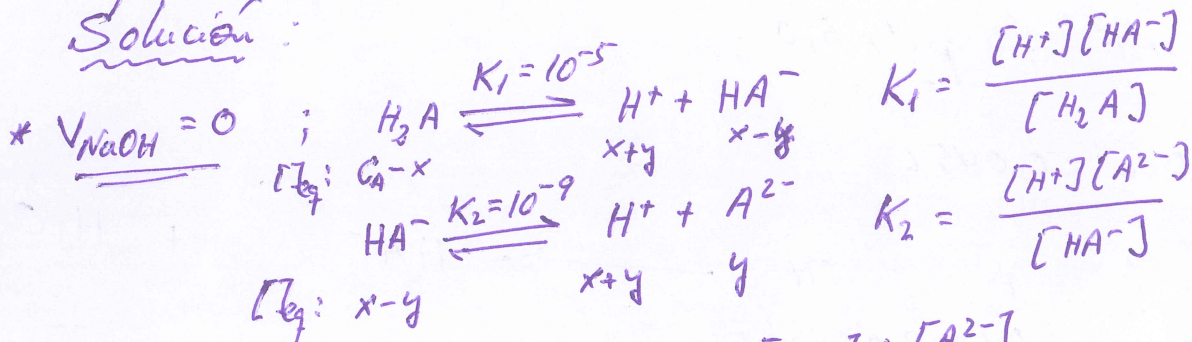


PROBLEMA Nº 4 PRÁCTICO MADRID 2015

Las constantes K_{A1} y K_{A2} de un ácido son 10^{-5} y 10^{-9} , respectivamente. Si se valoran 50 cm^3 de la disolución $0,1 \text{ M}$ de este ácido con hidróxido de sodio $0,1 \text{ M}$. Calcular y representar gráficamente el pH en función del volumen de NaOH añadido, cuando se adicionan $0, 25, 45, 50, 55, 75, 100$ y 105 cm^3 de NaOH .

Solución:



balance de materia: $C_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

balance de cargas: $[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}]$

Sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas bastante engorroso de manejar. Como K_2 es muy pequeña $\Rightarrow y \approx 0$:

$$[H^+] \approx [HA^-] = \frac{K_1 [H_2A]}{[H^+]} ; C_A = 0,1 M \quad K_1 \text{ pequeña} \Rightarrow [H_2A] \approx C_A$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1 [H_2A]} = \sqrt{K_1 (C_A - [H^+])} \approx \sqrt{K_1 \cdot C_A} = \sqrt{0,1 \cdot 10^{-5}} = 10^{-3} M$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-3} \quad \therefore \underline{\underline{pH = 3,0}}$$

* $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ cm}^3$. Si $\frac{K_1}{K_2} < 10^4$, las inflexiones de la curva de valoración quedan muy juntas y solo se observa un salto de pH, que corresponde a la neutralización de los dos protones. En nuestro caso $\frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-5}}{10^{-9}} = 10^4 \geq 10^4$ de forma que van a aparecer dos saltos de pH bien diferenciados que van a corresponder a la 1ª y a la 2ª ionización con K_1 y K_2 respectivamente.



$$V_0: 0,1 \frac{\text{mols}}{\text{K}} \cdot 0,05 \text{K} = 0,1 \frac{\text{mols}}{\text{K}} \cdot 0,025 \text{K} =$$

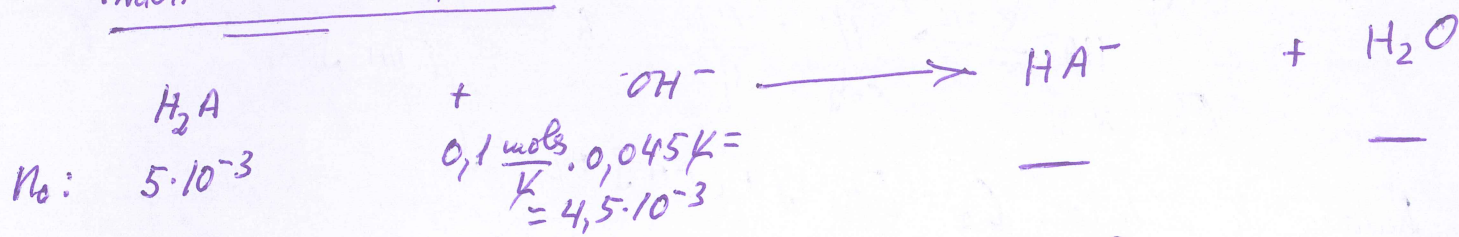
$$= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mols} \quad \quad \quad = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$$

