EQUILIBRIO QUÍMICO: EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com

Algunos indicadores entre los cuales se encuentran la fenolftaleína y el azul de bromotimol (fucsia y azul respectivamente).

Objetivos:

- Estudiar el equilibrio ácido-base
- Familiarizarse con el procedimiento de titulación, con instrumentos como el pH-metro y con conceptos clave del tema como hidrólisis, curvas de titulación, punto final, acidez y basicidad de sustancias.
- Estudiar el comportamiento de soluciones reguladoras y ácidos polipróticos.

A. Medida del pH y Titulaciones

A.1. Medición del pH de soluciones mediante el empleo de una escala de referencia.

Solución ensayada	Color indicador universal	pH estimado
Agua	Verde-turquesa	7,75
Aspirina	Rojo	4,5
Jugo multifruta	Rojo claro	5
Detergente	Verde amarillento	6,5
Leche chocolatada	Verde amarillento	6,5
Seven - Up	Rojo	4,5
Café	Amarillo anaranjado	5,5
Caramelo ácido	Rojo	4,5
Alcohol	Amarillo	6
Jugo de limón	Rojo	4,5
Dentífrico	Azul	9,5

Fundamento del uso de indicadores:

Los indicadores ácido-base son soluciones de ácidos débiles que tienen cierto color cuando están en mayor proporción en su forma ácida, y otro muy diferente cuando se presenta

en mayor cantidad su base conjugada. Los indicadores más utilizados varían mucho de su color ácido a su color básico, para que a simple vista, pueda identificarse la variación del pH para el valor al que regula el indicador. Cada indicador vira a cierto valor de pH. Mezclando varios indicadores, todos de valores de pH más o menos sucesivos, se obtiene lo que se denomina un **indicador universal**. El fundamento del uso de este indicador es similar al de los indicadores normales, pero se utiliza para cualquier valor de pH.

Para calcular el pH de algunas soluciones, utilizamos el indicador universal y la escala de pH brindada por el laboratorio.

En la segunda parte del trabajo (titulación con NaOH) trabajamos con **fenolftaleína**, un indicador que cambia su color (de transparente a rosa) en un determinado pH y no en un rango.

Titulación: determinación del % p/v de ácido acético en vinagre

	1ra determinación	2da determinación
Volumen de muestra / ml	2,00 ± 0,01	2,00 ± 0,01
Concentración de la solución valorada NaOH /M	0,1	0,1
Factor volumétrico NaOH	1.053	1.053
Indicador empleado	Fenolftaleína	Fenolftaleína
Volumen NaOH / ml	16,9	17,1
% p/v ácido acético en vinagre	5,34 ± 0,06	5,40 ± 0,06

A.2. Curva de titulación potenciométrica de ácido acético con hidróxido de sodio

Fundamento del uso de pH-metro:

El pH-metro es un dispositivo que mide el potencial de una solución. Este potencial depende de la actividad de los protones, por lo cual, conociendo el potencial, es posible conocer el pH de la solución a medir.

A.3.1 Soluciones empleadas:

Concentración de solución de ác. Acético / M	0,5
Volumen de muestra / ml	10
Concentración de solución a titular / M	0,1
Concentración NaOH (titulante) / M	0,5
Factor NaOH	1,016
Indicador empleado	Fenolftaleína

A.3.2 Calcular el pH para los puntos indicados y completar la siguiente tabla:

Condición	Vol. NaOH agregado / ml	Color sc.	pH medido	PH calculado
Antes de agregar titulante	0	transparente	3,11	2,87
Volumen = Veq/2	5,08	transparente	4,82	5.74
Vpf = Veq	10,16	rosa pálido	11,30	8,83
V >> Veq (V = 2 Veq		Rosa fuerte	*	12,86

* El pH no fue medido a este volumen agregado

A.3 Conclusiones:

Mediante las experiencias realizadas hemos verificado el método de titulación de un ácido débil con una base fuerte. Cuando la concentración del ácido débil es mucho mayor que la concentración de la base, el pH es ácido. Sin embargo, cuando las concentraciones de ambas especies son iguales, el pH de la solución es básico. Esto se debe a que como la base es fuerte, ésta se disocia completamente, mientras que el ácido, al ser débil, no se disocia completamente, lo que resulta en una mayor concentración de oxidrilos que de protones, y por

lo tanto, un pH básico. Este método es útil para determinar la masa o concentración desconocida de una especie en solución. Tal es el caso de la determinación del porcentaje de peso en volumen de ácido acético en vinagre

