

\* OPOS VALENCIA 1990 \* QUÍMICA \*

**PROBLEMA N°4** 25,0 ml de una solución que contiene una mezcla de las sales  $\text{NaHA}$  y  $\text{Na}_2\text{A}$  de un ácido diprótico  $\text{H}_2\text{A}$  ( $\text{pK}_1=3$ ;  $\text{pK}_2=6$ ) se valora con  $\text{HCl}$  0,10 N. Cuando se han añadido 1,25 ml de ácido el pH es 6,0 y al añadir 12,50 ml el pH es 4,5. Calcular el volumen de ácido necesario para alcanzar la neutralización completa.

Solución:

$V_m$  = volumen de la solución que contiene mezcla de  $\text{NaHA}$  y  $\text{Na}_2\text{A}$  = 25,0 ml

$C_a = 0,10 \text{ N} = 0,10 \text{ M}$  en  $\text{HCl}$ ;  $V_a$  = volumen de  $\text{HCl}$  0,10 M añadido

$C_1 \rightarrow$  concentración molar inicial de  $\text{HA}^-$  en los 25,0 ml de la mezcla, antes de añadir el  $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ .

$C_2 \rightarrow$  concentración molar inicial de  $\text{A}^{2-}$  en los 25,0 ml de la mezcla, antes de añadir el  $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ .

Llamaremos " $v$ " al cociente del volumen de ácido  $\text{HCl}$  añadido y el volumen de la mezcla:  $v = \frac{V_a}{V_m}$

Una vez añadido el ácido clorhídrico, las concentraciones molares iniciales serán las siguientes (asumiendo volúmenes aditivos):

$$[\text{A}^{2-}]_0 = \frac{\text{mols } \text{A}^{2-}}{V_m + V_a} = \frac{C_2 \cdot V_m}{V_m + V_a} = \frac{C_2}{1 + \frac{V_a}{V_m}} = \frac{C_2}{1 + v}$$

$\text{Na}_2\text{A}_{(\text{ac})} \rightarrow 2\text{Na}^+_{(\text{ac})} + \text{A}^{2-}_{(\text{ac})}$   
[I]₀:  $C_2$       [I]ₑ:  $2C_2$        $C_2$

$$[\text{HA}^-]_0 = \frac{\text{mols } \text{HA}^-}{V_m + V_a} = \frac{C_1 \cdot V_m}{V_m + V_a} = \frac{C_1}{1 + \frac{V_a}{V_m}} = \frac{C_1}{1 + v}$$

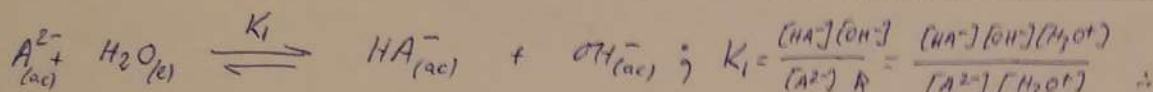
$\text{NaHA}_{(\text{ac})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{ac})} + \text{HA}^-_{(\text{ac})}$   
[I]₀:  $C_1$       [I]ₑ:  $C_1$        $C_1$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \frac{\text{mols } \text{H}_3\text{O}^+}{V_m + V_a} = \frac{C_a \cdot V_a}{V_m + V_a} = \frac{C_a \cdot v}{1 + \frac{V_m}{V_a}}$$

$\text{HCl}_{(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ac})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{ac})} + \text{Cl}^-_{(\text{ac})}$   
[I]₀:  $C_a$       [I]ₑ:  $C_a$        $C_a$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \frac{C_a}{1 + \frac{1}{\frac{V_a}{V_m}}} = \frac{C_a}{1 + \frac{1}{v}} = \frac{C_a}{1 + \frac{1}{v}} = \frac{C_a \cdot v}{1 + v}$$

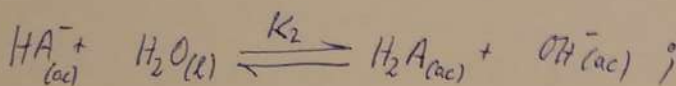
Una vez añadido el ácido clorhídrico, son tres los equilibrios químicos que ocurrirán simultáneamente: la hidrólisis de  $\text{A}^{2-}$  y de  $\text{HA}^-$  así como la autoprotólisis del agua:



$$[ ]: \frac{C_2}{1+V} = x \quad \frac{C_1}{1+V} + x - y \quad x + y + z$$

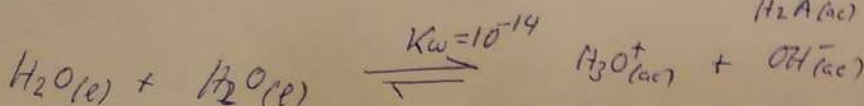
multiplicamos y dividimos por  $[H_3O^+]$

