PROBLEMA Nº4 PRÁCTICO MADRID 2015 (2ª versión corregida)

Las constantes K_{A_1} y K_{A_2} de un ácido son 10^{-5} y 10^{-9}, respectivamente. Si se valoran 50 cm^3 de la disolución 0,1M de este ácido con hidróxido de sodio 0,1M. 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:

$$H_2A + H_2O \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HA^- + H_3O^+ \qquad K_1 = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} = 10^{-5}$$

$$HA^- + H_2O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} A^{2-} + H_3O^+ \qquad K_2 = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]} = 10^{-9}$$

Utilizaremos el hecho de que, para cualquier valor de pH, no puede haber más que dos especies adyacentes en cantidades significativas siempre que los valores sucesivos de K resulten suficientemente diferentes $\left(\frac{K_1}{K_2} \geq 10^4\right)$.

En nuestro caso $\frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-5}}{10^{-9}} = 10^4 \geq 10^4 \Rightarrow$ Los equilibrios pueden tratarse independientemente (es interesante buscar en los libros una justificación a esto, pero os aseguro que vais a echar un buen rato).

Denotamos por:

V_B = volumen de base añadido = 0, 25, 45, 50, 55, 75, 100 y 105 cm^3

V_A = volumen de ácido = 50 cm^3 = constante.

$C = C_A$ = concentración molar del ácido = C_B = concentración molar del álcali = 0,1M

i) **pH INICIAL** $V_B = 0$; $V_A = 50\ cm^3$; $C_A = C = 0{,}1M$. Ácido parcialmente disociado

$H_2A + H_2O \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HA^- + H_3O^+$; $K_1 = 10^{-5} \Rightarrow$ pequeña $\Downarrow$ $[HA^-] \simeq [H_3O^+] = \frac{K_1[H_2A]}{[H_3O^+]}$ ∴

$[H_2A] \simeq C$ ∴ $[H_3O^+] \simeq \sqrt{K_1 C}$ ∴

∴ $[H_3O^+] = \sqrt{K_1[H_2A]} = \sqrt{K_1(C - [H_3O^+])}$;

∴ $pH = -\lg[H_3O^+] = -\frac{1}{2}(\lg K_1 + \lg C) = -\frac{1}{2}(-5-1)$ ∴ $\boxed{pH = 3{,}0}$

ii) **pH EN LA PRE-EQUIVALENCIA**

Se neutraliza un protón del H_2A. Las concentraciones iniciales de ácido y de base en la mezcla son $C_{A_0} = \frac{CV_A}{V_A+V_B}$ y $C_{B_0} = \frac{CV_B}{V_A+V_B}$ ∴

$$H_2A + OH^- \longrightarrow HA^- + H_2O$$

$[\,]_0$: $C_{A_0} = \frac{cV_A}{V_A+V_B}$ $\quad C_{B_0} = \frac{cV_B}{V_A+V_B}$ $\qquad$ — $\qquad$ — $\qquad$ —

$[\,]_{fin}$: $C_{A_0} - C_{B_0} = \frac{c(V_A-V_B)}{V_A+V_B}$ $\quad$ 0 $\qquad$ $\frac{cV_B}{V_A+V_B}$ $\qquad$ —

El 1º punto de equivalencia se dará cuando $C_{A_0} - C_{B_0} = 0 \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{c(V_A-V_B)}{V_A+V_B} = 0 \Rightarrow V_B = V_A = 50\,cm^3$. Luego estaremos en PRE-EQUIVALENCIA para $V_B = 25\,cm^3$ y $45\,cm^3$ con sistema (TAMPÓN H_2A/HA^-):

