

TRABAJO PRÁCTICO N°8

EQUILIBRIO QUÍMICO (I)

DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DEL pH

Objetivos de las experiencias:

- Inferir el comportamiento de una solución reguladora.
- Inferir el comportamiento de una solución reguladora con el agregado de un indicador de pH adecuado.
- Sistematizar y ordenar una escala de buffer fosfato usando un indicador.
- Diseñar la medida del pH de diferentes soluciones comparando con la escala.
- Obtención de un indicador ácido-base natural (antocianinas)
- Medir el pH de las diferentes soluciones con el uso de papel indicador
- Diseñar la medida del pH de diferentes soluciones comparando con la escala.

Materiales necesarios:

Cada grupo de alumnos necesita concurrir al laboratorio con lo siguiente:

- Repollo colorado
- Soluciones y sustancias (lavandina, vinagre, limón, gaseosas no coloreadas, aspirina, bicarbonato de sodio, sal común, pastillas antiácidas, etc.), que deben traer los alumnos para la medida del pH.

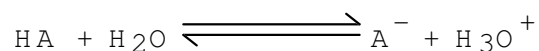
Para todo el curso se proveerá

- Soluciones de NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M
- Vaso de precipitación (500 mL)
- Mortero
- Pilón
- Kitasato
- Embudo Büchner
- Tubos de ensayo
- Gradilla
- Pipetas (10 mL y 1 mL)
- Mechero
- Tela metálica
- Soporte
- Papel de filtro
- Papel indicador universal
- Indicador azul de bromotimol (al 2% en alcohol)

- Soluciones de NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 0,2 M
- Solución de HCl 2M
- Pímetro
- Buretas de 25 mL
- Erlenmeyers de 125 mL

Introducción:

Partiendo de una especie teórica HA planteamos su comportamiento en agua:



Suponemos que la especie es un ácido débil y ahora planteamos su K_{eq} .

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

La especie H_2O se considera constante por lo que:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K_a$$

Si ahora reordenamos, nos queda:

$$\text{H}_3\text{O}^+ = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Seguidamente aplicamos logaritmo a la expresión anterior:

$$\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \lg K_a + \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Para que ésta expresión nos resulte más útil multiplicamos por -1 a ambos términos y queda:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a + (-\log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]})$$

Luego:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Siendo más usual el siguiente modo de escribir la ecuación anterior:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Esta ecuación es sumamente importante ya que si Ud. advierte en el segundo término tenemos una relación logarítmica entre las especies A^- y HA . ¿Qué significan esas especies? RECUERDE QUE CUANDO SE VIERON LAS TEORIAS ACIDO BASE, BRØNSTED DEFINÍA EL ROL DE CADA ESPECIE: ¿Cuál en este caso?.

Volviendo a la ecuación podemos hacer distintas consideraciones:

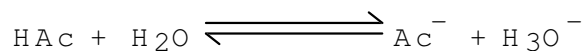


$$1) \text{ Si } [\text{A}^-] = [\text{HA}] \text{ luego: } \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \log 1 = 0$$

Y por lo tanto $\text{pH} = \text{p}K_a$ donde sabemos que es un valor definido.

Por lo visto en esta misma página una solución reguladora debe tener SIEMPRE PRESENTE UN SISTEMA ÁCIDO/BASE CONJUGADA DEL ÁCIDO O TAMBIEN BASE/ACIDO CONJUGADO DE LA BASE (ejemplo que no fue expuesto)

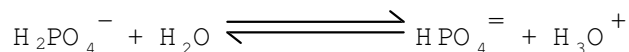
Ahora supongamos que tenemos el siguiente equilibrio



En donde HAc es el ácido acético y Ac^- es la base conjugada del ácido acético. Luego teniendo en una misma solución cantidades apreciables de las dos especies hemos logrado **construir** una solución reguladora. ¿Por qué decimos apreciable? Piense que para que exista y actúe como tal un buffer debe **ajustarse** en su

comportamiento a la relación logarítmica de la concentración ($\log [A^-]/[HA]$), las cuales deben encontrarse entre ciertos límites que más adelante iremos conociendo.

Finalmente considere este equilibrio:



Luego una mezcla de FOSFATOS constituye un sistema buffer y con él vamos a trabajar en las experiencias de laboratorio.

La ecuación que indica el comportamiento del sistema es:

$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{[HPO_4^{=}]}{[H_2PO_4^-]}$$

A propósito: este tipo de ecuación tiene un nombre general y universal: **ECUACION DE HENDERSON** (que como es obvio es válida para cualquier sistema en el cual se encuentren como ya se dijo un ácido y su base conjugada o una base y su ácido conjugado). Nos interesa, además, que Ud. indique por que hemos colocado pK_{a_2} y no pK_{a_1} o pK_{a_3} . Recuerde que el H_3PO_4 (de quien derivan las otras especies) tiene las tres constantes de disociación.

