

PROBLEMA N°4 PRÁCTICO MADRID 2015

(4ª versión: tratamiento general exacto, ácido diprótico + base fuerte)

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 exacta:

$$\bullet \left| \text{PRE-EQUIVALENCIA} \right| \bullet (\text{PUNTOS 1, 2 y 3})$$

C_A = molaridad de ácido diprótico valorado.

C_B = molaridad de base fuerte utilizada en la valoración.

V_A = volumen de ácido diprótico que se valora.

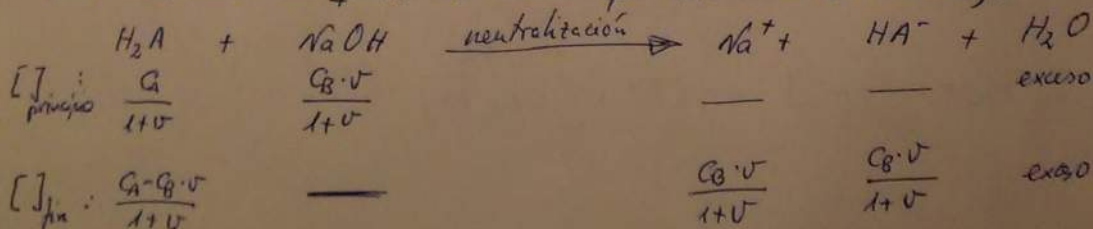
V_B = volumen de base fuerte que añadimos en la valoración.

Denominamos volumen reducido, $v = \frac{V_B}{V_A}$ y asumimos que los volúmenes de ácido y base son aditivos al mezclarse, entonces:

• Molaridad inicial de ácido, H_2A , en el medio después de producirse la mezcla con la base fuerte = $\frac{\text{moles } \text{H}_2\text{A}}{\text{volumen disolución}} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{C_A}{1 + \frac{V_B}{V_A}} = \frac{C_A}{1 + v}$

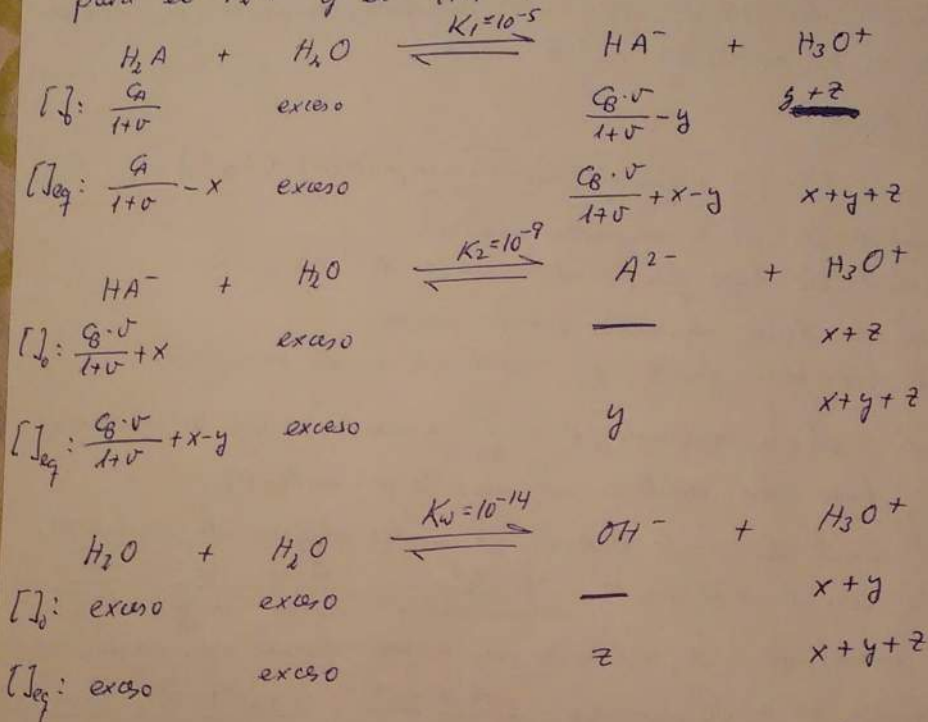
• Molaridad inicial de base, NaOH , en el medio después de producirse la mezcla con el ácido diprótico = $\frac{\text{moles de NaOH}}{\text{volumen disolución}} = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_B \cdot \frac{V_B}{V_A}}{1 + \frac{V_B}{V_A}} = \frac{C_B \cdot v}{1 + v}$

En la pre-equivalencia todos los OH^- cedidos por la base fuerte son neutralizados por los H^+ cedidos por la 1ª ionización del ácido para dar H_2O (puesto que tratamos con disoluciones suficientemente diluidas, despreciamos la pequeña cantidad de agua que se genera en la neutralización frente al exceso que existe en el medio):



Por lo tanto, puesto que NaOH es una base muy fuerte cuya constante de basicidad asumimos infinita, la concentración de iones Na^+ en el equilibrio será: $[\text{Na}^+] = \frac{C_B \cdot V}{1+V}$ [1]

A continuación escribimos todos los equilibrios ácido-base en nuestro medio, tomando como concentraciones iniciales, $[]_0$, las concentraciones finales, $[]_{\text{fin}}$ escritas líneas arriba en la neutralización para el H_2A y el HA^- :



* Tenemos muy en cuenta las 3 constantes de equilibrio:

$$K_1 = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \therefore [\text{HA}^-] = \frac{K_1 [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [2]$$

$$K_2 = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 [\text{H}_2\text{A}]} \quad \therefore [\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad [3]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \therefore [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [4]$$