Como $K_1 = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} \therefore [H_3O^+] = \frac{K_1[H_2A]}{[HA^-]} \therefore pH = -\lg[H_3O^+] =$

$$= -\lg K_1 - \lg\frac{[H_2A]}{[HA^-]} = pK_1 - \lg\frac{\frac{\cancel{c}(V_A-V_B)}{\cancel{V_A+V_B}}}{\frac{\cancel{c}V_B}{\cancel{V_A+V_B}}} = pK_1 - \lg\left(\frac{V_A}{V_B}-1\right) \therefore$$

$$\therefore pH = \begin{cases} \xrightarrow{V_B = 25\,cm^3} 5 - \lg\left(\frac{50}{25}-1\right) = 5 - \lg 1 \Rightarrow \boxed{pH = 5{,}0} \\ \xrightarrow{V_B = 45\,cm^3} 5 - \lg\left(\frac{50}{45}-1\right) = 5{,}95 \Rightarrow \boxed{pH = 6{,}0} \end{cases}$$

⊙ iii) $\boxed{\text{pH EN LA 1ª EQUIVALENCIA}}$ $V_B = 50\,cm^3$; sistema (HA^- anfólito)

HA^- se comporta como anfólito, cediendo y captando protones:

$$HA^- + H_2O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + A^{2-}$$

$6-x-y$ — $x+z$ x

$$HA^- + H_2O \overset{K_w/K_1}{\rightleftharpoons} H_2A + OH^-$$

$6-x-y$ y $y+z$

La ionización del agua también puede estar implicada:

$$H_2O + H_2O \overset{K_w = 10^{-14}}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + OH^-$$

$A-z$ $x+z$ $y+z$

$$\therefore \frac{K_w}{K_1} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \therefore$$

$$\frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H_2A][OH^-][H_3O^+]}{[HA^-][H_3O^+]} = \frac{\overbrace{[H_3O^+][OH^-]}^{K_w}}{\underbrace{[HA^-][H_3O^+]}_{K_1}} \therefore$$

multiplicamos y dividimos por $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = x+z = x+(y+z)-y = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \therefore$$

$$\therefore [H_3O^+] = \frac{K_2[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_1} \therefore$$

$$\therefore K_1[H_3O^+]^2 = K_1K_2[HA^-] + K_1K_w - [HA^-][H_3O^+]^2 \therefore$$

$$\therefore [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_2[HA^-]+K_w)}{K_1+[HA^-]}}$$

Como en el 1º punto de equivalencia ($V_B = V_A$) la $[HA^-]_{fin} = C_{A_0} = C_{B_0} = \frac{cV_A}{V_A+V_B} = \frac{c\cancel{V_A}}{2\cancel{V_A}} = \frac{c}{2}$ tenemos:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_2\underbrace{[HA^-]}_{c/2}+K_w}{K_1+\underbrace{[HA^-]}_{c/2}}} = \sqrt{\frac{K_1\left(\frac{K_2 c}{2}+K_w\right)}{K_1+\frac{c}{2}}} = \sqrt{\frac{10^{-5}\left(\frac{10^{-9}\cdot 0{,}1}{2}+10^{-14}\right)}{10^{-5}+\frac{0{,}1}{2}}} = \underline{\underline{10^{-7}M}}$$

Si uno tiene prisa y $\frac{K_1 K_w}{[HA^-]} \ll K_1 \cdot K_2$ y como es nuestro caso ya que $\frac{K_1 K_w}{\underbrace{[HA^-]}_{\frac{c}{2}}} = \frac{10^{-5}\cdot 10^{-14}}{0{,}1/2} = 2\cdot 10^{-18}$ y $K_1 \cdot K_2 = 10^{-5}\cdot 10^{-9} = 10^{-14}$,

entonces como $2\cdot 10^{-18} \ll 10^{-14}$ podemos simplificar la expresión anterior:

$$[H_3O^+] \simeq \sqrt{\frac{K_1 K_2 \underbrace{[HA^-]}_{c/2}}{K_1+\underbrace{[HA^-]}_{c/2}}} = \sqrt{\frac{10^{-5}\cdot 10^{-9}\cdot 0{,}1/2}{10^{-5}+\frac{0{,}1}{2}}} = \underline{\underline{10^{-7}M}}$$

Y si uno tiene más prisa todavía y se cumple $K_1 \ll \underbrace{[HA^-]}_{c/2}$ como ocurre en nuestro caso: $10^{-5} \ll \frac{0{,}1}{2} = 5\cdot 10^{-2}$ podemos simplificar más: $[H_3O^+] \simeq \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{10^{-5}\cdot 10^{-9}} = \underline{\underline{10^{-7}M}}$.

