

# EXAMEN DE QUIMICA. OPOSICIÓN SECUDARIA. GALICIA 2003

2- Se desea preparar 100 ml de disolución reguladora de pH=5. Se dispone de ácido acético 0,1 M y de los reactivos inorgánicos habituales en el laboratorio.

- Explicar como prepararías la disolución reguladora, indicando las cantidades empleadas.
- ¿Cuál es el cambio de pH al añadir una gota de NaOH 1 M a 5 ml de la disolución reguladora?
- ¿Cuál es el cambio de pH al añadir una gota de HCl 1 M a 5 ml de la disolución reguladora?
- ¿Cuál es el cambio de pH al añadir una gota de HCl 1 M a 5 ml de agua pura?

Datos: 1 ml= 20 gotas, C=12, O=16, H=1, Cl=35'5, Na=23,  $K_a$  (Ácido Acético)= $1'85 \cdot 10^{-5}$ .

Solución:

a) Asumimos concentraciones, lo suficientemente diluidas, como para poder aproximar las actividades, de las diferentes especies químicas que intervienen, por concentraciones molares, y como para admitir la aditividad de los volúmenes de las disoluciones que se mezclan.

HAc = ácido acético =  $CH_3COOH$

NaAc = acetato de sodio =  $CH_3COONa$  → masa molar:  $M = 2 \cdot 12 + 3 \cdot 16 + 23 = 82 \frac{g}{mol}$

$C_A$  = concentración molar inicial de ácido acético en la mezcla, un instante después de mezclarlo.

$C_{A0}$  = concentración molar de ácido acético antes de mezclarlo;  $C_{A0} = 0,1 M$

$C_B$  = concentración molar inicial de base conjugada (en nuestro caso acetato), un instante después de producirse la mezcla.

$C_{B0}$  = concentración molar de la base conjugada (en nuestro caso  $Ac^-$ ) antes de producirse la mezcla y que será igual a la concentración molar de la sal, supuesta muy soluble y totalmente disociada, de acetato de sodio.

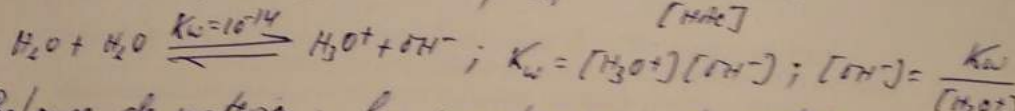
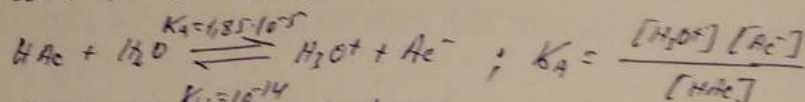
Mezclamos  $V_A$  litros de HAc con  $C_{A0} = 0,1 M$  con  $V_B$  litros de NaAc

con  $C_{B0}$ , de forma que  $V = V_A + V_B = 100 ml = 0,1 L$ . Denotaremos por  $v = \frac{V_A}{V_B}$  de buffer.

Entonces se cumple:  $C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A/V_A}{V_A + V_B} = \frac{C_{A0}}{1 + \frac{V_B}{V_A}} \therefore C_A = \frac{C_{A0}}{1 + v}$

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B/V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_{B0}}{1 + \frac{V_A}{V_B}} = \frac{C_{B0}}{1 + \frac{1}{v}} \Rightarrow C_{B0} = \frac{v \cdot C_{B0}}{1 + v}$$

Al mezclar el ácido con su base conjugada, los equilibrios que se dan en el medio son:



\* Balance de materia: las concentraciones de acetato,  $C_B$ , y de acético,  $C_A$ , se reparten en el equilibrio entre el  $Ac^-$  y el  $HAc$ :

$$C_A + C_B = [Ac^-] + [HAc]$$

\* Balance de cargas (electroneutralidad de la disolución tampón):

$$[Cargas +] = [Cargas -] \Rightarrow \underset{C_B}{[Na^+]} + \underset{\frac{K_w}{[H_3O^+]}}{[H_3O^+]} = [OH^-] + [Ac^-] \therefore$$

$$\therefore [Ac^-] = C_B + [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Despejando  $[HAc]$  en el balance de materia:  $[HAc] = C_A + C_B - [Ac^-] = C_A + C_B - C_B - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$