B. Soluciones reguladoras de pH (buffers)

B.!. Capacidad reguladora de soluciones buffer

Al agregar HCl:

$[NaH_2PO_4]$ (M)	$[Na_2HPO_4]$ (M)	Conc. Total (M)	pH inicial	pH final	V_{HCl} 0,5 M agreg. (mL)
0,4	0,4	0,8	6,47	6,45	1
0,04	0,04	0,08	6,79	6,40	1
0,004	0,004	0,008	6,87	2,44	1
-	**Sc. NaCl**	1	7	1,73	1

Al agregar NaOH:

$[NaH_2PO_4]$ (M)	$[Na_2HPO_4]$ (M)	Conc. Total (M)	pH inicial	pH final	V_{HCl} 0,5 M agreg. (mL)
0,4	0,4	0,8	6,47	6,53	1
0,04	0,04	0,08	6,79	7,24	1
0,004	0,004	0,008	6,87	11,20	1
-	**Sc. NaCl**	1	7	11,96	1

Conclusiones:

En esta experiencia, preparamos soluciones diluidas en distintas proporciones de una solución original reguladora de pH. Agregamos soluciones concentradas de HCl y NaOH para estudiar cómo afecta la dilución en el poder regulador de la solución buffer.

Al agregar HCl, en todos los casos el pH disminuyó, lo que era esperable ya que este ácido se disocia liberando protones, lo que provoca un aumento en la acidez de la solución y por consiguiente una disminución del pH. Al agregar NaOH, el pH aumentó, ya que el NaOH se disocia liberando oxidrilos y por lo tanto aumentando el pH.

Los resultados obtenidos confirman que cuanto más diluida se encuentra una solución buffer, menor es su comportamiento regulador de pH. Es por ello que en general, cuando se desea trabajar con una buena solución reguladora de pH, debe prepararse en forma concentrada. Sin embargo, es importante realizar una distinción: si bien la solución 2, que es 10 veces más diluida que la original, no regula estrictamente el pH, tampoco deja que éste se dispare completamente, por lo que existe cierta regulación del mismo. Sin embargo, la solución 3, que es 10 veces más diluida que la anterior, no produce regulación alguna en el pH permitiendo que se produzcan grandes variaciones del mismo con el agregado de un ácido o una base fuertes.

Cabe destacar que la variación que sufrió el pH de la solución buffer original fue muy poco importante, más aún considerando que se agregó un volumen de solución (ácida o básica) bastante concentrada. Esto indica que este buffer es muy buen regulador de pH.

Una vez terminadas las pruebas con las soluciones reguladoras, se trabajó con una solución de NaCl. Los resultados indican que aunque se agregó un volumen bastante pequeño de solución ácida o básica, el pH se vio muy afectado, lo que indica que esta solución de NaCl no es una buena solución reguladora. Esto se debe a que la disociación de NaCl en agua es absoluta, quedando en el medio acuoso los iones Na^+ y Cl^-. Estos iones son, respectivamente, el ácido conjugado del hidróxido de sodio y la base conjugada del ácido clorhídrico. Sin embargo, estos compuestos son una base y un ácido fuertes por lo que sus respectivas base y ácido conjugados tienen muy poca fuerza, motivo por el cual no pueden reaccionar con los protones y oxidrilos liberados por el HCl y el NaOH agregados a la solución, que en conclusión, carece absolutamente de poder regulador.

B.2. Preparar soluciones buffer de un dado pH

PH requerido	PH medido	V KH_2PO_4 1/15 M (mL)	V K_2HPO_4 1/15 M (mL)
6	5,73	47,08	2,92
7	6,68	30,86	19,14
8	7,70	6,94	43,06

Conclusiones:

Los valores medidos de pH indican que el uso de la ecuación de Henderson-Hasselbach es bastante acertada para calcular las proporciones en las que se debe usar las soluciones de ácido y de base para obtener una solución reguladora de cierto pH. Es necesario considerar los errores que pudieron cometerse al preparar las soluciones (medición de volúmenes, uso de pipetas, etc.) para entender por qué pudieron haberse producido esas variaciones con respecto al pH requerido, que de todas formas son muy pequeñas.

