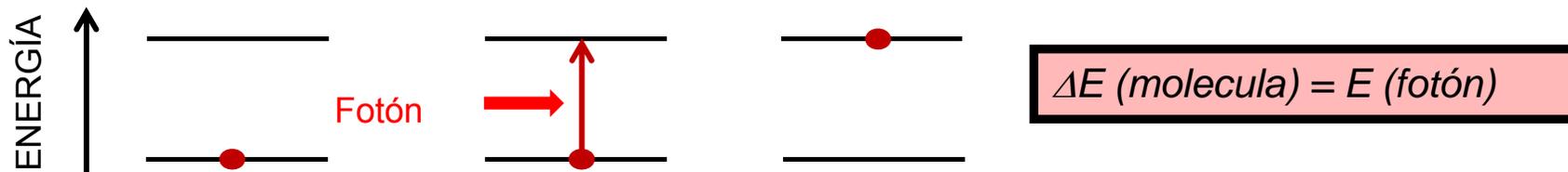
k = constante de velocidad

¿Qué estructuras de la fenolftaleína corresponde a P<sup>2-</sup> y POH<sup>3-</sup>?

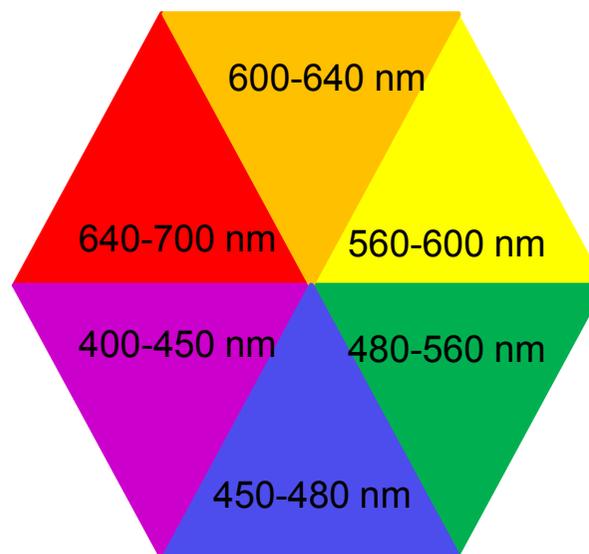
# Fenolftaleína



¿Porqué se utiliza la espectroscopia de absorción para seguir la evolución de la concentración de reactivos?



$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$$





La reacción que vamos a estudiar es reversible.

Para que la reacción inversa adquiera

importancia debe haber transcurrido suficiente tiempo.

Por tanto al comienzo de la reacción, lejos del equilibrio, aplicaremos el tratamiento irreversible

# Tratamiento irreversible



$$v = k [OH^{-}]^m [P^{2-}]^n$$

Tenemos que determinar el orden de reacción respecto a dos reactivos ¿Cómo podemos determinar primero el orden respecto a uno de ellos y qué reactivo será?

$$[OH^{-}]_o \gg [P^{2-}]_o \rightarrow [OH^{-}] \cong cte$$

$$v = k_1 [P^{2-}]^n$$

$k_1$  = constante aparente

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

$k = k_{abs}$  = constante absoluta

¿Cómo se confirma que el orden respecto a la fenolftaleína es uno?

$$v = -\frac{d[P^{2-}]}{dt} = k_1 [P^{2-}]$$

$$\ln \frac{[P^{2-}]_0}{[P^{2-}]_t} = k_1 t \qquad \ln [P^{2-}]_t = \ln [P^{2-}]_0 - k_1 t$$

¿Cómo se determina la concentración de fenolftaleína?