$n_{\text{finals}}: 2,5 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$
 $5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}$

$$K_1 = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} \therefore [H^+] = \frac{K_1 [H_2A]}{[HA^-]} = \frac{10^{-5} \cdot \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{}}}{\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{}}} = 10^{-5} M$$

$$pH = -\log 10^{-5} \therefore \underline{\underline{pH = 5,0}}$$

* $V_{NaOH} = 45 \text{ cm}^3 = 0,045 \text{ L}$

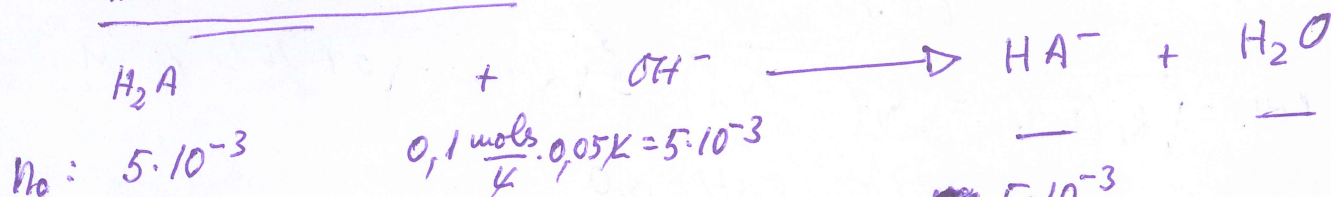


$$n_{\text{finals}}: 5 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$4.5 \cdot 10^{-3}$

$$[H^+] = \frac{10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-4} / \sqrt{x}}{4,5 \cdot 10^{-3} / \sqrt{x}} = 1,11 \cdot 10^{-5} M; \text{ pH} = -\log 1,11 \cdot 10^{-5} : \underline{\underline{\text{pH} = 6,0}}$$

* $V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ cm}^3 = 0,050 \text{ L}$

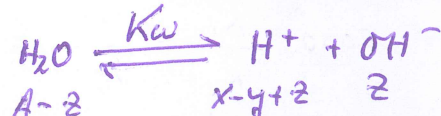
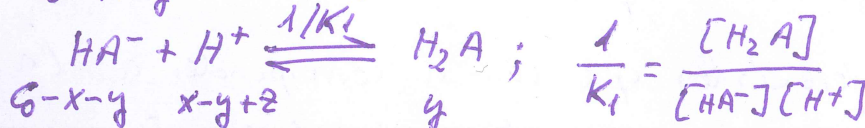
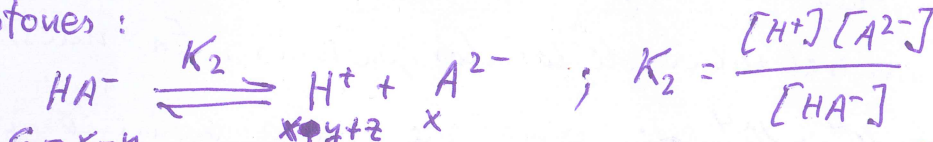


n fins:

$$C_0 = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{(0,05 + 0,05) \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \approx [\text{HA}] \quad \uparrow \text{K}_{\text{ind}}$$

HA^- se comporta como un anfótero, cediendo y captando ^{pequeñas} K_1 y K_2 H^+ y OH^- en la 1^{ra} y 2^{da} ionización del

protones :