Apéndice:

Titulación: determinación del % p/V de ácido acético en vinagre

Primera determinación:

En el punto de equivalencia de la titulación el número de moles de ácido acético es igual al número de moles de hidróxido de sodio

moles $_{NaOH}$ = moles $_{ácido}$
moles $_{NaOH}$ = conc. fv. vol / 1000
moles $_{NaOH}$ = 0,1 mol. 1,053 . 16,9 ml / 1000 ml
moles $_{NaOH}$ = 1,7796 . 10^{-3} mol = moles moles $_{ácido}$

ε_{moles} = conc. fv. ε_{vol} / 1000
ε_{moles} = 0,1 mol . 1,053 . 0,1 ml / 1000 ml
ε_{moles} = 1,053 . 10^{-5} mol

Mr moles $_{ácido}$ = 60 g. mol^{-1}

masa $_{ácido}$ = Mr . mol
masa $_{ácido}$ = 60 g. mol^{-1} . 1,7796 . 10^{-3} mol
masa $_{ácido}$ = 0,1068 g

ε_{masa} = Mr . ε_{moles}
ε_{masa} = 60 g. mol^{-1} . 1,053 . 10^{-5} mol
ε_{masa} = 6,318 . 10^{-4} g

% p/v de ácido acético en vinagre

0,1068g / 2 ml = x / 100 ml
x = 0,1068 g . 100 ml / 2 ml
x = 5.34 g

% p/v = 5.34

$\varepsilon_{\%\ p/v}$ = (er_{masa} + er_{vol}) . % p/v

$er_{masa} = \varepsilon_{masa} / masa_{ácido}$
$er_{masa} = 6{,}318 \cdot 10^{-4}$ g / 0,1068 g
$er_{masa} = 0.0059$

$er_{vol} = \varepsilon_{vol} / vol$
$er_{vol} = 0{,}01$ ml / 2 ml
$er_{vol} = 0{,}005$

$\varepsilon_{\%\ p/v} = (er_{masa} + er_{vol}) \cdot \%\ p/v$
$\varepsilon_{\%\ p/v} = (0{,}0059 + 0{,}005) \cdot 5{,}34$
$\varepsilon_{\%\ p/v} = 0{,}058$

Segunda determinación:

$moles_{NaOH} = moles_{ácido}$
$moles_{NaOH}$ = conc. fv. vol / 1000
$moles_{NaOH}$ = 0,1 mol. 1,053 . 17,1 ml / 1000 ml
$moles_{NaOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol = moles $moles_{ácido}$

ε_{moles} = conc. fv. ε_{vol} / 1000
ε_{moles} = 0,1 mol . 1,053 . 0,1 ml / 1000 ml
$\varepsilon_{moles} = 1{,}053 \cdot 10^{-5}$ mol

$Mr\ moles_{ácido} = 60\ g.\ mol^{-1}$

$masa_{ácido} = Mr \cdot mol$
$masa_{ácido} = 60\ g.\ mol^{-1} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol
$masa_{ácido} = 0{,}108$ g

$\varepsilon_{masa} = Mr \cdot \varepsilon_{moles}$
$\varepsilon_{masa} = 60\ g.\ mol^{-1} \cdot 1{,}053 \cdot 10^{-5}$ mol
$\varepsilon_{masa} = 6{,}318 \cdot 10^{-4}$ g

