

PRÁCTICA 14

DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DEL VINAGRE MEDIANTE VALORACIÓN CON UN INDICADOR Y POR POTENCIOMETRÍA

OBJETIVOS

- Repasar el concepto de neutralización.
- Determinar experimentalmente la concentración de un ácido débil en un producto comercial mediante su neutralización con una base fuerte, utilizando dos técnicas distintas de valoración: mediante un indicador y por potenciometría.
- Conocer las ventajas e inconvenientes de cada una de las técnicas.
- Determinar, a partir de datos experimentales, el punto de equivalencia de la valoración y el pK_a del ácido valorado.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Existen muchos sistemas químicos y biológicos en los que aparecen ácidos débiles o bases débiles, cuya concentración es necesario determinar en muchas ocasiones. Para ello se recurre a realizar una valoración ácido-base, utilizando un agente valorante, que es una disolución de concentración bien conocida, que se hace reaccionar con una muestra problema, hasta alcanzar el punto de equivalencia, que puede determinarse mediante un indicador ácido-base o por una técnica instrumental.

Valoraciones ácido-base.

Los estudios cuantitativos de las reacciones de estequiometría conocida se llevan a cabo de modo conveniente por medio de un procedimiento llamado **valoración**. En el experimento de valoración, una disolución de concentración conocida exactamente (reactivo valorante) se agrega de forma gradual a otra disolución de concentración desconocida (reactivo a valorar) hasta que la reacción química entre las dos disoluciones sea completa. Si se conocen los volúmenes de las dos disoluciones y la concentración de una de ellas, se puede calcular la concentración de la otra disolución. También puede valorarse una disolución de composición de concentración desconocida midiendo el volumen necesario para reaccionar por completo con una cantidad conocida de reactivo valorante (que puede estar en estado sólido) en el matraz y midiendo el volumen de disolución de composición desconocida necesario para producir la reacción completa entre ambos.

Los métodos volumétricos se basan en el hecho de que la concentración del reactivo valorante es conocida dentro del grado de precisión requerido. En este sentido, hay reactivos con los cuales es posible preparar disoluciones de concentración conocida y estable con el tiempo. Estos reactivos se llaman **patrones primarios**. Típicamente, un patrón primario es una especie de elevada pureza, químicamente estable, no higroscópica, de peso equivalente alto, y que tras ser disuelto, da lugar a especies en disolución químicamente estables, es decir, que no sufren cambios químicos por el contacto con la luz, el aire, etc., con lo cual, tras su disolución y enrase a un volumen conocido es posible determinar su concentración con precisión. Por el contrario, un reactivo sólido como el hidróxido sódico no es un patrón primario porque, además de su difícil manipulación, es higroscópico y tiende a carbonatarse en contacto con el CO_2 del aire; todo ello origina un error en la pesada que impide la obtención de datos fiables de concentración, por ello es necesario factorar esta disolución previamente con un patrón primario como el ftalato ácido de potasio.

El punto de equivalencia (p.d.e.) de una valoración es aquel en el cual los reactivos valorando y valorante han reaccionado completamente y con arreglo a la estequiometría de la reacción que ocurre en la valoración. **El punto final** de una valoración es aquél en el que se produce el cambio de alguna propiedad en el medio que indica que ha alcanzado el punto de equivalencia.

Aunque existen varios tipos de valoraciones dependiendo del tipo de reacción (ver prácticas 16, 17 y 18) en este caso estudiaremos una de las más habituales como es la **valoración ácido base**.

De acuerdo con la teoría de Brönsted, un **ácido** es un donador de protones y una **base** un aceptor de protones. Cuando se habla de reacciones ácido-base, se refiere a reacciones de neutralización que involucran la transferencia de un protón del ácido hacia la base. En todas las neutralizaciones que se van a estudiar experimentalmente, ocurrirá la neutralización de un protón, que en disolución se encuentra en forma de catión hidronio H_3O^+ .