# Ley de Beer-Lambert

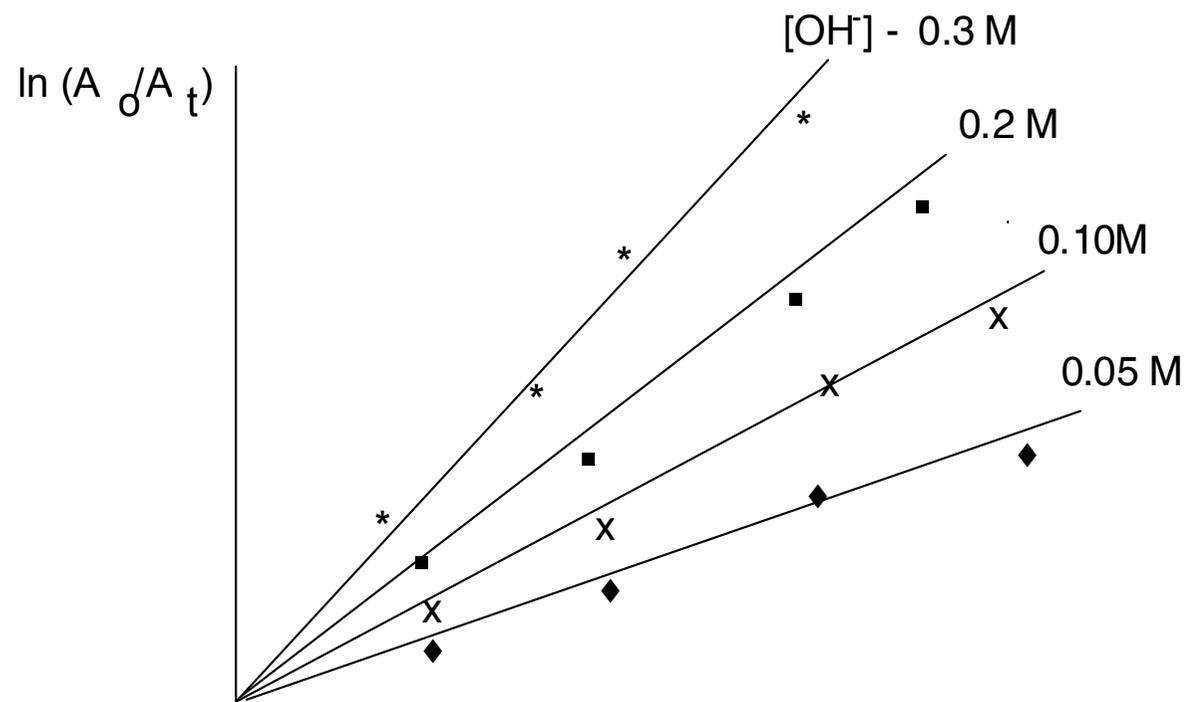
$$A = \epsilon_{\lambda} c l$$

$$\frac{[P^{2-}]}{[P^{2-}]_0} = \frac{A / \epsilon l}{A_0 / \epsilon l}$$

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = k_1 t$$

$$\ln A_t = \ln A_0 - k_1 t$$

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = k_1 t$$

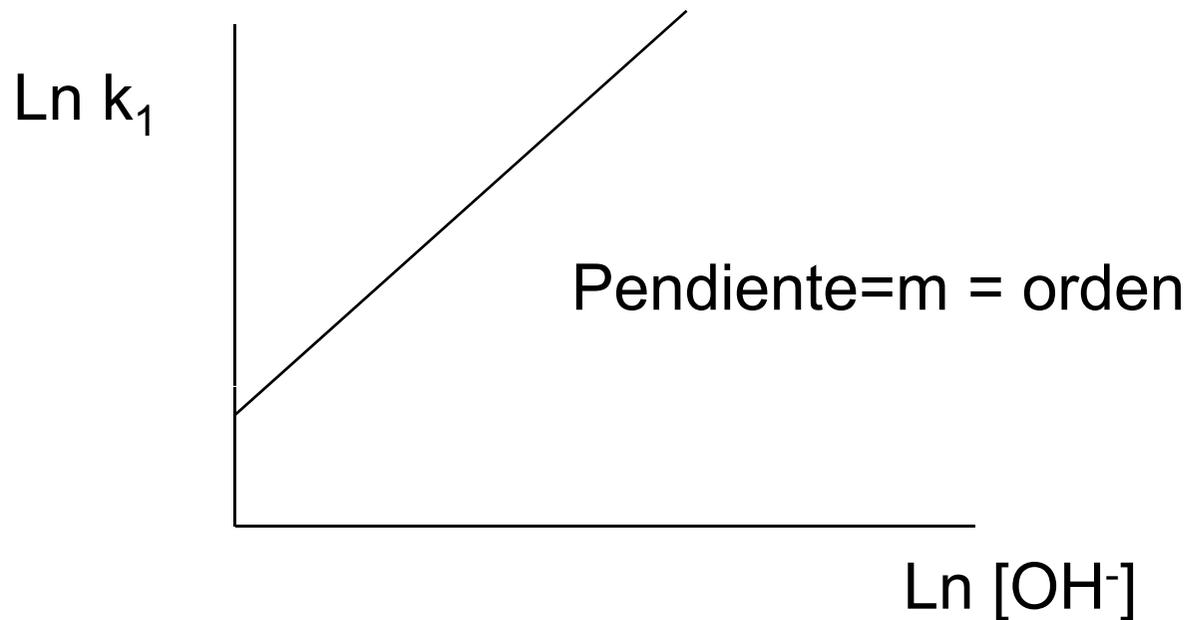


¿Cómo se determina el orden respecto a los  $OH^-$ ?

## ORDEN RESPECTO A LOS OH<sup>-</sup>

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

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



¿Cómo se determina la constante de velocidad absoluta?

# CONSTANTE DE VELOCIDAD ABSOLUTA

$$k_{\text{abs}} = k_1 / [\text{OH}^-]$$

$$[\overline{k}_{\text{abs}}] = \sum_i \frac{[k_{\text{abs}}]}{4}$$

$$\overline{k}_{\text{abs}} \pm t_{(3,0.975)} s(\overline{k}_{\text{abs}}) = \overline{k}_{\text{abs}} \pm t_{(3,0.975)} \frac{s(k_{\text{abs}})}{\sqrt{4}}$$

