

La **MEMÒRIA** ha de posseir l'estructura següent:

- **Caràtula** amb el **títol** de la pràctica, l'**autor/a**, el **grup** i el **professor** o la **professora** que la imparteix.
- **Índex: continguts** de la **memòria** (pàgines numerades)
- 1. **Objectiu/s** i forma de realització (10-20 línies).
- 2. **Fonamentació teòrica**: Exposició d'una manera breu però rigorosa dels conceptes teòrics que s'utilitzen en l'experiència.
- 3. **Procediment experimental**: Inclusió del material, els aparells i muntatges, els càlculs previs, la preparació de dissolucions i el procediment experimental detallat.
- 4. **Resultats**: Presentació de les **dades primàries** recollides al laboratori i els **resultats** obtinguts com a conseqüència dels **càlculs**. Els resultats s'han de mostrar en **taules** i **gràfiques** sempre que siga possible. Així mateix, han d'incloure el **tractament** de les **dades experimentals** d'acord amb les qüestions que es proposen en el guió.
- 5. **Anàlisi i discussió de resultats**: Anàlisi i discussió dels resultats obtinguts utilitzant els coneixements que l'estudiant ha de posseir. Si es dispose de dades bibliogràfiques, caldrà comparar els resultats obtinguts amb els de la bibliografia.
- 6. **Conclusions** que es desprenen de l'experiència realitzada.
- 7. **Bibliografia**: Citació de totes les fonts consultades, amb el format adequat.

EL QUADERN DE LABORATORI

L'elaboració de un quadern de laboratori en què es vagen anotant les experiències realitzades és **essencial** en qualsevol treball en **química**.

El quadern ha de constituir un **registre complet** de tot el treball pràctic realitzat i contenir tota la informació necessària perquè qualsevol altra persona siga capaç de reproduir l'experiment exactament de la mateixa manera que l'ha realitzat l'autor o l'autora, incloent-hi les **operacions** dutes a terme, els **fets observats** i les **conclusions** que se'n deriven.

Format i contingut del quadern de laboratori

1. El quadern ha de tenir els fulls units permanentment i numerats, de **mida A4**. No es poden utilitzar fulls solts, ja que es poden perdre.
2. Cal escriure en **llenguatge clar i senzill** el que realment s'ha fet (i no el que se suposa que s'hauria d'haver fet), emprant preferentment formes impersonals, amb el detall suficient per a poder ser reproduït.
3. El quadern de laboratori és un **instrument de treball** i per tant d'**ús constant i obligatori al laboratori**.
4. El treball que s'**anota** en el quadern és **el treball propi**. En cas de dur a terme l'experiment en parella, les dades són comunes però no la redacció.
5. **Abans de començar la realització d'una experiència** de laboratori és convenient incloure en el quadern la informació necessària per a realitzar-la correctament:
 - **Títol de l'experiència**.
 - **Data de realització**.
 - **Condicions del laboratori** (pressió i temperatura).
 - **Objectius de l'experiment**, amb una descripció breu de la utilitat del treball que es farà i les conclusions que s'hi pretenen obtenir.
 - **Formulació de les reaccions implicades** (ajustades).
 - **Dades rellevants dels materials de partida** utilitzats; per exemple, masses moleculars, densitats, precaucions, perillositat...

- **Quantitats que es fan servir dels compostos de partida**, com ara masses, volums, etc., amb les seues unitats i en **forma tabulada**.

- **Resum o esquema del procediment experimental que cal seguir**: no és el guió de la pràctica, sinó una breu descripció feta per l'estudiant que li permeta interpretar fàcilment tots els passos.

6. Una vegada començada l'experiència, cal fer les **anotacions adequades** per a **reproduir-la** en les mateixes condicions i disposar d'informació escrita sobre els fets o dades observats. Això normalment inclou:

- **Quantitats realment utilitzades** (masses, volums, etc.), amb les seues **unitats** i presentades en **taules**.

- **Procediment realment seguit**, amb indicació del material de laboratori utilitzat (pipetes, buretes, balança...). Caldrà comentar qualsevol modificació respecte del procediment inicialment previst i també si s'ha comès algun error i, en aquest cas, la manera com s'ha corregit.

- **Dades obtingudes tabulades amb les unitats corresponents**, com ara temps, volums, absorbàncies (dades espectroscòpiques)...

7. Després de fer la pràctica:

Realització dels càlculs necessaris per a obtenir els objectius plantejats. Aquests càlculs han de ser:

- **Clars, amb l'explicació del que es fa**: no s'han de limitar a usar fórmules.

- **Utilització adequada de les unitats**.

Presentació de resultats:

- **Tabulats**: sempre que siga possible i indicant què representa cada taula.

- En forma **gràfica**: amb indicació del que representa cada gràfica, sense oblidar les magnituds representades (amb les seues unitats) en els eixos.

Discussió de resultats:

Cal comentar si els resultats estan d'acord amb les previsions i, si no és així, indicar les causes possibles d'error.

Nota: Si en el transcurs de l'experiència es comet algun error, el ratllarem (de manera que es puga llegir) i el modificarem adequadament.

PRÀCTICA 1

Determinació conductimètrica de la constant d'ionització d'un electròlit feble (àcid acètic)

Material

1 matràs aforat de 1000 mL compartit	1 vareta de vidre/ 1 embut/ 1 pesafiltres/ 1 comptagotes
2 matrassos aforats de 250 mL	1 propipeta i 1 flascó rentador
1 matràs aforat de 100 mL	1 bureta de 50 mL
2 matràs d'Erlenmeyer de 250 mL amb tap	1 conductímetre amb la cel·la de conductivitats
1 vas de precipitats alt de 250 mL	
3 vasos de precipitats de 100 mL	Productes
1 vas de precipitats alt de 50 mL	Hidròxid sòdic
4 matràs d'Erlenmeyer de 100 mL amb tap	Fenoltaleïna
1 pipeta graduada de 10 mL	Solució patró KCl 0,01 M
1 pipeta graduada de 2 mL	Àcid acètic
1 pipeta aforada de 25 mL	Ftalat àcid de potassi

Objectius

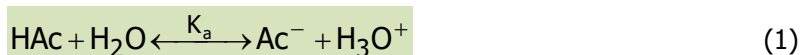
1. Relacionar la constant d'ionització de l'àcid acètic amb el grau de dissociació i els coeficients d'activitat.
2. Determinar la conductivitat específica i la conductivitat molar de dissolucions d'àcid acètic.
3. Determinar el grau de dissociació en funció de la concentració i de la conductivitat molar.
4. Determinar la força iònica i el coeficient d'activitat iònic mitjà.
5. Determinar la constant d'ionització/dissociació per a l'àcid acètic.

Fonaments teòrics

1. Equilibri àcid-base de l'àcid acètic

La mesura d'una magnitud química de la importància de la constant de dissociació d'un àcid feble ha estat objecte de molts estudis, per això no és estrany que hi haja nombrosos mètodes per a tractar d'obtenir una mesura exacta d'aquesta magnitud. Aquesta pràctica mostrarà un procediment basat en mesures de conductivitat de dissolucions diluïdes d'electròlits.

Per a electròlits febles de tipus 1:1, l'equilibri entre les formes ionitzada i no ionitzada del solut es pot escriure així:



i la constant d'acidesa en funció d'activitats és:

$$K_a = \frac{a_{\text{Ac}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HAc}}} \quad (2)$$

on l'activitat es defineix com a: $a_i = \gamma_i [C]_i$ (3)

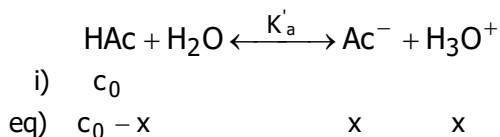
Substituint (3) en (2) i reordenant, la constant d'equilibri K_a s'escriurà així:

$$K_a = \frac{\gamma_{\text{Ac}^-} \gamma_{\text{H}^+} [\text{Ac}^-] [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{HAc}} [\text{HAc}]} \quad (4a)$$

o bé:
$$K_a = \gamma_{\pm}^2 K'_a \quad (4b)$$

on γ_{\pm} és el coeficient d'activitat iònic mitjà ($\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$) i K'_a és la constant aparent d'equilibri en funció de concentracions. (Noteu que s'ha pres $\gamma_{HAC} = 1$). Per tant, per a determinar K_a necessitem conèixer K'_a i γ_{\pm} .

D'altra banda, com que HAc és un electròlit feble, es dissociarà parcialment segons:



si el grau de dissociació, α , es defineix com a:
$$\alpha = \frac{x}{c_0} \quad (5)$$

la constant d'equilibri aparent serà:
$$K'_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAC}]} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (6)$$

2. Grau de dissociació i conductivitat: determinació de K'_a

La conductivitat és la capacitat que posseeixen els ions d'una dissolució electrolítica de conduir o transportar electricitat (electrons o càrregues) a través seu. En la conducció electrolítica, a més, hi ha transport de matèria. La conductivitat depèn de diferents factors, com ara les dimensions i la càrrega de l'electròlit (naturalesa química de l'electròlit), la velocitat dels ions, el nombre d'ions (concentració), la viscositat de la dissolució i la temperatura.

La conductivitat específica (la que mesuren els aparells conductímetres) es defineix com a:

$$\kappa = k L \quad (7)$$

on k és la constant de cèl·lula i L la conductància. Les unitats de κ en el sistema internacional (SI) són $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (encara que se sol expressar en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). És una magnitud additiva, per tant, la conductivitat de la dissolució serà la suma de la conductivitat del dissolvent més la del solut.

La conductivitat molar, Λ , es defineix com a:

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c_0} \quad (8)$$

on c_0 és la concentració molar i 1000 és un factor de conversió (entre L i cm^3).

