

Problema 1

Para las sustancias que figuran a continuación:

- | | |
|---|--|
| i) HCl ($K_a > 10^6$) | iv) NH_3 ($K_b 5,62 \times 10^{-10}$) |
| ii) NaOH | v) HF ($K_a 6,80 \times 10^{-4}$) |
| iii) CH_3COOH ($K_a 1,75 \times 10^{-5}$) | |

- Escriba su nombre e indique si se comportarán como ácidos o bases frente al agua.
- Indique si son fuertes o débiles y escriba las ecuaciones que describen su comportamiento en solución acuosa. Identifique los pares conjugados ácido-base.
- En el caso de los ácidos y bases débiles, escriba la expresión de la constante de equilibrio de la reacción.

El primer inciso nos pide identificar las sustancias (por su nombre) y asignar su comportamiento como ácido o base frente al agua. Según la definición de ácido y base de Brønsted y Lowry, clasificaremos como ácidas a aquellas sustancias que sean capaces de donar H^+ al agua (convirtiéndose en dicho proceso en su base conjugada). Por otro lado, identificaremos como sustancias básicas a aquellas que pueden recibir un protón proveniente del agua.

a) Nombre y comportamiento (ácido o base) frente al agua

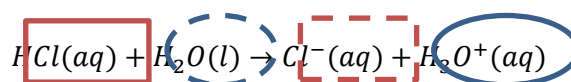
- | | |
|---|--|
| i) HCl ($K_a > 10^6$) | La sustancia se llama ácido clorhídrico. En agua se comporta como un ácido, ya que es capaz de actuar como un donador de H^+ frente al agua para formar H_3O^+ (aq). |
| ii) NaOH | La sustancia se llama hidróxido de sodio y frente al agua se comporta como una base. Al ser un electrolito fuerte, cuando se disocia en agua aporta iones Na^+ (aq) y OH^- (aq) al medio, siendo el hidróxido una sustancia básica capaz de recibir protones del agua. |
| iii) CH_3COOH ($K_a 1,75 \times 10^{-5}$) | La sustancia es el ácido acético. En agua se comporta como un ácido, ya que es capaz de disociarse y donar un H^+ al agua. |
| iv) NH_3 ($K_b 5,62 \times 10^{-10}$) | La sustancia se llama amoníaco, y frente al agua se comporta como una base, ya que es capaz de aceptar un H^+ (pasando el agua a formar OH^-). |
| v) HF ($K_a 6,8 \times 10^{-4}$) | Se trata del ácido fluorhídrico, que frente al agua se comporta como un ácido ya que al disociarse es capaz de actuar como donador de protones. |

El segundo inciso nos pide determinar si las sustancias identificadas como ácidos o bases son fuertes o débiles. A su vez, debemos plantear las ecuaciones químicas que describen el comportamiento en solución acuosa y señalar los pares ácido-base conjugados.

Los ácidos o bases fuertes se comportan como electrolitos fuertes en agua pura: es decir, al disolverse en agua se disocian completamente y se convierten en su ácido (o base) conjugado. Por otro lado, los ácidos o bases débiles son aquellas sustancias que presentan en solución acuosa un equilibrio entre el ácido y su base conjugada con una constante de equilibrio (de acidez en caso de un ácido, o de basicidad en caso de una base) menor a ~ 55 . Cuando se disuelven en agua pura, no se convierten por completo en su ácido o base conjugados, sino que, en promedio, una fracción apreciable de la sustancia originalmente disuelta conserva su identidad (es decir, permanece sin intercambiar protones con el agua). La aclaración de que esto ocurre “en promedio” está relacionada a que se trata de un proceso dinámico, donde todo el tiempo hay moléculas (o iones) de ácido convirtiéndose en su base conjugada y viceversa.

b) Fuertes o débiles; ecuaciones químicas; pares conjugados

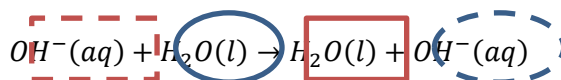
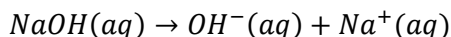
i) HCl ($K_a > 10^6$) - Es un ácido fuerte