¿Porqué no determinar la constante de velocidad absoluta de la ordenada en el origen de la representación anterior?

Hemos obtenido la ley de velocidad aplicando el tratamiento irreversible. ¿Qué parámetros obtendremos aplicando el tratamiento reversible?



$$[OH^{-}]_0 \gg [P^{2-}]_0 \rightarrow [OH^{-}] \cong cte$$

$$K_1 = K [OH^{-}]$$

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

OBJETIVO: Determinar  $K_1$  y  $K_{-1}$  y  $K$



$$-\frac{d[P^{2-}]}{dt} = k_1 [P^{2-}] - k_{-1} [POH^{3-}]$$

$$-\frac{d[P^{2-}]}{dt} = k_1 [P^{2-}] - k_{-1} \left\{ [P^{2-}]_0 - [P^{2-}] \right\}$$

## EN EL EQUILIBRIO

$$-\frac{d[P^{2-}]}{dt} = 0 = k_1 [P^{2-}]_e - k_{-1} \left\{ [P^{2-}]_0 - [P^{2-}]_e \right\}$$

$$k_{-1} = k_1 \frac{[P^{2-}]_e}{[P^{2-}]_0 - [P^{2-}]_e}$$

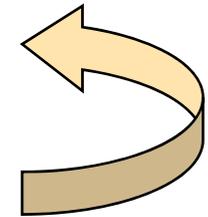
$$k_{-1} = k_1 \frac{[P^{2-}]_e}{[P^{2-}]_0 - [P^{2-}]_e}$$

$$-\frac{d[P^{2-}]}{dt} = k_1 [P^{2-}] - k_{-1} - \left\{ [P^{2-}]_0 - [P^{2-}] \right\}$$



