



CANTABRIA 2018

OPCIÓN 1 · EJERCICIO 5

R. ALCARAZ DE LA OSA · J. SÁNCHEZ MAZÓN

Calcula el pH en cada uno de los siguientes puntos de la valoración de 25 mL de ácido acético 0.100 M con hidróxido de sodio 0.100 M.

- Antes del comienzo de la adición de hidróxido de sodio.
- Después de la adición de 12.50 mL de la disolución del hidróxido.
- Después de la adición de 25 mL de la disolución del hidróxido.
- Después de la adición de 26 mL de la disolución del hidróxido.

Dato: K_a (ácido acético) = 1.8×10^{-5}

Solución

- Antes de añadir hidróxido de sodio solo tenemos el ácido acético, $\text{CH}_3\text{-COOH}$, que es un ÁCIDO DÉBIL, por lo que se establece el EQUILIBRIO:

	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	+	H_3O^+
Inicial	c_0		–		0		0
Reaccionan	$-x$		–		x		x
Equilibrio	$c_0 - x$		–		x		x

Calculamos la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en el equilibrio¹, x , a partir de la expresión de la constante de acidez K_a :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Despejamos x de la ECUACIÓN DE SEGUNDO GRADO:

$$x^2 + K_a x - c_0 K_a = 0,$$

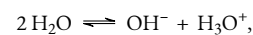
con $c_0 = 0.100 \text{ M}$ y $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$:

$$x = 1.33 \times 10^{-3} \text{ M (obviamos la solución negativa),}$$

por lo que el pH de la disolución será²:

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2.88$$

¹ El agua también está en equilibrio con sus iones hidronio, H_3O^+ , e hidroxilo, OH^- :

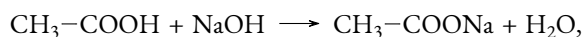


pero estas concentraciones típicamente se pueden despreciar.

² pH claramente ácido. Notar además que x se puede despreciar frente a c_0 , de forma que el pH se podría haber calculado con la expresión:

$$\text{pH} = -\log(\sqrt{c_0 K_a})$$

- b) Desde que empezamos a añadir hidróxido de sodio hasta que llegamos al punto de equivalencia (mismo volumen en este caso) tenemos un TAMPÓN en el que coexiste el ácido acético sobrante y el anión acetato resultante de la disociación del acetato de sodio que se forma al neutralizarse el ácido acético con el hidróxido de sodio. La NEUTRALIZACIÓN del ácido acético y el hidróxido de sodio viene dada por la ECUACIÓN QUÍMICA:



donde tenemos:

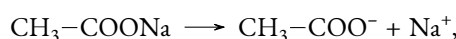
$$n = MV = 0.1 \text{ M} \cdot 25 \text{ mL} = 2.5 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$n = MV = 0.1 \text{ M} \cdot 12.5 \text{ mL} = 1.25 \text{ mmol}_{\text{NaOH}}$$

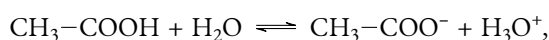
El NaOH es por tanto el REACTIVO LIMITANTE, por lo que se formarán:

$$1.25 \text{ mmol}_{\text{NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{1 \text{ mmol}_{\text{NaOH}}} = 1.25 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

y sobrarán $2.5 - 1.25 = 1.25 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. El acetato de sodio, $\text{CH}_3\text{--COONa}$, se ioniza en agua según la disociación:



produciendo por tanto $1.25 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$. El TAMPÓN formado viene dado entonces por la ECUACIÓN:



donde tenemos $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1.25 \text{ mmol}$ en un volumen total $V = 25 + 12.5 = 37.5 \text{ mL}$. De nuevo a partir de la expresión de la constante de acidez,

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{--COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{--COOH}]},$$

podemos despejar $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{--COOH}]}{[\text{CH}_3\text{--COO}^-]}$$

Tomando logaritmos y cambiando el signo:

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(K_a) - \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{--COOH}]}{[\text{CH}_3\text{--COO}^-]}\right)$$

Por lo que el pH viene dado por³:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{--COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{--COOH}]}\right)$$

Sustituyendo valores⁴:

$$\text{pH} = 4.74$$

³ Esta es la conocida como ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH.

⁴ Notar que en este caso despreciamos la cantidad de ácido que reacciona, por lo que:

$$[\text{CH}_3\text{--COOH}] = [\text{CH}_3\text{--COO}^-]$$

, y $\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(K_a)$.