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = x + z - y = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] = \frac{K_2 [HA^-]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} \therefore$$

$$\therefore K_1 [H^+]^2 = K_1 K_2 [HA^-] + K_1 K_w - [HA^-][H^+]^2 \therefore$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_1 (K_2 [HA^-] + K_w)}{K_1 + [HA^-]}} = \sqrt{\frac{10^{-5} (10^{-9} \cdot 5 \cdot 10^{-2} + 10^{-14})}{10^{-5} + 5 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-7} M$$

Si uno tiene prisa: $\frac{K_1 K_w}{[HA^-]} \ll K_1 K_2 \Rightarrow [H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 [HA^-]}{K_1 + [HA^-]}} \therefore$

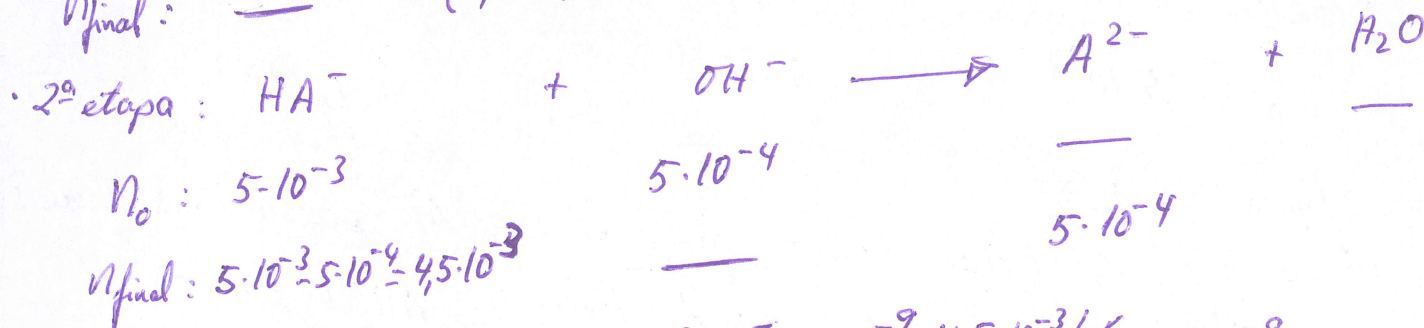
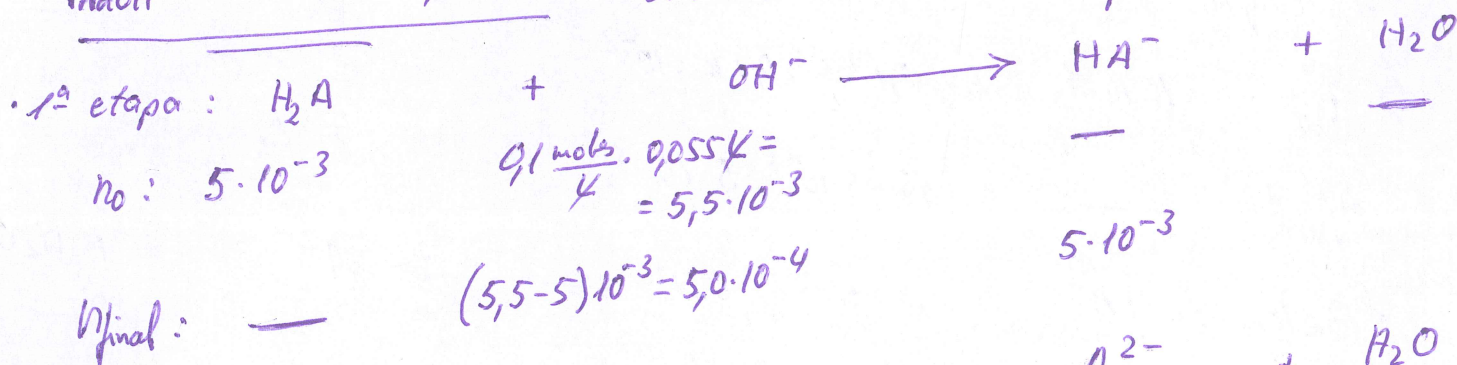
$$\therefore [H^+] \approx \sqrt{\frac{10^{-5} \cdot 10^{-9} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{10^{-5} + 5 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-7} M$$