En la mayoría de las valoraciones ácido-base, la mezcla de reacción no experimenta ningún cambio visible al llegar al punto de equivalencia. Por este motivo, es necesario disponer de algún indicador que determine el *punto final* y que éste coincida lo más exactamente posible con el *punto de equivalencia*. Puesto que el pH evoluciona durante la valoración y, en particular, en torno al p.d.e., se puede utilizar: a) una disolución de una especie con actividad ácido-base que tenga la particularidad de cambiar de color dentro de un intervalo de pH que contenga el valor del p.d.e.; b) directamente un aparato que mida el pH a lo largo de la valoración, o bien utilizar un conductímetro aprovechando que la conductividad específica de la disolución es función de los iones presentes, etc.

Para la primera parte usaremos los llamados **indicadores ácido-base**. Suelen ser compuestos orgánicos que se comportan como ácidos o bases débiles, con la particularidad de que las formas conjugadas presentan diferente color. El pH al que se produce el cambio de color depende de la naturaleza del indicador. Su valor queda determinado por la posición del equilibrio entre la forma ácida del indicador, simbolizada por HIn , y su base conjugada, simbolizada por In^- : $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, cuando varía la concentración de H_3O^+ el equilibrio se desplaza. Por ejemplo, si el indicador es fenolftaleína en su forma ácida, HIn , es incolora, cuando se reduce la concentración de H_3O^+ del medio el equilibrio se desplaza hacia la derecha y el indicador se transforma casi por completo en su forma básica, In^- , que en este caso es de color rosa. Así pues, es posible distinguir entre una disolución ácida y una básica por adición de una pequeña cantidad de fenolftaleína.

El valor exacto del pH al que se produce el cambio de color de un indicador puede calcularse a partir de la constante de disociación de dicho indicador. Para que el ojo humano aprecie el “cambio de color” se necesita un exceso de entre 5 y 10 veces de una de las dos formas (In^- o HIn). Haciendo esta consideración se obtiene el margen de pH en el cual se produce el cambio de color del indicador: margen de pH = $\text{pK}_a \pm 1$

Según lo anterior, un indicador dado es adecuado para determinar el pH solamente en la zona donde tiene lugar el cambio de color; ahora bien, si el cambio de pH en el p.d.e. es muy grande es posible no ser tan restrictivo en la elección del indicador.

En las valoraciones ácido débil-base fuerte la variación de pH no se produce del mismo modo que en las valoraciones ácido fuerte-base fuerte ($\text{pH}=7,0$), ya que en el punto de equivalencia se ha formado la base conjugada del ácido débil, de modo que $\text{pH}>7,0$. Las posibilidades de elección de un indicador para estas valoraciones son limitadas, dependiendo del pH de hidrólisis de la base conjugada que se forme.

En este tipo de valoraciones, se pueden considerar cuatro etapas, que pueden apreciarse en la figura 1, que representa la evolución del pH de una disolución de ácido acético 0,1 M con NaOH 0,1 M:

- En el punto inicial hay una disolución de un ácido débil, cuyo pH se puede calcular a través de la ecuación de su constante de equilibrio (K_a). En la gráfica corresponde a la ordenada en el origen.
- Entre el punto inicial y el punto de equivalencia, la disolución valorada contiene el ácido débil y la sal de su base conjugada, que se va formando al añadir la base fuerte. Por tanto, es una disolución reguladora, cuyo pH puede calcularse, comprobándose que se mantiene prácticamente constante. Corresponde al tramo aproximadamente horizontal de la gráfica.
- En el punto de equivalencia todo el ácido se ha neutralizado, encontrándose como la sal de su base conjugada. En consecuencia, el pH será básico, y la elección del indicador está condicionada a que su viraje se produzca en torno a éste. En la gráfica corresponde al punto de inflexión.
- Una vez que se haya alcanzado el punto de equivalencia, si se sigue añadiendo la base fuerte el pH se hará muy básico con rapidez. Corresponde al tramo final de la gráfica.

