

# Laboratorio QFII

## Efecto de la fuerza iónica en el equilibrio ácido-base del verde de bromocresol

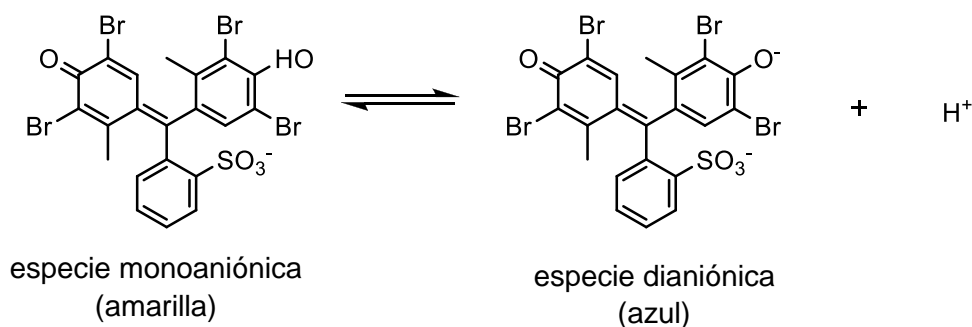
### OBJETIVOS

- Determinar el cociente de concentraciones,  $K_C$ , del equilibrio ácido-base del verde de bromocresol a fuerza iónica variable mediante espectrofotometría de absorción.
- Evaluar la dependencia de  $K_C$  con la fuerza iónica en base a la teoría de Debye-Hückel, verificando sus predicciones y limitaciones. Obtener la constante de equilibrio termodinámica extrapolando el valor del cociente de concentraciones a fuerza iónica cero.

**Conceptos:** Equilibrio químico, teoría de Debye-Hückel

### INTRODUCCIÓN

El verde de bromocresol (VBC) es un colorante de la familia del trifenilmetano. Se usa comúnmente como indicador ácido-base y como colorante de seguimiento en electroforesis de ADN en gel de agarosa. Se puede obtener comercialmente en forma de ácido libre (sólido marrón claro) o como sal sódica (sólido verde oscuro). El ácido libre está en forma de sultona,\* que en solución acuosa se convierte en sulfonato, con liberación de un protón. La especie formada (amarilla), que es la misma que se obtiene al disolver la sal sódica, es un ácido débil que libera un protón formando una especie dianiónica (azul) (Esquema 1). Estudiaremos este equilibrio en función de la fuerza iónica del medio.



Esquema 1. Equilibrio ácido-base del verde de bromocresol en agua.

\* Estructura cíclica análoga a la lactona, en que el grupo  $-OC(O)-$  se reemplaza por un  $-OS(O_2)-$ .

El VBC presenta varias ventajas como sistema ácido-base modelo de estudio, debido a que posee una solubilidad razonablemente alta en agua, no forma agregados y es muy estable. Además, los dos miembros del par ácido-base conjugado difieren significativamente en sus espectros de absorción (Figura 1), permitiendo un simple análisis de especiación por espectrofotometría de absorción.

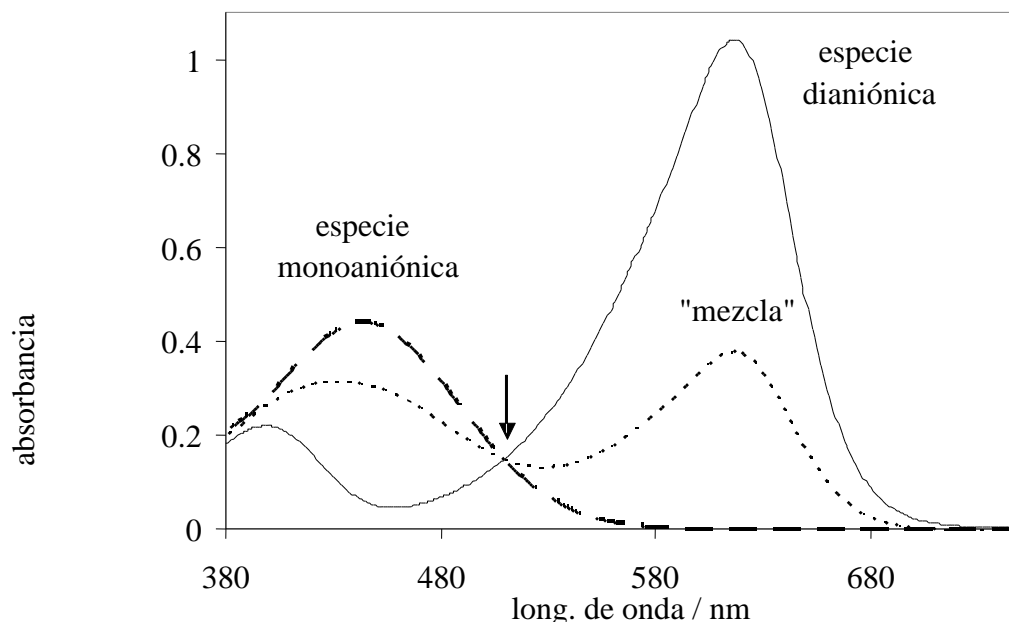
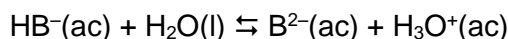


