

Anexo 1. Prueba práctica

## EXPERIMENTACIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA I

### PRÁCTICA Nº 4

### CINÉTICA DE DECOLORACIÓN DE LA FENOLFTALEÍNA

#### 1.- OBJETO

El objeto de esta práctica consiste en estudiar el comportamiento real de un reactor discontinuo en el que tiene lugar la reacción de decoloración de la fenolftaleína. Para ello será necesario determinar previamente la ecuación cinética de dicho proceso.

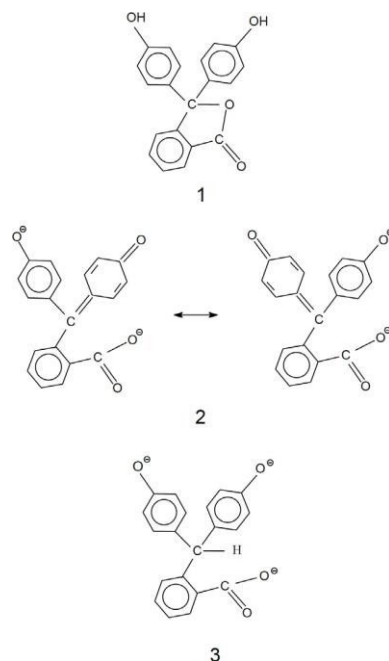
#### 2.- FUNDAMENTOS

##### 2.1.- INTRODUCCION

La fenolftaleína se usa, principalmente, como indicador ácido-base para la determinación del punto de equivalencia en una valoración. Si en el punto final de la valoración se ha añadido base en exceso se observa que el color rosa de la fenolftaleína desaparece al transcurrir cierto tiempo. Sin embargo, esta lenta decoloración de la fenolftaleína no es debida a la valoración sino a un cambio en su estructura.

Las diferentes fórmulas estructurales de la fenolftaleína en función del pH se indican en la figura 1.

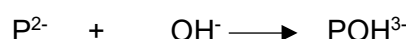
- A pH inferior a 8, la fenolftaleína es incolora y presenta la estructura 1 ( $H_2P$ ).
- Cuando el pH aumenta de 8 a 10, la fenolftaleína pierde sus dos protones ( $P^{2-}$ ) y cambia su estructura (estructura 2). En este punto la fenolftaleína toma su característico color rosa-rojo.
- A pH superior a 10 se produce la estructura 3 ( $POH^{3-}$ ), la cual es incolora. Esta forma se produce lentamente, observándose una lenta decoloración de la fenolftaleína.



**Figura 1.** Diferentes fórmulas estructurales de la fenolftaleína.

Todos los cambios de color observados en este proceso son reversibles. Sin embargo, en una disolución básica de fenolftaleína, siempre que el pH sea superior a 11, la conversión de H<sub>2</sub>P a P<sup>2-</sup> es muy rápida y completa, mientras que la conversión de P<sup>2-</sup> a POH<sup>3-</sup> es suficientemente lenta como para que su velocidad pueda medirse fácilmente. Puesto que P<sup>2-</sup> tiene un color rosa-rojo intenso, la conversión de P<sup>2-</sup> a POH<sup>3-</sup>, incoloro, puede seguirse midiendo la evolución de la absorbancia a 550 nm. Esta decoloración de la fenolftaleína en un medio básico es interesante, ya que nos puede servir como base para una experiencia demostrativa de una cinética de primer orden.

De forma simplificada la decoloración de la fenolftaleína en una disolución básica puede representarse mediante la reacción:



(fenolftaleína)      (Hidróxido)

(Este proceso es reversible, pero a temperaturas relativamente bajas puede considerarse irreversible sin cometer grandes errores)

La ecuación de velocidad de reacción tiene la siguiente forma:

$$r = k \cdot [P^{2-}]^m \cdot [OH^-]^n \quad (1)$$

donde k es la constante de velocidad, m es el orden respecto la fenolftaleína y n es el orden respecto al ion hidróxido. Si la concentración del ion hidróxido es mucho mayor (unas 1000 veces) que la concentración de fenolftaleína puede considerarse constante, por lo que la velocidad de reacción podrá expresarse como:

$$r = k_{ap} \cdot [P^{2-}]^m$$

donde k<sub>ap</sub> es la constante “aparente” de velocidad que incluye la concentración molar de NaOH utilizada. Por tanto, se puede decir que la reacción es de pseudo m orden respecto a la fenolftaleína.