% p/v de ácido acético en vinagre

0,108g / 2 ml = x / 100 ml
x = 0,108 g . 100 ml / 2 ml
x = 5.4 g

% p/v = 5.4

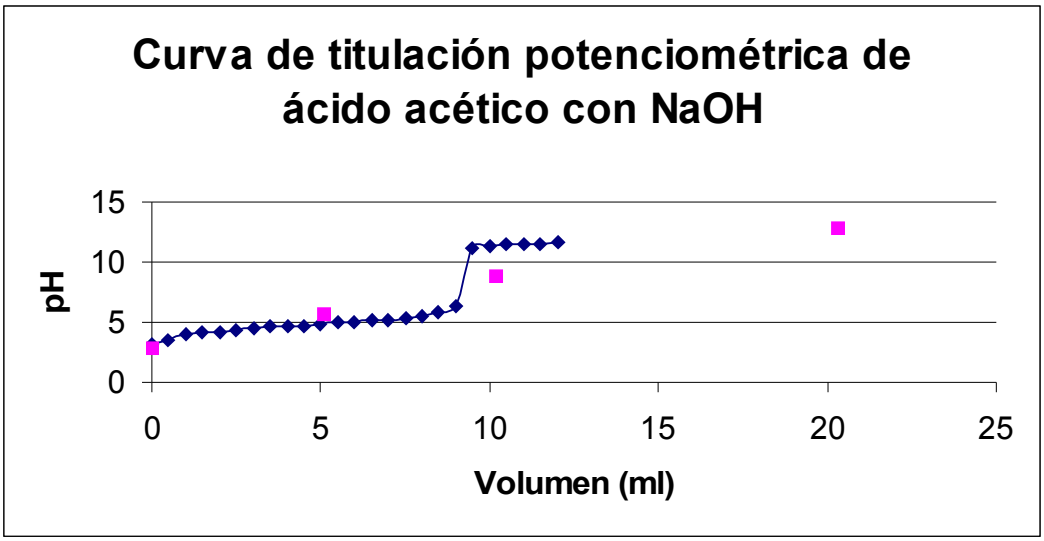
$\varepsilon_{\%\ p/v} = (er_{masa} + er_{vol}) \cdot \%\ p/v$

$er_{masa} = \varepsilon_{masa} / masa_{ácido}$
$er_{masa} = 6{,}318 \cdot 10^{-4}$ g / 0,108 g
$er_{masa} = 0.00585$

$er_{vol} = \varepsilon_{vol} / vol$
$er_{vol} = 0{,}01$ ml / 2 ml
$er_{vol} = 0{,}005$

$\varepsilon_{\%\ p/v} = (er_{masa} + er_{vol}) \cdot \%\ p/v$
$\varepsilon_{\%\ p/v} = (0{,}00585 + 0{,}005) \cdot 5{,}4$
$\varepsilon_{\%\ p/v} = 0{,}059$

Curva de titulación potenciométrica de ácido acético con hidróxido de sodio



Capacidad reguladora de soluciones buffer

Cálculo de las molaridades de NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 en las soluciones diluidas

Solución 2:
La solución original tiene 0,4 moles de cada especie por litro. Como tomamos 5 mL de esa solución, tenemos una concentración 0,4 . 5/50 = 0,04 molar de cada especie.

Solución 3:
La solución original tiene 0,4 moles de cada especie por litro. Como tomamos 1 mL de esa solución, tenemos una concentración 0,4 . 1/100 = 0,004 molar de cada especie.

Preparar soluciones buffer de un dado pH.

Para calcular los volúmenes de KH_2PO_4 y de K_2HPO_4 necesarios para preparar las soluciones buffer, se usa la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pKa + \log([K_2HPO_4]/[KH_2PO_4]).$$

pH = 6:

$$6 = -\log(6{,}2x10\text{-}8) + \log([K_2HPO_4]/[KH_2PO_4])$$

$$0{,}062 = \frac{(Cb\ .\ Vb)/Vf}{(Ca.\ Va)/\ Vf\text{-}} = Vb/Va$$

porque las concentraciones del ácido y de la sal utilizados son iguales.
Pero como el volumen final debe ser 50 ml: Vb + Va = 50 mL

$$0{,}062 = (50\ mL - Va)/Va$$

Va = 47,08 mL y Vb = 2,92 mL

pH = 7:

$$7 = -\log(6{,}2x10\text{-}8) + \log([K_2HPO_4]/[KH_2PO_4])$$

$$0{,}62 = \frac{(Cb\ .\ Vb)/Vf}{(Ca.\ Va)/\ Vf\text{-}} = Vb/Va$$

$$0{,}62 = (50\ mL - Va)/Va$$

Va = 30,86 mL y Vb = 19,14 mL

pH = 8:

$$8 = -\log(6{,}2x10\text{-}8) + \log([K_2HPO_4]/[KH_2PO_4])$$

$$6{,}2 = \frac{(Cb \cdot Vb)/Vf}{(Ca \cdot Va)/Vf} = Vb/Va$$

$$6{,}2 = (50\ mL - Va)/Va$$

$$Va = 6{,}94\ mL \quad y \quad Vb = 43{,}06\ mL$$

La ecuación de Henderson-Hasselbach es válida cuando las concentraciones del ácido y la base son muy similares y además altas y cuando el producto de mezclar los componentes involucrados no da como resultado una sal.

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com