Respecto de esta ecuación conviene hacer algunas consideraciones: conocemos la manera unívoca de expresar $pH = (-\log [H^+])$ y $pK = (-\log K)$ pero las concentraciones. ¿Cómo las expresamos?. Si Ud. piensa que en nuestra discusión anterior deducíamos la ecuación de los buffers de la K_{eq} (K_a en nuestro caso, aunque se podría haber hecho de una K_b) la pregunta ya tiene respuesta: MOLES/LITRO de cada sustancia involucrada. Luego si en el ejemplo de los fosfatos tenemos:

$$\frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{n^{\circ} \text{ moles } HPO_4^{-2} / 1}{n^{\circ} \text{ moles } H_2PO_4^- / 1} = \frac{n^{\circ} \text{ moles } HPO_4^{-2}}{n^{\circ} \text{ moles } H_2PO_4^-}$$

Por lo tanto la expresión se considera una relación simple entre números de moles de las dos especies.

Piense que ambas se encuentran juntas FORMANDO PARTE DE LA MISMA SOLUCION, ESTO ES EN EL MISMO VOLUMEN.

Luego a los efectos de calcular el logaritmo se puede apelar a la concentración expresada en moles/litro o también a la relación entre el número de moles de cada

especie que se encuentra en solución (¿el número de moles es la unidad de concentración?).

Pero ahora: ¿cómo se puede calcular el número de moles en una solución?. Es evidente que si tenemos por ej. 1 litro de H_2PO_4^- 0,2 M, se encuentran 0,2 moles en todo el contenido de la misma. Pero si extraemos de ella 3,5 mL ¿Cuál es el número de moles presentes en esos 3,5 mL?

Planteamos:

$$1000 \text{ mL} \text{-----} 0,2 \text{ moles}$$

$$3,5 \text{ mL} \text{-----} x \text{ moles} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

Visto de otra manera decimos:

$$\text{CONCENTRACION} = \frac{\text{CANTIDAD DE SOLUTO}}{\text{VOLUMEN DE LA SOLUCIÓN}}$$

Despejando CANTIDAD DE SOLUTO

$$\text{CANTIDAD DE SOLUTO} = \text{VOLUMEN DE LA SOLUCION} \times \text{CONCENTRACION}$$

Generalizando:

$$\text{CANTIDAD DE SOLUTO} = V \times C$$

Ejemplos:

¿Qué cantidad de soluto hay en 1 litro de HPO_4^{2-} 0,2 M?

Rta.: n° de moles = $1 \times 0,2 = 0,2$ moles

¿Qué cantidad de soluto hay en 0,5 litros de HPO_4^{2-} 0,2M?

Rta.: nro. de moles = $0,5 \cdot 0,2 = 0,1$ moles

Una advertencia: si Ud. expresa el volumen en mililitros obtendrá como resultado **número de milimoles** (1000 milimol = 1 mol)

Ej.: usando la pregunta anterior $500 \times 0,2 = 100$ mmoles. Luego:

$$\frac{100 \text{ mmoles} \times 1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmoles}} = 0,1 \text{ mol}$$

Por lo tanto tenga siempre en cuenta este aspecto:

$$N^{\circ} \text{ de moles} = V \text{ (expresado en litros)} \times C$$

N° de mmoles = V (expresado en mL) x C

Volviendo a la ecuación de Henderson supongamos tener dos soluciones: Una de H_2PO_4^- 0,5 M y otra de HPO_4^{2-} 0,5 M ; con ambas se propone preparar 10 mL de buffer de pH 6,5. Luego:

$$6,5 = \text{pK}_{a_2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Siendo la $\text{K}_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$

$$6,5 = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Luego las incógnitas serían las concentraciones de los fosfatos. Pero dichas concentraciones por lo expresado anteriormente pueden reemplazarse por el número de moles de cada especie presentes en la mezcla buffer. Podemos calcularlo así:

$$6,5 = 7,2 + \log \frac{V \text{HPO}_4^{2-} \text{ M HPO}_4^{2-}}{V \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} \text{ M H}_2\text{PO}_4^{2-}}$$

Pero las molaridades son en este caso iguales (0,5 M), por lo tanto:

$$6,5 = 7,2 + \log \frac{V \text{HPO}_4^{2-}}{V \text{H}_2\text{PO}_4^{2-}}$$

Además, sabemos que la suma de los volúmenes es igual a 10 mL, con lo cual tenemos todos los elementos necesarios para el cálculo respectivo (dos ecuaciones con dos incógnitas).

