

# **Sobre el efecto de la temperatura en la constante de disociación de un ácido débil**

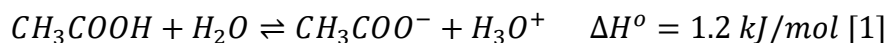
Evaluación Interna Química NM

Código del alumno: jsx364

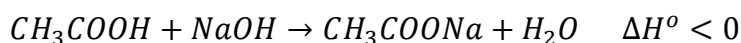
Convocatoria mayo 2022

# 1. EVALUACIÓN

En este trabajo se sigue la pregunta de investigación: ¿Cómo afecta la temperatura a la constante de disociación de un ácido débil? Para responderla, se trabajará con la reacción de la disociación del ácido acético:



Recordamos que  $K_a$ , la constante de disociación, o  $pK_a$  ( $pK_a = -\log_{10}(K_a)$ ) marca el equilibrio químico en esta reacción. También se trabajará con la reacción de neutralización entre ácido acético e hidróxido de sodio:



En este trabajo se observará el cambio de  $pK_a$  a través de diferentes curvas de titulación a distintas temperaturas. Con el fin de obtener la constante de disociación, se usará el método de Gran conjuntamente con la ecuación de Henderson-Hasselbalch (ambas explicadas en el fundamento teórico).

Planteamos la siguiente hipótesis de los resultados del trabajo: “Debido a que  $pK_a$  describe un equilibrio químico de una reacción endotérmica, seguirá el Principio de Le Châtelier y  $pK_a$  disminuirá con el aumento de temperatura” (equivalente a decir que  $K_a$  aumenta ( $pK_a = -\log_{10}(K_a)$ )).

Los objetivos marcados son los siguientes:

- Estudiar las distintas propiedades de una curva de titulación
- Observar el efecto que hace la temperatura a una curva de titulación.
- Entender cómo funciona el método de Gran y de qué se trata la ecuación de Henderson-Hasselbalch.
- Obtener  $pK_a$  a diferentes temperaturas y sacar las conclusiones adecuadas.

## 1.1 Motivación Personal

El aumento de las concentraciones de  $CO_2$  en la atmósfera (polución) es el responsable de un proceso conocido como acidificación de los océanos. El agua del océano acostumbra a tener un  $pH$  que oscila entre 8 y 8.3, contiene una disolución reguladora de  $pH$  formada por especies:  $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ . Debido a la absorción de una gran cantidad de  $CO_2$ , el equilibrio de estas reacciones que regulan el  $pH$  se ve afectado y el  $pH$  disminuye.

No obstante, la polución atmosférica también es responsable de un aumento de la temperatura en la superficie de nuestro planeta. Entonces, me pregunté si el aumento de la temperatura también podría contribuir a la acidificación de los océanos. Para estudiar la variación del  $pH$

en función de la temperatura, decidí fijarme en la variación de la constante  $pK_a$ . La constante está directamente relacionada con el  $pH$  de una disolución de un ácido débil porque describe como de disociado está el ácido.

## 1.2 Fundamento Teórico

### Valoración ácido base y curva de titulación [2]:

Una valoración es el estudio de una reacción ácido-base. Se basa en la medida de volumen necesario de valorante para reaccionar en su totalidad con el analito. Para saber cuándo la reacción se ha completado se observa el  $pH$  de la disolución. Normalmente, se monitoriza el  $pH$  usando un indicador o un pH-metro.

Estas reacciones se pueden describir como un ácido reaccionando con una base y se obtiene sal más agua:

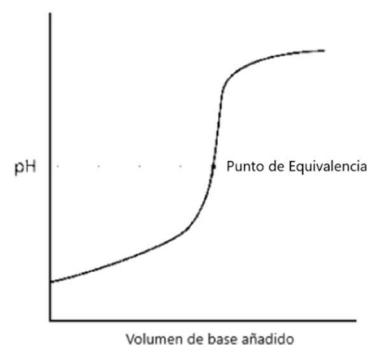
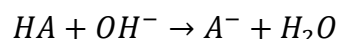


Gráfico 1: gráfico de ejemplo de una curva de titulación

El gráfico entre el  $pH$  de la disolución y el volumen de base añadido es conocido como una curva de titulación (Figura 1). Notemos que este ejemplo solo funciona con ácidos monopróticos (en un ácido diprótico se forman dos curvas con dos puntos de equivalencia).

### Indicadores de $pH$ [3], [4], [5]:

Son ácidos o bases débiles cuyas formas ácidas (protonadas,  $HI$ ) y básicas (desprotonadas,  $I^-$ ) tienen distinto espectro de absorción. En este trabajo se trabaja con la fenolftaleína, un indicador de  $pH$ , cuyo intervalo de viraje es de 8.0 – 9.8, dando un color violeta. En una valoración, el volumen de valorante necesario para producir el viraje del indicador correspondiente es conocido como el punto final.

### Constante de disociación y la linealización de Gran [6], [7]:

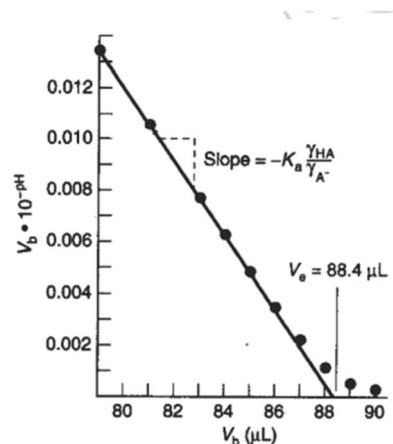
Consideremos el ácido débil  $HA$ , debido a que es débil este solo se disocia parcialmente, creando un equilibrio que depende de la constante de equilibrio o de disociación:  $K_a$ ,  $pK_a$ .