Línea sólida: ácido conjugado ($\text{HCl}(aq)$ y $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$)

Línea punteada: base conjugada ($\text{Cl}^-(aq)$ es base conjugada de $\text{HCl}(aq)$ y $\text{H}_2\text{O}(l)$ es base conjugada de $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$)

ii) NaOH - Es una base fuerte

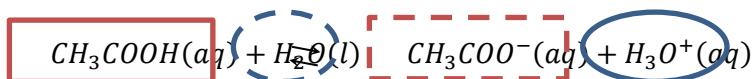


Línea sólida: ácido conjugado ($\text{H}_2\text{O}(l)$, tanto en productos como en reactivos)

Línea punteada: base conjugada ($\text{OH}^-(aq)$, tanto en productos como en reactivos)

Notar que la especie $\text{OH}^-(aq)$ de los reactivos gana un protón y se convierte en molécula de agua, mientras que la molécula de agua que donó el protón se convierte en su base conjugada, el $\text{OH}^-(aq)$ presente en los productos.

iii) CH_3COOH (K_a $1,75 \times 10^{-5}$) - Es un ácido débil



Línea sólida: ácido conjugado ($\text{CH}_3\text{COOH}(aq)$ y $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$)

Línea punteada: base conjugada ($CH_3COO^-(aq)$ es base conjugada de $CH_3COOH(aq)$ y $H_2O(l)$ es base conjugada de $H_3O^+(aq)$)

- iv) NH_3 ($K_b 5,62 \times 10^{-10}$) - Es una base débil



Línea sólida: ácido conjugado ($NH_4^+(aq)$ y $H_2O(l)$)

Línea punteada: base conjugada ($NH_3(aq)$ es base conjugada de $NH_4^+(aq)$ y $OH^-(aq)$ es base conjugada de $H_2O(l)$)

- v) HF ($K_a 6,8 \times 10^{-4}$) - Es un ácido débil



Línea sólida: ácido conjugado ($HF(aq)$ y $H_3O^+(aq)$)

Línea punteada: base conjugada ($F^-(aq)$ es base conjugada de $HF(aq)$ y $H_2O(l)$ es base conjugada de $H_3O^+(aq)$)

Finalmente, el último inciso nos pide que en los casos de ácidos o bases débiles planteemos la expresión de la constante de equilibrio. El agua, al ser el solvente, no debe ser incluida en la expresión de la constante de equilibrio, ya que se encuentra en gran exceso y por lo tanto se puede considerar que su concentración permanece constante. Por otro lado, por cuestión de practicidad, es muy común escribir $H^+(aq)$ en lugar de $H_3O^+(aq)$. A continuación usaremos esta notación en la expresión de las constantes de equilibrio.

- c) Expresión de la constante de equilibrio (en caso de ácido o base débil)

- vi) CH_3COOH ($K_a 1,75 \times 10^{-5}$)

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

- vii) NH_3 ($K_b 5,62 \times 10^{-10}$)

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

- viii) HF ($K_a 6,8 \times 10^{-4}$)

$$K_a = \frac{[F^-][H^+]}{[HF]}$$

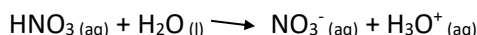
Problema 2

Calcule el pH de una solución de HNO_3 0,1 M y de una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,01 M.

La idea de este problema es aprender a calcular el pH de soluciones no muy diluidas de ácidos y bases fuertes.

Cálculo de pH de una solución de HNO_3 0,1 M

Lo primero que tenemos que identificar es si la especie en solución es un ácido o una base, y si es fuerte o débil. En este caso tenemos el HNO_3 que es un ácido fuerte, por lo tanto se disocia totalmente en agua según la reacción:



Luego podemos plantear los balances de masa (BM) y carga (BQ) para el sistema:

El balance de masa es la expresión de la conservación de la materia.

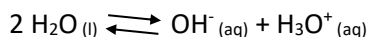
$$\text{BM) } C_a = 0,1 \text{ M} = [\text{NO}_3^-]$$

Todo el ácido nítrico se encuentra como NO_3^- ya que al ser un ácido fuerte no queda HNO_3 sin disociar.