$$\therefore K_1 = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[A^{2-}][H_2O]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}$$



$$[ ]: \frac{C_1}{1+V} + x - y \quad y \quad x + y + z$$

$$K_2 = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[HA^-]} \cdot \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$



$$\frac{C_A \cdot V}{1+V} + z \quad x + y + z$$

\* Despejamos  $[HA^-]$  en la expresión de  $K_1$  y  $[H_2A]$  en la de  $K_2$ :

$$[HA^-] = \frac{K_1 [A^{2-}]}{[OH^-]}$$

$$[H_2A] = \frac{K_2 [HA^-]}{[OH^-]} = \frac{K_1 K_2 [A^{2-}]}{[OH^-]^2} ; \text{ec. [2]}$$

\* Balance de materia: la concentración inicial de  $HA^-$  y  $H_2A$  se reparten entre las especies  $H_2A$ ,  $HA^-$  y  $A^{2-}$  en el equilibrio:

$$\frac{C_1 + C_2}{1+V} = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] \quad \left\{ \therefore \frac{C_1 + C_2}{1+V} = [A^{2-}] + \frac{K_1 [A^{2-}]}{[OH^-]} + \frac{K_1 K_2 [A^{2-}]}{[OH^-]^2} \right.$$

Sustituyendo la ec. [1] y la ec. [2]

$$\text{Sacamos factor común a } [A^{2-}] \Rightarrow \frac{C_1 + C_2}{1+V} = [A^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{K_1}{[OH^-]} + \frac{K_1 K_2}{[OH^-]^2} \right) \therefore$$

$$\therefore [A^{2-}] = \frac{\frac{C_1 + C_2}{1+V}}{1 + \frac{K_1}{[OH^-]} + \frac{K_1 K_2}{[OH^-]^2}} ; \text{ec. [3]}$$

\* Balance de cargas: la solución es eléctricamente neutra por lo que ~~la~~ la concentración de carga positiva ha de ser igual a la de carga negativa:  $[H_3O^+] + [Na^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] ; [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$\xrightarrow{\text{procedente del } Na_2A}$   $\xrightarrow{\text{procedente del } NaHA}$   $\xrightarrow{\text{procedente del HCl}}$   $\text{ec. [1]}$   
 $\hookrightarrow \frac{2C_2}{1+V}$   $\hookrightarrow \frac{C_1}{1+V}$   $\hookrightarrow \frac{C_A \cdot V}{1+V}$

Sustituyendo expresiones y sacando  $[A^{2-}]$  factor común se llega a:



$$\frac{K_w}{[OH^-]} + \frac{2C_2 + C_1}{1+V} = \frac{C_a \cdot V}{1+V} + [A^{2-}] \left( \frac{K_1}{[OH^-]} + 2 \right) + [OH^-]$$

Sustituyendo la ecuación [3]:

$$\frac{K_w}{[OH^-]} + \frac{2C_2 + C_1}{1+V} = \frac{C_a \cdot V}{1+V} + \frac{C_1 + C_2}{1+V} \cdot \frac{2 + \frac{K_1}{[OH^-]}}{1 + \frac{K_1}{[OH^-]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[OH^-]^2}} + [OH^-]$$

$$\left/ \frac{2C_2 + C_1 - C_a \cdot V}{1+V} = \frac{C_1 + C_2}{1+V} \cdot \frac{2 + \frac{K_1}{[OH^-]}}{1 + \frac{K_1}{[OH^-]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[OH^-]^2}} + [OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]} \right/ ; \text{ecuación [4]}$$

\* Aplicamos la ecuación [4] obtenida a las dos adiciones de clorhidrico para despejar  $C_1$  y  $C_2$  como incógnitas del sistema de dos ecuaciones:

•  $pH = 6,0 \Rightarrow pOH = 14 - 6 = 8 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-8} M$ ;  $K_1 = 10^{-8}$   
 $K_2 = 10^{-11}$

$V_a = 1,25 \text{ mL}$   $\left\{ \begin{array}{l} V = \frac{V_a}{V_m} = \frac{1,25 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,0500 \\ C_a = 0,10 N = 0,10 M \end{array} \right.$