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a = \frac{[H^+]\gamma_{H^+} \cdot [A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}} \quad pK_a = -\log_{10}(K_a)$$

Donde  $\gamma_M$  se trata del coeficiente de actividad de una molécula  $M$ . Notemos que podemos aproximar la concentración de  $[A^-]$  y  $[HA]$  si se considera que 1 mol de nuestra base ( $NaOH$ ) reacciona con 1 mol de nuestro ácido débil  $HA$  que se descompone a 1 mol de  $A^-$ . Con esta consideración, a partir de la ecuación anterior se obtiene que en una valoración ácido-base:

$$V_b \cdot 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a (V_e - V_b) = -\frac{K_a \cdot \gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} V_b + \frac{K_a \cdot \gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} V_e;$$

Donde  $V_b$  es el volumen de valorante ( $NaOH$ ) añadido y  $V_e$  es el volumen de valorante en el punto de equivalencia. Esta ecuación se conoce como linealización de Gran y describe una recta cuando se representa  $V_b \cdot 10^{-pH}$  en función de  $V_b$  y  $-\frac{K_a \cdot \gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}$  es constante. Este gráfico es conocido como el método de Gran, (“Gran plot”, en inglés). Un ejemplo de la linealización de Gran se puede apreciar en la figura 2.



Aunque podríamos calcular  $K_a$  a partir de la pendiente, como no sabemos el valor numérico de los coeficientes de actividad y estos dependen de la temperatura, debido a que estamos estudiando el efecto de la temperatura sobre  $K_a$ , hemos de calcular  $K_a$  de otra manera. Entonces usaremos la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

Gráfico 2: gráfico de ejemplo de una linealización de Gran [6]

#### Ecuación de Henderson-Hasselbalch [8]:

La ecuación de Henderson-Hasselbalch es una expresión utilizada en química para calcular el pH de ácidos monopróticos, haciendo uso de las concentraciones en equilibrio entre un ácido y de su correspondiente base conjugada, se obtiene:

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right);$$

Fijémonos que la igualdad  $pH = pK_a$ , se cumple cuando  $[A^-] = [HA]$ , ya que  $\log(1) = 0$ . Así mismo, considerando la misma aproximación en la que establecemos que cada mol de  $OH^-$  genera 1 mol de  $HA$ :

Inicio de la valoración ( $V_o$ ): toda  $[HA]$ ; Punto de equivalencia ( $V_e$ ): toda  $[A^-]$ ;

Punto medio de la valoración ( $0.5 \cdot V_e$ ):  $[HA] = [A^-]$

Notemos que la igualdad se cumple cuando  $V_b = 0.5 \cdot V_e$ . Este volumen es conocido como punto medio de equivalencia ( $V_{e/2}$ ). Como consecuencia, usando la curva de titulación, podemos estudiar el  $pH$  en  $V_{e/2}$  de base añadida y obtenemos  $pK_a$  ( $pK_a = -\log(K_a)$ ).

### 1.3 Materiales

Los materiales utilizados para realizar esta práctica son:

- Bureta Graduada ( $50.0 \pm 0.1$ ) ml
- Pipeta Graduada ( $25.0 \pm 0.1$ ) ml
- Cuentagotas
- NaOH ( $1.000 \pm 0.001$ ) M

- Termómetro ( $150 \pm 1$ )°C
- pH-metro ( $0.00 - 14.00 \pm 0,01$ )
- Pinzas
- Placa calefactora eléctrica con agitador magnético
- Aspirador de cremallera
- Vinagre de Vino Blanco ( $6^\circ$ )
- Fenolftaleína ( $C_{20}H_{14}O_4$ ), (1%)
- Soporte universal
- Nueces
- Vaso de precipitados (100 ml)
- Probeta Graduada ( $50.0 \pm 0.5$ ) ml

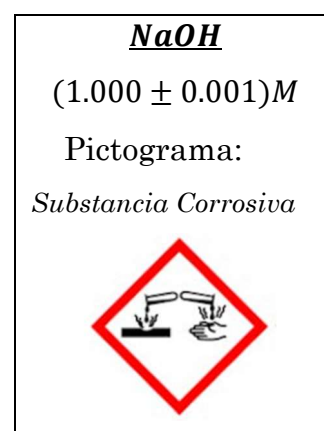
Debido al poco control que se tenía sobre la placa calefactora eléctrica con agitador magnético, la temperatura oscilaba mucho y no se mantenía del todo constante, como solución le hemos atribuido una incertidumbre de cinco grados centígrados al termómetro.

#### Seguridad:

Dentro de los reactivos tenemos presente el  $NaOH$ , al trabajar con este reactivo hemos de tener en cuenta que es un material corrosivo y son, por ejemplo:

- Los que atacan y destruyen los metales
- Los que queman la piel y/o los ojos de contacto o de proyección.

Así pues, tengamos en cuenta esto al trabajar con el material. Se lleva gafas de protección, bata de laboratorio y guantes de látex.



#### Cuestiones ambientales:

Una vez terminado el experimento, hemos de neutralizar todas las sustancias ácidas o básicas obtenidas como producto. Después, podemos dispensar de ellas haciendo uso del fregadero.

## 1.2 Variables

Dependiente: Punto de equivalencia:  $V_e \rightarrow$  Volumen de base añadida en que la disolución que se está neutralizando se encuentra en un  $pH$  neutro.

Independiente: Temperatura:  $^\circ C \rightarrow$  Temperatura de la disolución que está realizando la reacción de neutralización.