Figura 1. Espectros de absorción de la especie monoaniónica (ácida) y dianiónica (básica) del verde de bromocresol en agua. La flecha indica la presencia de un punto isobéptico a 507 nm.

El equilibrio involucrado puede expresarse como:



Si bien es conveniente definir la constante de equilibrio termodinámica,  $K$ , en escala de molalidades dado que la molalidad es independiente de la temperatura, en solución acuosa diluida es equivalente usar molaridades. Además, a 25 °C, dado que la densidad de las soluciones es cercana a 1 kg dm<sup>-3</sup>, las constantes no difieren apreciablemente en ambas escalas. Finalmente, dado que la actividad del agua se mantiene prácticamente constante en estas condiciones,  $K$  puede expresarse como:

$$K = \frac{a_{\text{B}^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HB}^-}} \quad (1)$$

donde:

$$\begin{aligned} a_{\text{B}^{2-}} &= ([\text{B}^{2-}]/c_0) \cdot \gamma_{\text{B}^{2-}} \\ a_{\text{H}_3\text{O}^+} &= ([\text{H}_3\text{O}^+]/c_0) \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ a_{\text{HB}^-} &= ([\text{HB}^-]/c_0) \cdot \gamma_{\text{HB}^-} \end{aligned} \quad (2)$$

son las actividades de cada especie involucrada en el equilibrio, los  $\gamma$  son los correspondientes coeficientes de actividad y  $c_0$  es la concentración estándar (1 M). Combinando las ecuaciones 1 y 2 se llega a la siguiente expresión:

$$K = K_c \cdot K_\gamma \quad (3)$$

donde:

$$K_c = \frac{[B^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HB^-]} \cdot \frac{1}{c_0} \quad (4)$$

es el cociente de concentraciones (molares) en equilibrio y:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{B^{2-}} \cdot \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{HB^-}} \quad (5)$$

es el cociente de coeficientes de actividad.  $K$  depende sólo de la temperatura (el efecto de la presión es despreciable en fases condensadas). A temperatura constante, un cambio en la fuerza iónica del medio afectará a los coeficientes de actividad y por lo tanto a  $K_\gamma$ , de tal manera que  $K_c$  variará para que el producto se mantenga constante. En este sentido, estudiar cómo cambia  $K_c$  con la fuerza iónica es una manera de evaluar cómo se ven afectados los coeficientes de actividad con la fuerza iónica del medio. El análisis se efectuará en el marco de la teoría de Debye-Hückel.<sup>1</sup>

### Teoría de Debye Hückel

La teoría de Debye-Hückel para disoluciones iónicas se basa en considerar que las desviaciones de la idealidad son debidas principalmente a interacciones coulómbicas entre los iones. En particular, se plantea que, si bien las soluciones son eléctricamente neutras, en las cercanías de un ion determinado hay un exceso de contraiones, constituyendo, en promedio, una “nube” de carga opuesta conocida como atmósfera iónica. La energía, y por tanto, el potencial químico de cualquier ion disminuyen como consecuencia de su interacción – atractiva – con la atmósfera iónica y este efecto es el responsable de las desviaciones de la idealidad.

