

PRÁCTICA 7: EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

FUNDAMENTOS

Concepto de ácido y base

Los ácidos y las bases constituyen una clase de compuestos químicos de gran interés. El concepto de ácido y base ha evolucionado a lo largo del desarrollo de la química. Una primera definición de estos compuestos fue dada por Arrhenius:

Ácido: Toda sustancia que al disolverse en agua cede iones H^+ .

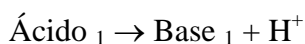
Base: Toda sustancia que al disolverse en agua cede iones OH^- .

El criterio limitaba las reacciones ácido-base a sistemas en los que el agua fuese el disolvente; además no explicaba el carácter ácido o básico de muchas sustancias que no son compuestos hidrogenados o hidroxilados. Una nueva definición de estos términos, más general y que permitía establecer una comparación entre las fuerzas de los mismos fue dada por Brønsted y Lowry independientemente en 1923.

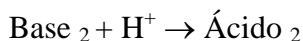
Ácido: Sustancia capaz de ceder protones

Base: Sustancia capaz de aceptar protones

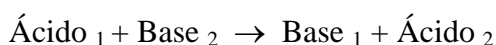
Esto se representa por la siguiente ecuación:



Los protones no pueden existir libres en disolución. La reacción sólo tiene lugar si hay otra sustancia capaz de aceptarlos:



La ecuación estequiométrica del proceso ácido-base real se obtiene combinando las dos ecuaciones anteriores.



A los sistemas $\text{Ácido}_1/\text{Base}_1$ y $\text{Ácido}_2/\text{Base}_2$ se les denomina pares ácido-base conjugados. Una reacción ácido-base es un proceso de transferencia de protones entre dos pares conjugados. Según el sistema de Brønsted-Lowry, la fortaleza de un ácido se

mide por sus tendencias a donar un protón, mientras que la de una base se mide por su tendencia a aceptar un protón.

Una definición más amplia fue dada por Lewis, también en 1923. Según este científico, ácido es una especie con un orbital vacante, capaz de aceptar un par de electrones, y base es una especie que puede donar un par electrónico para formar un enlace covalente coordinado. Esta definición es más general y permite clasificar como ácidos o bases muchas sustancias que no quedan incluidas en las anteriores definiciones. No obstante, para sistemas acuosos se emplea normalmente la definición de Brønsted-Lowry y ésta es la que se considerará en este trabajo práctico.

Concepto de pH

Una de las propiedades más importantes de una disolución acuosa es su concentración en ion hidrógeno, que se representa por H^+ o H_3O^+ . Este ion ejerce un gran efecto sobre la solubilidad de muchas especies inorgánicas y orgánicas, sobre la naturaleza de especies y complejos catiónicos presentes en una disolución, y sobre la velocidad de muchas reacciones químicas llevadas a cabo en este medio.

La concentración de ion H^+ se expresa mediante el pH de la disolución, que se define por la siguiente expresión aproximada (una definición rigurosa del pH debería hacerse en términos de actividades):

$$pH = -\log [H^+] \quad , \quad \text{donde } [H^+] \text{ es la concentración del ion}$$

En disoluciones acuosas se cumple siempre la siguiente relación para el producto iónico del agua K_w :

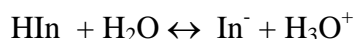
$$[H^+] [OH^-] = K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \quad \text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

En disoluciones neutras $[H^+] = [OH^-]$ y, por tanto, según la ecuación anterior, su pH será igual a 7. Las disoluciones en las que $[H^+] > [OH^-]$ se llaman disoluciones ácidas y tendrán $pH < 7$; aquellas en las que $[H^+] < [OH^-]$ se llaman disoluciones básicas y tendrán un $pH > 7$.

Medida del pH

a) Mediante indicadores. Un indicador ácido-base es, en general, un ácido débil o una base débil que presenta colores diferentes en su forma disociada y sin disociar. Este cambio de color va asociado a un cambio de estructura.

Imaginemos un indicador que sea un ácido débil, al que genéricamente representamos por HIn , y que en esta forma presenta un color al que denominamos A, mientras que en forma ionizada In^- presenta un color B. El color de la disolución que contiene al indicador dependerá de la concentración relativa entre las formas disociada y sin disociar. Para el proceso:



$$K = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad ; \quad \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K}$$

En general, el ojo humano es capaz de distinguir netamente cada uno de los colores cuando la concentración de una de las formas es aproximadamente 10 veces la concentración de la otra, es decir, si:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10 \quad \text{la disolución presenta color B}$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq 0.10 \quad \text{la disolución presenta color A}$$

$$0.10 \leq \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq 10 \quad \text{la disolución presenta un color intermedio entre A y B que se modifica gradualmente}$$

