

GALICIA 2003

Q2

Datos:

$$[\Delta\text{COH}] = 0,1\text{M} ; V_T = 100\text{ml}$$

$$\text{pH} = 5 ; K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

- a) El pH de una disolución reguladora, viene definido por la relación existente entre las concentraciones del ácido (C_A) y de la base (C_B) conjugados. Utilizando la ecuación Henderson-Hasselbalch deducimos dicha relación:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_B}{C_A} \rightarrow \frac{C_B}{C_A} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}$$

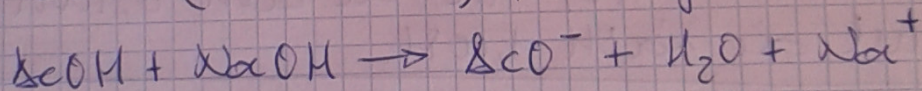
$$\text{Donde } \text{pK}_a = -\log K_a = -\log (1,85 \cdot 10^{-5}) = 4,733$$

Suponemos 3 c.s.

Sustituimos:

$$\frac{C_B}{C_A} = 10^{(5,000 - 4,733)} = 10^{0,267} = 1,85 = \frac{C_B}{C_A}$$

Necesitamos hacer reaccionar el ΔCOH con una base ($\text{NaOH } 0,1\text{M}$) para formar ΔCO^- :



Donde la estequiometría es 1:1 entre todas las especies.

Tomamos C_1 y V_1 a la (anti) concentración y al volumen de ΔCOH que vamos a utilizar para preparar el buffer.

Igualmente C_2 y V_2 a la concentración y volumen de NaOH .

Denotamos V_T al volumen final del

Buffer. Donde $V_T = V_1 + V_2 = 100\text{ml} = 0,100\text{l}$

Calculamos C_B y C_A

$$C_B = (C_2 \cdot V_2) \cdot \frac{1}{V_T}$$

$$C_A = (C_1 \cdot V_1 - C_2 V_2) \cdot \frac{1}{V_T}$$

$$\text{Donde } \frac{C_B}{C_A} = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1 - C_2 V_2} \quad \text{y } V_1 = V_T - V_2$$

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{C_2 V_2}{C_1 (V_T - V_2) - C_2 V_2}$$

$$\frac{C_B}{C_A} C_1 V_T - \frac{C_B}{C_A} C_1 V_2 = \frac{C_B}{C_A} C_2 V_2 = C_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{\frac{C_B}{C_A} C_1 V_T}{\frac{C_B}{C_A} (C_1 + C_2) + C_2} = \frac{1,85 \cdot 0,100 \cdot 0,100}{1,85 (0,100 + 1,00) + 1,00} = \boxed{6,1 \cdot 10^{-3} \text{ l de NaOH } 1M}$$

$$V_1 = 1000 - 6,1 = \boxed{993,9 \text{ ml de NaOH } 0,1M}$$

Preparación solución:

Mediante dosificadores adecuados, mediamos 993,9 ml de NaOH 0,100M con 6,1 ml de NaOH 1,00M.

Si no disponemos de dosificadores adecuados tomaremos 90 ml de NaOH 0,1M con una probeta. Trasvasamos a un vaso de precipitados y ajustamos pH=5 con NaOH 1M (< 6,1 ml).

Llevamos a volumen final con agua en un matraz aforado de 100 ml.

• Sumamos que disponemos de dosificadores adecuados, para el resto del ejercicio

Galicia 2003

82

b) Como el pH depende de $\frac{C_B}{C_A}$ y en este caso:

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{u_B/V_T}{u_A/V_T} = \frac{u_B}{u_A}$$

Puesto que la reacción es 1:1 (visto en apartado a))

$$\frac{C_{Bf}}{C_{Af}} = \frac{u_{Bf}}{u_{Af}} = \frac{u_{B0} + u_{NaOH}}{u_{A0} - u_{NaOH}}$$

$$\text{Donde } u_{B0} = C_B \cdot V_T = C_2 \cdot V_2 = 1,00 \cdot 6,1 \cdot 10^{-3} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$u_{A0} = C_A \cdot V_T = C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2 = (0,100 \cdot 93,9 - 1,00 \cdot 6,1) \cdot 10^{-3}$$

$$u_{A0} = 3,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx 3,3 \cdot 10^{-3}$$

$$u_{NaOH} = 1 \text{ gota} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot 10^{-3}}{20 \text{ gotas}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\frac{u_{Bf}}{u_{Af}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-5}}{3,3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}} \text{ Lata}$$

$$\frac{u_{Bf}}{u_{Af}} = 1,9$$

Utilizando la ec. H-H

$$pH = pK_a + \log \frac{C_B}{C_A}$$

$$pH = 4,733 + \log 1,9 = 4,733 + 0,29 = 5,02$$

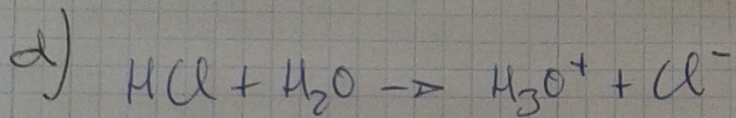
$$\Delta pH = pH_f - pH_0 = 5,02 - 5,00 = \boxed{0,02}$$

c) Análogamente a b) y puesto que la estequiometría también es 1:1

$$\frac{u_{Bf}}{u_{Af}} = \frac{u_{B0} - u_{HCl}}{u_{A0} + u_{HCl}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}}{3,3 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-5}} = 1,8$$

$$pH = 4,733 + \log 1,8 = 4,733 + 0,26 = 4,99$$

$$\Delta pH = 4,99 - 5,00 = \boxed{-0,01}$$



Debido el HCl se comporta como un ácido fuerte, totalmente disociado.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ debida al HCl 1M es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(1 \text{ gotas} \frac{10^{-3} \text{ l}}{20 \text{ gotas}} \cdot \frac{1,00 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ l}} \right) \cdot \frac{1}{\left(5 + \frac{1}{20} \right)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Mucho mayor que 10^{-7} , por lo tanto podemos despreciar la contribución de H_3O^+ agua por parte del agua al equilibrio.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,9 \cdot 10^{-3} =$$

$$\text{pH} = 2,00$$

$$\Delta \text{pH} = 2,00 - 7,00 = \underline{\underline{-5,00 \text{ Unidades de pH}}}$$