Sustituyendo las expresiones de  $[Ac^-]$  y  $[HAc]$  en  $K_A$ :

$$K_A = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+] \left( C_B + [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{C_A - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}}$$

Assumimos  $C_A$  y  $C_B$  suficientemente elevadas como para que se puedan despreciar  $[H_3O^+]$  y  $[OH^-]$  frente a  $C_A$  y  $C_B$ , por lo que la expresión anterior se reduce a:  $K_A \approx \frac{[H_3O^+] C_B}{C_A}$  que,

teniendo en cuenta  $\left. \begin{matrix} pH = -\lg [H_3O^+] \\ pK_A = -\lg K_A \end{matrix} \right\}$ , nos lleva a la

ecuación de Henderson - Hasselbalch que, al fin y al cabo, como suele ocurrir muchas veces en Química, no es más que una aproximación, a saber:  $\underbrace{-\lg K_A}_{pK_A} = \underbrace{-\lg [H_3O^+]}_{pH} - \lg \frac{C_B}{C_A} \therefore$

$$\therefore pH = pK_A + \lg \frac{C_B}{C_A}$$

Todo esto cuadra con el hecho, conocido entre los químicos, según el cual, para que un tampón sea eficiente:  $C_A$  y  $C_B > 10^{-2} M$  y además  $0,1 < \frac{C_A}{C_B} < 10$ , en lo



- 2 -

que puede desestimarse  $[H_3O^+]$  y  $[OH^-]$  frente a  $C_A$  y  $C_B$ .  
Aplicando todo lo visto a nuestro problema particular:

$$\frac{C_B}{C_A} \approx \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]} = \frac{K_A}{10^{-pH}}, \text{ es decir, } \frac{C_B \cdot V / (1+V)}{C_A / (1+V)} = \frac{K_A}{10^{-pH}}$$

$$\therefore C_B = \frac{C_A \cdot K_A}{V \cdot 10^{-pH}} = \frac{C_A \cdot K_A \cdot V_A}{V_B \cdot 10^{-pH}}$$

Cuanto menor sea el volumen que tomamos, por ejemplo, con una pipeta aforada, mayor será el error cometido en dicha operación. Entonces para conseguir una incertidumbre mínima en la medida de los volúmenes, vamos a mezclar el mismo volumen de ácido que de base conjugada:  $V_A = V_B = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$  de manera que  $V = V_A + V_B = 50 + 50 = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$  de buffer  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow V = \frac{V_B}{V_A} = 1 \Rightarrow C_B = \frac{C_A \cdot K_A}{10^{-pH}} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} n_B = \frac{V_B \cdot C_A \cdot K_A}{10^{-pH}} \Rightarrow$$

$$C_B = \frac{n_B}{V_B}$$

$$\Rightarrow (\text{masa de acetato de sodio}) = m_B = n_B \cdot M = \frac{V_B \cdot C_A \cdot K_A \cdot M}{10^{-pH}} = \frac{0,05 \text{ L} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 82 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10^{-5}} = 0,7585 \text{ g}$$

$= 0,7585 \text{ g}$ . No podemos disolver  $0,7585 \text{ g}$  de acetato de sodio en agua y llevar la disolución a  $50 \text{ mL}$  en matraz aforado porque nos quedaríamos cortos. Entonces lo que haremos es disolver el doble de masa de acetato y llevarlo al doble de volumen,  $100 \text{ mL}$ .