El cambio neto de color del indicador se denomina viraje, y el intervalo de pH en el que se produce el cambio de color se denomina intervalo de viraje. Para un indicador dado este intervalo de viraje sería:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log\left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right)$$

$$\text{color B} \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{pK} + 1$$

$$\text{color A} \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 0.10 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{pK} - 1$$

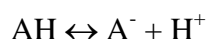
luego el intervalo de viraje corresponderá a $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$

b) Mediante un aparato llamado pH-metro. Este consta de dos electrodos que se sumergen en la disolución en estudio. El potencial de uno de ellos, electrodo indicador, depende del valor del pH del medio, mientras que el potencial del otro, electrodo de referencia, es fijo. El potencial entre los dos electrodos está relacionado, por tanto, con el pH. El pH-metro está diseñado de forma que la lectura en la escala representa directamente el pH de la disolución, para lo cual es necesario hacer un calibrado previo con una sustancia de pH conocido. Un pH-metro proporciona una medida del pH más precisa que la obtenida con un indicador.

pH de disoluciones acuosas**1. Ácidos y bases**

Ácidos y bases fuertes son aquellos que en disolución acuosa experimentan una ionización completa en disoluciones diluidas. Como ejemplos típicos podemos citar el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio. Reciben el nombre de ácidos y bases débiles aquellos que en disolución acuosa experimentan una disociación incompleta excepto a dilución infinita, como por ejemplo el ácido acético.

El equilibrio de ionización de un ácido débil en disolución acuosa se representa:



y en el equilibrio se cumple:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}]} \quad [\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

siendo K_A una constante característica del ácido débil.

2. Sales

La acidez o basicidad de las disoluciones de diferentes sales en agua se puede interpretar en función de su disociación completa para formar iones libres que presentan propiedades de ácido o base. Las bases conjugadas de los ácidos débiles y los ácidos conjugados de las bases débiles reaccionan con el agua modificando el pH de ésta. En el primer caso dan carácter básico, y en el segundo carácter ácido. Esta reacción del ión con el agua recibe el nombre de hidrólisis.

Así, el anión A^- (por ejemplo, el ión acetato) procedente de un ácido débil (por ejemplo el ácido acético) da la siguiente reacción con agua



Y el catión B^+ (por ejemplo el ión amonio) procedente de una base débil (por ejemplo el amoníaco) da la siguiente reacción con agua:



Supongamos que queremos conocer el pH resultante al disolver una sal AX, siendo AH un ácido débil. El anión A^- será por tanto una base también débil que se hidrolizará en agua conforme a la reacción escrita más arriba. La concentración de OH se calculará entonces a partir de la constante de equilibrio de basicidad K_b , que se puede a su vez relacionar con la de acidez K_a del ácido AH:

$$\frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \Rightarrow \quad K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [\text{A}^-]}$$

A partir de la concentración de OH se podrá obtener fácilmente el pH de la disolución. Un procedimiento análogo se emplearía para obtener el pH de una disolución de una catión de una base débil.

3 Disoluciones amortiguadoras, reguladoras o tampón

Son disoluciones capaces de mantener su pH relativamente constante cuando se le adicionan pequeñas cantidades de ácidos o bases, o cuando se varía la dilución. Están formadas por un ácido débil y su base conjugada o por una base débil y su ácido conjugado. En el caso de una disolución reguladora constituida por un ácido débil AH y su base conjugada A⁻, el pH se calcula del siguiente modo:



$$[H^+] \cong K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad pK_a = -\log K_a$$

Tomando logaritmos y cambiando signos en la expresión anterior se obtiene

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

De manera similar se obtiene el pH de una disolución reguladora constituida por una base débil y su ácido conjugado.

Cuando se añaden pequeñas cantidades de un ácido o una base a la disolución amortiguadora, la relación [A⁻]/[HA] se modifica poco y el pH, por tanto, no varía prácticamente. Si un tampón se diluye, se modifican [A⁻] y [HA] pero la relación entre dichas concentraciones no cambia, por lo que el pH permanece constante. En la práctica siguiente, desarrollaremos y haremos uso práctico de este concepto de disolución amortiguadora.

Valoración ácido-base

Si se desea determinar la concentración de un ácido o una base en disolución se le hace reaccionar con una base o ácido (disolución valorante) cuya concentración sea perfectamente conocida. A este proceso se le llama valoración. El punto de equivalencia de una valoración se define teóricamente como el punto en el cual la cantidad de valorante agregado es estequiométricamente equivalente a la sustancia objeto de la determinación. En este punto el número de equivalentes de la sustancia a valorar será igual al número de equivalentes¹ de sustancia valorante

$$V_{\text{base}} \times N_{\text{base}} = \text{Número de equivalentes de base}$$

$$V_{\text{ácido}} \times N_{\text{ácido}} = \text{Número de equivalentes de ácido}$$

¹ El número de equivalentes se calcula dividiendo el número de moles por la valencia del compuesto. Para un ácido diprótico, como es el caso del ácido oxálico, la valencia es, por ejemplo, 2.