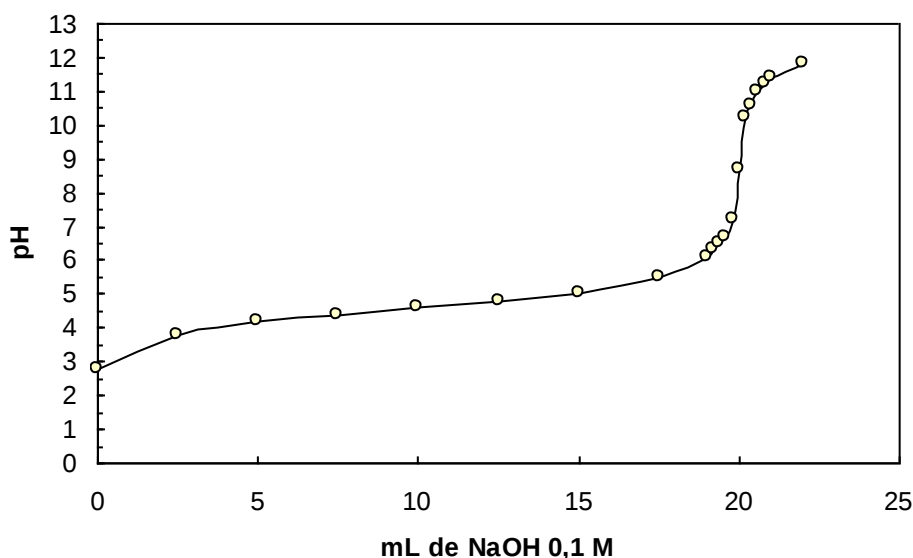


Figura 1.- Variación del pH al valorar 20 mL de ácido acético 0,1 M con NaOH 0,1 M

pH-metro.

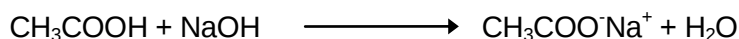
La medida experimental del pH de una disolución se realiza mediante un pH-metro. Este instrumento consta de una sonda de medida (generalmente se trata de un electrodo combinado cuyo funcionamiento se encuentra detallado en la práctica 19) la cual se conecta a un potenciómetro que está calibrado en unidades de pH. El pH-metro mide la diferencia de potencial que existe entre la disolución interior de referencia y la concentración de protones exterior y a través de su calibración interna la convierte en una lectura de pH.

El vinagre.

Las valoraciones ácido débil-base fuerte tienen numerosas aplicaciones prácticas, y muy especialmente cuando se analizan muestras de origen vegetal, pues en estos organismos la acidez del citoplasma y de los fluidos corporales es debida a ácidos débiles. En esta práctica se va utilizar para valorar la acidez de un vinagre comercial.

El vinagre es un producto obtenido por la oxidación del etanol contenido en bebidas alcohólicas de baja graduación gracias a la acción de unos microorganismos conocidos de forma genérica como bacterias acéticas. Puede caracterizarse como una disolución acuosa que contiene diferentes ácidos orgánicos (principalmente ácido acético) además de otros componentes como sulfatos, cloruros, dióxido de azufre, etc. Un índice de la calidad de un vinagre es la denominada **acidez total** (o grado acético) que es la cantidad total de ácidos que contiene el vinagre expresada como gramos de ácido acético por 100 mL de vinagre.

La cantidad total de ácidos presente en una muestra de vinagre puede determinarse fácilmente por valoración con una disolución de hidróxido sódico previamente normalizada, calculándose la concentración en ácido acético a partir de la ecuación de la reacción ácido-base ajustada:



Puesto que la reacción se produce mol a mol, en el punto de equivalencia se cumplirá que:

$$n^\circ \text{ de moles de ácido} = n^\circ \text{ de moles de base}$$



$$M_{\text{ácido}} V_{\text{ácido}} = M_{\text{base}} V_{\text{base}}$$

Por lo tanto, conocidos tres factores de la ecuación anterior podrá calcularse el cuarto.