La relació entre conductivitat molar, concentració i grau de dissociació està donada per l'equació de Kohlrausch (derivada per a dissolucions diluïdes d'electròlits forts):

$$\Lambda_e = \Lambda^0 - B \sqrt{c_0 \alpha} \quad (9)$$

on Λ_e és la conductivitat molar equivalent que tindria un electròlit feble si es dissociara totalment, Λ^0 és la conductivitat molar a dilució infinita (quan la concentració de solut tendeix a zero) i B és el coeficient límit d'Onsager, que val:

$$B = a + b \Lambda^0 \quad (10)$$

Per a dissolucions aquoses, diluïdes, d'electròlits de tipus 1:1 i a 25 °C, els coeficients són: $a = 60,2 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}\text{M}^{-1/2}$, $b = 0,229 \text{ M}^{-1/2}$; i per a HAc $\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = 390,51 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$. Substituint

aquests valors en les equacions (9) i (10), l'equació de Kohlrausch per a HAc s'escriu:

$$\Lambda_e = 390,51 - 149,63\sqrt{c_0\alpha} \quad (11)$$

Per calcular el grau de dissociació des de mesures de conductivitat, farem ús en primer lloc de l'equació d'Arrhenius per a la conductivitat molar (encara que aquesta expressió no és totalment correcta):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (12)$$

Posteriorment se'n va proposar una millora, donada per:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} \quad (13)$$

Finalment, substituint l'equació (11) en la (13) obtindrem l'expressió per a calcular α :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - 149,63\sqrt{c_0\alpha}} \quad (14)$$

equació irracional que requereix un procés iteratiu per a ser resolta. Amb el valor de α a cada concentració i l'equació (6) s'obtenen les constants d'equilibri aparents, K'_a .

3. Llei límit de Debye-Hückel: determinació de γ_{\pm}

Per a completar l'objectiu cal avaluar el coeficient γ_{\pm} a cada concentració mitjançant la llei límit de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = Az_+z_-\sqrt{I} \quad (15)$$

on I és la força iònica del medi: $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|^2$ i $z_+ = 1$, $z_- = -1$, la càrrega dels ions H_3O^+ i Ac^- . La

relació entre molalitat i molaritat és $c_i = \rho_1 m_i$ i la densitat de l'aigua, $\rho_1 = 1g/mL$. Com que $c_i = c_0\alpha$,

llavors $I = \frac{1}{2}(c_0\alpha + c_0\alpha) = c_0\alpha$ i l'equació (15) finalment es pot expressar així:

$$\log \gamma_{\pm} = -A\sqrt{c_0\alpha} \quad (16)$$

on A és la constant de Debye-Hückel, el valor teòric de la qual es calcula a partir de:

$$A = \frac{\sqrt{2\pi N_A \rho_1}}{2,303} \sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}\right)^3} \quad (17)$$

on N_A és el nombre d'Avogadro, e la càrrega de l'electró, ϵ permitivitat dielèctrica del medi ($\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$), k_B la constant de Boltzman i T la temperatura absoluta.

Finalment, a cada concentració, es calcula α amb l'equació (14), K'_a amb l'equació (6), γ_{\pm} amb l'equació (16) i es determina la constant d'acidesa K_a amb l'equació (4b).

Dissolucions

1. 250 mL de dissolució d'àcid acètic aproximadament 0,1 M a partir del comercial (en vitrina).
2. 250 mL de dissolució de sosa aproximadament 0,1 M a partir del sòlid.

Procediment experimental

1. Connecteu el conductímetre.
2. Prepareu les dissolucions d'àcid acètic i de sosa.
3. Valoreu la dissolució de NaOH amb ftalat àcid de potassi i fenolftaleïna com a indicador (almenys 3 vegades).
4. Valoreu la dissolució d'àcid acètic amb la dissolució de NaOH i fenolftaleïna com a indicador (almenys 3 vegades).
5. Valoreu també conductimètricament la dissolució d'àcid acètic.
6. A partir de la dissolució 0,1 M de HAc, prepareu per dilució 100 mL de cada una de les dissolucions de HAc següents: 0,001, 0,005, 0,01, 0,02 i 0,05 M.
7. Calibreu el conductímetre amb una dissolució patró de KCl 0,01 M (seguint les instruccions del manual, conductivitat específica $\kappa_{\text{KCl}} = 1,41 \text{ mS/cm}$ a 25 °C). Anoteu la constant de cel·la.

Mesura de conductivitats: Abans de mesurar qualsevol dissolució, hem de rentar la cel·la amb aigua desionitzada i després amb la dissolució problema. Totes les mesures de conductivitats s'han de realitzar a temperatura constant de 25 °C ajustant la sonda de temperatura del conductímetre. Se suggereix fer la mesura en ordre creixent de concentració (amb la qual cosa la primera vegada rentarem amb aigua i dissolució problema i després només amb la dissolució problema).

8. Mesureu la conductivitat del dissolvent, $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$, i anoteu-la.
9. Transvaseu les diferents dissolucions de HAc preparades a un erlenmeyer de 100 mL amb tap o a un vas de precipitats alt de 50 mL, mesureu-ne la conductivitat i anoteu-les.

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 (masses o volums) necessàries per a preparar les dissolucions 1 i 2 tant calculades com reals.
2. Recolliu en taules els resultats de la valoració de la sosa amb el ftalat àcid de potassi i de l'acètic amb la sosa. Per a la conductimètrica, la taula ha de presentar la conductivitat en funció del volum de sosa.
3. Tabuleu els volums que cal prendre de la dissolució mare d'acètic per a preparar les 5 dilucions.

4. Presenteu en una taula les conductivitats específiques mesurades per al dissolvent i les dissolucions d'acètic.

Tractament i discussió de resultats

1. Calculeu la concentració real de la sosa amb l'error aleatori.
2. Calculeu la concentració real de l'àcid acètic amb l'error aleatori.
3. Recalculeu les concentracions de totes les dissolucions de HAc, amb les seues xifres significatives.
4. Construiu una nova taula que incloga:
 - les concentracions reals de les dissolucions de l'àcid
 - la conductivitat específica de cada dissolució ($\kappa_i - \kappa_{H_2O}$)
 - la conductivitat molar, calculada per a cada concentració
 - el grau de dissociació** (vegeu el punt 5)
 - la K'_a
 - el γ_{\pm}
 - el producte $c_0\alpha$
5. **Per a calcular el grau de dissociació cal fer el que segueix: a cada c_0 , hem d'obtenir el valor de prova de α amb l'equació (12), que s'usarà successivament en l'equació (14) en un procés iteratiu fins a aconseguir un valor constant (sol obtenir-se després de tres iteracions).

$$\alpha_0 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \rightarrow \alpha_1 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_0}} \rightarrow \alpha_2 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_1}} \rightarrow \alpha_3 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_2}}$$

Per a facilitar el procés iteratiu, construiu una nova taula que incloga la concentració i els diferents valors de α obtinguts. Trasladeu el valor definitiu de α a la taula general del punt 4.

6. Calculeu la constant A de Debye-Hückel amb l'equació (17), expressant totes les magnituds en unitats del SI. Amb aquesta finalitat, es recomana buscar en una base de dades (<http://chemnetbase.com>) els valors de e , k_B , ϵ_0 , ϵ_r , ρ_1 (a 25 °C).
7. Determineu la constant d'acidesa K_a mitjançant l'equació (4b), expressant el valor mitjà de K_a amb l'error aleatori. Busqueu el valor bibliogràfic de K_a (HAc) a 25 °C i compareu-lo amb l'experimental.
8. Representeu gràficament la variació de κ_{solut} , de Λ_m , de α i de γ_{\pm} amb la concentració i discuti aquestes dependències.
9. Determineu la concentració d'àcid acètic a partir de la valoració conductimètrica.

Per a fer-ho, cal representar la conductivitat específica de la dissolució en funció del volum de sosa afegit, ajustar linealment els punts i obtenir el volum de sosa del punt d'equivalència en el punt d'encreuament de les rectes.

Compareu el resultat amb el que s'ha obtingut en el punt 2.

PRÀCTICA 2

Determinació espectrofotomètrica del pK d'un indicador

Material

2 matrassos aforats de 500 mL	1 vareta de vidre/ 1 pesafiltres/ 1 comptagotes/ 1 embut
4 matrassos aforats de 25 mL	2 cubetes d'espectrofotòmetre
3 matrassos d'Erlenmeyer de 250 mL	1 pera de succió/1 flascó rentador
2 vasos de precipitats de 100 mL	
1 pipeta graduada de 25 mL	Productes
1 pipeta aforada de 10 mL	Hidròxid de sodi
1 pipeta graduada de 10 mL	Dissolució d'hidròxid de sodi 2 M
1 pipeta graduada de 2 mL	Dissolució de taronja de metil al 0,002%
1 bureta de 50 mL	Àcid clorhídric
1 espectrofotòmetre	Àcid fòrmic
	Indicador fenoltaleïna

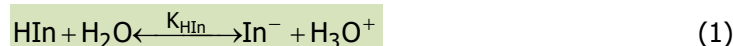
Objectius

1. Obtenir l'espectre d'absorció del taronja de metil a diferents pH.
2. Localitzar el punt isosbètic.
3. Manejar l'espectrofotòmetre per mesurar absorbàncies i relacionar-les amb la concentració.
4. Preparar dissolucions amortidores a partir d'àcid fòrmic i NaOH i determinar-ne el pH.
5. Determinar el pK_a del taronja de metil a partir de mesures d'absorbància.

Fonaments teòrics

En general, es pot considerar que els indicadors àcid-base són compostos (àcid o bases **febles**) que en dissolució presenten una forma àcida (protonada) de diferent color que la forma bàsica (desprotonada). El canvi d'estructura, que implica el canvi de color, té lloc en un interval de pH petit (1–2 unitats de pH al voltant del pK de l'indicador), denominat "pH de viratge". En aquest interval estan presents simultàniament les dues formes de l'indicador, l'àcida i la bàsica.

L'equilibri d'ionització d'un indicador es pot representar mitjançant l'equació:



en la qual HIn representa la molècula d'indicador en la forma àcida i In⁻ la molècula d'indicador en la forma bàsica. La constant d'ionització aparent (en funció de concentració) està expressada per:

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (2)$$

Se suposa que les dissolucions són prou diluïdes perquè tots els coeficients d'activitat implicats siguin molt pròxims a la unitat. En aquestes condicions és aplicable l'equació **d'Henderson-Hasselbalch** (prenent logaritmes en l'equació 2):

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3)$$

Així, si disposem del valor de la relació $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ per a un pH determinat, podem conèixer el valor del pK de l'indicador.