El quid de la cuestión reside en el principio de conservación de la materia y de la carga eléctrica:

* Balace de materia: la concentración inicial de $[H_2A]_0 = \frac{C_A}{1+v}$ en los equilibrios iónicos, se reparte entre las concentraciones en el equilibrio de todas las especies que contienen una "A": $[H_2A]$, $[HA^-]$ y $[A^{2-}]$.

$$\frac{C_A}{1+v} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad [5]$$

Comprobación: $\frac{C_A}{1+v} = \frac{C_A - C_B \cdot v}{1+v} - x + \frac{C_B \cdot v}{1+v} + x - y + y$

* Balace de cargas: la disolución es neutra (al igual que el mundo en el que vivimos) y entonces, la concentración de las cargas positivas ha de ser igual a la de las cargas negativas. (¡ojo, que el anión A^{2-} contribuye con dos cargas negativas y hay que multiplicar por 2 su concentración: $2[A^{2-}]$!):

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad [6]$$

Comprobación: $x + y + z + \frac{C_B \cdot v}{1+v} = \frac{C_B \cdot v}{1+v} + x - y + 2y + z$

* Sustituyendo [1], [2], [3] y [4] en el balance de cargas [6]:

$$[H_3O^+] + \frac{C_B \cdot v}{1+v} = \frac{K_1 [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{2K_1 K_2 [H_2A]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \left(\frac{K_1 [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{2K_1 K_2 [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \right) + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$\therefore [H_3O^+] = \frac{K_1 [H_3O^+] + 2K_1 K_2 [H_2A]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad [7]$$

* Sustituyendo [2] y [3] en el balance de materia [5]:

$$\frac{C_A}{1+v} = [H_2A] + \frac{K_1 [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{[H_3O^+]^2} = \left(1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H_3O^+]^2} \right) [H_2A]$$

$$\frac{C_A}{1+v} = \frac{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 K_2}{[H_3O^+]^2} \cdot [H_2A] \therefore [H_2A] = \frac{\left(\frac{C_A}{1+v} \right) \cdot [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 K_2} \quad [8]$$

Substituyendo la expresión [8] en la [7]:

$$\frac{[H_3O^+] + \frac{C_B \cdot v}{1+v}}{1+v} = \frac{K_1 [H_3O^+] + 2K_1 K_2 \cdot \left(\frac{C_A}{1+v}\right) [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 K_2} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{(1+v)[H_3O^+] + C_B v}{1+v} = \frac{\left(\frac{C_A}{1+v}\right) K_1 [H_3O^+]^2 + 2K_1 K_2 \left(\frac{C_A}{1+v}\right) [H_3O^+] + K_w [H_3O^+]^2 + K_1 K_2 [H_3O^+] + K_1 K_2 K_w}{[H_3O^+]^3 + K_1 [H_3O^+]^2 + K_1 K_2 [H_3O^+]}$$

Quitamos denominadores multiplicando en cruz:

$$(1+v)[H_3O^+]^4 + C_B v [H_3O^+]^3 + (1+v) K_1 [H_3O^+]^3 + C_B K_1 v [H_3O^+]^2 + (1+v) K_1 K_2 [H_3O^+]^2 + C_B K_1 K_2 v [H_3O^+] =$$

$$= C_A K_1 [H_3O^+] + 2K_1 K_2 C_A [H_3O^+] + (1+v) K_w [H_3O^+]^2 + (1+v) K_1 K_w [H_3O^+] + (1+v) K_1 K_2 K_w$$

Dividiendo toda la ecuación entre $(1+v)$ y ordenando términos se llega a:

$$[H_3O^+]^4 + \left(K_1 + \frac{C_B v}{1+v}\right) [H_3O^+]^3 - \left[K_1 \left(\frac{C_A - C_B v}{1+v} - K_2\right) + K_w\right] [H_3O^+]^2 - K_1 K_2 \left(\frac{2C_A - C_B v}{1+v} + \frac{K_w}{K_2}\right) [H_3O^+] - K_1 K_2 K_w = 0 \quad [9]$$

• Para validar esta ecuación de 4º grado:

* Para el primer punto de muestra gráfica de pH basta sustituir en la ecuación [9], $V_B = 0$ (ausencia de base) $\Rightarrow v = \frac{V_B}{V_A} = \frac{0}{V_A} = 0$ y entonces comprobamos que se recupera la ecuación que ya vimos para un ácido diprótico sin adición de álcali:

$$[H_3O^+]^4 + \left(K_1 + \frac{C_B \cdot 0}{1+0}\right) [H_3O^+]^3 - \left[K_1 \left(\frac{C_A - C_B \cdot 0}{1+0} - K_2\right) + K_w\right] [H_3O^+]^2 - K_1 K_2 \left(\frac{2C_A - C_B \cdot 0}{1+0} + \frac{K_w}{K_2}\right) [H_3O^+] - K_1 K_2 K_w = 0$$

$$[H_3O^+]^4 + K_1 [H_3O^+]^3 - [K_1 (C_A - K_2) + K_w] [H_3O^+]^2 - K_1 K_2 \left(2C_A + \frac{K_w}{K_2}\right) [H_3O^+] - K_1 K_2 K_w = 0$$

$$\therefore [H_3O^+]^4 + K_1 [H_3O^+]^3 + [K_1 K_2 - (C_A \cdot K_1 + K_w)] [H_3O^+]^2 - [K_1 (2C_A K_2 + K_w)] [H_3O^+] - K_1 K_2 K_w = 0$$