- c) Después de añadir 25 mL de hidróxido de sodio estamos en el PUNTO DE EQUIVALENCIA ($n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$), de forma que todo el ácido se neutraliza con la base, dando lugar al acetato de sodio:

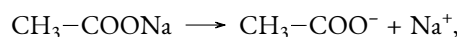


donde tenemos:

$$n = MV = 0.1 \text{ M} \cdot 25 \text{ mL} = 2.5 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$n = MV = 0.1 \text{ M} \cdot 25 \text{ mL} = 2.5 \text{ mmol}_{\text{NaOH}}$$

Por lo que se formarán 2.5 mmol_{CH₃COONa}. Este acetato de sodio, CH₃–COONa, se ioniza en agua según la DISOCIACIÓN:



produciendo por tanto 2.5 mmol_{CH₃COO⁻} que se hidrolizan en un volumen total $V = 25 + 25 = 50 \text{ mL}$ según el EQUILIBRIO:

	CH ₃ –COO ⁻	+	H ₂ O	⇌	CH ₃ –COOH	+	OH ⁻
Inicial	c_0		–		0		0
Reaccionan	$-x$		–		x		x
Equilibrio	$c_0 - x$		–		x		x

Calculamos la concentración de [OH⁻] en el equilibrio, x , a partir de la expresión de la constante de basicidad $K_b = K_w/K_a$:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{--COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{--COO}^-]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Despejamos x de la ECUACIÓN DE SEGUNDO GRADO:

$$x^2 + K_b x - c_0 K_b = 0,$$

con $c_0 = 2.5 \text{ mmol}/50 \text{ mL} = 0.05 \text{ M}$ y $K_b = 10^{-14}/1.8 \times 10^{-5} = 5.5 \times 10^{-10}$:

$$x = 5.27 \times 10^{-6} \text{ M (obviamos la solución negativa)},$$

por lo que el pOH de la disolución será:

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = 5.28$$

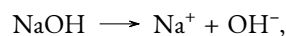
y el pH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.72$$

d) En este caso tenemos un exceso de base (fuerte), pues tenemos:

$$n = MV = 0.1 \text{ M} \cdot 26 \text{ mL} = 2.6 \text{ mmol}_{\text{NaOH}},$$

de los que $2.5 \text{ mmol}_{\text{NaOH}}$ se neutralizan gracias a los 25 mL de ácido acético 0.1 M, sobrando por tanto $2.6 - 2.5 = 0.1 \text{ mmol}_{\text{NaOH}}$, que se disocian según la ecuación



formándose $0.1 \text{ mmol}_{\text{OH}^-}$ en un volumen total $V = 25 + 26 = 51 \text{ mL}$.

El pOH de la disolución será⁵:

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log\left(\frac{0.1 \text{ mmol}}{51 \text{ mL}}\right) = 2.71$$

y el pH⁶:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.29$$

⁵ Notar que podemos despreciar los OH^- provenientes de la hidrólisis del anión acetato, pues su concentración afecta al tercer decimal del pH.

⁶ pH claramente básico.

Curva de valoración/titulación

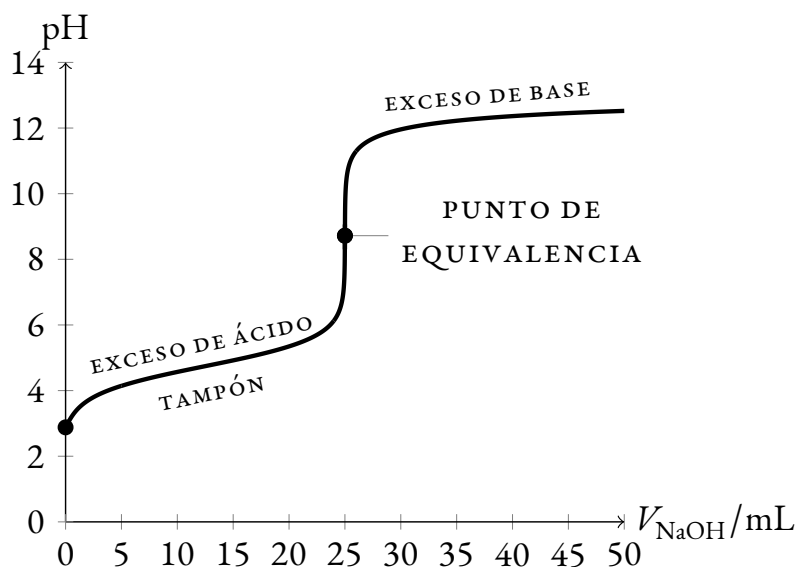
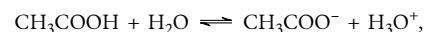


Figura 1: Curva de valoración/titulación de 25 mL de ácido acético 0.1 M con hidróxido de sodio 0.1 M. El pH inicial, antes del comienzo de la adición de base, es $\text{pH} = 2.88$. Desde que empezamos a añadir hidróxido de sodio hasta que llegamos al punto de equivalencia (mismo volumen en este caso) tenemos un TAMPÓN regido por el EQUILIBRIO:



donde inicialmente tenemos el ácido acético sobrante de la neutralización y el anión acetato proveniente de la disociación del acetato de sodio (notar que para volúmenes muy pequeños ($< 1 \text{ mL}$) de base es necesario calcular el pH sin despreciar la cantidad de ácido que reacciona). En el punto de equivalencia, $\text{pH} = 8.72$. Después tenemos un exceso de base fuerte donde podemos suponer que el pH viene determinado exclusivamente por la concentración de OH^- proveniente del exceso de hidróxido de sodio.