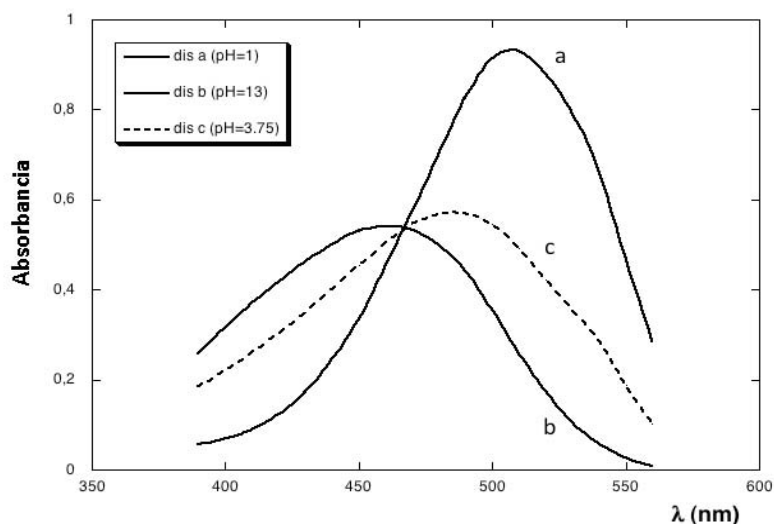
En el cas que ens ocupa, és a dir, la determinació del pK del taronja de metil, el mètode seguit per al càlcul del quocient de concentracions consisteix en el registre de l'espectre electrònic d'absorció d'una sèrie de dissolucions:

a) Una dissolució que continga, exclusivament, l'indicador en la forma àcida HIn (roja), per a la qual cosa és necessari que el pH de la dissolució siga molt baix, $\text{pH} \approx 1$.

b) Una dissolució que continga, exclusivament, l'indicador en la forma bàsica In^- (groga). Per a garantir això, cal preparar una dissolució en un medi fortament bàsic, $\text{pH} \approx 13$.

c) Dissolucions que continguen l'indicador en ambdues formes simultàniament, cosa que s'aconsegueix amb dissolucions amortidores amb uns pH que han de situar-se en l'interval en què té lloc el canvi de color de l'indicador taronja de metil: 3,2 – 4,4.

Un exemple del registre dels espectres d'aquestes dissolucions es mostra en la figura.



La relació del quocient de concentracions es relaciona amb l'absorbància del taronja de metil aplicant **la llei de Beer** a cada una de les dissolucions i a la mateixa longitud d'ona, λ :

$$\text{pH} = 1 \quad A_{\text{HIn}} = \varepsilon_{\text{HIn}} \ell c_0 \quad (4)$$

$$\text{pH} = 13 \quad A_{\text{In}^-} = \varepsilon_{\text{In}^-} \ell c_0 \quad (5)$$

$$\text{pH} = 3,8 \quad A = \varepsilon_{\text{HIn}} \ell [\text{HIn}] + \varepsilon_{\text{In}^-} \ell [\text{In}^-] \quad (6)$$

on A_{HIn} i A_{In^-} representen les absorbàncies de dissolucions en què només està present la forma àcida o bàsica de l'indicador, respectivament. A és l'absorbància de la dissolució en què coexisteixen ambdues formes de l'indicador (en el nostre cas, la dissolució amortidora). ε_{HIn} i $\varepsilon_{\text{In}^-}$ representen els coeficients

d'absorció molar de les formes àcida i bàsica de l'indicador, respectivament; i l és el camí òptic (ample de la cubeta). A més, en les dissolucions amortidores es compleix que $c_0 = [In^-] + [HIn]$.

Finalment, a partir de les expressions (4) a (6) es pot deduir que:

$$pH = pK_{HIn} + \log \left(\frac{A_{HIn} - A}{A - A_{In^-}} \right) \quad (7)$$

Dissolucions

1. 500 mL de dissolució d'àcid fòrmic 0,1 M, a partir del comercial (en vitrina).
2. 500 mL de dissolució de NaOH 0,1 M, a partir del sòlid.

Procediment experimental

- 1) Connecteu l'espectrofotòmetre tot just començar la sessió de pràctiques o almenys 15 minuts abans de mesurar.
- 2) Prepareu les dissolucions d'àcid fòrmic i d'hidròxid de sodi.
- 3) Valoreu 25 mL de la dissolució 0,1 M d'àcid fòrmic amb NaOH 0,1 M, usant fenolftaleïna com a indicador. Repetiu la valoració almenys tres vegades.
- 4) Després de preparar cada mostra com es descriu més avall, registreu els espectres d'absorció de les dissolucions. Com? Introduïu la cubeta tapada amb el blanc en la posició per la qual passa el llum i pressionar BASELINE. Introduïu la cubeta tapada amb la mostra i pressioneu SCAN. Seguiu les instruccions de l'espectrofotòmetre.

Mesureu l'absorbància de la dissolució problema cada 5 nm en el rang de longituds d'ona de 250 a 640 nm.

Notes i precaucions: la cel·la de l'espectrofotòmetre ha d'estar neta; no s'han de tocar les parets amb els dits i no s'ha d'omplir fins la vora sinò a uns $\frac{3}{4}$ de la seva capacitat.

Els espectres d' almenys 7 dissolucions diferents, es registren en l'ordre següent:

4.1. Espectre d'absorció de la forma àcida de l'indicador

Prepareu:

- a) **Blanc:** Pipetegeu 10 mL d'aigua, afegiu-hi 4 gotes de HCl concentrat i aforeu a 25 mL amb aigua. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.
- b) Dissolució **problema de taronja de metil:** Pipetegeu 10 mL de dissolució 0,002 % de taronja de metil, afegiu-hi 4 gotes de HCl concentrat i aforeu a 25 mL amb aigua. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

4.2. Espectre d'absorció de la forma bàsica de l'indicador

Prepareu:

- a) **Blanc:** Pipetegeu 10 mL d'aigua, afegiu-hi 24 gotes de NaOH 2 M i aforeu a 25 mL amb aigua. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.
- b) Dissolució **problema** de taronja de metil: Pipetegeu 10 mL de dissolució 0,002 % de taronja de metil, afegiu-hi 24 gotes de NaOH 2 M i aforeu a 25 mL amb aigua. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

4.3. Espectres d'absorció de dissolucions amb ambdues formes de l'indicador

Cal preparar prèviament 5 dissolucions amortidores de diferent pH, que seran el dissolvent de l'indicador.

4.3.1. Dissolució amortidora 1 (pH=3,382)

Preparació de la dissolució amortidora: Col·loqueu en un erlenmeyer 25 mL de dissolució 0,1 M d'àcid fòrmic i afegiu-hi el **30%** del volum de NaOH 0,1 M utilitzat en el punt d'equivalència de la valoració de l'àcid fòrmic. El pH resultant serà de 3,382. (Nota: Cal calcular-lo posteriorment a partir del pK_a d'àcid fòrmic). Una vegada preparat l'amortidor 1, cal preparar:

- a) **Blanc:** Pipetegeu 10 mL d'aigua i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 1. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.
- b) Dissolució **problema** d'indicador: Pipetegeu 10 mL de taronja de metil 0,002% i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 1. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

4.3.2 Dissolució amortidora 2 (pH=3,574)

Preparació de la dissolució amortidora: Col·loqueu en un erlenmeyer 25 mL de dissolució 0,1 M d'àcid fòrmic i afegiu-hi el **40%** del volum de NaOH 0,1 M utilitzat en el punt d'equivalència de la valoració de l'àcid fòrmic. El pH resultant serà de 3,574. (Nota: Cal calcular-lo posteriorment a partir del pK_a d'àcid fòrmic). Una vegada preparat l'amortidor 2, cal preparar:

- a) **Blanc:** Pipetegeu 10 mL d'aigua i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 2. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.
- b) Dissolució **problema** d'indicador: Pipetegeu 10 mL de taronja de metil 0,002% i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 2. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

4.3.3. Dissolució amortidora 3 (pH=3,75)

Preparació de la dissolució amortidora: Col·loqueu en un erlenmeyer 25 mL de dissolució 0,1 M d'àcid fòrmic i afegiu-hi el **50%** del volum de NaOH 0,1 M utilitzat en el punt d'equivalència de la valoració de l'àcid fòrmic. El pH resultant serà de 3,75. (Nota: Cal calcular-lo posteriorment a partir del pK_a d'àcid fòrmic). Una vegada preparat l'amortidor 3, cal preparar:

a) **Blanc**: Pipetegeu 10 mL d'aigua i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 3. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.

b) Dissolució **problema** d'indicador: Pipetegeu 10 mL de taronja de metil 0,002% i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 3. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

4.3.4. Dissolució **amortidora 4** (pH=3,926)

Preparació de la dissolució amortidora: Col·loqueu en un erlenmeyer 25 mL de dissolució 0,1 M d'àcid fòrmic i afegiu-hi el **60%** del volum de NaOH 0,1 M utilitzat en el punt d'equivalència de la valoració de l'àcid fòrmic. El pH resultant serà de 3,926. (Nota: Cal calcular-lo posteriorment a partir del pK_a d'àcid fòrmic). Una vegada preparat l'amortidor 4, cal preparar:

a) **Blanc**: Pipetegeu 10 mL d'aigua i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 4. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.

b) Dissolució **problema** d'indicador: Pipetegeu 10 mL de taronja de metil 0,002% i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 4. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

4.3.5. Dissolució **amortidora 5** (pH=4,118)

Preparació de la dissolució amortidora: Col·loqueu en un erlenmeyer 25 mL de dissolució 0,1 M d'àcid fòrmic i afegiu-hi el **70%** del volum de NaOH 0,1 M utilitzat en el punt d'equivalència de la valoració de l'àcid fòrmic. El pH resultant serà de 4,118. (Nota: Cal calcular-lo posteriorment a partir del pK_a d'àcid fòrmic). Una vegada preparat l'amortidor 5, cal preparar:

a) **Blanc**: Pipetegeu 10 mL d'aigua i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 5. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.

b) Dissolució **problema** d'indicador: Pipetegeu 10 mL de taronja de metil 0,002% i enraseu a 25 mL amb la dissolució amortidora 5. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

OPCIONAL

1. Dissolució 6

Preparació de la dissolució 6: Col·loqueu en un erlenmeyer 25 mL de dissolució 0,1 M d'àcid fòrmic i afegiu-hi el **90%** del volum de NaOH 0,1 M utilitzat en el punt d'equivalència de la valoració de l'àcid fòrmic. (Nota: Cal calcular el pH resultant posteriorment a partir del pK_a d'àcid fòrmic). Una vegada preparada la dissolució, cal preparar:

a) **Blanc**: Pipetegeu 10 mL d'aigua i enraseu a 25 mL amb la dissolució 6. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una cubeta de l'espectrofotòmetre.

b) Dissolució **problema** d'indicador: Pipetegeu 10 mL de taronja de metil 0,002% i enraseu a 25 mL amb la dissolució 6. Amb aquesta dissolució renteu i ompliu una altra cubeta de l'espectrofotòmetre.