* Por otro lado, si además de suponer solamente ácido con $v=0$ (sin base fuerte añadida, $V_B=0$) hacemos $K_2=0$, es decir, anulamos la segunda disociación del ácido, obtenemos la ecuación de 3º grado para el tratamiento exacto de un ácido débil monoprotico, de otro modo:

$$[H_3O^+]^4 + K_1 [H_3O^+]^3 + [0 - (C_A K_1 + K_w)] [H_3O^+]^2 - [K_1 (0 + K_w)] [H_3O^+] - 0 = 0$$

$$\therefore [H_3O^+]^3 + K_1 [H_3O^+]^2 - (C_A \cdot K_1 + K_w) [H_3O^+] - K_1 \cdot K_w = 0$$

Puesto que hemos deducido la ecuación general [9] en una situación de pre-1ª equivalencia (anterior a la primera equivalencia) solo podemos garantizar su cumplimiento para valores de V_A, V_B, C_A y C_B tales que en la reacción de neutralización la $[H_2A]_{fin}$ no sea negativa: $[H_2A]_{fin} = \frac{C_A - C_B \cdot V}{1+V} > 0 \therefore C_A > C_B \cdot V$.

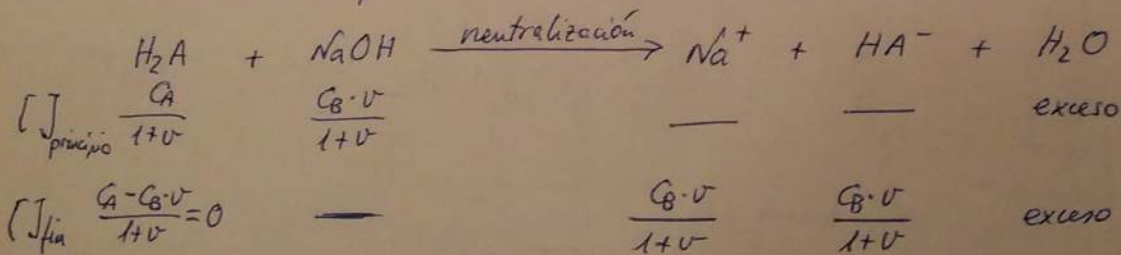
$\therefore C_A > C_B \cdot \frac{V_B}{V_A} \therefore \underbrace{V_A \cdot C_A}_{\text{moles de Ácido}} > \underbrace{V_B \cdot C_B}_{\text{moles de Base}} \Rightarrow$ Como es lógico en pre-1ª equivalencia los moles de ácido han de superar a los de base.

En el caso particular de nuestro problema, con $C_A = C_B = 0,1M$, estaremos en pre-1ª equivalencia cuando $V_A C_A > V_B C_B \Rightarrow V_A > V_B$, es decir, el volumen de ácido diprótico supere al de base fuerte, lo cual ocurre en los 3 primeros puntos: $V_A = 50mL > V_B = 45mL > V_B = 25mL > V_B = 0$.
3º punto 2º pto 1º pto

No obstante, vamos a demostrar que la ecuación [9] se cumple para cualquier punto que consideremos, no solo para los 3 primeros de pre-1ª equivalencia. Lo vamos a hacer planteando las distintas reacciones que ocurren ^{en cada punto} y comprobando que se llega a las mismas 5 ecuaciones con 5 incógnitas ([2], [3], [4], [5] y [6]; teniendo en cuenta también la [1]) que nos conducen a la ecuación general [9]:

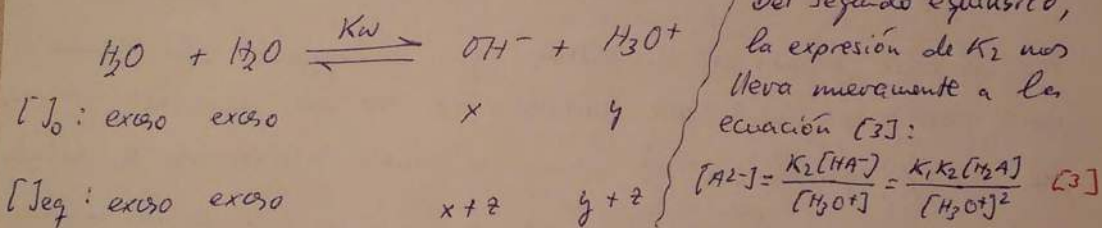
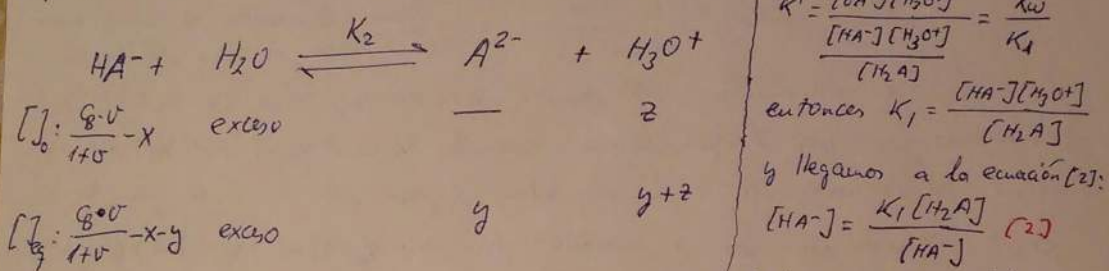
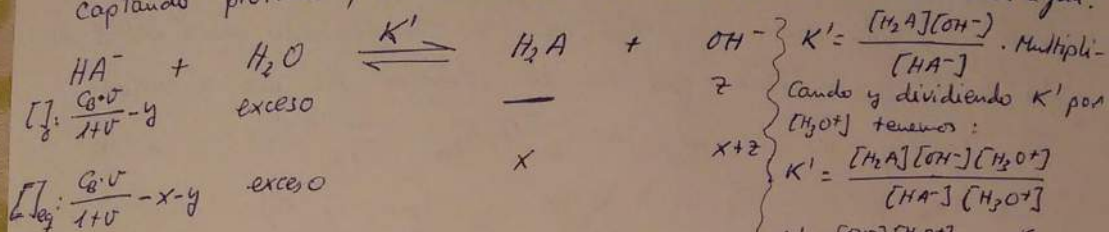
• 1ª EQUIVALENCIA • (Punto 4).