El balance de carga es la expresión de la electroneutralidad de la solución: debe haber el mismo número de cargas positivas que de cargas negativas.

$$\text{BQ) } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

¿Por qué aparece $[\text{OH}^-]$ si estamos trabajando con un ácido? Porque siempre que estamos trabajando con soluciones acuosas está presente el equilibrio de autoprotólisis del agua:



En el balance de carga podemos despreciar la concentración de OH^- frente a la concentración de NO_3^- y a la concentración de H_3O^+ . Cuando hablamos de despreciar en general nos referimos a que es **por lo menos** 100 veces menor. Podemos hacer este desprecio porque sabemos que la solución será ácida y es bastante concentrada. Entonces el BQ nos queda:

$$\text{BQ) } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-]$$

Pero sabíamos por el BM que $[\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$ con lo cual:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$$

Y ya podemos calcular el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,1$$

$$\text{pH} = 1,0$$

Ahora debemos verificar que el desprecio que hicimos es válido. Entonces calculamos la concentración de OH^- ,

$$K_w (25^\circ\text{C}) = 1,0 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

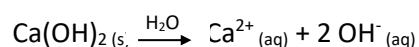
$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Efectivamente,

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ M} \ll [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$$

Cálculo de pH de una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,01 M

El razonamiento es análogo al que utilizamos para resolver el problema anterior. Los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos son totalmente solubles en agua. En este caso el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se disocia según la reacción:



Planteamos los balances de masa y carga

$$\text{BM) } C_b = 0,01 \text{ M} = [\text{Ca}^{2+}]$$

Por cada unidad fórmula de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se genera un ion Ca^{2+} .

$$\text{BQ) } [\text{H}_3\text{O}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-]$$

Notar que en el BQ la concentración de iones Ca^{2+} debe multiplicarse por dos. Esto es porque en el BQ estamos igualando cargas. Por cada ion Ca^{2+} hay dos cargas positivas con lo cual el número (o “concentración”) de cargas positivas aportadas por el Ca^{2+} es dos veces el número de iones.

Como sabemos que la solución será básica (y la concentración del hidróxido es alta) podemos despreciar $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en el BQ frente a las otras especies con lo cual

$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-]$$

Pero sabíamos del BM que $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ con lo cual

$$[\text{OH}^-] = 0,02 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,02 = 1,7$$

y

$$\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - 1,7$$

$$\text{pH} = 12,3$$

Ahora nos resta calcular $[\text{H}_3\text{O}^+]$ para verificar el desprecio.

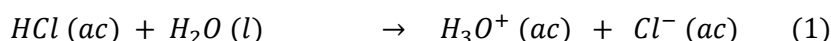
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12,3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M} \ll [\text{Ca}^{2+}] (0,01 \text{ M}), [\text{OH}^-] (0,02 \text{ M})$$

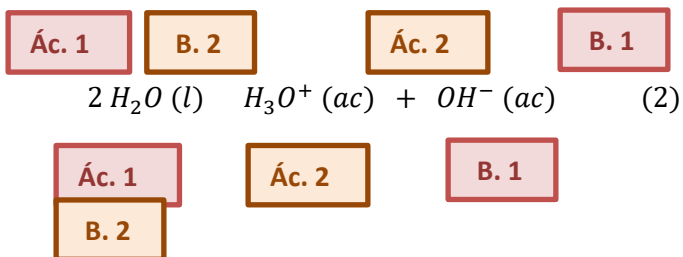
Problema 3

Calcule el pH de una solución de HCl 0,01 M y de otra 1×10^{-8} M. Para ello, plantee los balances de carga y de masa correspondientes, y evalúe qué desprecios puede/n realizarse en cada caso. (Verifique siempre el/los desprecios realizado/s).

Lo primero que tenemos que hacer con este tipo de ejercicio es identificar qué reacciones están ocurriendo en solución. Por un lado tenemos la desprotonación del HCl, que es un ácido fuerte (el enunciado no lo aclara, pero ya lo sabemos del Problema 1). Por el otro, todas estas soluciones están en medio acuoso, con lo cual la autoprotólisis del agua también va a estar ocurriendo.