## 2.2.- ECUACIÓN CINÉTICA

La ecuación de velocidad se determina generalmente a partir de datos experimentales obtenidos en el laboratorio. A partir de datos de tiempo de reacción y concentración de reactivo, se puede calcular la ecuación cinética mediante dos métodos:

a) Método diferencial:

- Se representa la concentración del reactivo frente al tiempo.
- Se determina la función que representa la concentración frente al tiempo. Para ello se representa la concentración a diferentes tiempos y se interpola a una función (polinómica).

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} \quad (3)$$

- Se deriva la función de interpolación obtenida y se linealiza para obtener orden y constante cinética o se busca otro método de resolución como ajuste de parámetros mediante Solver de EXCEL.

b) Método integral:

- Se supone una ecuación de velocidad.
- Se sustituye en la ecuación resultante de establecer un balance de materia al reactor, y se integra.
- Se representa el término de concentración frente al término tiempo. Si los datos se distribuyen sobre una recta, la ecuación supuesta es correcta. En caso contrario hay que ensayar otra ecuación.

Las formas integradas para un reactor discontinuo correspondientes a varias cinéticas se presentan en el Anexo I. En el caso que nos ocupa, el orden de reacción con respecto a la fenolftaleína sabemos que es de orden 1. Si la absorbancia es proporcional a la concentración de colorante, se puede demostrar que para una cinética de pseudo primer orden las formas integradas considerando bien concentración bien absorbancia son similares (Anexo I).

## 3. DISOLUCIONES Y PRODUCTOS

- Preparar X mL de disolución 0.3 M de NaCl.
- Preparar X mL de disolución 0.3 M de NaOH.
- Disolución 0.2 % en peso de fenolftaleína.

## **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS**

A partir de las disoluciones estándar 0.3 M de NaOH y 0.3 M de NaCl se obtendrán disoluciones problema menos concentradas de NaOH diluyendo la disolución estándar de NaOH con la disolución estándar de NaCl según se muestra en la Tabla 1.

*Tabla 1. Preparación de las distintas disoluciones de NaOH.*

Disoluciones problema	Disoluciones estándar	
	NaOH 0.3 M	NaCl 0.3 M
	Volumen (mL)	Volumen (mL)
NaOH 0.3 M	30 mL	0
NaOH 0.2 M	20 mL	10 mL
NaOH 0.1 M	10 mL	20 mL
NaOH 0.05 M	5 mL	25 mL

### **4.2.- ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS**

El método empleado para seguir la cinética de la reacción consiste en el registro electrónico del espectro de absorción de la disolución  $P^{2-}$  mediante un espectrofotómetro. La disolución de fenolftaleína ( $P^{2-}$ ) presenta una absorción máxima a una longitud de onda de 550 nm (correspondiente al color rosa-rojo). La ecuación cinética se determina mediante ensayos de decoloración de la fenolftaleína en la cubeta de un espectrofotómetro, midiendo la evolución de la absorbancia con el tiempo.

El procedimiento para cada una de las disoluciones problema es el siguiente:

- Se llenará la cubeta con la disolución problema.
- Se introduce la cubeta en el espectrofotómetro y se ajusta al cero con esa disolución y a la longitud de onda a la cual se va a trabajar (550 nm). Esta muestra recibe el nombre de blanco.
- Se saca la muestra, se añade 1 o 2 gotas de fenolftaleína a la cubeta que contiene la disolución blanco de NaOH y se agita invirtiendo la cubeta varias veces para mezclar las disoluciones.
- Se introduce nuevamente la cubeta en el espectrofotómetro y se procede a medir los valores de absorbancia en función del tiempo. La absorbancia inicial obtenida debe estar comprendida entre 0.8 y 1.0.