El primer H^+ del ácido se neutraliza completa y exactamente con los OH^- de la base fuerte:



Esto ocurre cuando $\frac{C_A - C_B \cdot V}{1+V} = 0 \Rightarrow C_A = C_B \cdot V = C_B \cdot \frac{V_B}{V_A}$; $V_A \cdot C_A = C_B \cdot V_B$, es decir, cuando los moles de ácido y base coinciden. En nuestro caso particular como $C_A = C_B = 0,1M \Rightarrow V_A C_A = V_B C_B \therefore V_A = V_B = 50mL \Rightarrow 1ª equivalencia (V=1)$

Planteamos los equilibrios ácido-base que se darán teniendo en cuenta que HA^- se comportará como anfótero cediendo y captando protones, sin olvidarnos de la autoionización del agua:



Y el tercer equilibrio a nuestra ecuación [4]: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad [4]$

Comprobamos que se cumple:

- El balance de materia, ecuación [5]:

$$\frac{C_A}{1+V} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad [5]$$

$\frac{C_A}{1+V} = \frac{C_B \cdot V}{1+V} = x + \frac{C_B \cdot V}{1+V} - x + y + y$ luego se cumple [5]

en este punto 4

se cumple $C_A = C_B \cdot V$ como hemos visto.

- El balance de cargas, ecuación [6]:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad [6]$$

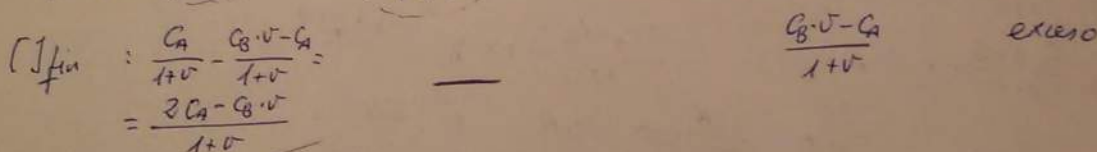
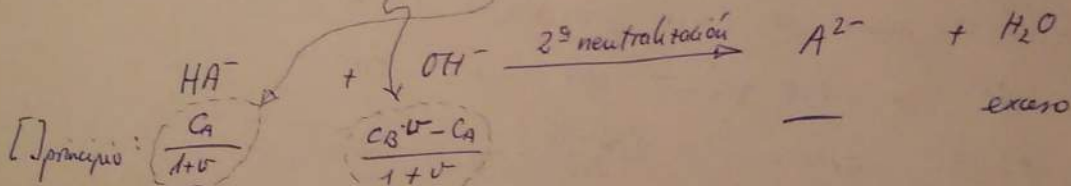
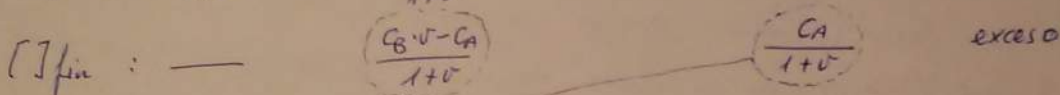
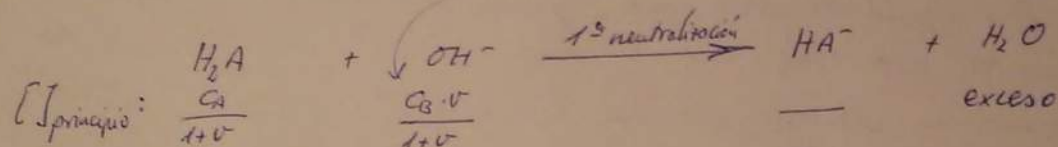
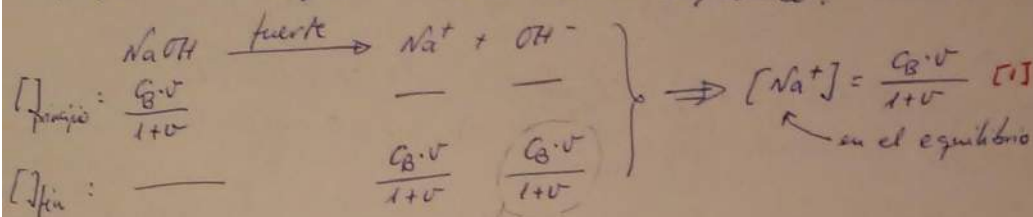
$$y+2 + \frac{C_B \cdot V}{1+V} = \frac{C_B \cdot V}{1+V} - y - x + 2y + x + 2$$

también se cumple [6]

Si se cumplen las mismas 5 ecuaciones en el punto 4 (1ª equivalencia), también ha de cumplirse la ecuación [9] a la que conducen.