Controladas: Durante el experimento se han controlado diferentes variables que pudieran haber perturbado los resultados: la presión ambiental ( $998.7 \pm 0.1$ )hPa, la humedad ( $33 \pm 1$ )%, la concentración de vinagre de vino blanco ( $6^\circ$ ) y el hidróxido de sodio usado (mantener la misma concentración de los reactivos), el volumen de vinagre de vino usado ( $25.0 \pm 0.5$ ) ml, usar los mismos instrumentos de medición para cada parte del experimento. Uno de las variables controladas más importantes, es el efecto de la temperatura sobre el

electrodo del pH-metro. Es necesario tomar las medidas necesarias indicadas por el fabricante para que la temperatura no cause problemas en el electrodo.

## 2. PROCEDIMIENTO

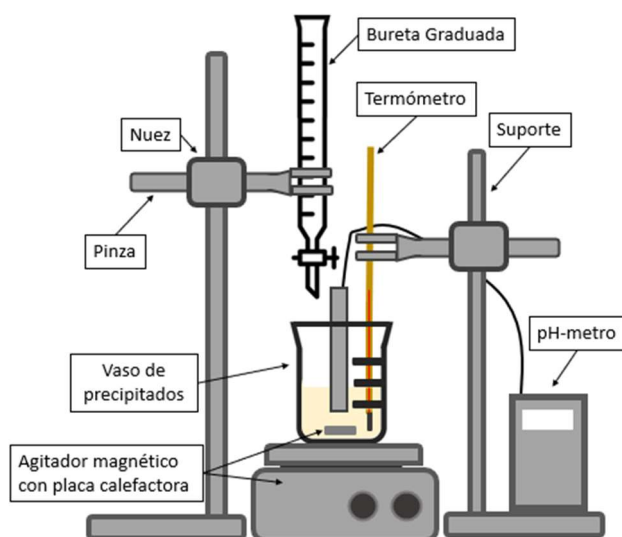
Para realizar esta práctica se siguen los siguientes procedimientos:

### Montaje:

1. Se montan dos soportes universales con una nuez y una pinza en cada uno.
2. Se enchufa la placa calefactora eléctrica con agitador magnético y encima se colca el vaso de precipitados. Dentro del vaso de precipitados se coloca la barra de agitación.
3. Después se sujeta con los soportes universales la bureta graduada y el termómetro.
4. Finalmente se calibra el pH-metro (Para preparar las soluciones de calibración (buffers) debemos tener en cuenta la temperatura de trabajo y respetar las indicaciones del fabricante, este punto es crítico para evitar errores de medida).
5. Una vez realizados todos estos pasos, se puede realizar el experimento de forma repetida a distintas temperaturas (variando la potencia de la placa calefactora eléctrica).

### Experimento:

1. Se miden 25 ml de vinagre de vino blanco (6°) con la pipeta graduada y la aspiradora de cremallera. Los 25 ml de vinagre de vino blanco se transfieren al vaso de precipitados y se le añade 1-2 gotas de fenolftaleína 1%. También se miden 40 ml de NaOH (1M) con la probeta graduada. Los 40 ml de NaOH se depositan en la bureta graduada.
2. Seguidamente se coloca el termómetro de manera que la punta de este no este tocando con el vaso de precipitados, pero esté sumergido en el vinagre. También se coloca la bureta graduada y se sumerge el pH-metro. (Figura 1).



*Figura 1: esquema del montaje usado en el experimento*

- Finalmente, se abre la llave de paso y se deja caer el  $NaOH$  a intervalos de 1 ml. Entre cada intervalo se asegura que esté homogeneizado con el agitador magnético y se anota la medida que marca el pH-metro. Se recomienda que cuando la disolución esté dentro del intervalo de 5.5-11 de pH, se tomen medidas cada 0.2 – 0.3 ml, debido a lo rápido que sucede el cambio. Así mismo, también se toma nota del momento de viraje de la fenolftaleína.
- Se realizan 3 repeticiones, en cada una de las diferentes temperaturas y se calculan las medias aritméticas de los valores de  $pH$  por volumen de base añadida (las incertidumbres se mantienen constantes, pero ganamos exactitud).

### 3. ANÁLISI

Al principio del experimento, el vinagre toma un color ámbar amarillo, su olor es penetrante, y tiene un gusto ácido y picante. A medida que se llega a un  $pH$  más neutro se puede observar un cambio de color repentino (color lila de la fenolftaleína) que desaparece al homogeneizar la solución. Cuando el  $pH$  pasa a ser más ácido, el color lila se mantiene. Siguiendo el procedimiento, después de realizar la valoración ácido-base a diferentes temperaturas, obtenemos las Tablas 2, 3, 4 y 5. En estas tablas se puede ver marcado con el color lila el volumen en que se produce el cambio de color de la Fenolftaleína. Este cambio de color, de incoloro a violeta, se usa para asegurarse de que los resultados obtenidos a lo largo del trabajo sean coherentes y concuerden con lo que podemos observar cualitativamente (se compara el punto final con el punto de equivalencia).