Las medidas de absorbancia se hacen de modo que cuando la absorbancia llega a 0.7 esta se toma como absorbancia inicial, es decir, se toma como origen de tiempos  $t=0$ . Por tanto, una vez añadida la fenolftaleína al blanco, se introduce este en el espectrofotómetro y se espera a que la absorbancia llegue a 0.7. En ese instante, se pone en marcha el cronómetro y se toman medidas de absorbancia para distintos tiempos de reacción (Tabla 2), sin sacar en ningún momento la cubeta del espectrofotómetro.

**Tabla 2.** Intervalos de medida y tiempo, para cada una de las disoluciones de NaOH que se van a ensayar.

Disoluciones problema	Intervalos de medida y tiempo
NaOH 0.3 M	Medidas cada 30 s durante 5 minutos
NaOH 0.2 M	Medidas cada 30 s durante 5 minutos
NaOH 0.1 M	Medidas cada minuto durante 15 minutos
NaOH 0.05 M	Medidas cada minuto durante 15 minutos

Nota: Se puede observar que para una concentración determinada de NaOH la velocidad de decoloración aumenta a medida que lo hace la fuerza iónica.

Con los resultados experimentales se construye la tabla 3 para cada disolución problema:

**Tabla 3.** Datos de absorbancia obtenidos en el laboratorio en función del tiempo.

Tiempo (s)	Absorbancia
0	0.7

## **5.- PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS**

### **5.1.- ECUACIÓN CINÉTICA**

Con los datos de la tabla 3, considerando una cinética de primer orden se determinará la constante “aparente” de velocidad ( $k_{ap}$ ) para cada una de las concentraciones de NaOH ensayadas. Para ello, se utilizará el método integral y si la reacción es de pseudo primer orden, una representación de  $\ln(A_0/A)$  frente al tiempo debería de dar una línea recta con pendiente  $k_{ap}$ . Nota: La recta obtenida debe forzarse para que pase por el origen de ordenadas (debe de pasar por 0) y recordad que la absorbancia inicial es 0.7.

Este proceso de cálculos se deberá repetir para cada una de las concentraciones de NaOH, obteniéndose una  $k_{ap}$  para cada concentración de NaOH ensayada. Los datos obtenidos se presentarán en una tabla (Tabla 4)

**Tabla 4.** Valores de  $k_{ap}$  para cada una de las concentraciones de NaOH ensayadas.

[NaOH]	$k_{ap}$
0.30 M	
0.20 M	
0.10 M	
0.05 M	

Finalmente, el orden respecto al  $[OH^-]$  se determinará representando el  $\ln k_{ap}$  frente al  $\ln [OH^-]$ , (hay que tener en cuenta que  $k_{ap} = k \cdot [OH^-]^n$ ). La ordenada en el origen nos dará la constante cinética real y la pendiente, el orden para el  $[OH^-]$ .

## 6.- CUESTIONES

No aplicable en esta práctica.

## 8.- BIBLIOGRAFÍA

- Levenspiel, O.; Ingeniería de las Reacciones Químicas, Ed. Reverté, Barcelona, 1975
- Scott Fogler, H.; Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall International, Inc. 1992

## ANEXO I

### REACTOR DISCONTINUO

#### REACCIONES DE ORDEN CERO

Se dice que una reacción es de orden cero cuando la velocidad de reacción es independiente de la concentración de las sustancias, es decir cuándo:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

$$C_{A0} - C_A = k \cdot t$$

#### REACCIONES MONOMOLECULARES IRREVERSIBLES DE PRIMER ORDEN

a. Considerando concentraciones:  $A \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$   $(-r_A) = kC_A$

a)

$$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

b. Considerando absorbancias:  $A \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$   $(-r_A) = kA_A$

$$kt = \ln \frac{A_{A0}}{A_A}$$

#### REACCIONES MONOMOLECULARES IRREVERSIBLES DE SEGUNDO ORDEN

$A \rightarrow \text{PRODUCTOS}$   $(-r_A) = kC_A^2$

$$ktC_{A0} = \frac{C_{A0}}{C_A} - 1$$

EJERCICIO TIPO TEST BOLSA DE TRABAJO DE TÉCNICA O TÉCNICO MEDIO DE LABORATORIO, PARA LA PRESTACIÓN DE SERVICIOS EN EL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR EN EL CAMPUS DE LA LOCALIDAD ALCOY DE LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, CON CARÁCTER DE FUNCIONARIO INTERIN O O NOMBRAMIENTO PROVISIONAL POR MEJORA DE EMPLEO. (CÓDIGO 2021/P/FI/ACON/9).