• $[H_3O^+]$ ENTRE LA 1ª y 2ª EQUIVALENCIA •
Puntos 5 y 6

Con los OH^- libres de la base fuerte se neutraliza el primero y parte del segundo H^+ del ácido débil:



Para no caer en un absurdo, hemos de admitir que esto ocurrirá cuando se cumplan dos condiciones:

* $[H_2A]_{fin} > 0 \Rightarrow \frac{2C_A - C_B \cdot V}{1+V} > 0 \Rightarrow 2C_A > C_B \cdot V \Rightarrow 2C_A > C_B \frac{V_B}{V_A} \therefore$

$\therefore 2V_A \cdot C_A > V_B \cdot C_B$, es decir, cuando el doble de los moles de ácido superen a los moles de base y entonces ésta no puede neutralizar completamente el segundo protón del ácido. En nuestro caso particular como $C_A = C_B = 0,1M$ entonces $2V_A \cdot C_A > C_B \cdot V_B \therefore 2V_A > V_B \Rightarrow \underline{V_B < 2V_A}$

* Por otro lado, debe cumplirse simultáneamente que:

$$[\text{H}^+]_{\text{H}} = \frac{C_B \cdot V - C_A}{1+V} > 0 \Rightarrow C_B \cdot V - C_A > 0 \Rightarrow C_B \frac{V_B}{V_A} > C_A \Rightarrow V_B \cdot C_B > V_A \cdot C_A$$

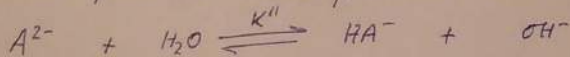
Obviamente para que el segundo protón del ácido comience a neutralizarse, el número de moles de base debe superar al número de moles de ~~ácido~~ ^($V_B \cdot C_B$) dado ($V_A \cdot C_A$). En nuestro caso $C_A = C_B \Rightarrow$
 $\Rightarrow V_B \cdot C_B > V_A \cdot C_A \Rightarrow V_B > V_A$

Juntando ambas desigualdades $\begin{cases} 2V_A \cdot C_A > V_B \cdot C_B \\ V_B \cdot C_B > V_A \cdot C_A \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_A \cdot C_A < V_B \cdot C_B < 2V_A \cdot C_A \end{cases}$ debe cumplirse.
 En nuestro problema particular de $C_A = C_B = 0,1 \text{ M} \Rightarrow V_A < V_B < 2V_A$, lo cual ocurre en:

$$\text{pto. 5} \Rightarrow V_A = 50 \text{ mL} < V_B = 55 \text{ mL} < 2V_A = 2 \cdot 50 = 100 \text{ mL}$$

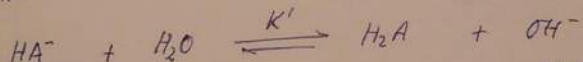
$$\text{pto. 6} \Rightarrow V_A = 50 \text{ mL} < V_B = 75 \text{ mL} < 2V_A = 2 \cdot 50 = 100 \text{ mL}$$

Los tres equilibrios ácido-base pueden plantearse de maneras diferentes pero todas ellas conducen a los mismos resultados. Elegimos un planteamiento de los equilibrios que nos sirva con vistas a los siguientes puntos en nuestro problema. Entonces, puesto que tenemos en el medio especie A^{2-} libre, planteamos los equilibrios para el ácido partiendo de A^{2-} :



$$[\text{I}]_0: \frac{C_B \cdot V - C_A}{1+V} \quad \text{exceso} \quad \frac{2C_A - C_B \cdot V}{1+V} - y \quad y+z$$

$$[\text{I}]_{\text{eq}}: \frac{C_B \cdot V - C_A}{1+V} - x \quad \text{exceso} \quad \frac{2C_A - C_B \cdot V}{1+V} + x - y \quad x+y+z$$



$$[\text{I}]_0: \frac{2C_A - C_B \cdot V}{1+V} + x \quad \text{exceso} \quad \text{—} \quad x+z$$

$$[\text{I}]_{\text{eq}}: \frac{2C_A - C_B \cdot V}{1+V} + x - y \quad \text{exceso} \quad y \quad x+y+z$$



$$[\text{I}]_0: \text{exceso} \quad \text{exceso} \quad \text{—} \quad x+y$$

$$[\text{I}]_{\text{eq}}: \text{exceso} \quad \text{exceso} \quad z \quad x+y+z$$

En el punto 4 de nuestra gráfica (1^a equivalencia) ya vimos que K' nos conduce a la ecuación [2]: $[HA^-] = \frac{K_1 [H_2A]}{[H_3O^+]}$ [2]

Analicemos $K'' = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]}$, multiplicando y dividiendo por $[H_3O^+]$

$$\text{tenemos: } K'' = \frac{[HA^-][OH^-][H_3O^+]}{[A^{2-}][H_3O^+]} = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[A^{2-}][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_2}$$

Entonces $K_2 = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$ y llegamos a la ecuación [3]:

$$[A^{2-}] = \frac{K_2 [HA^-]}{[H_3O^+]} = \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \quad [3]$$

Como siempre, del tercer equilibrio obtenemos nuestra ecuación [4]:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad [4]$$

Por último, comprobamos el cumplimiento de los dos balances:

* Balance de materia, ecuación [5]:

$$\frac{C_A}{1+V} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad [5]$$

$$\frac{C_A}{1+V} = \cancel{y} + \frac{\cancel{2C_A - C_B \cdot V}}{1+V} + \cancel{x - y} + \frac{C_B \cdot V - C_A}{1+V} - \cancel{x} \quad \text{luego se cumple [5]}$$

* Balance de cargas, ecuación [6]:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad [6]$$

$$\frac{z}{2} + \frac{C_B \cdot V}{1+V} = \frac{\cancel{2C_A - C_B \cdot V}}{1+V} + \cancel{x - y} + \frac{\cancel{2C_B \cdot V - 2C_A}}{1+V} - \cancel{2x} + \cancel{x + y} + \cancel{z}$$

Por lo tanto, también se cumple [6]. Y si se cumplen [1], [2], [3], [4], [5] y [6], en este tramo entre las dos equivalencias, también se ha de cumplir [9], la ecuación de 4º grado que ya demostramos.

