



## 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) =  $1.8 \times 10^{-5}$

#### Solución

- a) 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:

	$\text{CH}_3\text{--COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{--COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$		0		0		0
Reaccionan	$-x$		-		-		-
Equilibrio	$c_0 - x$		-		$x$		$x$

Calculamos la concentración de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en el equilibrio,  $x$ , 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  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ :

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

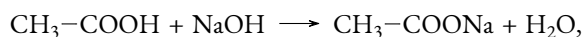
por lo que el pH de la disolución será<sup>1</sup>:

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

<sup>1</sup> 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:

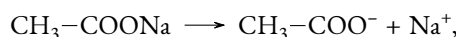
$$n = MV = 0.1 \text{ M} \cdot 25 \text{ mL} = 2.5 \text{ mmol}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

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

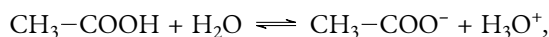
El NaOH es por tanto el REACTIVO LIMITANTE, por lo que se formarán:

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

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 por<sup>2</sup>:

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

Sustituyendo valores<sup>3</sup>:

$$\text{pH} = 4.74$$

<sup>2</sup> Esta es la conocida como ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH.

<sup>3</sup> Notar que en este caso:

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

, por lo que  $\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(K_a)$ .

- 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:

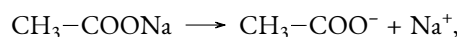


donde tenemos:

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

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

Por lo que se formarán 2.5 mmol<sub>CH<sub>3</sub>COONa</sub>. Este acetato de sodio, CH<sub>3</sub>–COONa, se ioniza en agua según la DISOCIACIÓN:



produciendo por tanto 2.5 mmol<sub>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></sub> que se hidrolizan en un volumen total  $V = 25 + 25 = 50 \text{ mL}$  según el EQUILIBRIO:

	CH <sub>3</sub> –COO <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> –COOH	+	OH <sup>-</sup>
Inicial	$c_0$		0		0		0
Reaccionan	$-x$		–		–		–
Equilibrio	$c_0 - x$		–		$x$		$x$

Calculamos la concentración de [OH<sup>-</sup>] 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:

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

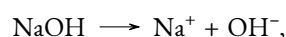
y el pH:

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

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 será<sup>4</sup>:

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

y el pH<sup>5</sup>:

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

<sup>4</sup> Notar que podemos despreciar los  $\text{OH}^-$  provenientes de la hidrólisis del anión acetato, pues su concentración afecta al tercer decimal del pH.

<sup>5</sup> pH claramente básico.

### Curva de titulación/valoración

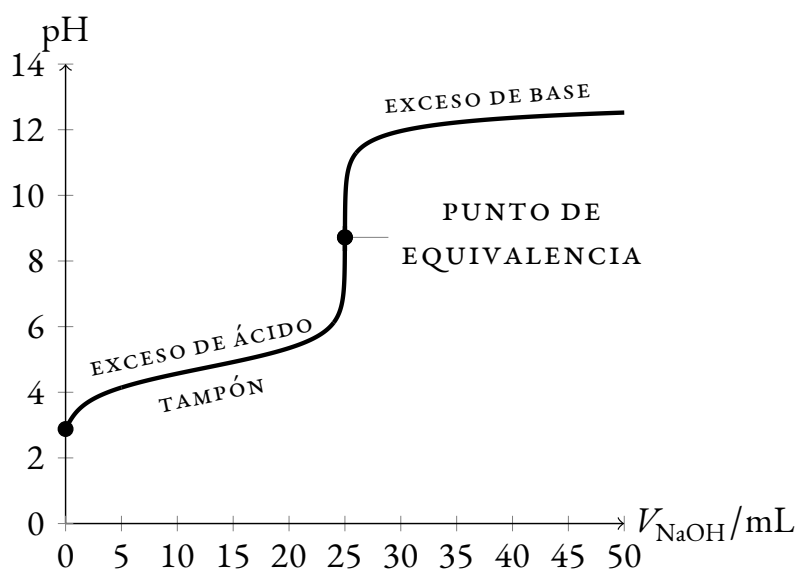
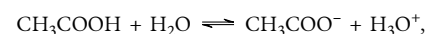


Figura 1: Curva de titulación/valoración de 25 mL de ácido acético 0.1 M con hidróxido de sodio 0.1 M. El pH inicial, antes del comienzo de la adición de base, es  $\text{pH} = 2.88$ . Desde que empezamos a añadir hidróxido de sodio hasta que llegamos al punto de equivalencia (mismo volumen en este caso)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