Disolveríamos  $2 \cdot 0,7585 \text{ g} = 1,517 \text{ g}$  de  $\text{CH}_3\text{-COONa}$  y lo llevaríamos a  $100 \text{ mL}$  con agua destilada en un matraz aforado. Así obtendríamos una disolución,  $C_B = \frac{1,517 \text{ g}}{82 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,1 \text{ L}} = 0,185 \text{ M}$  en acetato de sodio, de la cual tomaríamos, con pipeta aforada,  $V_B = 50 \text{ mL}$  que mezclaríamos con los otros  $V_A = 50 \text{ mL}$ , también tomados con pipeta aforada, de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  de concentración  $C_A = 0,1 \text{ M}$  para obtener así los  $V = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$  de tampón  $pH = 5$



Podemos estimar el error cometido en nuestro procedimiento (al despreciar  $[H_3O^+]$  y  $[OH^-]$  frente a  $C_A$  y  $C_B$ ), recalculando la constante de equilibrio,  $K'_A$ , con los valores de concentraciones en el equilibrio, aproximados que hemos obtenido y sabiendo que  $K_w = 10^{-14}$ :

$$K'_A = \frac{[H_3O^+](C_B + [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]})}{C_A - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}} \quad \therefore v=1 \Rightarrow \begin{cases} C_A = \frac{C_{A0}}{2} \\ C_B = \frac{C_{B0}}{2} \end{cases}$$

$$\therefore K'_A = \frac{[H_3O^+] \left( \frac{C_{B0}}{2} + [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{\frac{C_{A0}}{2} - [H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}} = \frac{10^{-5} \left( \frac{0,185}{2} + 10^{-5} - \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \right)}{\frac{0,1}{2} - 10^{-5} + \frac{10^{-14}}{10^{-5}}}$$

$$= 1,850570057 \cdot 10^{-5}; \quad \% \text{ error} = \frac{1,850570057 \cdot 10^{-5} - 1,85 \cdot 10^{-5}}{1,85 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 = 0,031\%!!$$

Muy buena aproximación

b) Calculamos los mols de acético y de acetato que hay en ~~la~~  $V' = 5 \text{ ml} = 0,005 \text{ L}$  de disolución reguladora:

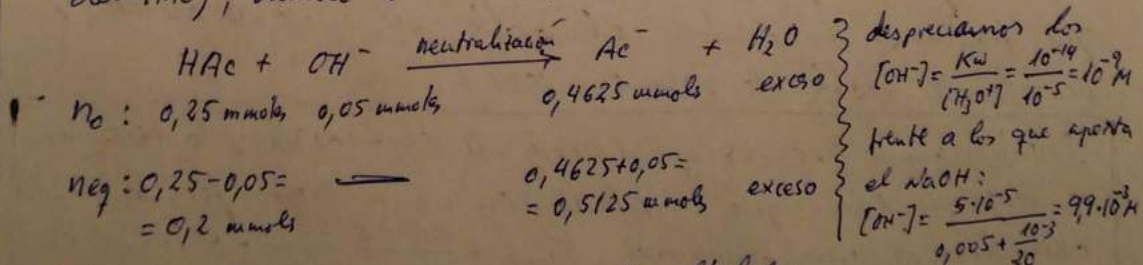
$$n_{Ac^-} = C_B \cdot V' = \frac{C_{B0}}{2} \cdot V' = \frac{0,185 \text{ mol/L}}{2} \cdot 0,005 \text{ L} = 4,625 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n_{HAc} = C_A \cdot V' = \frac{C_{A0}}{2} \cdot V' = \frac{0,1 \text{ mol/L}}{2} \cdot 0,005 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

Calculamos los mols de  $OH^-$  añadidos como  $NaOH$  (disolución 1M)

$$n_{OH^-} = 1 \text{ gota} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{20 \text{ gotas}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mL}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de } OH^- \text{ (añadidos)}$$

Como  $NaOH$ ) que reaccionarán con  $5 \cdot 10^{-5}$  moles de  $H_3O^+$  (procedentes del  $HAc$ ), dando  $5 \cdot 10^{-5}$  moles de  $Ac^-$ :