No es un equilibrio



Lo primero que notamos en estas reacciones es que la reacción (1) aumenta la cantidad de cationes hidronio en solución, es decir, que la presencia de ácido clorhídrico acidifica la solución. Entonces a priori ya esperamos que estas soluciones tengan $pH < 7$.

Ahora planteamos las ecuaciones que describen al sistema: los balances de masa y de carga y las expresiones de las constantes de equilibrio. Como en los dos casos que nos piden calcular las especies en solución son las mismas, vamos a plantear las ecuaciones una sola vez para una concentración inicial cualquiera " C_x ":

①(BM) $[Cl^-] = C_x$

El BM plantea la conservación de la masa: ¿qué pasa con el ácido clorhídrico que hay en la solución? Todo él se disocia y forma iones cloruro, porque se trata de un ácido fuerte.

②(BQ) $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

El BQ consiste en igualar el aporte de cargas positivas al de cargas negativas en solución: sabemos que la solución no tiene carga total, y para que esto pase las especies cargadas se tienen que cancelar

③ $k_w = [H_3O^+][OH^-]$

La autoprotólisis del agua es un equilibrio que **siempre** va a interrelacionar la concentración de ión hidronio y oxhidrilo.

Tenemos 3 ecuaciones y 3 incógnitas (k_w y C_x los conocemos), con lo cual este sistema se puede resolver no importa qué valores de C_x nos den. Veamos entonces los dos casos:

Caso 1: $C_x = 0,01$ M

Empecemos por el caso más fácil. Si $C_x = 0,01 \text{ M} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M}$ (por ①). Entonces, reescribiendo ②:

$$\textcircled{2} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M} + [\text{OH}^-]$$

Podríamos seguir resolviendo matemáticamente el problema, plantear la ecuación cuadrática a la que llegaríamos y obtener el resultado. Pero nos piden que analicemos qué desprecios podríamos hacer. Vamos a usar lo que sabemos para simplificar el problema.

Dijimos que esperábamos una solución ácida, es decir de $\text{pH} < 7$. Pero entonces esto quiere decir que esperamos $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}$ y en particular, que $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$. Esto quiere decir que esperamos que $[\text{OH}^-]$ sea despreciable frente a $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$, y en ese caso, podemos reescribir la ecuación ②:

$$\textcircled{2} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M}$$

Y entonces ya podemos calcular el pH!

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2,00$$

Los desprecios son herramientas muy útiles para ayudarnos a simplificar este tipo de problemas en ecuaciones más sencillas. En este caso la alternativa de hacer una cuadrática era viable, pero más adelante se van a encontrar con ejercicios donde la matemática es tan compleja que si no hacen algún desprecio para encararlo no lo van a poder resolver. Sin embargo, siempre que hagan desprecio es importante que verifiquen al final del problema que el mismo es válido, porque si no lo es, todo lo que calcularon a partir de eso está mal. Veamos en este caso, supusimos que $[\text{OH}^-]$ era despreciable frente a $0,01 \text{ M}$ y a $[\text{H}_3\text{O}^+]$, es decir:

$$[\text{OH}^-] \ll 0,01 \text{ M}$$

Entonces, una vez resuelto el problema puedo calcular $[\text{OH}^-]$:

$$\textcircled{3} \quad [\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{0,01 \text{ M}} = 10^{-12} \text{ M}$$

$$10^{-12} \text{ M} \ll 0,01 \text{ M}$$



NOTA SOBRE LOS DESPRECIOS

Para que todos tomemos el mismo criterio de corte, vamos a considerar que un valor es despreciable frente a otro si el primero es al menos 100 veces menor al último, o sea, si hay una diferencia entre ellos de al menos dos órdenes de magnitud.