TABLA 2: Media aritmética de las valoraciones de la neutralización de  $CH_3COOH$  con  $NaOH$  a 20°C

$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$
0.0	2.55	25.0	5.22	28.0	5.71	30.3	10.75
1.0	3.24	26.0	5.36	28.5	5.89	.....	.....
.....	.....	27.0	5.51	29.0	6.11	34.0	12.21
24.0	5.11	27.5	5.62	30.0	9.3	35.0	12.25

TABLA 3: Media aritmética de las valoraciones de la neutralización de  $CH_3COOH$  con  $NaOH$  a 40°C

$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_{NaOH} (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$
0.0	2.41	26.5	5.51	27.8	5.89	28.8	7.01
1.0	3.11	27.0	5.65	28.0	6.01	29.0	9.85
.....	.....	27.3	5.71	28.3	6.21	.....	.....
26.0	5.42	27.5	5.81	28.5	6.37	35.0	11.99

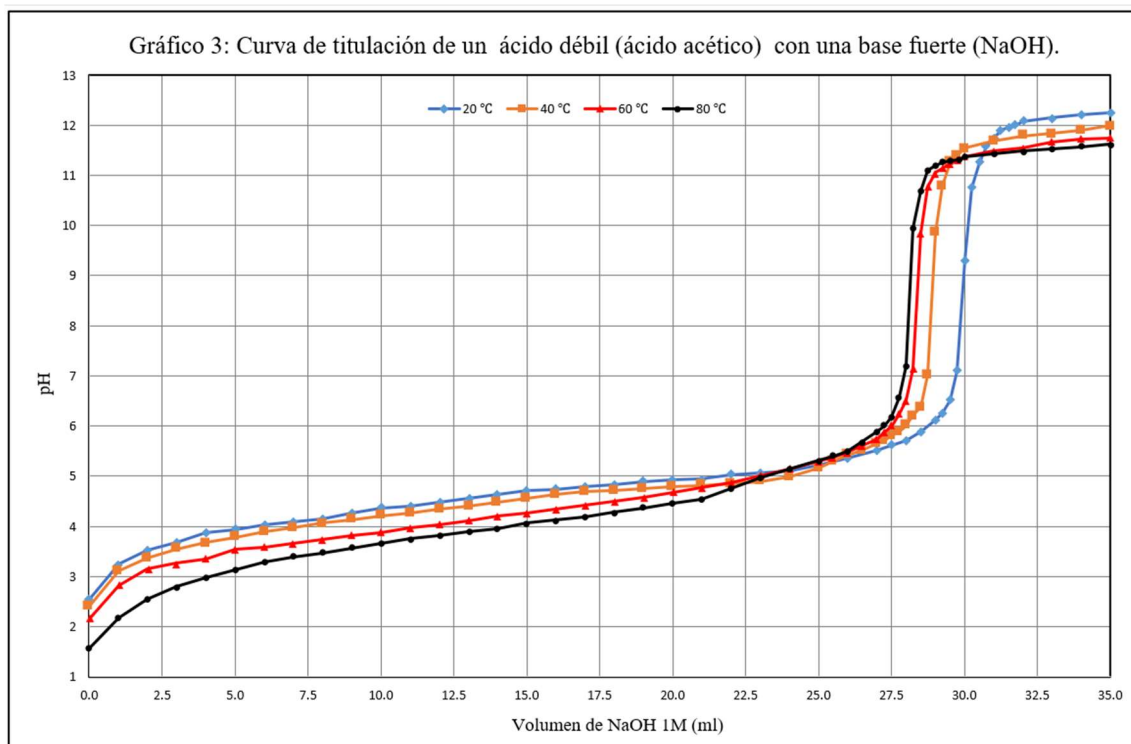
TABLA 4: Media aritmética de las valoraciones de la neutralización de  $CH_3COOH$  con  $NaOH$  a  $60^\circ C$

$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$
0.0	2.15	26.0	5.48	27.5	5.99	28.5	9.85
1.0	2.81	26.5	5.61	27.8	6.23	.....	.....
.....	.....	27.0	5.73	28.0	6.51	34.0	11.72
25.5	5.38	27.3	5.88	28.3	7.13	35.0	11.75

TABLA 5: Media aritmética de las valoraciones de la neutralización de  $CH_3COOH$  con  $NaOH$  a  $80^\circ C$

$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$pH$ $\pm 0.01$
0.0	1.57	25.5	5.4	27.3	6.01	28.3	9.95
1.0	2.18	26.0	5.49	27.5	6.18	.....	.....
.....	.....	26.5	5.68	27.8	6.56	34.0	11.57
25.0	5.31	27.0	5.89	28.0	7.19	35.0	11.62

Representando estas tablas en un gráfico de  $pH$  en función del volumen de  $NaOH$  añadido, obtenemos la curva de titulación (Gráfico 3). En este gráfico no se representan las barras de error porque el objetivo del gráfico es observar la variación entre las curvas de titulación y añadir las barras de error hace difícil interpretar el gráfico (además no tienen ningún valor añadido porque no se hace ningún cálculo usando el gráfico).



En este gráfico podemos observar que las curvas de titulación de mayores temperaturas llegan al punto de equivalencia usando menos volumen de  $NaOH$ . Se han ligado los puntos



del gráfico para facilitar la su interpretación y diferenciar las rectas. Esto es lo mismo que decir que el volumen de equivalencia es menor para las curvas de mayor temperatura.

Para cuantificar  $V_e$  en cada temperatura, se calcula  $V_b 10^{-pH}$  y su incertidumbre (Tabla 6, 7, 8 y 9). A la hora de calcular la incertidumbre de  $V_b \times 10^{-pH}$ , se usa la siguiente norma de propagación de incertidumbres:

$$x \pm \Delta x; \quad y = f(x); \quad \Delta y = \left| \frac{df(x)}{dx} \right| \Delta x; [9]$$

Considerando que  $f(x) = 10^{-x}$  obtenemos que la incertidumbre absoluta de  $10^{-pH}$  es:

$$\Delta 10^{-pH} = |-10^{-pH} \ln(10)| \cdot \Delta pH = 10^{-pH} \ln(10) \cdot \Delta pH;$$