Sustituyendo estos datos en [4]:

$$\frac{2C_2 + C_1 - 0,10 \cdot 0,0500}{1 + 0,0500} = \frac{C_1 + C_2}{1 + 0,0500} \cdot \frac{2 + \frac{10^{-8}}{10^{-8}}}{1 + \frac{10^{-8}}{10^{-8}} + \frac{10^{-8} \cdot 10^{-11}}{(10^{-8})^2}} + 10^{-8} - \frac{10^{-14}}{10^{-8}}$$

$$\frac{2C_2 + C_1 - 0,0050}{1,0500} = \frac{C_1 + C_2}{1,0500} \cdot \frac{2 + 1}{1 + 1 + 10^{-3}} + 10^{-8} - 10^{-6}$$

$$2C_2 + C_1 - 0,0050 = (C_1 + C_2) \cdot \frac{3}{2 + 10^{-3}} - 9,9 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0500$$

$$2C_2 + C_1 - \frac{3}{2,001} C_1 - \frac{3}{2,001} C_2 = 0,0050 - 9,9 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0500 = 0,0049989605$$

$$\left( 1 - \frac{3}{2,001} \right) C_1 + \left( 2 - \frac{3}{2,001} \right) C_2 = 0,0049989605 ; \text{ecuación 5}$$

•  $pH = 4,5 \Rightarrow pOH = 14 - 4,5 = 9,5 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-9,5} M$ ;  $K_1 = 10^{-8}$   
 $K_2 = 10^{-11}$

$V_a = 12,50 \text{ mL}$   $\left\{ \begin{array}{l} V = \frac{V_a}{V_m} = \frac{12,50}{25,0} = 0,500 \\ C_a = 0,10 N = 0,10 M \end{array} \right.$

Sustituyendo estos datos en [4]:

$$\frac{2C_2 + C_1 - 0,10 \cdot 0,500}{1 + 0,500} = \frac{C_1 + C_2}{1 + 0,500} \cdot \frac{2 + \frac{10^{-8}}{10^{-9,5}}}{1 + \frac{10^{-8}}{10^{-9,5}} + \frac{10^{-8} \cdot 10^{-11}}{(10^{-9,5})^2}} + 10^{-9,5} - \frac{10^{-14}}{10^{-9,5}}$$

$$\therefore \frac{2C_2 + C_1 - 0,050}{1,500} = \frac{C_1 + C_2}{1,500} \cdot \frac{2 + 10^{1,5}}{1 + 10^{1,5} + 1} + 10^{-9,5} - \frac{10^{-14}}{10^{-9,5}}$$

$$2C_2 + C_1 - 0,050 = (C_1 + C_2) + (10^{-9,5} - 10^{-4,5}) \cdot 1,500$$

$$2C_2 + C_1 - C_1 - C_2 = 0,050 + 1,500 \cdot 10^{-4,5} \cdot (10^{-5} - 1)$$

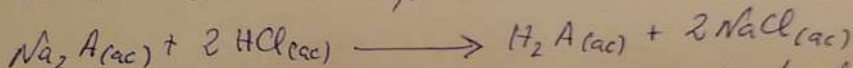
$$2C_2 - C_2 = C_2 = 0,050 + 1,500 \cdot 10^{-4,5} \cdot (10^{-5} - 1) = 0,049952566 M$$

Despejamos  $C_1$  de la ecuación 5:

$$C_1 = \frac{0,0049989605 - (2 - \frac{3}{2,001}) \cdot C_2}{1 - \frac{3}{2,001}} = \frac{0,0049989605 - (2 - \frac{3}{2,001}) \cdot 0,049952566}{1 - \frac{3}{2,001}}$$

~~Despejamos  $C_1$  de la ecuación 5:~~ ~~Despejamos  $C_1$  de la ecuación 5:~~  $C_1 = 0,04008964 M$

\* Por último, consideramos las reacciones de neutralización con el ácido clorhídrico 0,10 N:



De la estequiometría  $\Rightarrow$  n° moles  $HCl(ac) = 2 \cdot$  n° moles  $Na_2A \Rightarrow$   
 $\Rightarrow V_{a2} \cdot C_a = 2 \cdot C_2 \cdot V_m \Rightarrow V_{a2} = \frac{2C_2 V_m}{C_a}$



De la estequiometría  $\Rightarrow$  n° moles de  $HCl(ac) =$  n° moles  $NaHA \Rightarrow$   
 $\Rightarrow V_{a1} \cdot C_a = C_1 \cdot V_m \Rightarrow V_{a1} = \frac{C_1 V_m}{C_a}$

\* Finalmente calculamos el volumen total de  $HCl(ac)$  0,10 N para neutralización completa como suma de sendas contribuciones:

$$V_{TOTAL} = V_{a1} + V_{a2} = \frac{C_1 V_m}{C_a} + \frac{2C_2 V_m}{C_a} = \frac{V_m}{C_a} (C_1 + 2C_2) =$$

$$= \frac{25,0}{0,10} (0,04008964 + 2 \cdot 0,049952566) = 34,9986932 \text{ mL}$$

$$\boxed{V_{TOTAL} = 35,00 \text{ mL}} \text{ de } HCl(ac) \text{ 0,1 N}$$