La teoría de Debye-Hückel permite entonces modelar la dependencia de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica del medio. Para cada uno de los iones, se puede deducir la **ley generalizada de Debye-Hückel** –ecuación 6–, donde  $z_i$  es la carga del ión estudiado y  $a$  la distancia de máximo acercamiento entre el ion considerado y los iones de la atmósfera iónica (relacionado con el tamaño de los iones hidratados),  $I$  es la fuerza iónica del medio y  $A$  y  $B$  son constantes que dependen del solvente y la temperatura (ecuaciones 7 y 8):

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (6)$$

$$A = \frac{e^2 B}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_D kT} \quad (7)$$

$$B = \sqrt{\frac{2e^2 N_A \delta}{\epsilon_0 \epsilon_D kT}} \quad (8)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $\epsilon_D$  la permitividad relativa del solvente,  $\delta$  la densidad del solvente y  $T$  la temperatura. En agua a 25°C, se tiene  $A = 1,1745 \text{ (mol/kg)}^{-1/2}$  y  $B = 0,3286 \text{ \AA}^{-1} \text{ (mol/kg)}^{-1/2}$ .

La primera aproximación que se puede realizar es que el coeficiente de actividad de iones de la misma carga neta es muy similar, de forma tal que en la expresión de  $K_\gamma$  los coeficientes de actividad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{HB}^-$  se cancelan. Esto no es estrictamente válido debido a que, entre otros factores, ambos iones son de tamaño muy diferente. Sin embargo, es una buena aproximación en condiciones de baja a moderada fuerza iónica.<sup>3</sup> De acuerdo con esto,  $K_\gamma = \gamma_{\text{B}^{2-}}$ . De la ecuación 3 se obtiene entonces que:

$$\text{p}K = \text{p}K_c - \log \gamma_{\text{B}^{2-}} \quad (9)$$

Considerando que para la especie dianiónica en solución acuosa a 25 °C  $a = 7 \text{ \AA}$ ,<sup>2,3</sup> y combinando las ecuaciones 6 y 9 se obtiene la ecuación 10, donde  $I$  se expresa en mol/kg:

$$\text{p}K_c = \text{p}K - 2,04 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + 2,30 \cdot \sqrt{I}} \right) \quad (10)$$

Por simplicidad, definiremos  $f(I) = \sqrt{I}/(1 + 2,30 \cdot \sqrt{I})$ . De acuerdo con la ecuación 10, se espera una dependencia lineal de  $\text{p}K_c$  con  $f(I)$ , cuya pendiente debe ser  $(-2,04)$  a 25 °C en las unidades dadas más arriba. Del valor de la ordenada al origen se puede establecer el valor de la constante termodinámica de equilibrio.

Para soluciones de baja fuerza iónica, el modelo de Debye-Hückel se puede simplificar despreciando el término  $B.a.\sqrt{I}$  en el denominador, obteniendo la **ley límite de Debye-Hückel** (ecuación 11)

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I} \quad (11)$$

En este caso, el tamaño de los iones es irrelevante, y por lo tanto no se requiere ninguna aproximación adicional para cancelar los coeficientes de actividad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{HB}^-$  en la expresión de  $K_\gamma$ . Así, finalmente se obtiene la dependencia de  $\text{p}K_c$  con la fuerza iónica presentada en la ecuación 12:

$$\text{p}K_c = \text{p}K - 2,04 \cdot \sqrt{I} \quad (12)$$

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de las soluciones

Se contará con una solución madre de VBC ( $2 \cdot 10^{-4}$  M), preparada a partir de la forma ácido libre del colorante disuelto en agua, una solución madre de NaCl (1M) y agua milliQ para la preparación de las soluciones de trabajo. Se prepararán 14 soluciones conteniendo la misma concentración de colorante ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  M) y diferentes concentraciones de NaCl (sugeridas: 0; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01; 0,03; 0,05; 0,08; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 M; 10 ml de cada una). Se prepararán, además,

una solución de la misma concentración de VBC en medio ácido (HCl) y otra en medio alcalino (NaOH) para obtener los espectros de las especies ácida y básica puras. Durante la experiencia se debe registrar la temperatura del laboratorio.

Para la preparación de todas las soluciones se contará con el siguiente material: matraces de 10 ml de volumen, micropipetas de 1000  $\mu\text{L}$  y de 200  $\mu\text{L}$ , pipetas graduadas de 5 y 10 ml y pipetas aforadas de volúmenes entre 2 y 25 ml.

Es **FUNDAMENTAL** el lavado correcto del material de vidrio al menos 5 veces antes de comenzar a trabajar para evitar interferencias, así como 5 veces al finalizar el trabajo práctico, para dejarlo en condiciones adecuadas.