2. Mesura del pH de les dissolucions amortidores

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 (masses o volums) necessàries per a la preparació de les dissolucions 1 i 2 tant calculades com reals.
2. Recolliu en una altra taula el resultat de la valoració del fòrmic amb la sosa (volums de sosa gastats) i calculeu-ne el valor mitjà amb l'error aleatori, i també el 40, 50 i 60 % d'aquest.
3. Feu taules que incloguen d'una manera esquemàtica els volums que cal prendre per a preparar els amortidors, així com les 5 dissolucions problema i els 5 blancs.
4. Presenteu en una altra taula les absorbàncies mesurades a cada longitud d'ona per a les 5 dissolucions problema de l'indicador.

Tractament i discussió de resultats

1. Dibuixeu tots els espectres registrats en la mateixa gràfica.
2. Indiqueu la longitud d'ona del punt isobèstic i demostrau que en aquest punt els coeficients d'absorció molar de les formes àcides i bàsiques de l'indicador tenen el mateix valor.
3. Determineu el pK de l'indicador a diferents valors de longitud d'ona. Per a cada λ utilitzeu les absorbàncies de les tres dissolucions amortidores, és a dir, obteniu tres valors de pK per a cada longitud d'ona, i feu-ne la mitjana. Suggeriment: Compareu els valors obtinguts a λ pròxims al màxim d'absorbància de la dissolució àcida amb valors de pK obtinguts en altres zones de l'espectre, per exemple prop del punt isobèstic. Comenteu els resultats.
4. Calculeu els pH de les dissolucions amortidores i comproveu que coincideixen amb els indicats en el text. Amb aquesta finalitat, busqueu el valor bibliogràfic del pK_a de l'àcid fòrmic a 25 °C.
5. Quines condicions s'han de complir perquè siga aplicable l'equació (3)? Indiqueu les aproximacions realitzades per a deduir-la.
6. Demostreu l'equació (7).

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 aforada de 20 mL
1 pipeta aforada de 25 mL
1 matràs aforat de 200 mL
1 matràs aforat de 500 mL
3 matrassos d'Erlenmeyer de 250 mL
1 bureta de 50 mL
3 vasos de precipitats de 100 mL
1 vas de precipitats de 250 mL

1 vareta de vidre / 1 comptagotes / 1 pesafiltres
1 flascó rentador / 1 embut / 1 pera de succió
1 cronòmetre

Productes

Clorur sòdic
Hidròxid sòdic
Dissolució alcohòlica de fenolftaleïna al 08%
Ftalat àcid de potassi

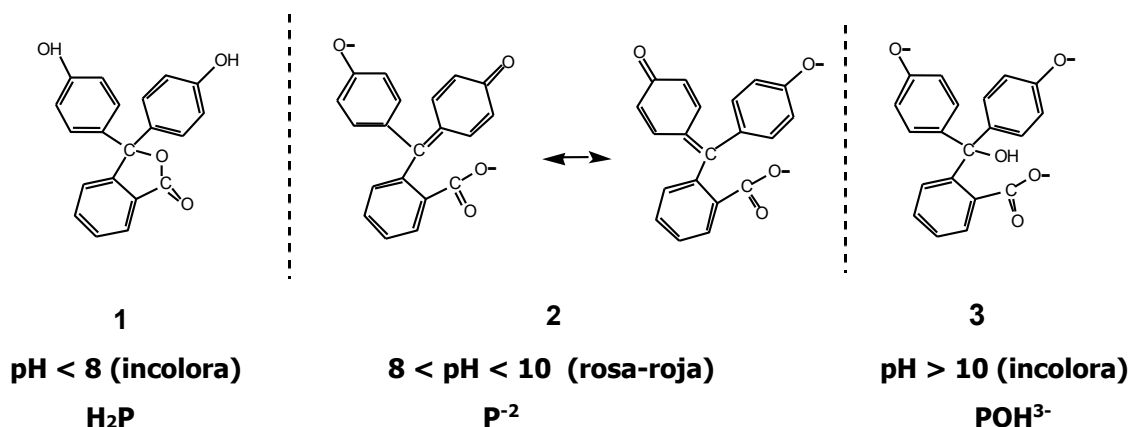
Objectius

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:

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

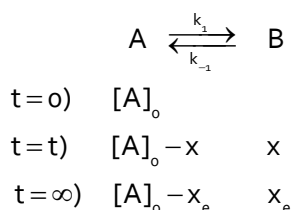
Una altra manera de determinar la constant k_1 és obtenir-la per a cada experiència i fer-ne la mitjana, segons:

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

assumint el valor de $m=1$.

b) Tractament reversible

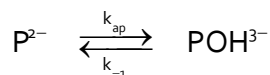
Quan la reacció està prop de l'equilibri, no es pot menystenir la reacció inversa. Així, plantejarem ara una reacció reversible de primer ordre senzilla, amb un sol reactiu del tipus:



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 $m=1$:

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

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.

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 a mirar de mantenir constant la força iònica.

1. Connecteu l'espectrofotòmetre almenys 15 i 20 minuts abans de la mesura i ajusteu 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 acabem 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; no s'han de tocar les parets amb els dits; i no s'ha d'omplir fins a la vora sinó a uns $\frac{3}{4}$ de la seua capacitat. **(2)** L'absorbància inicial de les dissolucions problema ha d'estar compresa entre 0,8 i 1,0. Així, doncs, quan l'absorbància de la mostra siga $\approx 0,8$ es posarà el cronòmetre en marxa ($t=0$).

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

SÈRIE 1: Dissolució de NaOH 0,3 M

- a) Prepareu el blanc: en aquest cas és la mateixa dissolució de NaOH 0,3 M. Transvaseu-ne una part a una cubeta.

- b) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància.
- c) Traieu la cubeta del blanc i afegiu-hi 1 o 2 gotes de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 1.
- d) Measureu-ne l'absorbància (sense traure la cubeta) cada ½ minut durant 5 minuts.

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. Transvaseu-ne una part a una cubeta.
- b) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància.
- c) Traieu la cubeta del blanc i afegiu-hi 1 o 2 gotes de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 2.
- d) Measureu-ne l'absorbància (sense traure la cubeta) cada ½ minut durant 5 minuts.

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. Transvaseu-ne una part a una cubeta.
- b) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància.
- c) Traieu la cubeta del blanc i afegiu-hi 1 o 2 gotes de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 3.
- d) Measureu-ne l'absorbància (sense traure la cubeta) cada 1 minut durant 10 minuts.

SÈRIE 4: Dissolució de NaOH 0,05 M

- a) Prepareu el blanc en un vas de precipitats: 5 mL de NaOH 0,3 M i 25 mL de NaCl 0,3 M. Transvaseu-ne una part a una cubeta.
- b) Ajusteu amb el blanc al 0 d'absorbància.
- c) Traieu la cubeta del blanc i afegiu-hi 1 o 2 gotes de fenolftaleïna. Invertiu la cubeta per tal d'homogeneïtzar la mescla, que serà la dissolució problema 4.
- d) Measureu-ne l'absorbància cada 1 minut durant 15 minuts, i després cada 5 minuts fins a completar una hora. (En aquesta sèrie, a partir dels 20 minuts comença a ser important la reacció inversa, i per a poder fer el tractament reversible adequat fa falta arribar a l'equilibri, aproximadament 2 hores 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 en minuts. (També seria recomanable registrar en la taula el temps tal com es llig en el cronòmetre.)

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 al minut 15), 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 ($k_{1(irrev)}$) amb l'error aleatori (equació 11).

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 de cada sèrie.

PRÀCTICA 4

Estudi de l'efecte de la temperatura sobre la velocitat de reacció

Material	1 cubeta de metacrilat, termòstat i unitat refrigeradora compartits
1 matràs aforat de 500 mL	1 pesafiltres/ 1 vareta agitadora/ 1 comptagotes/ 1 embut
1 matràs aforat de 250 mL	1 botella ambre de 250 mL (per a Na ₂ S ₂ O ₃)
1 matràs aforat de 100 mL	1 flascó rentador
1 matràs aforat de 25 mL	1 agitador magnètic amb imant
1 matràs d'Erlenmeyer de 1000 mL	
4 vasos de precipitats de 100 mL	Productes
1 proveta de 100 mL	Iodur de potassi
1 pipeta de 5 mL graduada	Tiosulfat de sodi pentahidratat
1 pipeta de 2 mL graduada	Aigua oxigenada de 110 vol.
1 micropipeta, 1 pera de succió	Indicador midó 1%
1 cronòmetre	Àcid sulfúric

Objectius

1. Analitzar l'efecte de la temperatura sobre la velocitat de reacció.
2. Relacionar constants de velocitat i temps parcials de reacció.
3. Determinar l'energia d'activació de la reacció.
4. Determinar la llei de velocitat experimental de la reacció d'oxidació de l'àcid iodhídric per aigua oxigenada en medi àcid (pseudoordre de reacció i constant aparent de velocitat).