Esto, junto con que al multiplicar dos valores se suman y la incertidumbre relativa del producto es la suma de las incertidumbres relativas, obtenemos que la incertidumbre de  $V_b \times 10^{-pH}$  és:

$$\frac{\Delta(V_b \times 10^{-pH})}{V_b \times 10^{-pH}} = \frac{\Delta V_b}{V_b} + \frac{\Delta 10^{-pH}}{10^{-pH}}; \Delta(V_b \times 10^{-pH}) = \left( \frac{\Delta V_b}{V_b} + \ln(10) \cdot \Delta pH \right) V_b \times 10^{-pH}$$

TABLA 6: Valores de  $V_b \cdot 10^{-pH}$  entre  $0.9 V_e$  y  $V_e$  con sus incertidumbres a una temperatura de 20°C

$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$
26.0	$1.13 \times 10^{-4}$	$0.04 \times 10^{-4}$	29.0	$2.25 \times 10^{-5}$	$0.06 \times 10^{-5}$
27.0	$8.34 \times 10^{-5}$	$0.23 \times 10^{-5}$	29.3	$1.64 \times 10^{-5}$	$0.05 \times 10^{-5}$
27.5	$6.60 \times 10^{-5}$	$0.18 \times 10^{-5}$	29.5	$9.12 \times 10^{-6}$	$0.25 \times 10^{-6}$
28.0	$5.46 \times 10^{-5}$	$0.15 \times 10^{-5}$	29.8	$2.36 \times 10^{-6}$	$0.07 \times 10^{-6}$
28.5	$3.67 \times 10^{-5}$	$0.10 \times 10^{-5}$			

TABLA 7: Valores de  $V_b \cdot 10^{-pH}$  entre  $0.9 V_e$  y  $V_e$  con sus incertidumbres a una temperatura de 40°C

$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$
26.0	$1.13 \times 10^{-4}$	$0.04 \times 10^{-4}$	29.0	$2.25 \times 10^{-5}$	$0.06 \times 10^{-5}$
27.0	$8.34 \times 10^{-5}$	$0.23 \times 10^{-5}$	29.3	$1.64 \times 10^{-5}$	$0.05 \times 10^{-5}$
27.5	$6.60 \times 10^{-5}$	$0.18 \times 10^{-5}$	29.5	$9.12 \times 10^{-6}$	$0.25 \times 10^{-6}$
28.0	$5.46 \times 10^{-5}$	$0.15 \times 10^{-5}$	29.8	$2.36 \times 10^{-6}$	$0.07 \times 10^{-6}$
28.5	$3.67 \times 10^{-5}$	$0.10 \times 10^{-5}$			

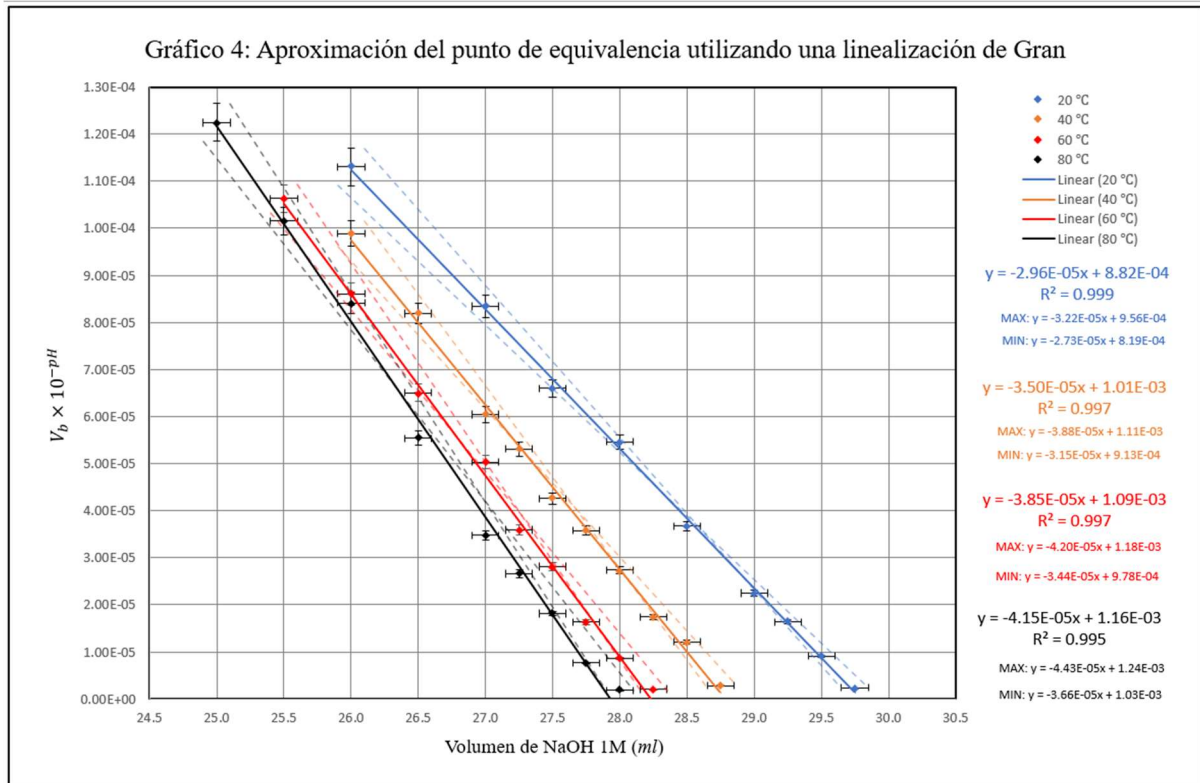
TABLA 8: Valores de  $V_b \cdot 10^{-pH}$  entre  $0.9 V_e$  y  $V_e$  con sus incertidumbres a una temperatura de 60°C