Y si tiene más prisa todavía: $K_1 \ll [HA^-] \Rightarrow [H^+] \approx \sqrt{K_1 K_2} \therefore$

$$\therefore [H^+] \approx \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-9}} = 10^{-7} M$$

$pH = -\log 10^{-7} \therefore \underline{pH = 7,0}$ (1º punto de equivalencia)

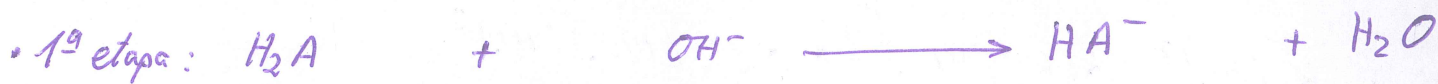
* $V_{NaOH} = 55 \text{ cm}^3 = 0,055 \text{ L}$. Entramos en la 2ª etapa de la neutralización.



$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} ; [H^+] = \frac{K_2 [HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{10^{-9} \cdot 4,5 \cdot 10^{-3} / V}{5 \cdot 10^{-4} / V} = 9 \cdot 10^{-9} M$$

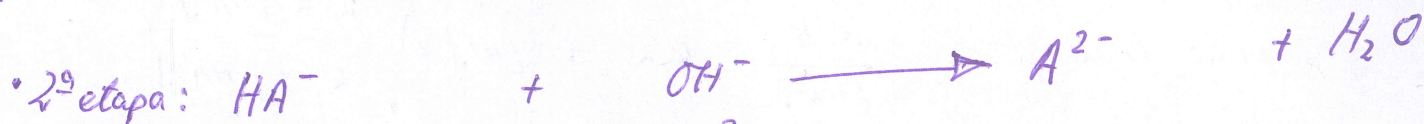
$pH = -\log 9 \cdot 10^{-9} \therefore \underline{pH = 8,0}$

$$* V_{\text{NaOH}} = 75 \text{ cm}^3 = 0,075 \text{ L}$$



$$N_0: 5 \cdot 10^{-3} \quad 0,1 \frac{\text{mols}}{\text{L}} \cdot 0,075 \text{ L} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$N_{\text{final}}: \quad (7,5 - 5) \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \quad 5 \cdot 10^{-3}$$

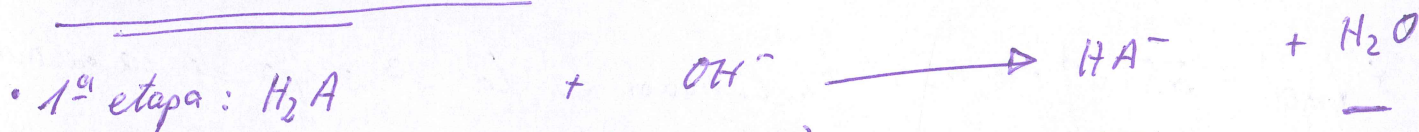


$$N_0: 5 \cdot 10^{-3} \quad 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$N_{\text{final}}: (5 - 2,5) \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

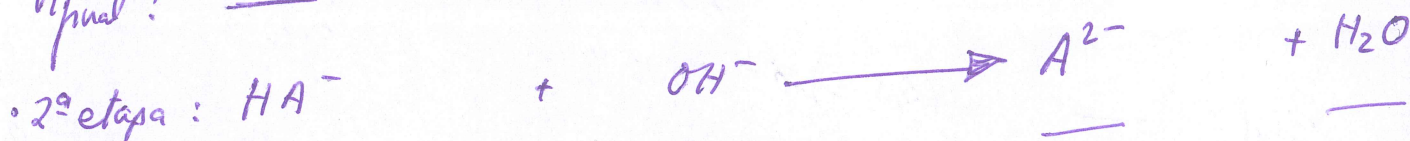
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-9} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} / \text{L}}{2,5 \cdot 10^{-3} / \text{L}} = 10^{-9} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log 10^{-9} \therefore \text{pH} = 9,0$$

$$* V_{\text{NaOH}} = 100 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ L}$$



$$N_0: 5 \cdot 10^{-3} \quad 0,1 \frac{\text{mols}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 10^{-2}$$