2ª EQUIVALENCIA

Punto 7

Con los OH^- libres de la base fuerte se neutralizan exacta y completamente los dos H^+ del ácido diprótico. Toda la discusión inmediatamente anterior a ésta (entre 1ª y 2ª equivalencia) es válida para el punto 7 sin más que hacer $[\text{HA}^-]_{\text{fin}} = \frac{2C_A - C_B \cdot V}{1+V} = 0$.

Luego, en este punto, debe cumplirse $2C_A = C_B \cdot V \therefore 2C_A = C_B \cdot \frac{V_B}{V_A}$.

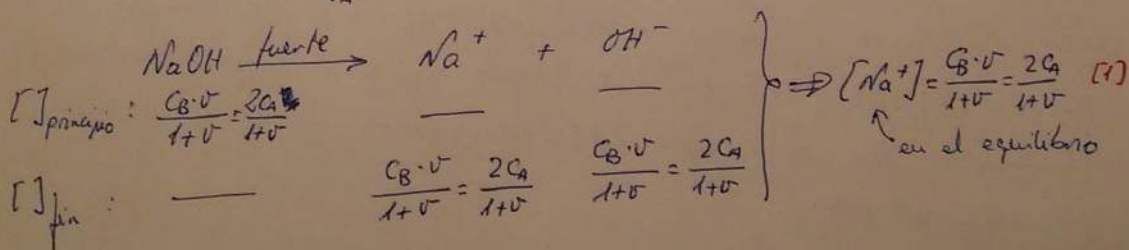
$\therefore 2V_A \cdot C_A = V_B \cdot C_B$, es decir, cuando el doble de los moles de ácido sean exactamente iguales a los moles de base, los dos H^+ del ácido diprótico se neutralizan completamente con los OH^- aportados por la base fuerte. En nuestro caso particular, como $C_A = C_B = 0,1\text{M}$ entonces $2V_A \cdot C_A = V_B \cdot C_B \Rightarrow V_B = 2V_A$, lo cual ocurre en el punto 7 $\Rightarrow V_B = 2 \cdot 50\text{ mL} = 100\text{ mL}$. La $[\text{A}^{2-}]_{\text{fin}}$ puede ponerse en función de C_B o C_A :

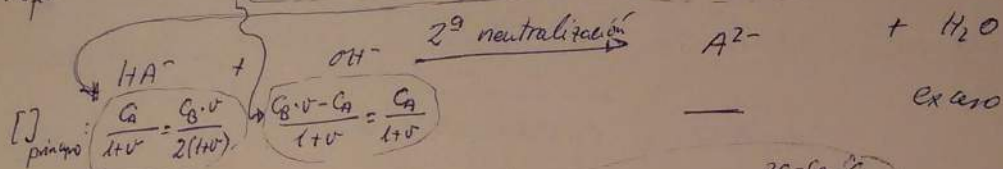
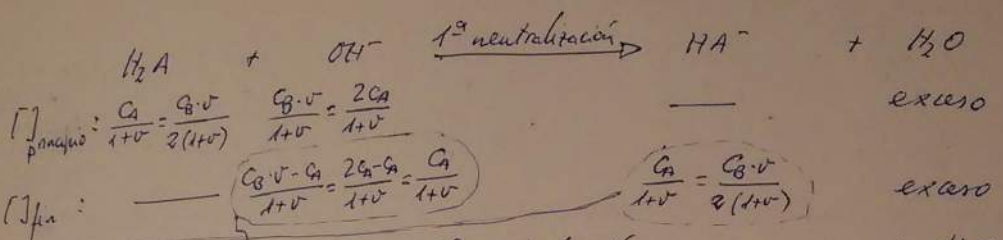
$$[\text{A}^{2-}]_{\text{fin}} = \frac{C_B \cdot V - C_A}{1+V} = \frac{2C_A - C_A}{1+V} = \frac{C_A}{1+V}$$

$$[\text{A}^{2-}]_{\text{fin}} = \frac{C_B \cdot V - \frac{C_B \cdot V}{2}}{1+V} = \frac{\frac{C_B \cdot V}{2}}{1+V} = \frac{C_B \cdot V}{2(1+V)}$$

Por lo tanto podemos considerar a la 2ª equivalencia o punto 7 incluido dentro de la discusión inmediatamente anterior a ésta (entre la 1ª y la 2ª equivalencia). No obstante, planteemos las reacciones de neutralización, los equilibrios de intercambio de protones y comprobemos el balance de materia y el balance de cargas para estar seguros de que podemos utilizar la ecuación de 4º grado [9]:

$$V_B = 2V_A \therefore V = \frac{V_B}{V_A} = 2$$

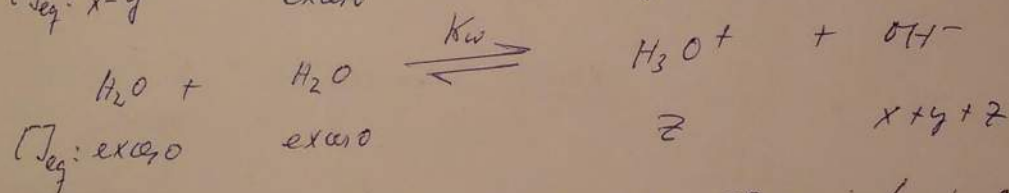
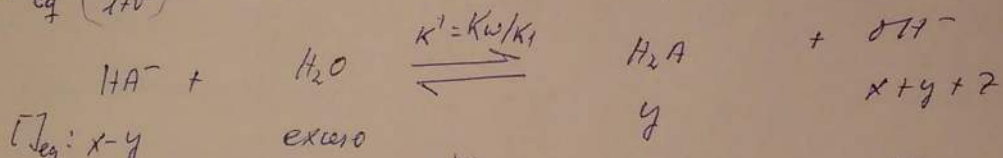
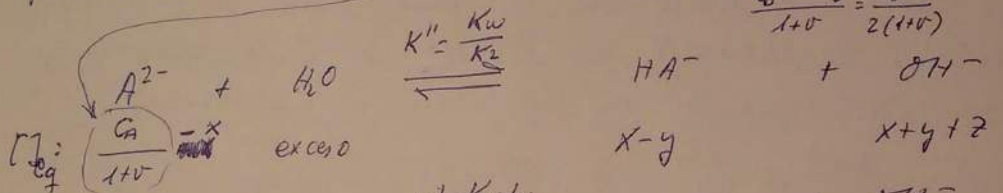




[] fin: $\frac{2C_A - C_B \cdot v}{1+v} = \frac{2C_A - 2C_A}{1+v} = 0$

$\frac{C_B \cdot v - C_A}{1+v} = \frac{2C_A - C_A}{1+v} = \frac{C_A}{1+v}$ exeso

$\frac{C_B \cdot v - C_A}{1+v} = \frac{C_B \cdot v - \frac{C_B \cdot v}{2}}{1+v} = \frac{C_B \cdot v}{2(1+v)}$



Ya hemos visto en el tramo entre 1ª y 2ª equivalencias que las ecuaciones [2], [3] y [4] se cumplen. No lo repetimos.

Comprobamos el cumplimiento de los balances:

* Balance de materia, ecuación [5]

$$\frac{C_A}{1+v} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad [5]$$

$$\frac{C_A}{1+v} = y + x - y + \frac{C_A}{1+v} - x$$

luego se cumple [5]

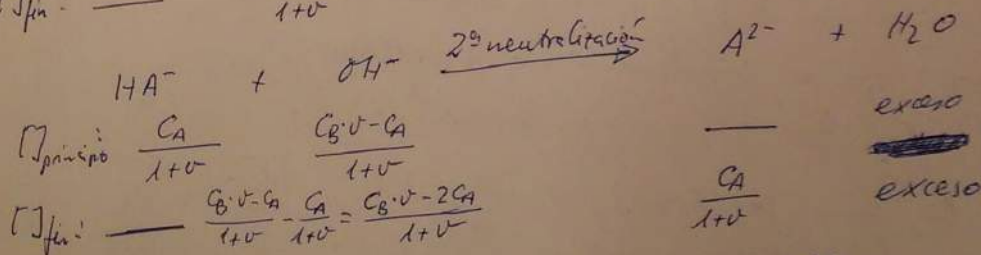
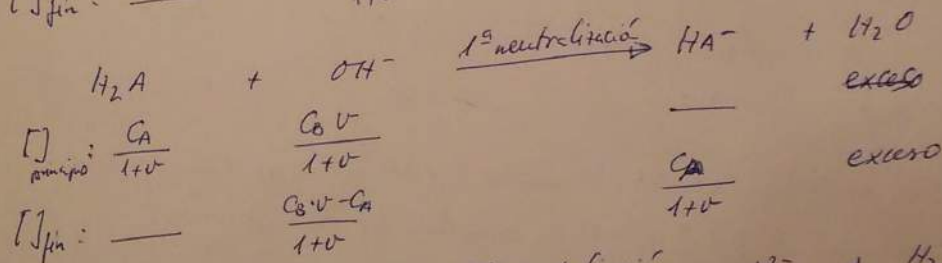
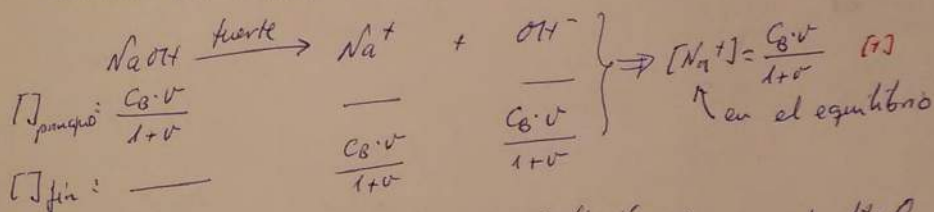
* Balance de cargas, ecuación [6]:

$$\begin{array}{c} [H_3O^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad [6] \\ \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \\ \frac{1}{2} + \frac{2C_A}{1+V} = \frac{X-Y}{1+V} + \frac{2C_A}{1+V} - 2X + \frac{X+Y+Z}{1+V} \end{array}$$

También se cumple el balance de carga eléctrica luego la ecuación [9] también se cumple en el 2º punto de equivalencia