$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$	$V_b (ml)$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$
26.0	$1.13 \times 10^{-4}$	$0.04 \times 10^{-4}$	29.0	$2.25 \times 10^{-5}$	$0.06 \times 10^{-5}$
27.0	$8.34 \times 10^{-5}$	$0.23 \times 10^{-5}$	29.3	$1.64 \times 10^{-5}$	$0.05 \times 10^{-5}$
27.5	$6.60 \times 10^{-5}$	$0.18 \times 10^{-5}$	29.5	$9.12 \times 10^{-6}$	$0.25 \times 10^{-6}$
28.0	$5.46 \times 10^{-5}$	$0.15 \times 10^{-5}$	29.8	$2.36 \times 10^{-6}$	$0.07 \times 10^{-6}$
28.5	$3.67 \times 10^{-5}$	$0.10 \times 10^{-5}$			

TABLA 9: Valores de  $V_b \cdot 10^{-pH}$  entre  $0.9 V_e$  y  $V_e$  con sus incertidumbres a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$

$V_b \text{ (ml)}$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$	$V_b \text{ (ml)}$ $\pm 0.1$	$V_b \cdot 10^{-pH}$	$\Delta V_b \cdot 10^{-pH}$
26.0	$1.13 \times 10^{-4}$	$0.04 \times 10^{-4}$	29.0	$2.25 \times 10^{-5}$	$0.06 \times 10^{-5}$
27.0	$8.34 \times 10^{-5}$	$0.23 \times 10^{-5}$	29.3	$1.64 \times 10^{-5}$	$0.05 \times 10^{-5}$
27.5	$6.60 \times 10^{-5}$	$0.18 \times 10^{-5}$	29.5	$9.12 \times 10^{-6}$	$0.25 \times 10^{-6}$
28.0	$5.46 \times 10^{-5}$	$0.15 \times 10^{-5}$	29.8	$2.36 \times 10^{-6}$	$0.07 \times 10^{-6}$
28.5	$3.67 \times 10^{-5}$	$0.10 \times 10^{-5}$			

Así pues, se representa  $V_b 10^{-pH}$  en función de  $V_b$  (Gráfico 4).



Obtenemos el valor del volumen de equivalencia extrapolando el punto de corte en que  $V_b \times 10^{-pH} = 0$  (en el que corta con el *eje X*). Se representan las incertidumbres y se usa la recta de pendiente máxima y mínima para obtener la incertidumbre de  $V_e$  (el máximo entre la diferencia entre  $V_e$  y el punto de corte de las pendientes máximas y mínimas). Como ejemplo, tomaremos la linealización de Gran de la curva de titulación a  $20^\circ\text{C}$ :

$$\Delta V_e = \max\{|V_e - V_{e_{MIN}}|, |V_e - V_{e_{MAX}}|\}$$

$$\text{Línea de tendencia: } V_b \times 10^{-pH} = -2.96 \times 10^{-5} V_b + 8.82 \times 10^{-4};$$

$$\text{Línea de máxima pendiente: } V_b \times 10^{-pH} = -3.22 \times 10^{-5} V_{b_{MAX}} + 9.56 \times 10^{-4};$$

$$\text{Línea de mínima pendiente: } V_b \times 10^{-pH} = -2.73 \times 10^{-5} V_{b_{MIN}} + 8.19 \times 10^{-4};$$

$$0 = -2.96 \times 10^{-5} V_b + 8.82 \times 10^{-4} \Rightarrow V_b = 29.8 \text{ ml} \Rightarrow V_e = 29.8 \text{ ml}$$

$$\text{MAX: } 0 = -3.22 \times 10^{-5} V_{b_{MAX}} + 9.56 \times 10^{-4} \Rightarrow V_{b_M} = 29.7 \text{ ml} \Rightarrow V_{e_{MAX}} = 29.7 \text{ ml};$$

$$MIN: 0 = -2.73 \times 10^{-5} V_{b_{MIN}} + 8.19 \times 10^{-4} \Rightarrow V_{b_{MIN}} = 30.0 \text{ ml} \Rightarrow V_{e_{MIN}} = 30.0 \text{ ml};$$

$$\Delta V_e = \max(|V_e - V_{e_{MIN}}|, |V_e - V_{e_{MAX}}|) = \max(|29.8 - 30.0|, |29.8 - 29.7|) = 0.2 \text{ ml}$$

$$V_e = (29.8 \pm 0.2) \text{ ml}$$

Una vez hemos obtenido los valores del volumen de equivalencia, podemos obtener  $pK_a$  usando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, haciendo uso del valor del punto de equivalencia medio ( $V_{e/2}$ ). Recordemos:

$$V_{e/2} = 0.5V_e; \Delta V_{e/2} = \left(\frac{\Delta V_e}{V_e}\right) V_{e/2} = 0.5\Delta V_e;$$

Notemos que para aplicar la ecuación de Henderson-Hasselbalch, se necesita el valor de  $pH$  de la curva de titulación en  $V_{e/2}$ , pero nuestra curva de titulación no esta definida en todos los puntos. Como solución, definimos la recta que pasa por los dos puntos más cercanos de los que sí que tenemos medidas de  $pH$ . Después, evaluamos la recta en  $x = V_{e/2}$ , obteniendo el  $pH$  ( $pH = pK_a$ ). Como ejemplo, tomamos el valor de  $V_{e/2}$  a la temperatura de 20°C:

$$\text{recta que passa por } (x_1, y_1) \text{ y } (x_2, y_2): \quad y - y_1 = \left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right) (x - x_1)$$

$$V_{e/2} = 14.9 \text{ ml}; 14.0 < V_{e/2} < 15.0$$

$$14.0 \text{ ml } V_b \rightarrow pH = 4.64; \quad P_1 = (14.0, 4.64)$$

$$15.0 \text{ ml } V_b \rightarrow pH = 4.71; \quad P_2 = (15.0, 4.71)$$

$$\text{Recta que pasa por } P_1 \text{ y } P_2: pH = 0.07 \cdot V_b + 3.66;$$

$$x = V_{e/2} = 14.9 \text{ ml} \Rightarrow pH = 0.07(14.9) + 3.66 = 4.70 \Rightarrow pK_a = 4.70;$$