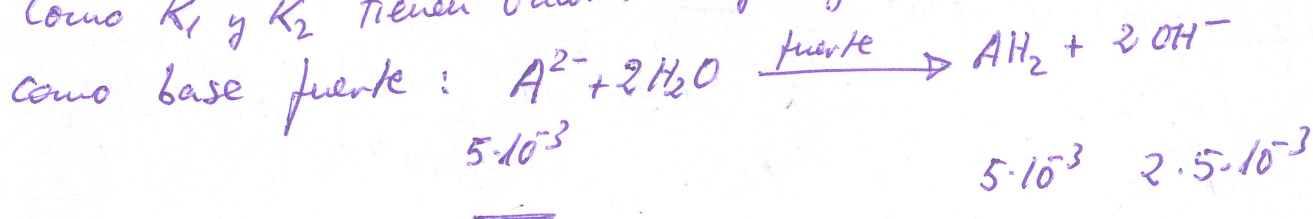
$$N_{\text{final}}: \quad 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \quad 5 \cdot 10^{-3}$$



$$N_0: 5 \cdot 10^{-3} \quad 5 \cdot 10^{-3} \quad 5 \cdot 10^{-3}$$

$$N_{\text{final}}: \quad \text{---}$$

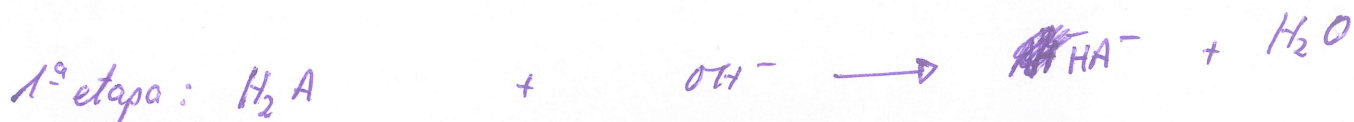
Como K_1 y K_2 tienen valores muy bajos A^{2-} puede considerarse como base fuerte:



$$[\text{OH}^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mols}}{(50 + 100) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,0667 \text{ M}; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,0667} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,5 \cdot 10^{-13} \therefore \text{pH} = 12,82 \text{ (2º punto de equivalencia)}$$

* $V_{NaOH} = 105 \text{ cm}^3 = 0,105 \text{ L}$



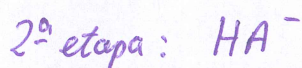
$n_0: 5 \cdot 10^{-3}$

$0,105 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0105$

$n_{\text{fin}}: \text{---}$

$0,0105 - 0,005 = 5,5 \cdot 10^{-3}$

$5 \cdot 10^{-3}$



$n_0: 5 \cdot 10^{-3}$

$5,5 \cdot 10^{-3}$

$n_{\text{fin}}: \text{---}$

$(5,5 - 5) \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4}$

$5 \cdot 10^{-3}$

$[OH^-]_{NaOH} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{(0,105 + 0,05) \text{ L}} = 3,226 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Consideramos mezcla de bases fuertes

$[OH^-]_{A^{2-}} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{(0,105 + 0,05) \text{ L}} = 0,0667 \text{ M}$

$[OH^-]_{\text{total}} = 3,226 \cdot 10^{-3} + 0,0667 = 0,06774 \text{ M}$

$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0,06774} = 1,4762 \cdot 10^{-13}$

$pH = -\log 1,4762 \cdot 10^{-13} \therefore \underline{\underline{pH = 12,83}}$

$V(\text{cm}^3)$	pH
0	3,00
25	5,00
45	6,00
50	7,00
55	8,00
75	9,00
100	12,82
105	12,83