Fonaments teòrics

La velocitat de quasi totes les reaccions químiques augmenta, en general, amb la temperatura (es duplica o triplica per cada 10 °C d'augment). Una de les equacions més utilitzades per a representar la variació de la constant de velocitat amb la temperatura és l'equació empírica d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

on A és el factor de freqüència i E_a l'**energia d'activació**. Prenent logaritmes en l'equació (1):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

que aplicada a dues temperatures (T₁ i T₂), i dividint ambdues queda:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

equació vàlida suposant que A i E_a són constants en l'interval de temperatures estudiat. Així doncs, es pot determinar l'energia d'activació de la reacció a partir de la relació entre les constants de velocitat a dues temperatures.

En aquesta experiència determinarem la relació entre les constants de velocitat i, per tant, el valor de l'energia d'activació, mitjançant:

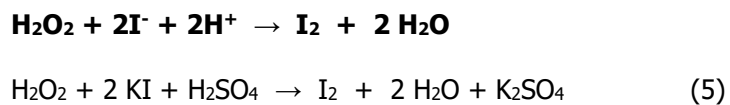
- a) la determinació del temps parcial de reacció, i
- b) les equacions integrades de velocitat.

(a) Es defineix el **temps parcial de reacció**, t_p , com el temps necessari per a consumir una quantitat donada de reactiu, en unes condicions inicials de reacció determinades.

Aprofitant el fet que, a dues temperatures diferents T_1 i T_2 , i sempre que les concentracions inicials ($[A]_0$ a $t=0$) i instantànies ($[A]_t$ a $t= t$) de tots els reactius siguem les mateixes a ambdues temperatures, es pot demostrar que les constants de velocitat són inversament proporcionals als temps parcials de reacció, t_{p1} i t_{p2} :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_{p2}}{t_{p1}} \quad (4)$$

La **reacció** triada és l'oxidació de l'ió iodur per l'aigua oxigenada en medi àcid (sulfúric):



amb una **equació de velocitat** que pot expressar-se com a:

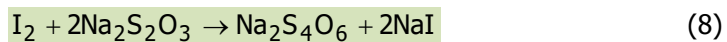
$$v = k [I^-]^a [H_2O_2]^b [H^+]^c \quad (6)$$

on k és la constant absoluta de velocitat i a , b i c són, respectivament, els ordres parcials de reacció respecte a I^- , a H_2O_2 i a H^+ .

L'equació de velocitat se simplifica perquè el medi àcid es manté aproximadament constant (excés de H^+ respecte als altres components components) i el disseny de l'experiència fa que la concentració de I^- es mantinga constant al llarg de la reacció, com veurem. Aleshores:

$$v = k_{ap} [H_2O_2]^b \quad \text{on} \quad k_{ap} = k [I^-]^a [H^+]^c \cong ct \quad (7)$$

La quantitat de iode produït (i per tant, d'aigua oxigenada que ha reaccionat) es determina afegint al medi de reacció una quantitat prefixada de tiosulfat sòdic que redueix el iode a mesura que es produeix, segons la reacció:



i com a conseqüència el nombre de mols (i la concentració) de I^- es mantindrà molt aproximadament constant.



i per tant el nombre de mols (i la concentració) de HI es mantindrà molt aproximadament constant.

Segons l'estequiometria de la reacció (5), els mols de I_2 produïts són iguals als de H_2O_2 consumits, i com que I_2 reacciona immediatament amb el tiosulfat, podem determinar la quantitat d'aigua oxigenada que ha reaccionat a partir de la quantitat de tiosulfat afegit al medi de reacció. Per tant, el temps necessari per a consumir una quantitat afegida i prefixada de tiosulfat de sodi, pel iode produït, constituirà una mesura del temps parcial de reacció. La presència de iode és fàcilment detectable afegint-hi unes quantes gotes de midó, a causa del complex de color blau que forma el iode amb el midó.

(b) D'altra banda, les constants de velocitat es poden obtenir també a partir dels pendents de la representació de l'equació integrada corresponent, per a la qual cosa caldrà determinar prèviament l'ordre de la reacció.

Tenint en compte les equacions (5) i (7), l'equació integrada d'ordre u ($b=1$) és:

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - k_{\text{ap}}t \quad (10)$$

i d'ordre dos:

$$\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + k_{\text{ap}}t \quad (11)$$

Del pendent del millor ajust s'obtingran les k_{ap} a cada temperatura, $k_{\text{ap}1}$ i $k_{\text{ap}2}$, el quocient de les quals, segons l'equació (7) i atès que es parteix de concentracions iguals de I^- i de H^+ en cada sèrie, és:

$$\frac{k_{\text{ap}1}}{k_{\text{ap}2}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12)$$

Amb aquesta relació i aplicant l'equació (3) es determinarà l'energia d'activació.

Nota: En la deducció de l'equació (4) s'ha tingut en compte que l'equació integrada de velocitat es pot escriure sempre, en reaccions de mecanisme senzill, com a:

$$f([A], [A]_0) = kt \quad (a)$$

on $[A]_0$ i $[A]$ són les concentracions del reactiu A inicial (a $t=0$) i a temps t , respectivament. Aquesta equació és vàlida per a qualsevol temperatura, sempre que no hi haja canvis en el mecanisme i, per consegüent, a dues temperatures T_1 i T_2 :

$$f([A], [A]_0) = k_1 t_1 \quad \text{i} \quad f([A], [A]_0) = k_2 t_2 \quad (b)$$

Si $f([A]_0, [A])$ és la mateixa a ambdues temperatures, aleshores: $k_1 t_1 = k_2 t_2$ (c)

i si els temps de reacció es corresponen amb els temps parcials en què s'ha consumit una certa fracció de reactiu, la igualtat anterior ens porta a l'equació (4).

Dissolucions

1. 250 mL de dissolució 0,1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (gardeu-la en un flascó de color topazi o a l'abric de la llum).
2. 100 mL d'aigua oxigenada (H_2O_2) de 2 volums, per dilució de la de 110 vol. (en vitrina)

Per a cada sèrie (temperatura) cal preparar:

3. 500 mL de KI del 0,12 % en pes (0,6 g en 500 mL d'aigua).

4. **10 mL d'àcid sulfúric concentrat** (en vitrina). El **procediment** es descriu a continuació: A un erlenmeyer de 1000 mL s'afeg la dissolució de KI (500 mL) preparada. A continuació, **en la vitrina !!!**, a l'erlenmeyer anterior s'afegen **MOLT LENTAMENT** amb el dosificador (o pipeta) els 10 mL d'àcid sulfúric concentrat.

Procediment experimental

L'estudi es realitza a dues temperatures (dues sèries) que s'han d'anotar:

Sèrie 1: a una temperatura de 10 °C en un bany termostàtic amb criòstat.

Sèrie 2: a una temperatura de 22 °C en un bany termostàtic (si és necessari, useu el criòstat).

Per a **cada sèrie** es procedeix de la manera següent:

1. Col·loqueu en el bany i sobre l'agitador magnètic (perquè assolisquen la temperatura de l'experiència):
 - L'erlenmeyer de 1000 mL amb la dissolució de KI, els 10 mL d'àcid sulfúric (preparat en la vitrina) i l'imant. L'agitador es posa en marxa i no s'haurà d'aturar durant tota l'experiència.
 - Un erlenmeyer tapat amb 25 mL de la dissolució de H₂O₂ (aforat de 25 mL).
2. Quan s'haja arribat a l'equilibri tèrmic (uns 10 minuts), afegiu al matràs de reacció 1 mL d'indicador de midó mesurat amb pipeta. A continuació afegiu els 25 mL de H₂O₂ al matràs d'Erlenmeyer de reacció i poseu en marxa el cronòmetre (**t=0**).
3. Quan la dissolució prengui color, afegiu-hi immediatament 3 mL de dissolució de tiosulfat sòdic utilitzant la micropipeta. Desapareixerà el color blau (a causa del complex format entre el iode produït i l'indicador de midó). Quan torne a aparèixer el color (fet que ens indica que ja no queda tiosulfat en la dissolució), anoteu el temps sense parar el cronòmetre, i afegiu-hi una altra alíquota de 3 mL de tiosulfat de sodi.
4. Repetiu el pas 3 fins a completar una sèrie de 12 temps parcials. **Nota:** El temps que tarda a aparèixer el color blau és el temps que tarda a consumir-se el tiosulfat afegit i serà el temps parcial de reacció.
5. Prepareu de nou les dissolucions 3 i 4, procurant que la massa de KI siga tan semblant com es pugui a la massa de la sèrie 1.
6. Repetiu l'experiència, a temperatura de 22 °C però ara afegint-hi 20 alíquotes de tiosulfat, i anoteu 20 valors de temps parcials.

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

Resultats experimentals: presentació de les dades

1. Presenteu en una taula les dades següents: masses o volums teòrics calculats, masses o volums reals utilitzats i les concentracions reals de les dissolucions de tiosulfat i aigua oxigenada utilitzades.

2. Presenteu en una altra taula les dades experimentals: volum de tiosulfat afegit i els temps en què s'ha consumit cada una de les alíquotes, per a totes dues temperatures.

Tractament i discussió de resultats

1. Determineu la concentració d'aigua oxigenada en funció del volum de tiosulfat afegit i recolliu-ho en la taula 2 (utilitzeu les concentracions reals de tiosulfat i aigua oxigenada).
2. Determineu els temps parcials de reacció per a ambdues sèries i completeu la taula 2.
3. Comenteu els valors i la tendència dels t_p a cada temperatura i la seua possible relació amb l'ordre de reacció.
4. Calculeu amb l'equació (4) el valor mitjà de k_1/k_2 a partir dels quocients dels temps parcials. Calculeu-ne també l'error aleatori.
5. Calculeu l'energia d'activació amb el nombre de xifres significatives adequat, a partir de l'equació (3).
6. Construiu la taula 3 en què figure $[H_2O_2]$, $\ln[H_2O_2]$ i $1/[H_2O_2]$ en funció del temps per a ambdues temperatures.
7. Representeu gràficament les equacions integrades de velocitat per a ordre u i dos (en cada gràfica les dades de les dues temperatures). Determineu l'ordre de reacció respecte a l'aigua oxigenada.
8. Del pendent de les rectes anteriors, determineu les constants aparents de velocitat a cada temperatura i l'energia d'activació amb l'equació d'Arrhenius. Compareu el seu valor amb el que s'ha obtingut a partir dels temps parcials de reacció.