Para calcular la incertidumbre del  $pK_a$ , se toma el máximo valor que puede tomar en función de la incertidumbre de  $V_{e/2}$ :

$$V_{e/2_{MAX}} = 15.0 \text{ ml};$$

$$V_{e/2_{MIN}} = 14.8 \text{ ml};$$

$$pH_{MAX} = 0.07(15.0) + 3.66 = 4.71;$$

$$pH_{MIN} = 0.07(14.8) + 3.66 = 4.69;$$

$$\Delta pK_a = \max(|4.70 - 4.71|, |4.70 - 4.69|) = 0.01$$

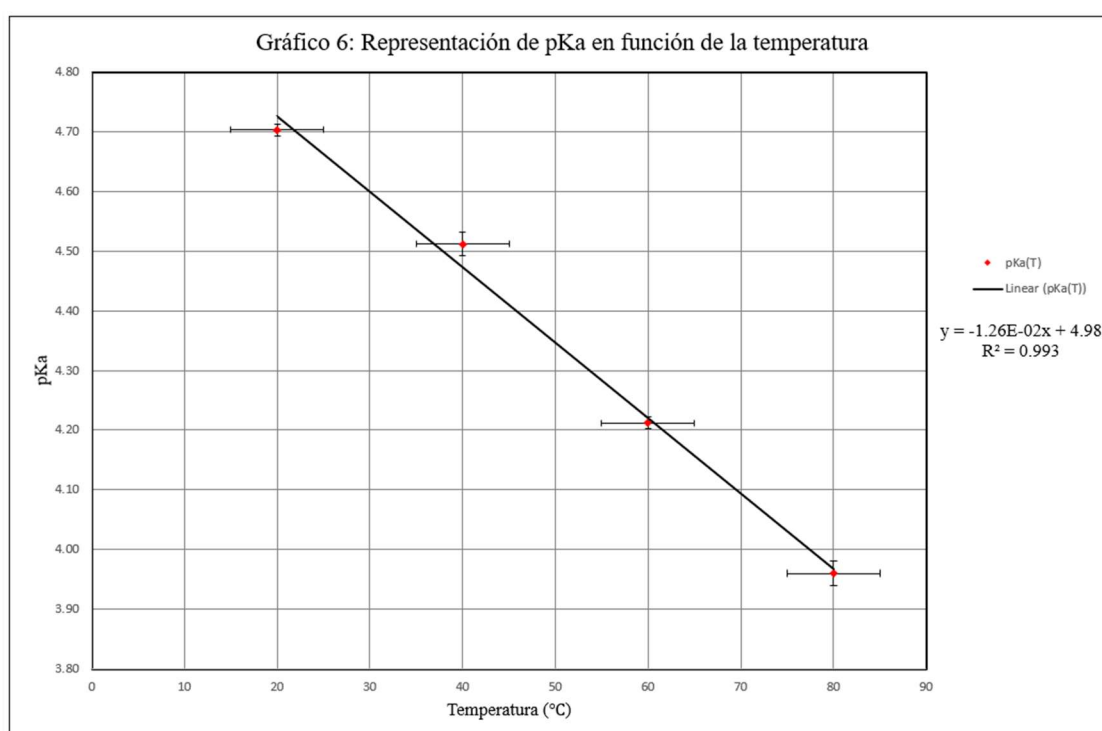
$$pK_a = (4.70 \pm 0.01)$$

Los valores de  $V_e$ ,  $V_{e/2}$  y  $pK_a$  con sus incertidumbres respectivas se pueden ver en la Tabla 10. Se puede observar una clara tendencia de como disminuye el  $pK_a$  en función de la temperatura.

TABLA 10: Valores del volumen necesario para llegar al punto de equivalencia y al punto medio de equivalencia y el  $pK_a$  respecto a distintas temperaturas.

$T (^{\circ}\text{C}) \pm 5$	$V_e \text{ (ml)}$	$\Delta V_e \text{ (ml)}$	$V_{e/2} \text{ (ml)}$	$\Delta V_{e/2} \text{ (ml)}$	$pK_a$	$\Delta pK_a$
20	29.8	0.2	14.9	0.1	4.70	0.01
40	28.7	0.3	14.4	0.2	4.51	0.02
60	28.3	0.3	14.2	0.2	4.21	0.01
80	28.0	0.3	14.0	0.2	3.96	0.02

Así mismo, se puede ver representando  $pK_a$  respecto la temperatura con sus incertidumbres respectivas (Gráfico 6). De esta manera, se puede usar la recta de regresión para cuantificar como varia  $pK_a$  en función de la temperatura.



Obteniendo la recta de regresión:

$$pK_a(T) = 1.26 \times 10^{-2} \cdot T + 4.98;$$

Fijemonos en que la pendiente de esta recta es de un orden de magnitud pequeño. Entonces, es necesario un cambio drástico de la temperatura para realmente observar un cambio en el  $pK_a$  de la disolución. No obstante, la temperatura es un factor que influye en la constante.

