

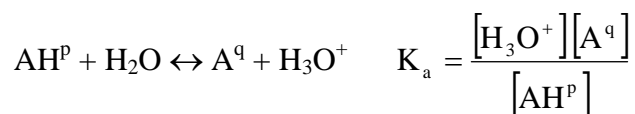
# PRÁCTICA 8: DISOLUCIÓN REGULADORA DE PH. ANALÍTICA DE METALES PESADOS

## 1. PREPARACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN REGULADORA DE PH

### 1.1 Introducción

Una disolución tampón o amortiguadora es aquella que mantiene un pH casi constante cuando se le añaden pequeñas cantidades de ácido o de base. Las disoluciones tampón se preparan disolviendo un ácido débil y una sal que contenga a su base conjugada (por ejemplo, CH<sub>3</sub>COOH y CH<sub>3</sub>COONa) o bien disolviendo una base débil y una sal del ácido conjugado (por ejemplo, NH<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl). La acción reguladora de un tampón se debe a la presencia de un par ácido-base conjugados débiles, que puede actuar como fuente o sumidero de protones.

El equilibrio entre la forma ácida y la básica puede escribirse como



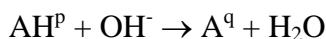
donde AH<sup>p</sup> es el ácido, A<sup>q</sup> es la base, y las cargas, p y q, cumplen la relación p=q+1. Es fácil demostrar que

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a + \log \left( \frac{[\text{A}^q]_0}{[\text{AH}^p]_0} \right)$$

En esta ecuación, conocida como la ecuación de Henderson-Hasselbalch, [AH<sup>p</sup>]<sub>0</sub> y [A<sup>q</sup>]<sub>0</sub> son las concentraciones nominales de ácido y de base, es decir, aquellas concentraciones con las que hemos preparado la disolución amortiguadora. Una disolución tampón presenta su máxima efectividad cuando las concentraciones de ácido y base son parecidas, es decir, en el rango de valores de pH próximos al pK<sub>a</sub>. Algunos sistemas amortiguadores típicos se resumen en la tabla siguiente

| Composición  | pK <sub>a</sub> |
|--|-----------------|
| <b>Tampones ácidos</b>   |                 |
| CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>                              | 4.74            |
| HNO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                     | 3.37            |
| HClO <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                   | 2.00            |
| <b>Tampones básicos</b>  |                 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>                                      | 9.25            |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N | 9.81            |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>        | 7.21            |

Al añadir cierta cantidad de base a la disolución tampón, el ácido  $\text{AH}^{\text{p}}$  neutraliza a los iones  $\text{OH}^-$ .



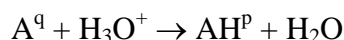
Si la concentración de base añadida es  $c_b$  y el volumen añadido es  $V_b$ , las nuevas concentraciones de la base y el ácido conjugados son

$$\begin{aligned} [\text{AH}^{\text{p}}] &\approx \frac{[\text{AH}^{\text{p}}]_0 V_0 - c_b V_b}{V_{\text{T}}} \\ [\text{A}^{\text{q}}] &\approx \frac{[\text{A}^{\text{q}}]_0 V_0 + c_b V_b}{V_{\text{T}}} \end{aligned}$$

donde  $V_0$  es el volumen inicial del tampón y  $V_{\text{T}}$  es el volumen total resultante de la adición de base,  $V_{\text{T}} = V_0 + V_b$ . Por tanto, el nuevo pH es

$$\text{pH} \approx \text{pK}_{\text{a}} + \log \left( \frac{[\text{A}^{\text{q}}]_0 V_0 + c_b V_b}{[\text{AH}^{\text{p}}]_0 V_0 - c_b V_b} \right)$$

La reacción correspondiente para la adición de ácido al tampón es



Por tanto, las ecuaciones para la adición de un volumen  $V_a$  de ácido de concentración  $c_a$  son

$$\begin{aligned} [\text{AH}^{\text{p}}] &\approx \frac{[\text{AH}^{\text{p}}]_0 V_0 + c_a V_a}{V_{\text{T}}} \\ [\text{A}^{\text{q}}] &\approx \frac{[\text{A}^{\text{q}}]_0 V_0 - c_a V_a}{V_{\text{T}}} \\ \text{pH} &\approx \text{pK}_{\text{a}} + \log \left( \frac{[\text{A}^{\text{q}}]_0 V_0 - c_a V_a}{[\text{AH}^{\text{p}}]_0 V_0 + c_a V_a} \right) \end{aligned}$$

La zona de estabilidad de una disolución reguladora es  $\text{pH} \approx \text{pK}_{\text{a}} \pm 1$  y para este intervalo las ecuaciones de la práctica 9 son una buena aproximación. Fuera de este rango de pH, la disolución pierde su carácter regulador.

El objetivo de esta práctica es preparar y utilizar una disolución tampón  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . Hemos de tener en cuenta que la constante de basicidad del amoníaco ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ) es  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ , por tanto, la constante de acidez a incluir en la ecuación de Henderson-Hasselbalch es  $K_a = K_w/K_b = 5.55 \times 10^{-10}$  ( $\text{pK}_{\text{a}}=9.25$ ).