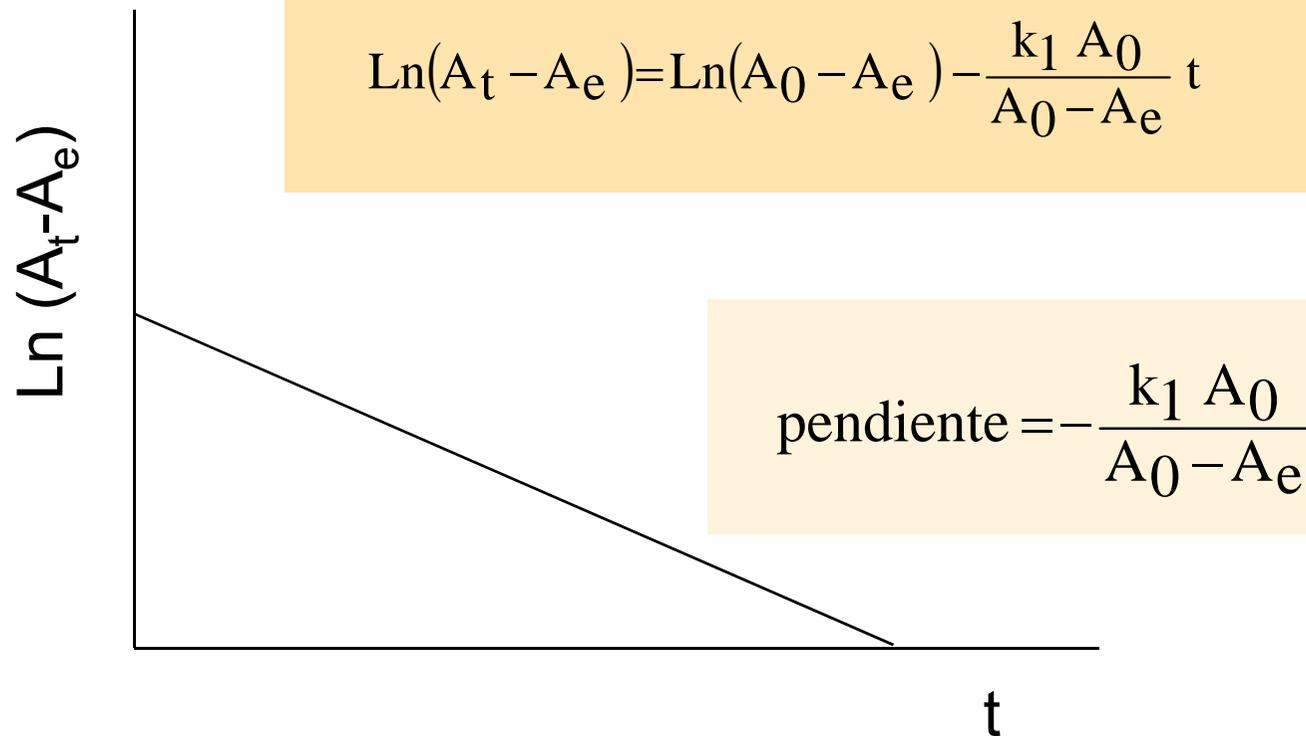
## INTEGRANDO

$$\text{Ln} \left( [P^{2-}]_e - [P^{2-}]_t \right) = \text{Ln} \left( [P^{2-}]_e - [P^{2-}]_0 \right) - \frac{k_1 [P^{2-}]_0}{[P^{2-}]_0 - [P^{2-}]_e} t$$



Ley de Lambert-Beer:  $[P^{2-}] = A / \epsilon l$

$$\text{Ln}(A_t - A_e) = \text{Ln}(A_0 - A_e) - \frac{k_1 A_0}{A_0 - A_e} t$$



$$k_{-1} = k_1 \frac{[P^{2-}]_e}{[P^{2-}]_0 - [P^{2-}]_e}$$



Ley de Lambert-Beer

$$k_{-1} = k_1 \frac{A_e}{A_0 - A_e}$$

$A_e$  = Absorbancia  
en el equilibrio

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



$$v = k [OH^{-}]^m [P^{2-}]^n$$

$$m = ?$$

$$n = ?$$

$$k = ?$$

¿Qué parámetros necesitamos determinar para alcanzar el objetivo de la experiencia?

¿Cómo vamos a determinarlos?