En el punto de equivalencia de esta valoración el pH de la disolución será básico (debido a la presencia de ion acetato) y, por tanto, para detectar el punto final de esta valoración hay que elegir un indicador que cambie de color al pH adecuado. En este caso, se utiliza fenolftaleína, que a pH inferior a 8 es incolora, mientras que a pH superior a 10 es rosa.

La valoración también puede realizarse por potenciometría, con ayuda de un pH-metro. En este caso, el punto de equivalencia corresponde a aquel en que se produce la variación más rápida del pH (ver figura 1). La mejor forma de determinar el punto de equivalencia es calcular la primera derivada de la curva de valoración, que mide la velocidad de cambio del pH, y que presentará un máximo en el punto de equivalencia. La derivada correspondiente a la figura 1 se muestra en la figura 2, donde se observa nítidamente un máximo, que corresponde al punto de equivalencia. Así puede determinarse con exactitud el punto de equivalencia, y por lo tanto la concentración desconocida.

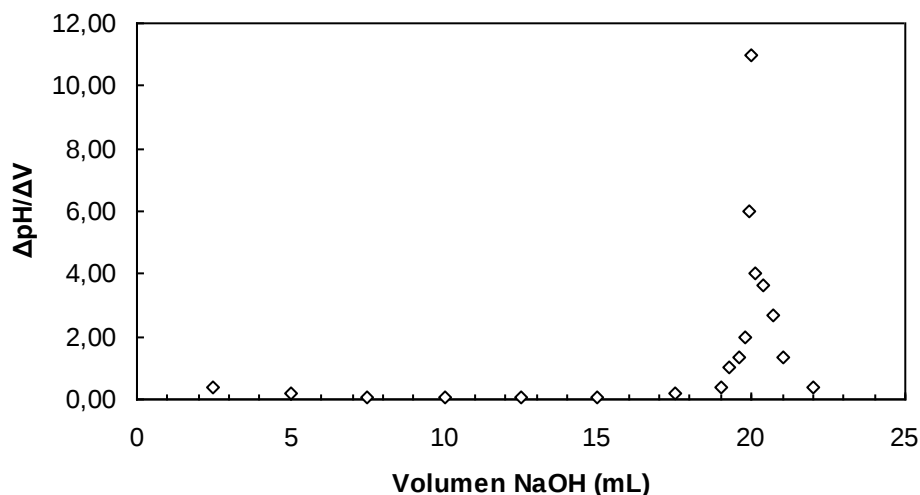
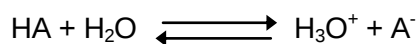


Figura 2.- Derivada de la curva de valoración de ácido acético con hidróxido sódico.

La valoración potenciométrica también permite determinar las constantes de disociación de ácidos y bases, utilizando los valores de pH obtenidos y comparándolos con los teóricos. En este caso, la reacción que tiene lugar puede escribirse como:



Mientras quede ácido en el medio, es decir, antes del punto de equivalencia, es posible calcular el pH teórico empleando la constante de disociación del ácido:



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

Esta última ecuación puede transformarse, tomando logaritmos, en la ecuación de Hendersson-Hasselbalch

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

Si se analizan estas dos ecuaciones, se puede observar que cuando las concentraciones de ácido sin neutralizar y del anión formado en el proceso son iguales, el pH del medio coincide con el $\text{p}K_a$ del ácido, y para esta estequiometría esto sucede exactamente cuando se ha añadido la mitad del volumen de base necesario para alcanzar el punto de equivalencia. Por tanto, a partir de una curva de valoración por potencimetría se puede determinar el $\text{p}K_a$ de un ácido débil.