---

---



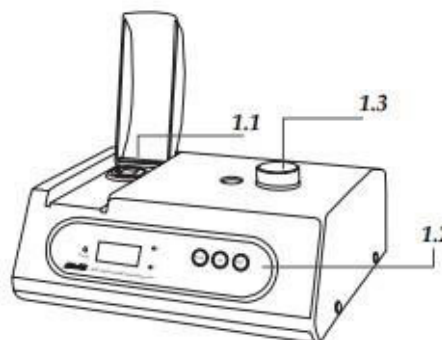
## Anexo II: Instrucciones para uso de equipo

### ESPECTROFOTÓMETRO ZUZI 4111RS

#### 2. DESCRIPCIÓN

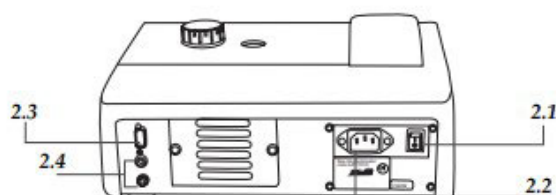


- 1.1 Compartimiento de muestras.
- 1.2 Panel de mandos.
- 1.3 Selector de longitud de onda.

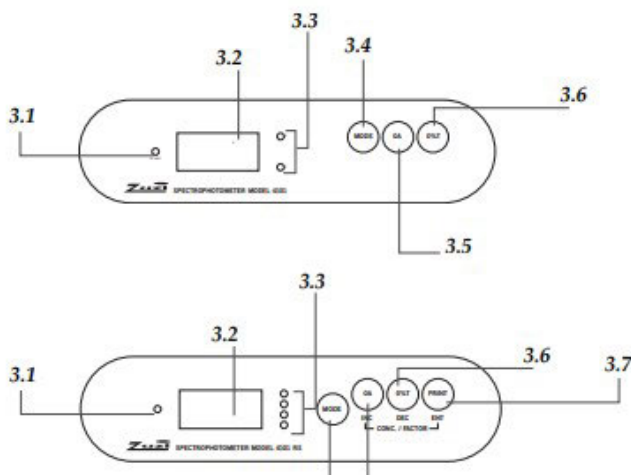


ESPAÑOL

- 2.1 Interruptor encendido/apagado.
- 2.2 Toma corriente.
- 2.3 Salida digital RS232 (sólo modelo 4111RS).
- 2.4 Salida analógica.



- 3.1 Indicador encendido / apagado (in use).
- 3.2 Pantalla digital.
- 3.3 Indicadores del modo seleccionado.
- 3.4 Mode: selección del modo de medida.
- 3.5 0A: blanco (0% Abs en modo A ó 100% T en modo T) / Sólo modelo 4111RS: incremento del valor de concentración referencia (modo C) o de factor (modo F).
- 3.6 0% T: auto cero (modo T)/ Sólo modelo 4111RS: disminución del valor de concentración referencia (modo C) o de factor (modo F).
- 3.7 Print (sólo modelo 4111RS): conexión con impresora (modo A y T) / Confirmación del valor de concentración referencia (modo C) o del factor (modo F).





### **Modo de uso**

- Encienda el espectrofotómetro pulsando el interruptor de encendido /apagado (2.1) y espere unos 30 minutos para que se estabilice.
- Pulsando el botón Mode (3.4), seleccione el modo de medida en el que desea trabajar, se iluminará el indicador (3.3) correspondiente al modo de medida seleccionado:
  - Absorbancia (A)
  - Transmitancia (T)
  - Cálculo de concentraciones (C)
  - Ajuste del factor (F)
- Mediante el mando manual (1.3) seleccione el valor de longitud de onda en el que se van a realizar las mediciones.