Aplicando la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

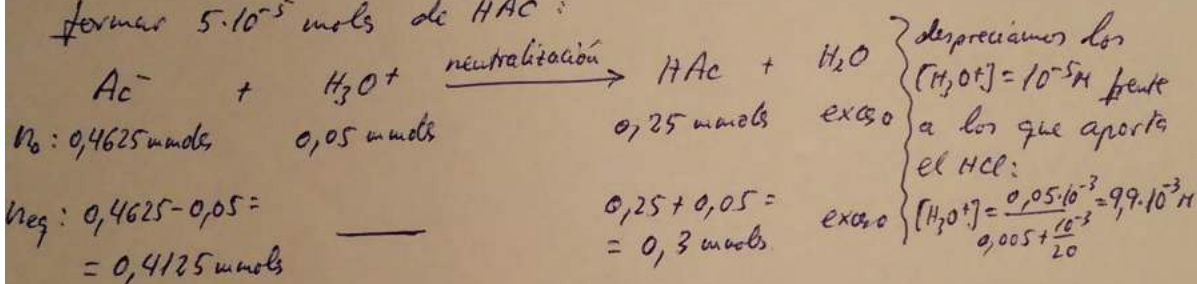
$$pH = pK_A + \lg \frac{C_B}{C_A} = -\lg K_A + \lg \frac{n_{Ac^-}}{n_{HAc}} = -\lg 1,85 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{0,5125 \text{ mmols}}{0,2 \text{ mmols}} = 5,14$$

$$\Delta pH = 5,14 - 5 \therefore \boxed{\Delta pH = 0,14}$$

c) Calculamos los moles de  $H_3O^+$  añadidos como HCl (disolución 1M):  $HCl + H_2O \xrightarrow{\text{fuerte}} H_3O^+ + Cl^-$ :

$$n_{H_3O^+} = 1 \text{ gota} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{20 \text{ gotas}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mL}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de } H_3O^+ \text{ (añadido como HCl)}$$

que reaccionarán con  $5 \cdot 10^{-5}$  moles de  $Ac^-$  para formar  $5 \cdot 10^{-5}$  moles de HAC:



$$n_{eq}: 0,4625 - 0,05 =$$

$$= 0,4125 \text{ mmols}$$

$$pH = -\lg 1,85 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{0,4125 \text{ mmols}}{0,3 \text{ mmols}} = 4,87; \Delta pH = 4,87 - 5$$

el signo "-" indica disminución de pH

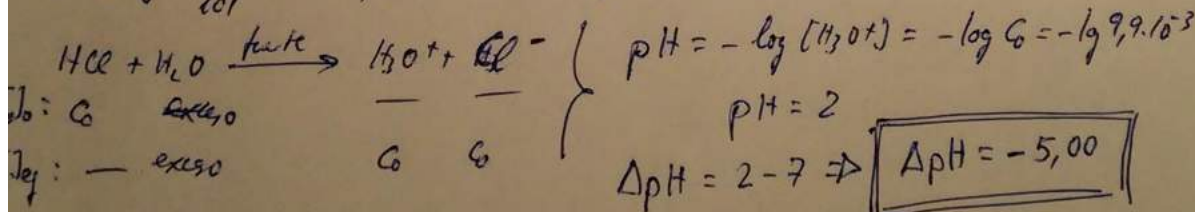
$$\Delta pH = -0,13$$

prácticamente es la misma variación de pH que en b), i lógico viendo la simetría de este apartado con el anterior!

d) En agua pura  $\Rightarrow pH = 7$

$$\text{Al añadir una gota HCl 1M: } [HCl]_0 = C_0 = \frac{1 \text{ mol} \cdot \frac{10^{-3}}{20} \text{ L}}{(0,005 + \frac{10^{-3}}{20}) \text{ L}} = \frac{1}{1 + \frac{100}{10}} M$$

$$[HCl]_0 = \frac{1}{101} M = 9,9 \cdot 10^{-3} M. \text{ Despreciando la autoprotólisis del agua:}$$



$$\Delta pH = -5,00$$