$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 10^{-7} \therefore \boxed{pH = 7{,}0}$ (1º punto de equivalencia)

⊙ iv) **pH ENTRE LAS DOS EQUIVALENCIAS**

Se neutraliza un protón del HA^-:

* 1ª etapa: $H_2A + OH^- \longrightarrow HA^- + H_2O$

$[\,]_0$: $C_{A0} = \frac{cV_A}{V_A+V_B}$ $\quad C_{B0} = \frac{cV_B}{V_A+V_B}$ $\quad \frac{cV_A}{V_A+V_B} = C_{A0}$ $\quad$ —

$[\,]_{fin}$: 0 $\quad C_{B0}-C_{A0} = \frac{c(V_B-V_A)}{V_A+V_B}$ $\quad$ —

* 2ª etapa: $HA^- + OH^- \longrightarrow A^{2-} + H_2O$

$[\,]_0$: $\frac{cV_A}{V_A+V_B} = C_{A0}$ $\quad \frac{c(V_B-V_A)}{V_A+V_B} = C_{B0}-C_{A0}$ $\quad$ — $\quad$ —

restamos

$[\,]_{fin}$: $\frac{c(2V_A-V_B)}{V_A+V_B} = 2C_{A0}-C_{B0}$ $\quad 0$ $\quad \frac{c(V_B-V_A)}{V_A+V_B}$ $\quad$ —

El 2º punto de equivalencia se dará cuando $2C_{A0}-C_{B0}=0 \therefore$

$\therefore \frac{c(2V_A-V_B)}{V_A+V_B} = 0 \therefore V_B = 2V_A = 2\cdot 50\,cm^3 = \underline{100\,cm^3}$. Luego estaremos entre sendas equivalencias para $\underline{V_B = 55\,cm^3 \text{ y } 75\,cm^3}$ con

Sistema tampón HA^-/A^{2-}:

Como $K_2 = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$ ∴ $[H_3O^+] = \frac{K_2[HA^-]}{[A^{2-}]}$ ∴ $pH = -\lg[H_3O^+]$ ∴

∴ $pH = -\lg K_2 - \lg\frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} = pK_2 - \lg\frac{\cancel{c}(2V_A-V_B)/\cancel{(V_A+V_B)}}{\cancel{c}(V_B-V_A)/\cancel{(V_A+V_B)}} = pK_2 - \lg\frac{2V_A-V_B}{V_B-V_A}$

$pH = \boxed{V_B = 55\,cm^3} \rightarrow 9 - \lg\frac{2\cdot 50-55}{55-50} = 9 - \lg\frac{45}{5} = 8{,}046$ ∴ $\boxed{pH = 8{,}0}$

$\boxed{V_B = 75\,cm^3} \rightarrow 9 - \lg\frac{2\cdot 50-75}{75-50} = 9 - \lg\frac{\cancel{25}^{\,1}}{\cancel{25}_{\,0}}$ ∴ $\boxed{pH = 9{,}0}$

v) $\boxed{pH \text{ EN LA } 2^a \text{ EQUIVALENCIA}}$ $V_B = 100\,cm^3$ Hidrólisis de la Sal Na_2A

$A^{2-} + H_2O \underset{}{\overset{K_h}{\rightleftharpoons}} HA^- + OH^-$

[] C_0' — — —

[] $C_0'-x$ — x x

$K_h = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]}$ ← multiplicamos y dividimos por $[H_3O^+]$

$K_h = \frac{[HA^-][OH^-][H_3O^+]}{[A^{2-}][H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{\frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}} = \frac{K_w}{K_2}$

Si $[HA^-] \simeq [OH^-]$ entonces $\frac{K_w}{K_2} = K_h \simeq \frac{[OH^-]^2}{[A^{2-}]}$.