### Medidas de absorción

Se medirán los espectros de absorción entre 380 y 750 nm usando cubetas plásticas de 1 cm de paso óptico. El procedimiento de medición es el siguiente:

- Medir el blanco de absorción con agua destilada, asegurándose de registrar la posición en que coloca cada cubeta dentro del porta-cubetas del espectrofotómetro.
- Usar la misma cubeta, en la misma posición, para todas las mediciones posteriores.
- Medir los espectros de absorción de las muestras en orden creciente de fuerza iónica, para evitar contaminación con las muestras más concentradas. Finalmente medir las soluciones en medio ácido y en medio básico.
- Previamente a cada medición enjuagar la cubeta con una pequeña cantidad de la solución que se va a medir.

### TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

1. Preparar una tabla como la siguiente para ordenar los resultados:

Muestra	$l$	$\chi_{\text{B}^{2-}}$	$\chi_{\text{HB}^-}$	$[\text{B}^{2-}]$	$[\text{HB}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$K_c$	$\text{p}K_c$	$\sqrt{I}$	$F(I)$

- $\chi_{\text{B}^{2-}}$  es la fracción de colorante en forma dianiónica. Teniendo en cuenta que a 616 nm sólo absorbe esta especie, esta fracción puede calcularse como:  $\chi_{\text{B}^{2-}} = A_{616\text{nm}} / A_{616\text{nm}}^{\text{B}^{2-}}$ , donde  $A_{616\text{nm}}$  es la absorbancia de la muestra a esa longitud de onda y  $A_{616\text{nm}}^{\text{B}^{2-}}$  es la absorbancia de la especie pura (medio básico) a la concentración de colorante usada.
- $\chi_{\text{HB}^-}$  es el complemento a 1 de  $\chi_{\text{B}^{2-}}$ .
- Las concentraciones de las especies se calculan multiplicando la concentración de colorante por las correspondientes fracciones.
- De un simple balance de masas y de cargas, considerando que la solución se preparó a partir de la forma ácido libre del colorante, se deduce que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + [\text{B}^{2-}]$ , donde  $C_a$  es la concentración analítica de colorante.

- e. A partir de los datos anteriores puede calcularse  $K_c$ .
  - f. Como en este caso la fuerza iónica está gobernada por el NaCl, que es un electrolito 1:1, entonces  $I \cong [\text{NaCl}]$ .
2. Graficar  $pK_c$  vs  $f(I)$ , identificar la región lineal y ajustar mediante regresión, obteniendo la pendiente y la ordenada al origen con sus correspondientes límites de confianza.
  3. Comparar la pendiente del ajuste con la pendiente teórica esperada según la ley generalizada de Debye-Hückel y obtener el valor de  $pK$  extrapolando a fuerza iónica cero.
  4. Comparar este valor con datos de bibliografía.<sup>3-5</sup>
  5. La constante de equilibrio y los parámetros de Debye-Hückel dependen de la temperatura. Sin embargo, en el intervalo entre 20 y 30 °C su variación es pequeña y no es necesario un control exhaustivo de la misma.<sup>4</sup> Aún así, se mide la temperatura del laboratorio para informar el valor de  $pK$  obtenido.
  6. Calcular  $pK_c$  en función de la fuerza iónica de acuerdo con las ecuaciones (10) y (12) y graficarlas, junto con los valores experimentales, vs  $\sqrt{I}$ .
  7. Evaluar los límites de aplicación de la ley límite y la ley generalizada.

## CUESTIONARIO DE ORIENTACIÓN

1. En la experiencia de laboratorio se tomó para  $a$  un valor obtenido de bibliografía. Discutir alternativas para el análisis de los datos experimentales en caso de desconocer esa magnitud.
2. Si en lugar de NaCl se hubiera usado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para controlar la fuerza iónica del medio, ¿qué concentraciones deberían haberse usado para reproducir las mismas condiciones de fuerza iónica de la experiencia de laboratorio?
3. Explicar el significado del punto isobéptico en los espectros de absorción.

## BIBLIOGRAFÍA

1. P. W. Atkins. Fisicoquímica. Tercera Edición. Addison-Wesley Iberoamericana (1991).
2. J. Kielland (1937), Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. J. Am. Chem. Soc. 59: 1675-1678.
3. R. W. Ramette (1963), The Dissociation Quotient of Bromcresol Green. A class study of ionic strength effects. J. Chem. Ed. 40: 252-254.
4. M. Kilpatrick (1941), The Dissociation Constant of Brom Cresol Green in Water. J. Am. Chem. Soc. 63: 2667-2668.
5. H. Yamazaki, R. P. Sperline, H. Freiser (1992), Spectrophotometric Determination of pH and Its Application to Determination of Thermodynamics Equilibrium Constants. Anal. Chem. 64: 2720-2725.