*NOTA: Si el valor de la longitud de onda se modifica considerablemente durante el funcionamiento del equipo, espere unos minutos antes de realizar de nuevo medidas, para permitir que el detector se estabilice.*

### **Medida de Absorbancia/Transmitancia**

Una vez seleccionado el modo Absorbancia/Transmitancia, proceda de la siguiente manera:

- Realice el blanco. Para ello introduzca la cubeta con la disolución blanco en el compartimento de muestras y pulse **0A** (3.5); la pantalla mostrará "**BLA**" mientras el equipo está realizando el blanco. Finalmente se mostrará "**0.000**" (modo Absorbancia) ó "**100.0**" (modo Transmitancia) indicativo de que el blanco se ha realizado correctamente.

*NOTA: el equipo se suministra junto con un adaptador para cubetas. Introduzca la cubeta con la muestra en dicho adaptador y éste en el compartimento para muestras. Asegúrese de que tanto la cubeta como el adaptador están en la posición correcta de modo que el haz de luz atraviese la muestra.*

- Retire la cubeta con la disolución blanco y coloque la cubeta con la muestra problema. En pantalla se mostrará la lectura de absorbancia o transmitancia, dependiendo del modo seleccionado.

### **Medida de la Concentración**

Ver las instrucciones del manual COMPLETO del equipo que se encuentra en el laboratorio.

**Cuestiones planteadas a responder:**



1. Para preparar las disoluciones del apartado 3, en el caso de tener en el laboratorio 5 grupos de alumnos para la realización de la práctica ¿Qué masa mínima de cada reactivo (NaCl, NaOH y Fenolftaleína) deberías tener prevista? ¿Cómo las prepararías? ¿Deberías preveer el uso de algún tipo de EPI en su preparación? ¿qué documentación tienes que consultar para saber si necesitas utilizar un EPI?

**Nota:** La disolución de fenolftaleína es etanólica.  $M_{\text{NaCl}} = 58.44\text{g/mol}$ .  $M_{\text{NaOH}}=40\text{g/mol}$

2. En cada puesto de trabajo que ocupa cada grupo, qué material deberías dejar preparado y para qué crees que lo usarían los alumnos. Realiza un esquema del montaje experimental a realizar. ¿Qué medidas de prevención y protección son necesarias para realizar el trabajo? ¿Por qué?
3. Una vez acabada la práctica se debe proceder a la gestión de los residuos. Explica la gestión que se debe realizar de los mismos. ¿Crees necesario ponerlo en la práctica?

**Nota:**

En la UPV los residuos de productos químicos se clasifican en los siguientes grupos:

GRUPO	RESIDUO
Grupo 1	Reactivos obsoletos de laboratorio
Grupo 2	Disolventes no halogenados
Grupo 3	Disolventes halogenados
Grupo 4	Ácidos inorgánicos y soluciones ácidas con metales
Grupo 5	Compuestos orgánicos
Grupo 6	Álcalis y sales inorgánicas
Grupo 7	Aceites y grasas minerales, hidrocarburos y combustibles
Grupo 8	Organohalogenados y organofosforados
Grupo 9	Fenoles y compuestos fenólicos
Grupo 10	Sales y compuestos de mercurio, cromo (VI) y metales pesados
Grupo 11	Sustancias cianuradas
Grupo 12	Sólidos contaminados
Grupo 13	Desconocidos
Grupo 14	Residuos de determinación de DQO
Grupo 15	Residuos citotóxicos (sanitarios grupo IV)(bromuro de etidio..)
Grupo 16	Residuos biosanitarios y biológicos (sanitarios grupo III)
Grupo 17	Líquidos de revelado fotográfico
Grupo 18	Envases vacíos de reactivos
Grupo 19	Lodos contaminados
Grupo 20	Residuos de amianto.
Grupo 21	Envases a presión
Grupo 22	Altamente peligrosos



- **Invasado:**

La UMA dispone de varios tipos de envases homologados que se entregan gratuitamente al productor.



4. Si algún alumno te pide ayuda para usar el espectrofotómetro, ¿cómo le explicarías con tus palabras qué tiene que hacer?
5. Si te pidiéramos automatizar la práctica para que el alumno no tuviera que medir la absorbancia frente al tiempo manualmente. ¿Qué propondrías?
6. ¿Qué mejoras en la práctica crees que se podrían plantear?