Hay una diferencia importante entre ambas técnicas de valoración. Cuando se emplea un indicador químico, la valoración termina cuando se produce el viraje del indicador, en las

cercanías del punto de equivalencia. Sin embargo, en las valoraciones potenciométricas es necesario tomar datos antes, en y después del punto de equivalencia, lo que hace que sean más largas. Además, para que la determinación del punto final por potenciometría sea precisa, es necesario tener un buen número de puntos experimentales en la zona del viraje (el viraje completo suele tener lugar en menos de 1,0 mL). Por otra parte, cada dato requiere unos segundos para alcanzar el equilibrio, por lo que la valoración potenciométrica suele considerarse que es un método lento. Así, si se toman datos cada 0,1 mL durante toda la valoración, ésta será excesivamente larga. Por supuesto, de tomarse datos cada 1,0 o 2,0 mL se tardará mucho menos tiempo, pero no habrá puntos suficientes en la zona de viraje. Por ello, muchas veces se puede realizar, antes de la valoración potenciométrica, una valoración rápida con indicador, que permite conocer donde está la zona de viraje, lo que permite optimizar la medida con pH-metro. De este modo, es posible tomar datos cada 0,1 mL en las cercanías del viraje, y cada 1,0 mL antes y después de la zona de viraje, como puede observarse en la figura 2.

MATERIAL Y REACTIVOS

Material

Bureta de 25 mL
 Erlenmeyers de 250 mL
 Probeta de 50 mL
 Pipeta de 2 mL
 Embudo cónico
 Cuentagotas
 Vasos de precipitados de 50 mL y de 250 mL
 pH-metro
 Agitador magnético y barrita agitadora
 Soporte y pinza de bureta
 Matraz aforado de 250 mL
 Varilla de vidrio.
 Vidrio de reloj
 Vial de 20 mL

Reactivos

Tampones de calibración del pH-metro
 Fenolftaleína al 0,20% en etanol
 Hidróxido sódico (sólido)
 Ftalato ácido de potasio 0,100M
 Vinagre comercial

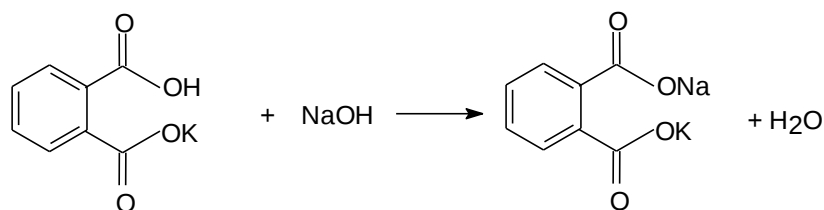
PARTE EXPERIMENTAL

Normalización de la disolución de NaOH

Preparar 250 mL de NaOH de concentración aproximada de 0,1 M. Para conocer con exactitud esta concentración empleamos la disolución patrón de ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)

Evitar el contacto con el hidróxido sódico. Puede causar serias quemaduras en la piel y en los ojos.

La reacción de neutralización que tiene lugar en esta valoración es:



Antes de empezar la valoración se debe preparar la bureta. Para ello es necesario limpiarla y enjuagarla con una porción de la disolución de hidróxido sódico y vaciarla; después se llena la bureta asegurándose que no queda aire en la punta. A continuación en

un erlenmeyer se ponen 10 mL de la disolución patrón de ftalato ácido de potasio con unas 2 ó 3 gotas de indicador.