### ***1.2 Procedimiento experimental***

1. Preparar 250 ml de disolución tampón  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  a partir de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido y  $\text{NH}_3$  líquido al 25% en peso y densidad 0.9 gr/ml. El pH de la disolución ha de ser lo más próximo posible a 9.25. Aunque el pH no depende de la concentración absoluta de amonio y amoníaco, prepararemos la disolución con concentraciones 0.1 M de cada componente (**calcular las cantidades de amonio a pesar en la balanza de precisión y de amoníaco a pipetear en la vitrina de extracción**)  
**ADVERTENCIA DE SEGURIDAD: Evitar inhalar  $\text{NH}_3$ .**
2. Medir el pH de la disolución en el pH-metro y comprobar que corresponde con el pH deseado.
3. Diluir 10 ml de disolución amortiguadora en 50 ml de agua y comprobar que el pH no cambia. Explicar este hallazgo basándose en las ecuaciones expuestas previamente.
4. Estudiar los cambios de pH al añadir una base: añadir 30 ml del tampón original a un vaso de precipitado de 100 ml y colocar en el pH-metro. Pipetear 10 ml de NaOH 0.1 M, añadir al tampón y medir el pH resultante.
5. Realizar un experimento análogo al anterior, pero ahora añadiendo HCl 0.1 M, de forma que estudiemos las variaciones de pH del tampón al añadir un ácido.
6. Repetir los puntos 4 y 5 pero añadiendo el ácido y la base a la misma cantidad de agua destilada en lugar de disolución reguladora. Comparar los pH's medidos con los obtenidos con la disolución reguladora.
7. Calcular teóricamente los valores de pH resultantes de las adiciones de base y ácido de los puntos 4, 5 y 6. Presentar los resultados en una tabla y gráficamente. Discutir las posibles diferencias entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales.

## ***2. MARCHA ANALÍTICA DE METALES PESADOS***

Una marcha analítica consiste en una secuencia de procesos químicos que selectivamente van separando las distintas especies químicas presentes en una muestra. Su objetivo puede ser variado: extracción de un cierto elemento químico, eliminación de impurezas, o, más frecuentemente, la detección de ciertos elementos o compuestos en una muestra.

En esta práctica vamos a utilizar una marcha analítica típica para la detección y separación de metales pesados inicialmente en disolución acuosa (que podría ser una muestra de agua de un río o un humedal, por ejemplo). El procedimiento se basa principalmente en reacciones de precipitación de los distintos compuestos metálicos.

El **procedimiento experimental** es el siguiente:

1. Coger un tubo de ensayo con la disolución por analizar. Esta disolución puede contener todos o algunos de los cationes de metales pesados:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , además de otros iones de distinta naturaleza.
2. Echar unas gotas de HCl 2N en el tubo de ensayo. Todos los metales pesados precipitarán en forma de cloruros (no solubles en frío) de color blanco.
3. Colocar un embudo con filtro (en el aro sujeto al soporte) sobre un vaso de precipitado. Decantar el contenido del tubo de ensayo sobre el filtro. Enjuagar el tubo llenándolo con agua destilada y decantando en el filtro. Los cloruros metálicos quedan retenidos en el filtro mientras que el resto de la disolución (ya sin metales) cae en el vaso de precipitado.
4. Calentar agua destilada en un vaso de precipitado con el mechero hasta que empiece a ebullición. Decantar el agua sobre el filtro con un vaso de precipitado limpio debajo. El cloruro de plomo  $\text{PbCl}_2$  es soluble en caliente pero los cloruros de mercurio  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y plata  $\text{AgCl}$  no lo son y permanecen en el filtro.
5. Para comprobar que el plomo ha pasado a la disolución, echamos unas gotas de yoduro potásico KI en el vaso. Si existe plomo, se formará yoduro de plomo  $\text{PbI}_2$  que da un precipitado amarillo (ver práctica 5).
6. Ahora vamos a separar la plata y el mercurio que quedan en el filtro. Preparamos una disolución de amoníaco diluyendo 10 ml de  $\text{NH}_3$  concentrado al 25% con agua destilada hasta 50 ml. Decantamos la disolución de amoníaco sobre el filtro y un vaso de precipitado limpio. La plata se disuelve formando el complejo amónico  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , mientras que el mercurio sufre una dismutación en el medio básico del amoníaco:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Hg} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ . El mercurio metálico y el óxido permanecen en el filtro en forma de precipitados de color metálico y negro, respectivamente.
7. Para detectar la presencia de la plata en la disolución de añaden unas gotas de HCl 2N para formar de nuevo el precipitado blanco del cloruro  $\text{AgCl}$ .

Realizar la experiencia dos veces, una para una disolución que se sabe a priori que contiene todos los cationes mencionados, y la otra para una disolución de composición desconocida. En vista a los resultados obtenidos, establecer qué cationes están presentes en esta segunda disolución.

MARCHA ANALÍTICA PARA METALES PESADOS