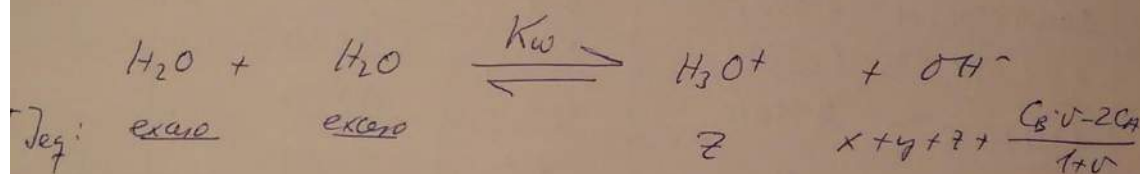
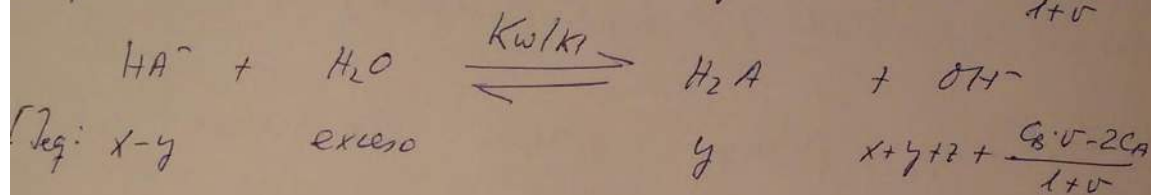
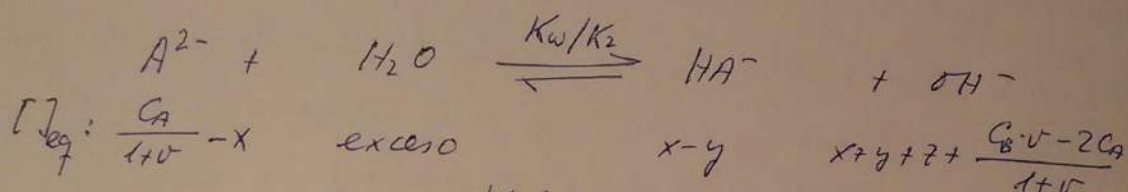
POST-2ª EQUIVALENCIA
 (EXCESO DE BASE FUERTE)
 ÚLTIMO PUNTO 8

Con los OH^- libres de la base fuerte se neutralizan exacta y completamente los dos H^+ del ácido diprótico y sobran OH^- . Escribimos las reacciones de neutralización:



Para no incurrir en un absurdo, $[OH^-]_{fin} = \frac{C_B \cdot V - 2C_A}{1+V} > 0$, es decir, $C_B \cdot V > 2C_A \therefore 2C_A < C_B \frac{V_B}{V_A} \therefore 2C_A V_A < C_B \cdot V_B$. En nuestro caso particular como $C_A = C_B = 0,1M$ entonces $2C_A V_A < C_B \cdot V_B \Rightarrow 2V_A < V_B$, lo cual ocurre en el punto 8 $\Rightarrow V_B = 105 mL > 2V_A = 2 \cdot 50 = 100 mL$

Igual que en los casos anteriores escribimos los equilibrios de intercambio de protones que nos llevan a las ecuaciones [2], [3] y [4]; y comprobamos los balances que nos conduzcan a las ecuaciones [5] y [6]:



* Balance de materia, ecuación [5]:

$$\frac{C_A}{1+V} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad [5]$$

$$\frac{C_A}{1+V} = y + x-y + \frac{C_A}{1+V} - x$$

luego se cumple [5]

* Balance de cargas, ecuación [6]:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad [6]$$

$$z + \frac{C_B \cdot V}{1+V} = x-y + \frac{2C_A}{1+V} - 2x + x+y+z + \frac{C_B \cdot V - 2C_A}{1+V}$$

También se cumple el balance de cargas, por lo que la ecuación de 4º grado [9] también se cumple cuando tenemos un exceso de base fuerte por encima del 2º pto de equivalencia.

Por lo tanto, la ecuación de 4º grado que dedujimos ~~en~~ al principio de este documento es válida en todo el rango de pH:

$$[H_3O^+]^4 + \left(K_1 + \frac{C_0 \cdot v}{1+v}\right)[H_3O^+]^3 - \left[K_1 \left(\frac{C_0 - C_0 \cdot v}{1+v} - K_2\right) + K_w\right][H_3O^+]^2 - K_1 K_2 \left(\frac{2C_0 - C_0 \cdot v}{1+v} + \frac{K_w}{K_2}\right)[H_3O^+] - K_1 K_2 K_w = 0$$

Utilizamos WolframAlpha para resolverla en los puntos que nos piden en nuestro problema y así compararla con la versión aproximada (2ª versión corregida):

Rango	$[H_3O^+]_{\text{sleepy}}$	pH _{sleepy}	pH _{aprox.}	% error relativo
1	0,000995014 M	3,00217	3,0	- 0,072%
2	9,997 · 10 ⁻⁶ M	5,0001	5,0	- 0,0026%
3	1,12175 · 10 ⁻⁶ M	5,95010	6,0	0,84%
4	10 ⁻⁷ M	7	7,0	0,00%
5	8,9149 · 10 ⁻⁹ M	8,0499	8,0	- 0,62%
6	1,0007 · 10 ⁻⁹ M	8,9997	9,0	0,0034%
7	1,74711 · 10 ⁻¹¹ M	10,7577	10,8	0,39%
8	3,00969 · 10 ⁻¹² M	11,5215	11,6	0,68%

No voy a pintar el gráfico de pH versus V_{NaOH} porque ya lo hicimos en la 2ª versión corregida y porque mi bolígrafo echa humo y mi cabeza también.

¡ FELIZ NAVIDAD Y PRÓSPERO AÑO NUEVO COMPAÑEROS!