Caso 2: $C_x = 10^{-8} \text{ M}$

En este caso ya no podemos descartar tan alegremente la concentración de OH^- en ②, porque el valor de C_x del orden del valor que yo espero que sea $[\text{OH}^-]$. Como esta solución de HCl está bastante diluida, sería razonable esperar que $[\text{OH}^-] \sim 10^{-7} \text{ M}$, pero que sea un poquito menor por la influencia de los hidronios que aporta el ácido. O sea que no podemos hacer ningún desprecio y tenemos:

$$\textcircled{2} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ M} + [\text{OH}^-]$$

$$\textcircled{3} \quad k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Si despejamos $[\text{OH}^-]$ de ② y lo reemplazamos en ③:

$$\textcircled{3} \quad k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] ([\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-8} \text{ M})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+] 10^{-8} \text{ M} - k_w = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

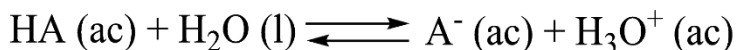
$$\boxed{pH = 6,98}$$

Problema 4

- Utilizando el enfoque que aprendió en la unidad 7 (Equilibrio Químico), calcule el pH de una solución de ácido acético (CH_3COOH , $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$) 0,1 M y de una 0,001 M.
- Calcule el pH de las mismas soluciones planteando los balances de carga y de masa correspondientes. ¿Qué desprecio puede realizar?
- Calcule el pH de las soluciones anteriores agregando la suposición de que la fracción de ácido disociado es pequeña.
- Comparando las expresiones finales obtenidas para hallar $[\text{H}_3\text{O}^+]$, ¿qué relación encuentra entre el método utilizado en a) y los utilizados en b) y c)?

Tenemos una solución del ácido acético (que escribiremos en forma resumida como HA) que es un ácido débil monoprótico. Por lo tanto, planteamos la reacción de equilibrio ácido-base:

i) Concentración de HA 0,1 M:



i) 0,1 M	-	-
eq) 0,1 M - x	x	x

Reemplazando en la ecuación de K_a y despejado:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x \times x}{0,1 - x} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} \times (0,1 - x) = x^2$$

$$1,78 \cdot 10^{-6} - 1,78 \cdot 10^{-5} x - x^2 = 0$$

Resolviendo la ecuación cuadrática, donde $a = -1$, $b = -1,78 \times 10^{-5}$ y $c = 1,78 \times 10^{-6}$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = \frac{-(-1,78 \times 10^{-5}) \pm \sqrt{(-1,78 \times 10^{-5})^2 - 4(-1) \times 1,78 \times 10^{-6}}}{2 \times (-1)}$$

Por lo tanto, las raíces x_1 y x_2 toman los siguientes valores:

$$x_1 = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) + \sqrt{(-1,78 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,78 \times 10^{-6}}}{-2} = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) + 2,67 \times 10^{-3}}{-2} = -1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$x_2 = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) - \sqrt{(-1,78 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,78 \times 10^{-6}}}{-2} = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) - 2,67 \times 10^{-3}}{-2} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

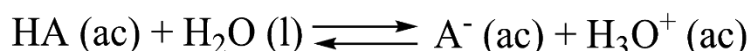
Descartamos x_1 por ser un valor negativo, lo cual no tiene sentido químico, pues las concentraciones son positivas, y llegamos a que:

$$x = [\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Por lo tanto, el pH de la solución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,34 \times 10^{-3} = 2,88 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2,88}$$

ii) Ahora repetimos lo que hicimos en i), pero con una concentración de HA igual a 0,001 M:



i)	0,001 M	-	-
eq)	0,001 M - x	x	x

Reemplazando en la ecuación de Ka y despejando:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x \times x}{0,001 - x} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} \times (0,001 - x) = x^2$$

$$1,78 \cdot 10^{-8} - 1,78 \cdot 10^{-5} x - x^2 = 0$$

Resolviendo la ecuación cuadrática, donde $a = -1$, $b = -1,78 \times 10^{-5}$ y $c = 1,78 \times 10^{-8}$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = \frac{-(-1,78 \times 10^{-5}) \pm \sqrt{(-1,78 \times 10^{-5})^2 - 4(-1) \times 1,78 \times 10^{-8}}}{2 \times (-1)}$$