Como $K_h = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$ es pequeña, $[A^{2-}] \simeq C_0'$. Como en el 2º punto de equivalencia ($V_B = 2V_A = 100\,cm^3$) la $[A^{2-}] \simeq \frac{c(V_B-V_A)}{V_A+V_B} = \frac{c(2V_A-V_A)}{V_A+2V_A} = \frac{c\cancel{V_A}}{3\cancel{V_A}}$

∴ $[A^{2-}] \simeq \frac{c}{3} = \frac{0{,}1}{3} = 0{,}0\hat{3}\,M$, tenemos $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w[A^{2-}]}{K_2}} = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$ ∴

∴ $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w^{\cancel{2}}K_2}{\cancel{K_2}[A^{2-}]}} = \sqrt{\frac{K_wK_2}{[A^{2-}]}}$ ∴

∴ $pH = -\lg[H_3O^+] = -\frac{1}{2}(\lg K_w + \lg K_2 - \lg[A^{2-}]) = \frac{1}{2}(pK_w + pK_2 + \lg\underbrace{[A^{2-}]}_{c/3})$ ∴

∴ $pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_2 + \lg\frac{c}{3}) = \frac{1}{2}(14 + 9 + \lg\frac{0{,}1}{3}) = 10{,}76$ ∴ $\boxed{pH = 10{,}8}$

vi) $\boxed{pH \text{ DESPUÉS DE LA SEGUNDA EQUIVALENCIA}}$ $V_B = 105\,cm^3$

HIDRÓLISIS DE LA SAL Na_2A y exceso de base FUERTE NaOH

Normalmente la contribución de la hidrólisis a la $[OH^-]$ es despreciable frente a la aportación de la base, pero en este caso parece que nos echan la zancadilla y no es así:

Del punto v), 2ª equivalencia, podemos calcular la $[OH^-]$ que aporta la hidrólisis de A^{2-}: $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w [A^{2-}]}{K_2}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0{,}1/3}{10^{-9}}}$ ∴

∴ $[OH^-]_{hidrólisis} = \underline{5{,}7735 \cdot 10^{-4} M}$

La contribución debida a la base fuerte será:

$$[OH^-]_{NaOH} = \frac{(105-100)\cdot 10^{-3} L \cdot 0{,}1 \text{ mol}/L}{(105+50)\cdot 10^{-3} L} \therefore [OH^-]_{NaOH} = \underline{3{,}2258 \cdot 10^{-3} M}$$

2ª equivalencia; volumen base, ácido

Como se puede observar se diferencian en menos de un orden de magnitud por lo que no podemos despreciar $[OH^-]_{hidrólisis}$:

$[OH^-]_{total} = [OH^-]_{NaOH} + [OH^-]_{hidrólisis} = 3{,}2258 \cdot 10^{-3} M + 5{,}7735 \cdot 10^{-4} M$ ∴

∴ $[OH^-]_{total} = 3{,}8032 \cdot 10^{-3} M$ ∴ $pOH = 2{,}42$ ∴ $pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}42$ ∴

∴ $pH = 11{,}58$ ∴ $\boxed{pH = 11{,}6}$

Realmente sí podríamos haber despreciado $[OH^-]_{hidrólisis}$ pues en tal caso $[OH^-] \simeq [OH^-]_{NaOH} = 3{,}2258 \cdot 10^{-3}$ ∴ $pOH = 2{,}49$ ∴ $pH = 14 - 2{,}49 = \underline{\underline{11{,}51}}$ lo que supone un error inferior al 1%.

Por otro lado uno puede pensar en este proceso en 2 etapas. Añadimos 100 cm³ de base fuerte y alcanzamos el 2º punto de equivalencia y a continuación añadimos 5 cm³ de NaOH 0,1M con lo que el equilibrio de hidrólisis se desplaza a la izquierda, pero el valor de la constante de hidrólisis nos sugiere que no va a afectar prácticamente al pH. En un acto final de masoquismo lo comprobamos:

$[HA^-]_0 \simeq [OH^-]_0 = [OH^-]_{hidrólisis} = 5{,}7735 \cdot 10^{-4} M$

$$A^{2-} + H_2O \underset{}{\overset{K_h}{\rightleftharpoons}} HA^- + OH^- \qquad K_h = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$$