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N° 8.1

Obtención de un indicador (antocianinas)

⇒ 8.1.1 - Cortar el repollo en finos trozos

- ⇒ 8.1.2 - Colocar en el mortero
- ⇒ 8.1.3 - Calentar 500 mL de agua en un vaso de precipitado
- ⇒ 8.1.4 - Verter sobre el repollo
- ⇒ 8.1.5 - Presionar con el pistón hasta obtener una solución de color morado fuerte
- ⇒ 8.1.6 - Desechar los trozos grandes que quedan
- ⇒ 8.1.7 - Filtrar la solución por succión.

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N° 8.2:

Tome un tubo de ensayo y agregue 10 mL de agua destilada. Mida el pH con papel pH. Luego agregue 0,1 mL de HCl 2M. Vuelva a medir el pH. A note.

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N° 8.3:

Tome un tubo de ensayo y haga 10 mL de una mezcla de buffer fosfatos de pH 6,6 (una vez realizados los cálculos de volúmenes recalcule el pH teniendo en cuenta el material volumétrico utilizado). Mida el pH. Agregue 0,1 mL de HCl 2M. Vuelva a medir el pH. A note. ¿Qué diferencias advierte entre las experiencias 8.1 y 8.2? Interprete.

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N° 8.4:

Tome 3 tubos de ensayo y haga tres mezclas c/u de 10 mL de buffer fosfato con pH diferentes:

- 1) pH 5,8
- 2) pH 6,8
- 3) pH 7,8

Observe. Agregue a cada tubo una gota de indicador azul de bromotimol. ¿Qué observa? A note. Investigue acerca del funcionamiento de los indicadores.

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N° 8.5:

Ahora le proponemos que Ud. sistematice y ordene una escala de buffer fosfato que en forma orientativa podría comenzar en 5,8 y terminar en 7,8. La escala entonces debería ir variando de pH de tubo en tubo lo cual podría ser en 0,2 unidades de pH.

Aquí hacemos una importante acotación: si sigue al pie de la letra las sugerencias (escala 5,8 a 7,8 y variaciones de 0,2 unidades) se encontrará con volúmenes a medir que le resultarán difíciles. ¿Cómo resolver el problema? : planteé la escala y cuando encuentre volúmenes con las características que le decimos, use valores posibles de medir con la mayor exactitud, y luego **recalcule el pH sobre la base de ellos**.

No conviene considerar grandes saltos de pH ya que así se desvirtúa el uso de una escala. Recuerde, además, que cada tubo tiene que tener 10 mL en total más el indicador.

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N°8.6:

Usando la escala en forma comparativa, le proponemos que Ud. diseñe la medida de pH de diferentes soluciones. Tenga en cuenta que para comparar debemos tener el mismo volumen de una solución incógnita que las de la escala. Le sugerimos por ej. medir el pH del agua de la canilla, agua destilada, solución de NaCl, gaseosas y otros líquidos incoloros (muy importante este aspecto ya que sino la escala de colores carece de validez), etc.

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N°8.7:

Utilice el pHmetro que se encuentra en el laboratorio para medir el pH de las soluciones anteriores. El docente le enseñará su manejo. Compare ambas medidas.

EXPERIENCIA DE LABORATORIO N°8.8:

Principios generales de la titulación.

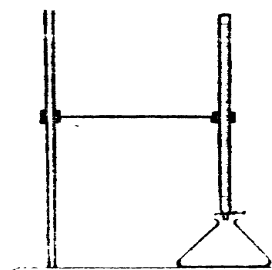
Antes de realizar esta experiencia deberá estudiar los fundamentos de la valoración ácido base.

8.8.1 - Tome 2 mL de solución de HCl e NaOH por separado, agregándole a c/u una gota de FENOLFTALEÍNA. Anote.

8.8.2 - Coloque en un erlenmeyer 5 mL de una solución de HCl. Agregue una gota de fenolftaleína. Prepare una bureta adecuada con solución de NaOH (de título conocido).

8.8.3 - Coloque el erlenmeyer debajo de la bureta y agregue gota a gota y agitando lentamente el NaOH manejando la bureta de acuerdo a lo aprendido en el TP 1. Observe la aparición de cambios evidentes en la coloración de la solución original de HCl. Anote el volumen gastado de NaOH.

8.8.4 - Calcule el título de la solución de HCl que Ud. preparó.



Disposición de los residuos

Las soluciones pueden ser tiradas en los desagües, con abundante agua.

INFORME DE LABORATORIO

Realice el informe de acuerdo al esquema mínimo sugerido en el TP N°1.

Discuta los resultados que obtuvo y saque conclusiones.