Antes de comenzar la valoración se puede calcular aproximadamente el volumen necesario para llegar al p.d.e. puesto que se conocen los datos del ftalato ácido de potasio, la concentración aproximada del hidróxido sódico y la estequiometría de la reacción. Para tomar con exactitud el p.d.e. proceder a verter el hidróxido sódico muy lentamente, gota a gota, en las cercanías del volumen calculado. Al inicio de la valoración se produce una coloración en la zona donde caen las gotas de base que se va perdiendo por agitación. Cuando dicha coloración empieza a tardar más en desaparecer estará cerca del punto final de valoración; entonces, debe añadirse la base gota a gota agitando bien entre cada adición. Limpiar las paredes interiores del erlenmeyer vertiendo un poco de agua con ayuda del frasco lavador. El punto final coincidirá con el momento en el que se note que el color rosa-pálido (cuanto más pálido mejor) aparece en todo el volumen de la disolución, aún después de agitar bien durante al menos medio minuto.

Repetir la experiencia en tres ocasiones y calcular la concentración de NaOH como la media de los tres experimentos. Si los valores obtenidos son dispares repetir la valoración hasta obtener una pequeña dispersión.

1^{er} ensayo. Valoración con indicador

Rellenar la bureta con la disolución de base (NaOH) valorada hasta el punto de enrase, anotando el dato de esta lectura y teniendo la precaución de limpiarla previamente con dicha disolución de sosa.

Medir con una pipeta, 2 mL del vinagre a analizar y ponerlo en un erlenmeyer. Añadir unos 100 mL de agua destilada para diluir la muestra y conseguir una disolución débilmente coloreada en la que pueda observarse con claridad el viraje del indicador. Añadir dos gotas de fenolftaleína al 0,20%.

Añadir, gota a gota, la disolución de NaOH desde la bureta al erlenmeyer, agitando continua y suavemente, hasta que se produzca el viraje del indicador. En ese instante se habrá alcanzado el punto final de la valoración. Leer y anotar el volumen de NaOH utilizado. Realizar la valoración por duplicado. En caso de discrepancia entre los resultados, realizar una tercera valoración.

2º ensayo. Valoración por potenciometría

Como cualquier instrumento sensible de laboratorio, el pH-metro debe manejarse cuidadosamente si queremos que funcione con precisión. Debemos observar las siguientes precauciones:

- Los electrodos son frágiles. Manejarlos suavemente todo el tiempo, particularmente cuando se sacan o introducen dentro de los vasos de medida. Evitar el choque del electrodo con las paredes de los vasos de precipitado o con la barrita agitadora.
- La punta del electrodo debe estar sumergida dentro de la disolución a medir. Asegurarse que el nivel del líquido moje el contacto del electrodo de referencia en los electrodos combinados.
- No sacar el electrodo de la disolución cuando el instrumento esté realizando la medida.
- Después de cada lectura, cuando el aparato está en espera, retirar el electrodo de la disolución y aclararlo con un chorro de agua destilada del frasco lavador sobre

un vaso de precipitados. Secar la punta del electrodo con un papel. Sumergir el electrodo en una nueva disolución de medida o en agua destilada.

- Entre operaciones, la punta del electrodo debe sumergirse en agua destilada.
- Calibración del pH-metro: previamente a ser utilizado, el pH-metro debe calibrarse utilizando disoluciones reguladoras de pH. Debido a que su valor de pH no se modifica, las soluciones reguladoras de pH son buenas disoluciones de referencia; aquí utilizaremos tres tampones calibrados, siguiendo las instrucciones dadas por el fabricante.

Rellenar la bureta con la disolución de base (NaOH) valorada hasta el punto de enrase, anotando el dato de esta lectura.

Medir con una pipeta, 2 mL del vinagre a analizar y ponerlo en un vaso de precipitados de 250mL. Añadir unos 100 mL de agua destilada para diluir la muestra.