Por lo tanto, las raíces x_1 y x_2 toman los siguientes valores:

$$x_1 = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) + \sqrt{(-1,78 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,78 \times 10^{-8}}}{-2} = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) + 2,67 \times 10^{-4}}{-2} = -1,43 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$x_2 = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) - \sqrt{(-1,78 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,78 \times 10^{-8}}}{-2} = \frac{(1,78 \times 10^{-5}) - 2,67 \times 10^{-4}}{-2} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

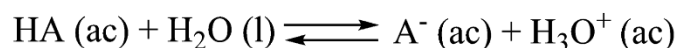
Nuevamente descartamos x_1 por ser un valor negativo y llegamos a que:

$$x = [\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,43 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{El pH de la solución es: } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 1,43 \times 10^{-4} = 3,84 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 3,84}$$

b) Calcule el pH de las mismas soluciones planteando los balances de carga y de masa correspondientes. ¿Qué desprecio puede realizar?

Para el caso de una solución de un ácido débil monoprótico como el ácido acético, planteamos los equilibrios involucrados en la hidrólisis del mismo, como hicimos en el ítem anterior. Además tenemos que tener en cuenta la hidrólisis del agua, presente en todo sistema acuoso:



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \quad K_w = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$$

Planteamos el B.M. para el ácido:

$$C_A = [HA] + [A^-] = 0,1 M \quad (\text{ó } 0,001 M, \text{ para la segunda parte})$$

y el B.C. para el sistema, que representa la condición de electroneutralidad.

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Sabemos cuáles son los valores C_A , K_w y K_a , sustituyendo los mismos en las ecuaciones anteriores se obtiene una ecuación cúbica para el cálculo exacto de la concentración de protones. En la mayoría de los casos no es necesaria tal resolución para el cálculo de la $[H_3O^+]$ debido a que se pueden efectuar algunas aproximaciones.

En sumas o restas, cuando un término es mucho menor al resto (1% o menos) podemos despreciarlo, no tenerlo en cuenta, sin que afecte considerablemente al resultado. Suponemos que la solución resultante será ácida, por lo que $[OH^-]$ será mucho menor que $[H_3O^+]$ y $[A^-]$, y lo despreciamos.

En este caso la ecuación de B.C. se reduce a:

$$[H_3O^+] \cong [A^-]$$

luego reemplazando en la expresión de K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{C_A - [A^-]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A - [H_3O^+]}$$

lo que conduce a la resolución de una ecuación cuadrática:

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a \times C_A = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C_A}}{2}$$

donde $a = 1$, $b = K_a = 1,78 \times 10^{-5}$ y $c = K_a \times C_A = 1,78 \times 10^{-5} \times C_A$

Si reemplazamos los valores para ambas concentraciones de ácido acético:

i) Concentración de HA 0,1 M:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C_A}}{2}$$

$$= \frac{-(1,78 \times 10^{-5}) - \sqrt{(1,78 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,78 \times 10^{-5} \times 0,1}}{2} = 1,34 \cdot 10^{-3} M$$

El pH de la solución 0,1 M es:

$$pH = -\log 1,34 \times 10^{-3} = 2,88 \quad \Rightarrow \quad \boxed{pH = 2,88}$$

Verificamos los desprecios realizados, calculando la concentración de las otras especies en solución:

$$[OH^-] = \frac{k_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1,34 \cdot 10^{-3}} = 7,46 \cdot 10^{-12} M$$

$$7,46 \cdot 10^{-12} M \ll 1,34 \cdot 10^{-3} M = [A^-]$$



ii) Concentración de HA 0,001 M:

El razonamiento es el mismo que en i). Reemplazando en la ecuación cuadrática:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C_A}}{2}$$

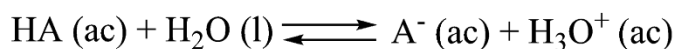
$$\frac{-(1,78 \times 10^{-5}) - \sqrt{(1,78 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,78 \times 10^{-5} \times 0,001}}{2} = 1,43 \cdot 10^{-4} M$$

El pH de la solución 0,001 M es:

$$pH = -\log 1,43 \times 10^{-4} = 3,84 \quad \Rightarrow \quad \boxed{pH = 3,84}$$

c) Calcule el pH de las soluciones anteriores agregando la suposición de que la fracción de ácido disociado es pequeña.