PRÀCTICA 5

Estudi cinètic de la reacció entre el iode i l'acetona catalitzada per àcid

Material

1 aforat de 500 mL
 1 aforat de 100 mL
 1 aforat de 250 mL (compartit)
 1 aforat de 250 mL
 7 erlenmeyers de 100 mL
 1 pipeta de 3 mL aforada
 1 pipeta de 5 mL aforada
 1 pipeta de 10 mL aforada
 1 pipeta de 15 mL aforada
 1 pipeta de 10 mL graduada
 1 bureta de 50 mL
 1 erlenmeyer de 250 mL
 2 vasos de precipitats de 100 mL
 1 vas de precipitats de 50 mL

1 proveta de 100 mL
 1 bany termostàtic amb termòmetre
 1 flascó de color topazi d'un litre
 1 agitador/1 imant/ 1 pesafiltres
 1 cronòmetre

Productes

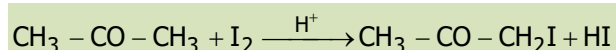
Tiosulfat de sodi pentahidratat
 Acetona
 Àcid clorhídric
 Acetat de sodi trihidrat
 Hidròxid de sodi 1M
 Fenolftaleïna
 Indicador de midó
 Iode 0,06 M

Objectius

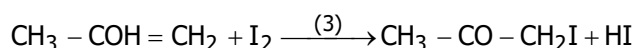
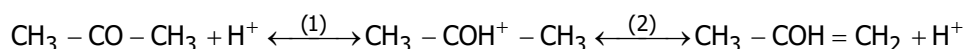
1. Determinar seqüencialment paràmetres cinètics: ordres parcials, constants aparents i constants absolutes de velocitat.
2. Aplicar el mètode d'aïllament d'Ostwald.
3. Comprovar la coherència entre la llei de velocitat i el mecanisme de reacció.

Fonaments teòrics

En dissolució aquosa, la reacció de iodació de l'acetona és lenta, però es pot accelerar si és catalitzada per àcid:



Aquesta reacció transcorre segons un mecanisme en tres etapes: les dues primeres corresponen a l'equilibri cetoenòlic en medi àcid i la tercera consisteix en la reacció entre l'enol i el iode. Cinèticament, els passos (1) i (3) són ràpids, mentre que (2) és lent, per això és l'etapa determinant del mecanisme.



La velocitat de la reacció es pot expressar així:

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{Acet}]^a [\text{H}^+]^b [\text{I}_2]^c \quad (1)$$

on k és la constant absoluta de velocitat i a , b i c són els ordres parcials respecte a l'acetona (Acet), els protons i el iode, respectivament.

En les condicions de la pràctica, les concentracions d'acetona i àcid es mantenen constants al llarg de la reacció, de manera que es pot seguir la cinètica respecte al iode (reactiu test o indicador). Utilitzem, doncs, el mètode d'aïllament d'Ostwald. En aquest cas, s'aconsegueix partint d'una concentració inicial d'acetona molt gran i tenint en compte que el HCl és el catalitzador (els mols que en queden en cada instant són pràcticament igual als inicials i , per tant, les concentracions constants al llarg de la reacció:

$$([H^+]_0, [Acet]_0 \cong [H^+], [Acet] \cong cts)$$

Així, doncs, la reacció serà de pseudoordre c i la velocitat se simplificarà a:

$$v = k_{ap} [I_2]^c \quad (2)$$

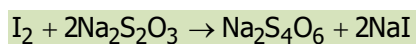
on la constant aparent de velocitat és:

$$k_{ap} = k[Acet]_0^a [H^+]_0^b \quad (3)$$

Atès que el iode no intervé en l'etapa determinant de la velocitat, aquesta no dependrà de la seua concentració, és a dir, serà d'ordre zero respecte al iode ($c=0$), i:

$$v = k_{ap} \quad (4)$$

Per seguir l'evolució de la concentració de iode, es prenen mostres alíquotes de reacció i , després d'aturar-la, es valoren amb tiosulfat de sodi, segons:



Atès que la reacció és catalitzada per àcid, la reacció s'atura si s'elimina el catalitzador per addició d'una base o una sal bàsica. Efectuant diverses experiències, i variant en cada una només la concentració d'un dels reactius en excés (l'acetona o l'àcid), es pot mesurar la influència d'aquests reactius sobre la velocitat de reacció i calcular-ne els ordres parcials de reacció.

Dissolucions

1. Dissolució 0,06 M de iode (I_2) comuna a tota la taula (ja està preparada).
2. Dissolució de NaOH 1 M estandarditzada comuna a tota la taula (ja està preparada).
3. 500 mL de dissolució 0,005 M de tiosulfat sòdic ($Na_2S_2O_3$). Transvaseu-la a un flascó de color topazi, ja que s'ha de mantenir tant com es puga en absència de llum.
4. 250 mL de HCl 1,2 M (comuna a tota la taula), a partir del comercial (en vitrina).
5. 250 mL d'acetat de sodi (AcNa) al 2,5 % en pes. (**COMPTE**: L'acetat de sodi és trihidrat).

Procediment experimental

1. Connecteu el bany termostàtic a 25 °C.
2. Prepareu les dissolucions 2, 3 (compartida) i 4.
3. Valoreu la dissolució d'àcid clorhídric (preneu-ne una mostra de 10 mL) amb la dissolució de NaOH 1M. Cada parella realitza una valoració.
4. Es realitzen tres sèries d'experiències on, comparades dos a dos, es varia la concentració d'un dels reactius, àcid o acetona, i es manté constant la de l'altre.

Sèrie 1: 5 mL d'acetona i 5 mL d'àcid clorhídric 1,2 M

5. En un matràs aforat de 100 mL prepareu la mescla de reacció de la manera i ordre següents: 50 mL d'aigua + 5 mL de HCl + 5 mL d'acetona, i aforeu amb aigua.
6. Transvaseu aquesta dissolució a un erlenmeyer amb un imant i col·loqueu-la en el bany termostàtic sobre l'agitador.
7. Disposeu 7 erlenmeyers amb uns 10 mL d'acetat de sodi al 2,5 %.
8. Ompliu la bureta amb tiosulfat sòdic i enraseu-la.
9. Quan s'arribi a l'equilibri tèrmic (uns 5 minuts), afegiu 10 mL de dissolució de I₂ a l'erlenmeyer. Poseu el cronòmetre en marxa (**t = 0**) quan la pipeta es trobe mig buida.
10. Al cap de 2-3 minuts, preneu una mostra de reacció de 10 mL, V_{alíq}, i aboqueu-la sobre un erlenmeyer amb acetat de sodi al 2,5 %. Preneu el temps quan la pipeta es trobe mig buida (t = temps a què s'atura la reacció).
11. Valoreu la mostra amb Na₂S₂O₃ 0,005 M fins que es decolori. **COMPTE!** Abans d'arribar al final, afegiu-hi l'indicador de midó.
12. Preneu mostres de 10 mL cada **vuit minuts** i valoreu com s'ha indicat en l'apartat anterior, fins a completar un total de **set** mostres.

Sèrie 2: 15 mL d'acetona i 3 mL d'àcid clorhídric

Repetiu l'experiment, tal com s'ha indicat per a la sèrie 1, extraient les mostres cada **6 minuts**.

Sèrie 3: 15 mL d'acetona i 5 mL d'àcid clorhídric

Repetiu l'experiment, tal com s'ha indicat per a la sèrie 1, extraient les mostres cada **4 minuts**.

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

Resultats experimentals: presentació de les dades

1. Presenteu de forma clara els càlculs realitzats per a preparar les diferents dissolucions, indiqueu les masses o volums teòrics i els reals utilitzats, i recalculeu totes les concentracions (taula 1).
2. Presenteu les dades de la valoració de la dissolució d'àcid clorhídric amb sosa i calculeu la concentració de l'àcid clorhídric amb l'error aleatori (taula 2).
3. Tabuleu els resultats de cada sèrie: temps de reacció i volums de tiosulfat utilitzats (taula 3).

Tractament i discussió de resultats

ATENCIÓ!!! Molt important: UNITATS de totes les magnituds

1. Comproveu que la reacció és d'ordre zero respecte al iode ($c=0$). Amb aquesta finalitat cal representar l'equació integrada de velocitat d'ordre zero on la concentració de iode varia linealment amb el temps, segons:

$$[I_2]_t = [I_2]_0 - k_{ap} t \quad (5)$$

En comptes d'aquesta equació, representem una equació equivalent en funció del volum de tiosulfat consumit en la valoració de la mostra (V_{tios}), ja que la relació estequiomètrica entre el nombre de mols de iode i el de tiosulfat és $n_{I_2} = 1/2 n_{tios}$, per tant la concentració de iode en un moment donat, $[I_2]_t$, és directament proporcional al volum de tiosulfat, segons:

$$[I_2]_t = \frac{1}{2} \frac{[S_2O_3^{2-}] V_{tios}(t)}{V_{I_2}} = A V_{tios}(t) \quad (6)$$

on A és una constant que val $A = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] / V_{I_2}$. Substituint l'expressió (6) en (5) obtenim que:

$$V_{tios}(t) = V_{tios(0)} - k'_{ap} t \quad (7)$$

on $k'_{ap} = \frac{k_{ap}}{A}$ (8)

i $V_{tios(0)}$ és el volum de tiosulfat que s'utilitzaria per a valorar una alíquota quan comença la reacció, $t = 0$.

Si per a cada sèrie, la representació del volum de tiosulfat en funció del temps és una recta, haurem comprovat que la reacció és d'ordre zero respecte al iode. Feu la representació de les tres sèries en la mateixa gràfica.

2. Calculeu les constants de velocitat aparents.

De l'ajust de les rectes anteriors (equació 7), s'obté $k'_{ap,i}$ del pendent i amb el valor de la constant A obtindrem, finalment, les constants aparents de cada sèrie: $k_{ap,i}$.

