

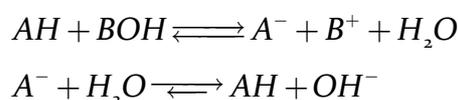
Práctica VI. Determinación del pK de un ácido débil mediante una valoración potenciométrica

Introducción

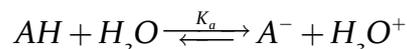
El objeto de esta práctica es la determinación de un pK termodinámico. Esto se puede realizar de dos formas:

- Obtener el pK a distintas fuerzas iónicas y extrapolar a fuerza iónica cero.
- No fijar la fuerza iónica y obtener el pK termodinámico teniendo en cuenta la variación de la fuerza iónica que se produce en la valoración.

Este último es el que se va a seguir en esta práctica. Se va a realizar la valoración potenciométrica de un ácido débil, AH, con una base fuerte, BOH. Las reacciones que se producen son:



En esta disolución, el ácido débil está parcialmente disociado



A la molalidad inicial del ácido la denominaremos **a** y a la molalidad de la base añadida **b**.

Los iones A^- presentes en la disolución proceden del ácido AH valorado y de su disociación. Por lo tanto la molalidad de los iones A^- , m_{A^-} , será igual a la molalidad de estos iones procedentes de la disociación del ácido y, a su vez, igual a la molalidad de los iones hidrógeno, m_{H^+} , más la molalidad de estos iones que aparecen debido al proceso de valoración, **b**, y menos la molalidad de los iones que se han hidrolizado que es igual a la de los iones OH^- , m_{OH^-} . Así:

$$m_{A^-} = b + m_{H^+} - m_{OH^-}$$

Antes de producirse la neutralización completa del ácido, la molalidad del ácido libre, m_{AH} , será

$$m_{AH} = a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}$$

Por otra parte, se define la constante de disociación del ácido como

$$K_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{AH}}$$

y como

$$a_{A^-} = m_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}$$

$$a_{AH} = m_{AH} \cdot \gamma_{AH}$$

se obtiene

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot m_{A^-}}{m_{AH}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} = \frac{a_{H^+} \cdot (b + m_{H^+} - m_{OH^-})}{(a - b) - m_{H^+} + m_{OH^-}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

de donde

$$a_{H^+} = K_a \frac{(a - b) - m_{H^+} + m_{OH^-}}{b + m_{H^+} - m_{OH^-}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

y

$$pH = pK_a + \log \frac{b + m_{H^+} - m_{OH^-}}{a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}} + \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

Según la teoría de Debye-Hückel:

$$\log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} = -A \cdot I^{1/2} + C \cdot I$$

donde A es una constante que depende del disolvente y de la temperatura y C otra constante que depende del electrolito. Si sustituimos esta expresión en la anterior tenemos

$$pH = pK_a + \log \frac{b + m_{H^+} - m_{OH^-}}{a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}} - A \cdot I^{1/2} + C \cdot I$$

y reordenando términos

$$pH - \log \frac{b + m_{H^+} - m_{OH^-}}{a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}} + A \cdot I^{1/2} = pK_a + C \cdot I$$

Si representamos el primer miembro frente a la fuerza iónica de la disolución se obtiene una recta cuya ordenada en el origen (fuerza iónica cero) es el valor del pK termodinámico.

Materiales

- Matraces aforados: 500 mL (2)
- Vasos de precipitado: 100 mL (3)
- Pipetas: 5 mL (1)
- Buretas: 50 ml (1)
- Probetas: 50 ml (1)

Matraces erlenmeyer: 250 ml (1)
Varillas de vidrio
Pipetas Pasteur
Embudo
Botellas: 1 L (2)
Imanes

Instrumentación

pH-metro
Agitador magnético

Procedimiento

Se preparan 500 mL de una disolución de ácido acético de una concentración aproximadamente 0.1 M y otros 500 mL de NaOH 0.3 M. Se contrasta la disolución de NaOH con Ftalato ácido de potasio. Se colocan 50 ml de la disolución de ácido acético en un vaso de precipitado y se le mide el pH. Se le añaden 1 mL de la disolución de NaOH con la bureta, se agita con ayuda del agitador magnético y se vuelve a medir el pH. Se repite esta operación hasta alcanzar un pH aproximadamente igual a 6, y a partir de entonces se añaden volúmenes de 0.5 mL de NaOH, repitiendo la operación hasta que el pH sea aproximadamente igual a 12. Cuando el volumen de NaOH se aproxime al de semivaloración, es decir al punto de equivalencia, los volúmenes de NaOH añadidos deben ser menores para conseguir una mayor precisión en la determinación de dicho punto de equivalencia.

La concentración exacta de ácido acético que había inicialmente se obtiene directamente a partir del volumen de base añadido hasta el punto de equivalencia.

Representar gráficamente el pH frente el volumen de base añadido y se obtendrá una curva cuyo punto de inflexión es el punto de equivalencia. En este punto se debe cumplir que dpH/dV es un máximo. Por lo tanto la representación gráfica de $\Delta pH/\Delta V$ (donde ΔV es el volumen de base añadido cada vez y ΔpH es el aumento de pH originado por la adición de la base) nos da una curva que presenta un máximo en el punto de equivalencia, siendo así más precisa la determinación del mismo.

Obtener el pK_a aparente de la gráfica de pH frente a V. Determinar el pK_a termodinámico del ácido acético teniendo en cuenta la última ecuación, en la cual si no tenemos en cuenta el fenómeno de hidrólisis ni la disociación parcial del ácido débil, podemos simplificarla a

$$pH - \log \frac{b}{a-b} + A \cdot I^{1/2} = pK_a + C \cdot I$$

Obtener el pK_a con esta simplificación, sin tener en cuenta ninguno de los dos fenómenos indicados para el cálculo de la fuerza iónica.

Representar gráficamente

$$pH - \log \frac{b}{a-b} + A.I^{1/2} \quad (*)$$

frente a la fuerza iónica (I) y la ordenada en el origen nos proporcionará el valor del pK_a termodinámico.