Como ya planteamos en el ítem b):



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \quad K_w = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$$

B.M. : $C_A = [HA] + [A^-] = 0,1 \text{ M}$ (ó 0,001 M)

B.C.: $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

Dijimos que si despreciamos el aporte de protones del agua frente al del ácido, la ecuación de B.C. se reduce a: $[H_3O^+] \cong [A^-]$

Ahora, si además despreciamos la fracción disociada del ácido acético ($[A^-]$) frente a la no disociada ($[HA]$), la ecuación de B.M. se reduce a:

$$C_A \cong [HA]$$

Luego, reemplazando en la expresión de Ka:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{C_A - [A^-]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_A}$$

Si reemplazamos los valores para ambas concentraciones de ácido acético:

i) Concentración de HA 0,1 M:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_A} = \sqrt{1,78 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El pH de la solución 0,1 M es:

$$\text{pH} = -\log 1,33 \times 10^{-3} = 2,87$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,87$$

Teniendo en cuenta que el desprecio en el balance de carga lo verificamos en el ítem anterior, verificamos ahora el realizado en el balance de masa:

$$[A^-] = [H_3O^+] = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M} < 0,1 \text{ M} = C_A$$

En este caso $[A^-]/C_A = 1.33 \%$, por lo que el desprecio no sería estrictamente válido, ya que está ligeramente por arriba del 1%.

ii) Concentración de HA 0,001 M:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_A} = \sqrt{1,78 \times 10^{-5} \times 0,001} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

El pH de la solución 0,001 M es:

$$\text{pH} = -\log 1,33 \times 10^{-4} = 3,87 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 3,87$$

Teniendo en cuenta que el desprecio en el balance de carga lo verificamos en el ítem anterior, verificamos ahora el realizado en el balance de masa:

$$[A^-] = [H_3O^+] = 1,33 \cdot 10^{-4} M$$

$$1,33 \cdot 10^{-4} M < 0,001 M = C_A$$

En este caso $[A^-]/C_A = 13,3 \%$, por lo que el desprecio no es válido en este caso, ya que está por arriba del 1%.

d) Comparando las expresiones finales obtenidas para hallar $[H_3O^+]$, ¿qué relación encuentra entre el método utilizado en a) y los utilizados en b) y c)?

Para contestar esta pregunta resumamos los resultados de pH en la siguiente tabla:

C_A HA	pH		
	Ítem a	Ítem b	Ítem c
0,1	2,88	2,88	2,87
0,001	3,84	3,84	3,87

Comparando los métodos aplicados para calcular el pH de un ácido débil en los distintos ítems del ejercicio se puede establecer que el método empleado en el ítem *b* donde se desprecia el aporte del agua en el B.C. Llegamos a la misma ecuación cuadrática y resultado que realizando el análisis con los conceptos ya aprendidos en la Unidad 7. Esto se establece para ambas concentraciones: 0,1 M y 0,001 M. En otras palabras, el razonamiento utilizado en la Unidad 7 implica ignorar el equilibrio de autoprotólisis del agua, que es lo mismo que despreciar oxihidrilo del balance de carga.

En cambio, si además de hacer esa aproximación, se realiza el desprecio de la especie disociada frente a la no disociada en el B.M. hay una pequeña variación en el resultado, dado que se reduce la ecuación cuadrática a una mínima expresión donde lo único que se tiene en cuenta para el cálculo de la concentración de protones y por lo tanto de pH son la K_a y la C_A del ácido en cuestión. Esta aproximación lleva a que haya un error asociado. La magnitud del error introducido al hacer estas aproximaciones se hace tanto mayor cuanto menor es la concentración del ácido y cuanto mayor es la constante de disociación del mismo (no se evaluó en este problema). De hecho, el error introducido por esa aproximación es 1,33% con $C_A=0,1$ M y 13,3 % con $C_A=0,001$ M.