En el punto de equivalencia

$$V_{\text{base}} \times N_{\text{base}} = V_{\text{ácido}} \times N_{\text{ácido}}$$

Cuando la reacción se produce entre un ácido fuerte y una base fuerte, el pH correspondiente a la neutralización completa (punto de equivalencia) es 7. Si un ácido débil se valora con una base fuerte, el pH del punto de equivalencia es mayor que 7 (hidrólisis del anión del ácido) y cuando es una base débil la que se valora el pH es menor que 7 (hidrólisis del catión de la base). En todo caso, en el punto de equivalencia se produce un cambio brusco del pH. Por ello, este punto puede detectarse utilizando un pH-metro o mediante el empleo del indicador adecuado.

Indicadores ácido-base

Los fundamentos del uso de indicadores para determinar el pH se han descrito anteriormente. En la tabla siguiente se muestran las propiedades de distintos indicadores

	PKa	Intervalo de viraje (pH)	Color de HIn	Color de In
Violeta de metilo	1.0	0.0-1.6	Amarillo	Violeta
Azul de Timol*	1.0	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
Naranja de Metilo	3.4	3.1-4.4	Rosa	Amarillo
Verde de Bromocresol	4.9	3.8-5.9	Amarillo	Azul
Fenolftaleína	9.0	8.0-9.8	Incoloro	Rojo violeta

*Este indicador presenta un segundo intervalo de viraje entre pH 8 y 9, dando color azul.

Las normas a seguir para el empleo correcto del indicador son las siguientes:

- 1- El intervalo de viraje del indicador debe contener al punto de equivalencia de forma que éste y el punto final de la valoración (aquel en el que el indicador cambia de color) coincidan lo más posible
- 2- Hay que usar cantidades muy pequeñas de indicador para no introducir errores por consumo de reactivos.
- 3- El punto final debe ser el primer cambio neto de color detectable que permanezca durante 20 o 30 segundos.

Patrones primarios

Para preparar disoluciones de concentración perfectamente conocida deben utilizarse sustancias patrón tipo primario (SPTP). Una SPTP debe cumplir los siguientes requisitos: Que su composición sea igual a la fórmula, que sea fácil de purificar, que sea estable a 110 °C, que no tenga agua de cristalización que tenga un peso equivalente alto, que no sea higroscópica y que sea estable en disolución.

Estas sustancias se emplean para preparar disoluciones de normalidad exacta. Para ello se pesa en una balanza de precisión la cantidad adecuada y se disuelve en un volumen conocido, de manera que podemos calcular la normalidad con exactitud.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta práctica se determinará la acidez total de dos disoluciones. La primera es una disolución de ácido fuerte (HCl) en agua y la segunda es un ácido débil (ácido acético) en vinagre. La cantidad de ácido se determinará por medio de una valoración con una base fuerte (NaOH) basándonos, para ello, en los fundamentos explicados anteriormente.

¡ATENCIÓN!: Antes de utilizar las bases o ácidos fuertes (NaOH y HCl en este caso) leer las normas de seguridad R. Y S. de cada reactivo: buscar los códigos correspondientes en las etiquetas de los recipientes y consultar las tablas. Anotar las normas de seguridad en el cuaderno de prácticas.

2.1 Preparación y valoración de una disolución de hidróxido sódico

Cada dos parejas prepararán medio litro (500 ml) de disolución de NaOH ≈ 0.1 M que compartirán entre ellos. Para ello se utiliza el matraz aforado de 1l y se pesa la cantidad adecuada de NaOH en un vaso de precipitado en el granatario. Puesto que el NaOH no puede pesarse con mucha precisión (es un material higroscópico) la concentración de la disolución recién preparada no se conoce con la precisión requerida para la valoración ácido-base. Este problema se soluciona valorando un volumen conocido de disolución de ácido oxálico (patrón primario, ver fundamentos teóricos). Para ello preparamos 100ml de disolución ≈ 0.05 M de ácido oxálico. Éste ácido puede pesarse en la balanza de precisión, por lo que el error en la concentración será pequeño. Calcular la concentración real de ácido oxálico.