## 4. EVALUACIÓN

Así pues, podemos ver que nuestra hipótesis inicial: “Debido a que  $pK_a$  describe un equilibrio en una reacción endotérmica, seguirá el Principio de Le Châtelier y  $pK_a$  disminuirá con el aumento de temperatura”, es cierta. Esto es debido a que cuando la temperatura

aumenta, el equilibrio intenta minimizar los cambios y se desplaza hacia el sentido endotérmico. En consecuencia, hay más concentración de protones en el medio y este se vuelve más ácido.

También podemos observar que los distintos valores que hemos obtenido del punto de equivalencia y el punto final de la reacción (el que marca la fenolftaleína) son coherentes entre sí. Observamos que el punto final siempre viene después del punto de equivalencia.

Además, podemos comprobar la fiabilidad de nuestros resultados y ver hasta qué grado son precisos y exactos, calculando el error relativo de  $pK_a$  a 20°C, usando el valor teórico hallado en internet [10].

$$V_p = (4.70 \pm 0.01)$$

$$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}; K_a = 1,75 \times 10^{-5} \Leftrightarrow pK_a = 4.76$$

$$E_a = |V_r - V_p|; E_r = \frac{E_a}{V_r} \times 100 = \frac{|V_r - V_p|}{V_r} \times 100 = \frac{|4.76 - 4.70|}{4.76} \times 100 = 1.27\%$$

Como consecuencia, podemos afirmar que nuestro valor de  $pK_a$  a 20°C es exacto y preciso. También podemos intuir que los otros valores obtenidos también lo son, ya que el procedimiento y el análisis de datos es el mismo para calcular  $pK_a$  a distintas temperaturas.

No obstante, no podemos decir que nuestro trabajo es del todo concluyente, ya que solo se ha trabajado con 4 medidas de temperatura diferentes y no podemos asegurar que el  $pK_a$  disminuye de forma lineal con la temperatura. Además, como ya justificado, debido al poco control que se tenía sobre la placa calefactora eléctrica, la temperatura oscilaba mucho y no se mantenía del todo constante. Entonces, como propuesta de mejora, propongo que se si tuviese que repetir el experimento, se tomen medidas a muchas más temperaturas para asegurarse de que el  $pK_a$  varía de forma lineal con la temperatura. También se podría usar una placa calefactora con más control sobre la temperatura para poder reducir su incertidumbre. Por otro lado, se podría repetir el experimento con una variedad más amplia de diferentes ácidos débiles, como ejemplo: ácido benzoico, ácido nitroso, ácido carbónico y muchos más. Asimismo, es importante tener en cuenta el efecto que tiene la temperatura en el electrodo de medida del pH-metro porque esto puede provocar un error muy grave en el resultado final. Se ha leído las instrucciones de este para asegurarse de las medidas necesarias para que no fuese significativo.

En conclusión, aunque aún margen de mejora, estoy satisfecho con el resultado obtenido y considero que se han cumplido todos los objetivos propuestos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA Y WEBGRAFÍA

- [1] DePauw University. (24 de enero de 2022). *Key for Take-Home Assignment 1*. [dpquadweb.depauw.edu/harvey\\_web/Chem352/PDFs/Answer\\_Keys/TH01\\_Key.pdf](https://dpquadweb.depauw.edu/harvey_web/Chem352/PDFs/Answer_Keys/TH01_Key.pdf)
- [2] Wikipedia. (24 de noviembre de 2021). *Curva de titulación*. Wikipedia. Recuperado el 22 de noviembre 2021 de [https:// es.wikipedia.org/wiki/Curva\\_de\\_titulaci3n](https://es.wikipedia.org/wiki/Curva_de_titulaci3n)
- [3] Universidad Pablo Olavide de Sevilla (18 de marzo 2021). *PRÁCTICA 7: EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE*. UPO. Recuperado el 23 de noviembre de 2021 de: [www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/quimbiotec/FQpractica7.pdf](http://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/quimbiotec/FQpractica7.pdf)
- [4] Rudolf Christen, H. *Fundamentos de la Química General e Inorgánica*. Editorial Reverté. ISBN: 978-84-291-7133-4. (pp. 348-349)
- [5] Gómez-Moreno, C. López Barea, J. Losada, M. Rivas, J.. (1974). *pH-METRIA. Prácticas de Bioquímica*. Universidad de Sevilla. ISBN: 978-84-85057-27-6. (pp. 14-15).
- [6] Woods, B. (17 de agosto de 2017) *Experiment 8-Titration curve for a Monoprotic Acid*. Silo Tips. Recuperado el 23 de noviembre de 2021 de: <https://silo.tips/download/chem-1b-saddleback-college-dr-white-1-experiment-8-titration-curve-for-a-monopro>
- [7] Minnesota State University MOORHEAD. (18 de junio 2013). *9. Analysis of an Acid-Base Titration Curve: The Gran Plot*. PDF4PRO. Recuperado el 23 de noviembre de 2021 de: <https://pdf4pro.com/view/9-analysis-of-an-acid-base-titration-curve-the-gran-plot-4e11de.html>
- [8] Wikipedia. (24 de noviembre de 2021). *Ecuación de Henderson-Hasselbalch*. Wikipedia. Recuperado el 22 de noviembre 2021 de [https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuaci3n\\_de\\_Henders3n-Hasselbalch](https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuaci3n_de_Henders3n-Hasselbalch)
- [9] Prick, C. (25 de enero 2014). *El error del logaritmo natural*. i-Ciencias. Recuperado el 23 de noviembre de 2021 de: <https://www.i-ciencias.com/pregunta/23680/el-error-del-logaritmo-natural>
- [10] Wikipedia. (24 de noviembre de 2021). *Ácido acético*. Wikipedia. Recuperado el 22 de enero 2022 de [https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido\\_ac3tico](https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido_ac3tico)