$[]_0$	$\frac{c}{3} = \frac{0{,}1}{3} = 0{,}0\hat{3}$	—	$5{,}7735 \cdot 10^{-4}$	$5{,}7735 \cdot 10^{-4}$
$[]_{eq}$	$0{,}0\hat{3} + x$		$5{,}7735 \cdot 10^{-4} - x$	$(0{,}57735 + 3{,}2258) \cdot 10^{-3} - x = 3{,}8032 \cdot 10^{-3} - x$

$$K_4 = \frac{[OH^-][HA^-]}{[A^{2-}]} \therefore 10^{-5} = \frac{(3{,}8032\cdot 10^{-3} - x)(5{,}7735\cdot 10^{-4} - x)}{0{,}0\hat{3} + x}$$

$$3{,}\hat{3}\cdot 10^{-7} + 10^{-5}x = 2{,}195754\cdot 10^{-6} - 4{,}380507\cdot 10^{-3}x + x^2 \therefore$$

$$\therefore x^2 - 4{,}390507\cdot 10^{-3}x + 1{,}862420\cdot 10^{-6} = 0$$

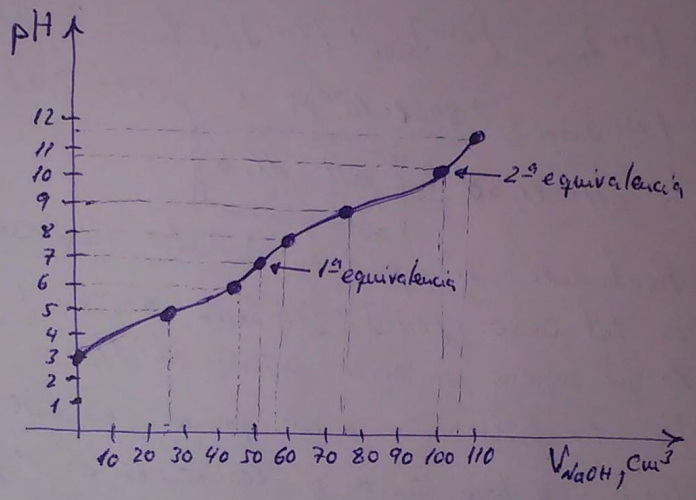
$$x = \frac{4{,}390507\cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(4{,}390507\cdot 10^{-3})^2 - 4\cdot 1{,}862420\cdot 10^{-6}}}{2} = \begin{cases} \cancel{3{,}914764\cdot 10^{-3}} \text{ ABSURDO} \\ 4{,}757426\cdot 10^{-4} \end{cases}$$

$$[OH^-] = 3{,}8031574\cdot 10^{-3} - 4{,}757426\cdot 10^{-4} = 3{,}327414\cdot 10^{-3} M$$

$$pOH = -\lg 3{,}327414\cdot 10^{-3} = 2{,}48 \therefore pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}48 = 11{,}52$$

Como suponíamos, el error que cometemos al escribir $pH = 11{,}6$ es despreciable.

$V(cm^3)$	pH
0	3,0
25	5,0
45	6,0
50	7,0
55	8,0
75	9,0
100	10,8
105	11,6



Para un ácido débil, combinando el efecto de la concentración de la disolución con el de la constante de acidez, puede establecerse que si el producto $K_A \cdot [HA] < 10^{-8}$ la valoración con indicadores colorimétricos no da resultados veraces pues los puntos estequiométricos de equivalencia no son apreciables debido a un cambio gradual (no brusco) del color del indicador, lo cual corresponde a nuestro caso particular:

$K_1 \cdot [H_2A] \simeq 10^{-5} \cdot 0{,}1 = 10^{-6} > 10^{-8} \Rightarrow$ podría apreciarse el 1º pto de equivalencia

$K_2 [HA^-] \simeq 10^{-9} \cdot 0{,}1 = 10^{-10} < 10^{-8} \Rightarrow$ no se puede apreciar el 2º pto de equivalencia