Colocar el vaso de precipitados con la muestra sobre el agitador magnético, y poner el imán en su interior. Sumergir en la muestra el electrodo del pH-metro. En caso necesario, se añadirá agua destilada para que quede perfectamente sumergida la membrana del electrodo. Poner en marcha el agitador magnético, evitando que la barrita agitadora toque la membrana del electrodo. Añadir, gota a gota, la disolución de NaOH desde la bureta al vaso, tomando lecturas de pH cada 1,0 mL de base añadida al comienzo, y posteriormente cada 0,1 mL cuando se llegue a las cercanías del punto de equivalencia (1,0 mL antes, teniendo en cuenta los resultados del primer ensayo). Cuando la variación del pH vuelva a hacerse más lenta, 1 mL más allá del punto de equivalencia, se vuelve a medir 4 o 5 puntos más cada 1 mL para terminar la valoración. Debe recordarse que la medida del pH se toma cuando la lectura se estabiliza.

Precauciones de seguridad

Las disoluciones sobrantes de los ensayos se depositarán en los recipientes correspondientes a disoluciones básicas.

RESULTADOS Y CUESTIONES

1. Rellenar la tabla dada a continuación que hace referencia a la valoración de hidróxido sódico. Recordar que en el p.d.e. el número de moles de ácido es igual al de base, pudiéndose aplicar: $V_A M_A = V_B M_B$. De aquí pondremos conocer, la concentración real de la disolución de hidróxido sódico.

	mL de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Moles de NaOH
1ª valoración		
2ª valoración		
3ª valoración		

Molaridad media del hidróxido sódico

2. Si se añadiese agua al matraz erlenmeyer, en la normalización de la disolución de NaOH ¿se modificará el resultado de la valoración? Razonar la respuesta

3. A la vista de los conocimientos adquiridos en esta práctica, indicar qué error se cometió en la práctica 5 (Calor de neutralización).

4. Completar la siguiente tabla, referida a la valoración de la acidez del vinagre con indicador.

	1ª valoración	2ª valoración	
Volumen de vinagre (mL)			
Volumen de NaOH (mL)			
Moles de ácido en el vinagre			Valor medio
Molaridad del ácido acético en el vinagre			
Acidez del vinagre como porcentaje (p/V) de ácido acético en el vinagre			

5. Representar gráficamente la curva de valoración del vinagre por potenciometría, y calcular el punto de equivalencia y el pK_a del ácido.

6. Completar la siguiente tabla, que hace referencia a la valoración de la acidez del vinagre por potenciometría

Volumen de vinagre (mL)	1ª valoración
Volumen de NaOH (mL)	
Moles de ácido en el vinagre	
Molaridad del ácido acético en el vinagre	
Acidez del vinagre como porcentaje (p/V) de ácido acético en el vinagre	

7. Explicar las diferencias entre los resultados de los dos tipos de valoraciones. ¿Cuál es la más precisa y cuál es la más rápida?

8. En una valoración queda un poco de agua o una gota de aire en la bureta cuando se rellena con el reactivo correspondiente. ¿Influye el agua o el aire en el resultado de la valoración? Razonar la respuesta.

9. Con los datos obtenidos en la valoración con indicador, calcular el pH de la disolución en el punto de equivalencia (considerar $V=100$ mL). ¿Podría utilizarse rojo de metilo como indicador para esta valoración? ¿Y azul de bromotimol? Consultar libros de texto.

10. ¿Cómo sería la curva de valoración de un ácido diprótico débil con una base fuerte? Dibujar una curva aproximada de esa valoración, y también la correspondiente a la valoración de una base débil con un ácido fuerte.

BIBLIOGRAFÍA

- Gómez, M.; Matesanz, A.I.; Sánchez, A.; Souza, P. *Laboratorio de Química*. 2ª ed. Práctica 6. Ed. Ediciones UAM, 2005.
- Martínez Urreaga, J.; Narros Sierra, A.; De La Fuente García-Soto, M.M.; Pozas Requejo, F.; Díaz Lorente, V.M. *Experimentación en Química General*. Capítulo 3. Ed. Thomson Paraninfo, 2006.
- Petrucci, R.H.; Harwood, W.S.; Herring, F.G. *Química General*. 8ª ed. Capítulos 17 y 18. Ed. Prentice Hall, 2003.