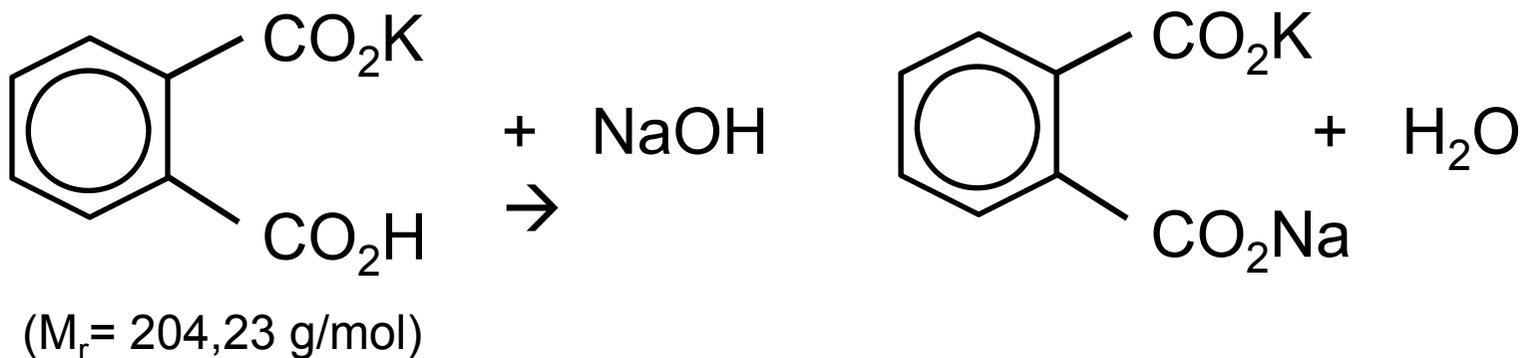
$$v = k [\text{OH}^-]^m [\text{P}^{2-}]^n$$



Valorando  
la disolución  
de sosa

Siguiendo la evolución de la  
absorbancia de la muestra de  
reacción a lo largo del tiempo

## VALORACIÓN DE NaOH CON FTALATO ÁCIDO DE POTÁSIO



# VALORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE NaOH

¿Qué masa de HFt utilizamos en la valoración?  
Supongamos que queremos gastar 20 mL de NaOH?

$$[\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{HFt}}}{M_r}$$

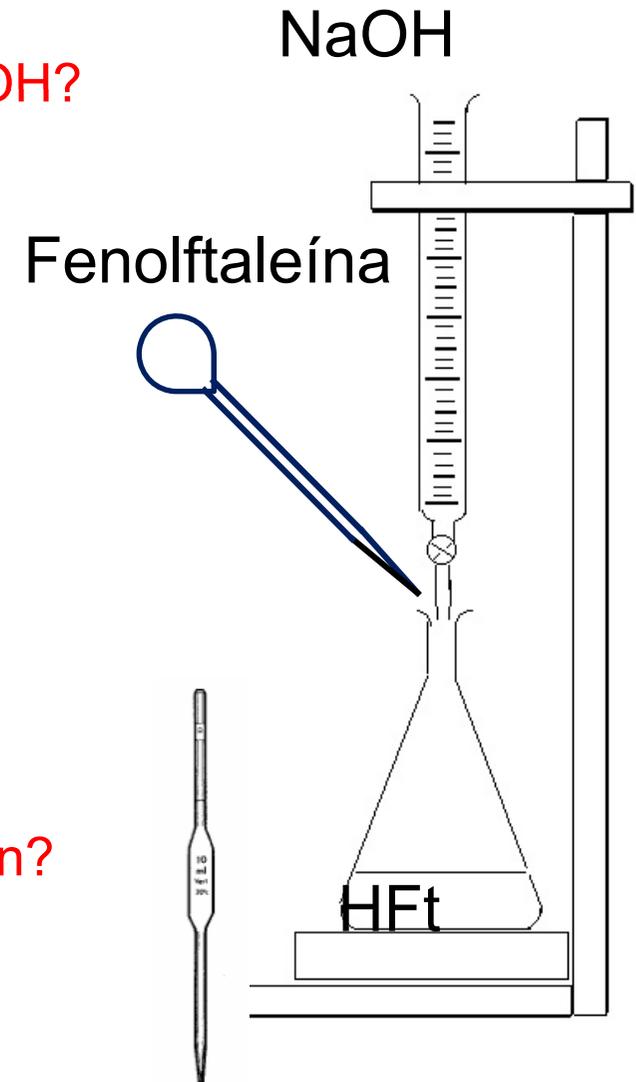
¿Qué volumen de agua utilizaremos para disolver el ftalato ?