3. Calculeu les concentracions inicials d'acetona i d'àcid de cada sèrie.

4. Calculeu els ordres parcials respecte a l'acetona (a) i l'àcid (protons) (b).

Amb aquesta finalitat aplicarem l'equació (3) a les sèries preses de dos en dos, de manera que la concentració d'un reactiu siga la mateixa.

- 4.1. [HCl] igual en les sèries 1 i 3:

$$\frac{\text{sèrie 1}}{\text{sèrie 3}} \Rightarrow \frac{k_{ap,1}}{k_{ap,3}} = \left(\frac{[\text{Acet}]_{o,1}}{[\text{Acet}]_{o,3}} \right)^a, \text{ prenem logaritmes: } \ln \left(\frac{k_{ap,1}}{k_{ap,3}} \right) = a \ln \left(\frac{[\text{Acet}]_{o,1}}{[\text{Acet}]_{o,3}} \right) \text{ i aïllem:}$$

$$a = \frac{\ln k_{ap,1} - \ln k_{ap,3}}{\ln [\text{Acet}]_{o,1} - \ln [\text{Acet}]_{o,3}} \quad (9)$$

- 4.2. [Acet] igual en les sèries 2 i 3:

$$\frac{\text{sèrie 2}}{\text{sèrie 3}} \Rightarrow \frac{k_{ap,2}}{k_{ap,3}} = \left(\frac{[\text{HCl}]_{o,2}}{[\text{HCl}]_{o,3}} \right)^b, \text{ prenem logaritmes: } \ln \left(\frac{k_{ap,2}}{k_{ap,3}} \right) = b \ln \left(\frac{[\text{HCl}]_{o,2}}{[\text{HCl}]_{o,3}} \right) \text{ i aïllem:}$$

$$b = \frac{\ln k_{ap,2} - \ln k_{ap,3}}{\ln [\text{HCl}]_{o,2} - \ln [\text{HCl}]_{o,3}} \quad (10)$$

5. Calculeu la constant de velocitat absoluta amb l'error aleatori.

Amb els valors obtinguts de a i b ($a=b=1$), tornem a aplicar l'eq. (3) per a cada sèrie, i tindrem que:

$$k_i = \frac{k_{ap,i}}{[\text{Acet}]_{o,i} [\text{H}^+]_{o,i}} \quad (11)$$

Calculeu el valor mitjà \bar{k} dels tres i el seu error aleatori.

6. Deduïu i discuteu, a partir de les gràfiques volum-temps i de les constants de velocitat aparents obtingudes en cada sèrie, com influeixen les concentracions d'acetona i d'àcid clorhídric en la velocitat de la reacció.
7. Comproveu que el mecanisme proposat és coherent amb la llei de velocitat experimental obtinguda.

PRÀCTICA 6

Diagrama de fases: temperatura d'ebullició – composició d'una mescla líquida binària

Material

2 vials
2 matrassos esfèrics de dues boques de 50 mL
3 taps de goma esmerilat
2 bases de suro
4 comptagotes
1 refractòmetre
2 dispensadors de metanol i cloroform
perles de vidre per a ebullició / 2 imants
1 muntatge de destil·lació/1 agitador magnètic amb calefacció/1 termoparell NiCr-Ni/1 ordinador

Productes

Metanol
Cloroform
Acetona per a neteja

Objectius

1. Construir el diagrama de fases, temperatura d'ebullició-composició de la mescla metanol-cloroform.
2. Determinar la composició de la fase vapor (fracció molar) mitjançant l'índex de refracció.
3. Determinar la temperatura d'ebullició de les mescles binàries.
4. Caracteritzar el punt azeotròpic (composició azeotròpica) de la mescla binària.
5. Determinar coeficients d'activitat dels components purs i de les mescles binàries en fases líquida i vapor.

Fonaments teòrics

a) **Conceptes**

Com que construirem un diagrama de fases, començarem definint el concepte de **fase**: part homogènia d'un sistema. És a dir, part del sistema amb unes variables termodinàmiques intensives macroscòpiques (P , T , densitat, concentració...) que tenen el mateix valor en tota aquesta regió, són constants, no canvien. Així, doncs, un sistema heterogeni és el que està format per dues o més fases, del mateix component (substància pura) o de més d'un component (mescla).

Per tant, un **diagrama de fases** serà una representació gràfica que ens informa en quina fase o fases es troba un component o diversos en unes determinades condicions (P , T ...). Els diagrames poden representar valors de pressió-temperatura (un component) o poden ser pressió-composició a $T=ct$ o temperatura-composició a $P=ct$ per al cas de mescles de dos o més components (binàries, ternàries, etc.).

Un tipus particular de mescla és una **dissolució**: mescla homogènia de dues o més substàncies (components). Les dissolucions es poden classificar de moltes maneres, però des d'un punt de vista termodinàmic, i atenent les interaccions entre els components, les dissolucions poden ser ideals o reals (no ideals).

En aquesta pràctica, ens centrarem en dissolucions binàries (dos components A i B) líquides i en l'estudi de l'equilibri líquid-vapor (dues fases).

b) Dissolucions ideals: lleis, equilibri L-V, diagrames.

Una dissolució és ideal quan les molècules de les distintes espècies són tan semblants les unes a les altres que les molècules d'un dels components poden substituir les de l'altre sense que hi haja una variació de l'estructura espacial de la dissolució ni de l'energia de les interaccions intermoleculares. En altres paraules, les interaccions A-A, B-B o A-B són de la mateixa intensitat.

Termodinàmicament parlant, quan els components purs passen a formar una dissolució ideal, les variables de mescla valdran la diferència entre el valor de la magnitud en la dissolució i la dels components purs. Així:

$\Delta V_M = 0$ no hi ha canvi de volum en formar-se la dissolució, ja que no en canvia l'estructura espacial.

$\Delta U_M = 0$ no canvia l'energia de les interaccions en formar-se la dissolució.

$\Delta H_M = 0$ no hi ha calor de mescla a P ct: ni absorbeix ni desprèn calor.

$\Delta S_M > 0$ augmenta el desordre.

$\Delta G_M < 0$ la formació de la dissolució és espontània.

Una dissolució ideal es caracteritza perquè segueix la **lleï de Raoult**:

$$P_i = P_i^0 x_i^L \quad (1)$$

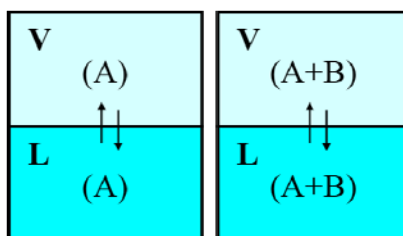
on $i=A,B$. La lleï de Raoult ens proporciona la pressió de vapor d'un component i (pressió parcial, P_i) en la dissolució en funció de la pressió de vapor del component pur (P_i^0) i de la fracció molar del component en la dissolució (x_i^L) (a $T_{eb} = ct$).

D'altra banda, la **lleï de Dalton** per a mescles de gasos ideals ens proporciona la pressió parcial de cada component gas (P_i) en la mescla gasosa en funció de la fracció molar del component en la mescla gasosa o vapor (x_i^V) i la pressió total dels gasos (P_T):

$$P_i = x_i^V P_T \quad (2)$$

Combinant les equacions (1) i (2) es pot conèixer la composició del vapor sabent la del líquid o viceversa, ja que ambdues no han de ser necessàriament iguals.

L'**equilibri líquid-vapor** (L-V) es pot representar per a una substància pura i per a una dissolució líquida binària en un sistema tancat així:



En el cas que ens ocupa, el **diagrama de fases** temperatura d'ebullició-composició ($T_{eb}-x$) d'una mescla binària de líquids (a $P=ct$) mostra les composicions de les fases líquida i vapor de la mescla en funció de la temperatura d'ebullició. Aquests diagrames són necessaris quan es vol separar ambdós líquids per destil·lació fraccionada. En la figura 1 es mostra el diagrama de fases d'una dissolució ideal. En un experiment de

destil·lació a pressió constant es calfa la dissolució, s'extrau vapor i es condensa. El líquid condensat és més ric en el component més volàtil que el líquid original. La destil·lació fraccionada repeteix el cicle d'ebullició i condensació diverses vegades fins a obtenir el component pur.

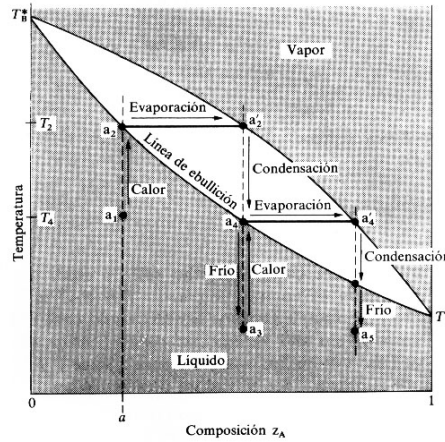


Figura 1. Diagrama de fases (líquid-vapor) temperatura enfront de composició corresponent a una mescla ideal amb A més volàtil que B.

c) Dissolucions reals (no ideals): lleis, equilibri L-V, diagrames.

Una dissolució real és la que no obeeix un comportament ideal, és a dir, no compleix la llei de Raoult i se'n desvia positivament o negativament perquè les interaccions entre els components no són de la mateixa intensitat, són desfavorables o favorables.

En aquests casos, cal modificar la llei de Raoult amb un **coeficient d'activitat** (γ_i) que done compte de les interaccions:

$$P_i = P_i^0 x_i^L \gamma_i \quad (3)$$

Combinant les equacions (2) i (3), s'obté l'expressió del coeficient d'activitat:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 x_i^L} = \frac{P_T x_i^V}{P_i^0 x_i^L} \quad (4)$$

Les dissolucions reals poden tenir:

c.1) Desviació positiva de la llei de Raoult

$$\gamma_A > 1 \Rightarrow P_A(\text{real}) > P_A(\text{ideal}) \Rightarrow \Delta G^{\text{exc}} > 0 \Rightarrow \text{interaccions A-B en el líquid desfavorables.}$$

És a dir, el procés de mescla no és espontani. Les interaccions A-B són menors que les A-A i B-B, per tant, les molècules escapen més fàcilment del líquid (dissolució) a la fase vapor i les pressions parcials són més elevades que les pressions que predeu la llei de Raoult. A més a més, $\Delta H_M > 0$ i $\Delta V_M > 0$.

c.2) Desviació negativa de la llei de Raoult

$\gamma_A < 1 \Rightarrow P_A(\text{real}) < P_A(\text{ideal}) \Rightarrow \Delta G^{\text{exc}} < 0 \Rightarrow$ interaccions A-B en el líquid favorables.