La disolución de patrón primario se valora con NaOH, para ello:

- 1- Limpiar la bureta pasando, para ello, 50ml de disolución de NaOH por ella.
- 2- Llenar la bureta con NaOH hasta que el menisco esté justo por encima de la última división de la escala. Enrasar a 50ml. Para ello se coloca un vaso de precipitado debajo de la bureta y se desecha la disolución que caiga en él.
- 3- Transferir 30ml de disolución de ácido oxálico al erlenmeyer. Para ello se utiliza la pipeta de 10ml (es el método más preciso que tenemos para medir éste volumen con el material del que disponemos). Añadir dos gotas de indicador² a la disolución a valorar.
- 4- Antes de comenzar la valoración hay que asegurarse de que se conoce el volumen aproximado de base que ha de añadirse para llegar al punto de equivalencia (p.e.). Por ejemplo, en este caso, utilizaremos 30ml de NaOH aproximadamente ¿Por qué?
- 5- Colocar una hoja de papel blanco sobre el pie del soporte para detectar más fácilmente el cambio de color que tendrá lugar en el punto de equivalencia.
- 6- Añadir NaOH desde la bureta lentamente a la vez que agitamos continuamente el erlenmeyer. Cuando estemos próximos al p.e. añadimos gota a gota, muy lentamente, y continuamos agitando. El punto de equivalencia se alcanza cuando la

² En este caso, usaremos fenolftaleína como indicador.

disolución toma un color rosa pálido que no desaparece tras agitar durante varios segundos. Entonces dejamos de añadir NaOH y anotamos el volumen gastado. Es importante no añadir ni una sola gota más después de detectar el primer cambio de color apreciable y permanente.

- 7- A partir del volumen consumido y de la concentración de ácido oxálico (no olvidar que el ácido oxálico es un ácido diprótico) podemos calcular la concentración de NaOH tal como se explica en el apartado correspondiente de los fundamentos teóricos.

2.2 Valoración de una disolución de ácido fuerte (HCl)

Preparar 100ml (matraz aforado) de disolución HCl ≈ 0.1 M a partir de HCl comercial de 37% en peso³. Para ello llevamos el matraz de 100ml, limpio y seco, a la vitrina, pipeteamos el volumen necesario de HCl (calcular dicho volumen a partir del porcentaje en peso y de la densidad del HCl comercial).

¡ATENCIÓN!:

- 1- NO pipetear con la boca.
- 2- Hemos de asegurarnos que sabemos como utilizar la pera de goma para pipetear antes de realizar la “operación”. Transferir el HCl concentrado directamente al matraz. Todo esto se realiza DENTRO de la vitrina.
- 3- NO sacar la pipeta, llena o vacía, de la vitrina.
- 4- Evitar que la pipeta se llene de agua al contacto con las paredes del matraz, para ello lavaremos y secaremos el matraz convenientemente.

Una vez preparada la disolución HCl ≈ 0.1 M, se valoran 30 ml de ésta siguiendo un procedimiento análogo al del apartado anterior. Tener en cuenta que ahora no hay que volver a limpiar la bureta, sino simplemente rellenar de NaOH y enrasar. No olvidar añadir 2 gotas de indicador. El volumen de NaOH consumido nos permite conocer la concentración de HCl con precisión. En el punto de equivalencia, determinar el pH con el pH-metro y comparar con el pH teórico.

2.3 Determinación de la acidez total de un vinagre comercial

El vinagre contiene una concentración apreciable de ácido acético. En este apartado vamos a determinar la concentración de dicho ácido débil, $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$. Primero hemos de diluir el vinagre ya que la concentración de ácido es muy alta y, si no diluyéramos, se consumiría probablemente más de una bureta de disolución de NaOH 0.1M: diluimos 6 ml de vinagre (medidos con la pipeta), enrasamos con agua hasta 50 ml (probeta de 50ml) y valoramos 30 ml de dicha disolución con la disolución de NaOH. El proceso de valoración es análogo a los anteriores.

En el punto de equivalencia, determinar el pH con el pH-metro y comparar con el pH teórico. Calcular la concentración total de ácido acético en la disolución diluida y en el vinagre sin diluir. Obtener a partir de ahí la “acidez” del vinagre expresada en gramos de acético por 100ml de vinagre y compararlo con la mostrada en la etiqueta del vinagre (expresada normalmente en grados “°”)

³ Es decir, que tendríamos 37 gramos de HCl puro por cada 100 de disolución.

Preguntas

Recuerda que en el cuaderno de prácticas debes incluir: introducción, objetivos, fundamentos, descripción del procedimiento experimental, cálculo de masas a pesar para obtener concentraciones deseadas, masas pesadas realmente y concentraciones resultantes, resultados (volúmenes necesarios para alcanzar puntos de equivalencia), cálculo de concentraciones a partir de la valoración. Además debes: 1) Escribir las reacciones ácido base que tienen lugar. 2) Calcular, teóricamente, el pH en el punto de equivalencia para la valoración de HCl (recuerda que es un ácido fuerte) y para el vinagre (recuerda que el ácido acético es débil, $K_a=1.8 \cdot 10^{-5}$, y por tanto el pH es el de una disolución de acetato de sodio). Comparar con los valores de pH obtenidos con el pH-metro y comentar las diferencias observadas así como las posibles fuentes de error. No olvides las conclusiones.