¿Qué indicador utilizamos?

¿Cómo será el pH en el punto de equivalencia?

¿Qué volumen de sosa se gastará en la valoración?

¿Cuántas valoraciones hacemos?

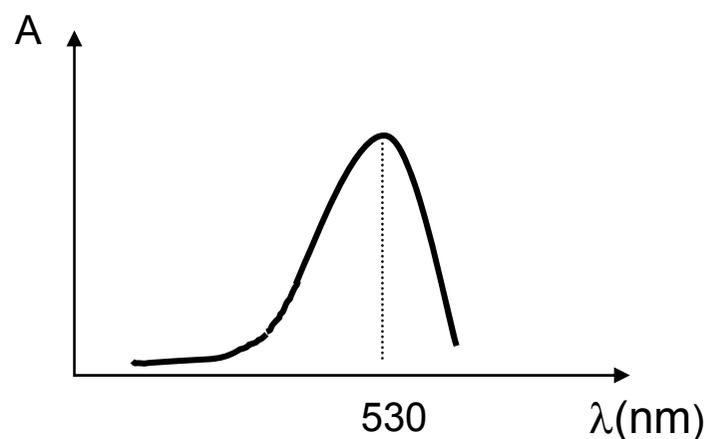


# MEDIDAS DE ABSORBANCIAS

¿Qué necesitamos hacer para registrar la absorbancia en función del tiempo?

Conectar el espectrofotómetro. Seleccionar  $\lambda = 550$  nm.

¿Porqué se registra la absorbancia a 550 nm?



¿De qué disoluciones vamos a medir la absorbancia?

Muestra de reacción:

- NaOH: 0.3, 0.20, 0.10 y 0.005 M
- 1 gota fenolftaleina

¿Cómo se preparan las disoluciones de NaOH?

A partir de de disoluciones 0.3 M de NaOH y NaCl.

¿Porqué se diluye la sosa con NaCl y no con agua?

Fuerza iónica:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|^2$$

$z$  = carga de los iones = 1 (para NaOH y NaCl)

$m$  = concentración molal (mol/kg)

Para disoluciones diluidas

$$c_i = \rho_1 m_i \sim m_i$$

$c$  = concentración molar (mol/L)

$\rho$  = densidad

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i$$

Una vez preparada la mezcla de reacción  
¿cómo se registra la absorbancia?

# REGISTRO DE LA ABSORBANCIA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

Para cada serie:

- Con el blanco se ajusta el cero de Absorbancia
- Se añade 1 ó 2 gotas de fenolftaleína (agitar)
- Medir la absorbancia en función del tiempo.  $A_0 \approx [1-0.7]$

serie	[NaOH] M	Tiempo(min)
1	0.30	5
2	0.20	5
3	0.10	10
4	0.05	60 +60 (eq.)

# REGISTRO DE LA ABSORBANCIA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

- Con el blanco se ajusta el cero de Absorbancia

¿Porqué?

$$A = A_{\text{fenolftaleina}} + A_{\text{medio}}$$

$$A_{\text{fenolftaleina}} = A - A_{\text{medio}}$$

- Se añade 1 ó 2 gotas de fenolftaleína (agitar)
- Medir la absorbancia en función del tiempo.  $A_0 \approx [1-0.7]$

¿Porqué?

## REGISTRO DE LA ABSORBANCIA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

serie	[NaOH] M	Tiempo(min)
1	0.30	5
2	0.20	5
3	0.10	10
4	0.05	60 +60 (eq.)

¿Porqué la serie 1 y 2 se registra la absorbancia durante 5 minutos, la tres 10 minutos y la 4 60 minutos?