És a dir, el procés de mescla és espontani i per això la dissolució líquida és estable. Les interaccions A-B són majors que les interaccions A-A i B-B, i per tant les molècules escapen més difícilment del líquid (dissolució) a la fase vapor i les pressions parcials són més baixes que les pressions que prediu la llei de Raoult. A més a més, $\Delta H_M < 0$ i $\Delta V_M < 0$.

En el cas que ens ocupa, la dissolució és real i amb desviació positiva, per això els diagrames de fases presenten un màxim en la corba P enfront de x en el diagrama de fases pressió-composició a temperatura constant, fig. 2(a), o un mínim en el diagrama de fases T-x a pressió constant, fig. 2(b). (Al contrari, una desviació negativa de la llei de Raoult dóna un mínim en el diagrama P-x o un màxim en el diagrama T-x.)

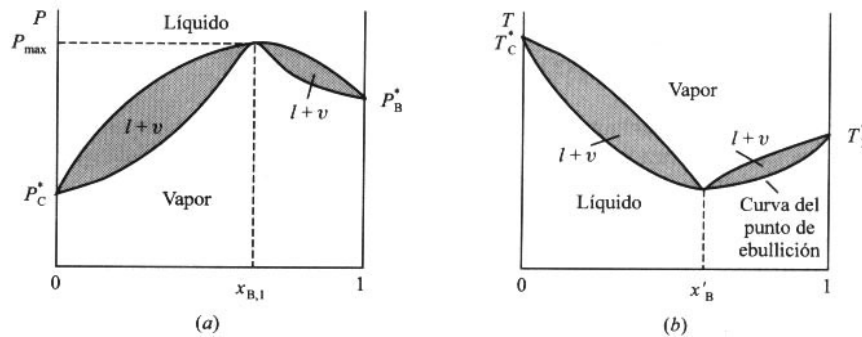


Figura 2. (a) Diagrama de fases líquid-vapor, pressió enfront de composició, amb un màxim. (b) El diagrama corresponent de temperatura enfront de composició, amb el seu mínim.

La destil·lació fraccionada d'aquestes dissolucions dóna una mescla amb una composició que correspon al màxim o mínim de la corba, on l'evaporació té lloc sense canvi de composició. Aquesta mescla s'anomena **azeòtrop** (del grec 'ebullició sense canvi'). Una vegada assolida la composició azeotròpica, la destil·lació no pot separar ambdós líquids purs. Només obtindrem A pur i azeòtrop o B pur i azeòtrop. En el punt azeotròpic es compleix que: $x_i^L = x_i^V$. Exemple: etanol-aigua (etanol del 96% v/v).

d) **Determinació de la composició:** a partir d'una propietat física.

Com determinarem la composició de les nostres dissolucions per construir el diagrama de fases? Ho farem mesurant una magnitud física de la dissolució: l'índex de refracció, n. L'**índex de refracció** ($n=c/c'$) es defineix com la relació entre la velocitat de la llum en el buit (c =constant) i la velocitat de la llum en el medi o dissolució (c'), la qual depèn de la composició d'aquest medi.

Procediment experimental

Abans de començar l'experiència connecteu el refractòmetre i el bany termostàtic a 20 °C (si n'hi ha), la bomba d'aigua per a refrigerar les columnes i l'equip Cobra (ordinador i potenciòmetre).

NO useu aigua en tota l'experiència.

PRECAUCIONS EN EL MANEIG DEL REFRACTÒMETRE

La superfície del refractòmetre s'ha de netejar i assecar abans de cada mesurament.
No utilitzeu substàncies o objectes agressius: poden ratllar la superfície del refractòmetre.
No ha d'haver-hi bombolles dins el prisma.


1. Anoteu la pressió atmosfèrica (del laboratori).

2. Mesureu l'índex de refracció d'una substància pura.


Poseu amb un comptagotes unes quantes gotes de metanol pur sobre la superfície del prisma del refractòmetre i anoteu-ne l'índex de refracció.

3. Determineu la temperatura d'ebullició d'un component pur i calibreu la unitat de temperatura.

Introduïu 20 mL de metanol pur en un matràs redó de 50 mL amb 6 o 7 perles d'ebullició i l'imant, i opereu com segueix:

3.1. Col·loqueu el matràs en el muntatge de reflux amb la sonda de temperatura. Poseu la placa calefactors i l'agitació en la posició 1 (**agitació moderada i que l'imant no toque el termoparell**). Feu clic sobre la icona del programa "Measure" i posteriorment sobre el primer botó de l'esquerra en la fila de dalt, , sobre "continuar" i sobre "iniciar la mesura". En la pantalla apareixerà un punt de temperatura cada segon.

3.2. Quan la temperatura es mantinga constant durant almenys un quadrant, calibreu com segueix:

Feu clic sobre "acabar (finalitzar) la mesura", inicieu una nova mesura mitjançant , pressioneu sobre "calibrar" (**baix**), introduïu la temperatura d'ebullició del metanol pur (vegeu Dades) i pressioneu el botó "calibrar" (**quadre dreta**) i **OK**. Inicieu una nova mesura i comproveu la temperatura d'ebullició del metanol.




Retireu el matràs de fons redó de l'aparell de destil·lació, lleveu la sonda de temperatura i refredeu en el bany amb els taps de goma posats. Quan no estiga calent, aboqueu el contingut al bidó de residus i recolliu les perles i l'imant.

4. Construïu el diagrama temperatura d'ebullició-composició

Prepareu successivament dins el matràs de dues boques (amb perles d'ebullició i imant) les dissolucions metanol-cloroform indicades en la taula:

V _{Metanol} (mL)	20	19	18	16	14	12	10	8	6	4	2	1	0,5	0
V _{Cloroform} (mL)	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	19	19,5	20

Amb cadascuna de les dissolucions es procedeix com segueix:

- 4.1. Mesureu l'índex de refracció de la dissolució (n_L).
- 4.2. Col·loqueu el matràs en el muntatge de reflux amb la sonda de temperatura. Poseu la placa calefactors i l'agitació en la posició 1. Feu clic sobre la icona del programa "Measure", sobre el botó , sobre "continuar" i sobre "iniciar la mesura". En la pantalla apareixerà un punt de temperatura cada segon.
- 4.3. Quan la temperatura es mantinga constant durant almenys un quadrant (apunteu-la), tanqueu la clau de tefló i extraieu unes quantes gotes del condensat amb la xeringa sense retirar l'agulla, recolliu-lo en un vial i refredeu-lo en el bany. Torneu a obrir la clau de tefló.
- 4.4. Mesureu l'índex de refracció del condensat (n_V).
- 4.5. Pressioneu "acabar la mesura". En la pantalla apareixerà una gràfica reescalada, $T = f(t)$. Feu clic sobre el botó en forma de creu, , quart per la dreta de la barra de dalt, i amb el ratolí arrossegueu per la zona de temperatura constant. Pressioneu el tercer botó per l'esquerra de la barra de baix, , i apareixerà la temperatura mitjana de la zona assenyalada. Anoteu aquesta temperatura.
- 4.6. Retireu el matràs de fons redó del muntatge, extraieu el tap amb la sonda de temperatura, col·loqueu-hi un altre tap i refrigereu en el bany. Quan no estiga calent, aboqueu-ho al bidó de residus.
5. Mesureu l'índex de refracció del cloroform pur i la seua temperatura d'ebullició.

Resultats experimentals: presentació de les dades

Presenteu tabulades les magnituds experimentals mesurades: n_L , T_e i n_V .

Tractament i discussió de resultats

1. Calculeu les fraccions molars de cada component en les mesclures líquides.

Dades:

	Metanol	Cloroform
d_{20} (g·cm ⁻³)	0,7914	1,4832
n_{20}	1,3288	1,4459
M_r (g·mol ⁻¹)	32,04	119,32
T_{eb} (°C)	64,6	61,2

2. Construïu la corba de calibratge composició en funció de l'índex de refracció, $x_{\text{Metanol}}^L = f(n^L)$ de les dissolucions metanol – cloroform. Incloeu-hi els punts corresponents als components purs.

3. Determineu les fraccions molars dels components en la fase gasosa a partir de la corba de calibratge anterior. Incloeu aquests resultats en la taula.
4. Dibuixeu el diagrama temperatura d'ebullició-composició.
5. Caracteritzeu el punt azeotròpic. En aquest punt, ambdues fases tenen la mateixa composició, $x_i^L = x_i^V$. Per tant, si representem la fracció molar d'una de les fases enfront de la fracció molar de l'altra, el punt azeotròpic ha d'estar situat en la recta que uneix els punts d'igual composició en ambdues fases. Aquesta gràfica es fa per a un dels components, per exemple el metanol. El punt azeotròpic serà aquell en què la corba obtinguda talla la recta que uneix els punts d'igual composició en ambdues fases.

Busqueu en la bibliografia (www.chemnetbase.com) la T i x(metanol) de l'azeòtrop i compareu-los amb el resultat experimental.

6. Determineu els coeficients d'activitat del metanol, cloroform i les mescles a partir de l'equació (4). Per a l'aplicació, preneu la pressió atmosfèrica del laboratori com a valor de la pressió total. També necessitem conèixer la pressió de vapor d'un component pur en funció de la temperatura, que és donada per l'**equació d'Antoine**:

$$\log P_i^0 = A - \frac{B}{C + T} \quad (5)$$

on P_i^0 és expressada en unitats hPa, T és la temperatura expressada en graus centígrads i A, B i C són constants característiques de cada component:

	A	B	C
Cloroform	7,07959	1170,966	226,232
Metanol	8,20591	1582,271	239,726