Problema 5

Utilizando las aproximaciones que crea pertinentes, calcule el pH de las soluciones que figuran a continuación. Recuerde verificar dichas aproximaciones.

- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| i) NH_3 0,001 M | $(pK_b = 4,75)$ |
| ii) Piridina 0,01 M | $(pK_b = 8,75)$ |
| iii) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,005 M | |
| iv) NaHSO_4 0,02 M | $(pK_a = 1,70)$ |
| v) NH_4Cl 0,01 M | |



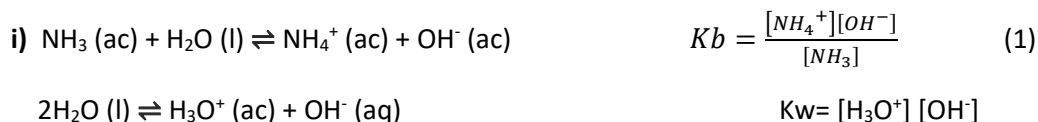
Piridina

Para todos estos items, realizaremos los mismos pasos. Escribiremos la reacción ácido-base en cuestión y también el equilibrio de autoproteólisis del agua, que siempre está presente en una solución acuosa. En todos los casos, consideraremos que estas soluciones se encuentran a una temperatura de 25°C y por lo tanto $K_w = 10^{-14}$.

Luego escribiremos los balances de masa (BM) y carga (BC).

Después veremos qué aproximaciones podremos realizar teniendo en cuenta la concentración inicial (C_0) y la constante de acidez/basicidad del compuesto. Estas aproximaciones consistirán en despreciar una concentración en una suma o resta, debido a que es mucho menor a otra.

Calcularemos el pH combinando las ecuaciones que tenemos disponibles y finalmente verificaremos que todas las aproximaciones hayan sido válidas, es decir que la concentración de la especie despreciada sea al menos dos órdenes menor a la de las otras involucradas en la ecuación donde se realizó el desprecio.



BM) $C_0 = 0,001\text{M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$

BC) $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Aproximaciones:

1. Dado que C_0 es grande comparada con K_w , supondremos que la concentración de OH^- queda determinada únicamente por la reacción del amoníaco. Por lo tanto, $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ y el BC puede aproximarse como:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad (2)$$

Ahora ya podemos resolver el problema y encontrar el pH.

Reemplazamos en Kb utilizando la relación entre $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$ que sale del BM: $[NH_3] = Co - [NH_4^+]$

$$Kb = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{Co - [OH^-]} \quad (3)$$

Reemplazamos (2) en (3).

$$Kb = \frac{[OH^-]^2}{Co - [OH^-]} \quad (4)$$

Redistribuyendo (4), nos queda la siguiente cuadrática, donde $x = [OH^-]$:

$$-[OH^-]^2 - Kb [OH^-] - Kb Co = 0$$

Las soluciones para la misma son $x_1 = 1,25 \times 10^{-4}$ y $x_2 = -1,43 \times 10^{-4}$. Dado que x_2 no tiene sentido para este problema, pues una concentración no puede ser negativa, nos quedaremos con $x_1 = [OH^-]$.

Conociendo $[OH^-]$, podemos calcular rápidamente $[H_3O^+]$ utilizando Kw:

$$Kw / [OH^-] = [H_3O^+]$$

De aquí obtenemos que $[H_3O^+] = 8 \times 10^{-11} M$.

Y por lo tanto, $pH = -\log [H_3O^+] = 11,1$

Antes de terminar el problema, comprobamos nuestra aproximación:

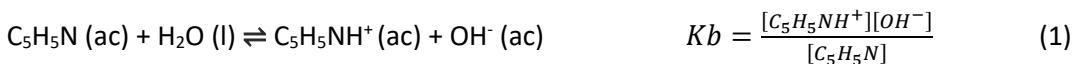
$[H_3O^+] = 8 \times 10^{-11} M$ es efectivamente más de dos órdenes menor que $[OH^-]$ y $[NH_4^+]$, que son $1,25 \times 10^{-4} M$.

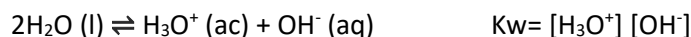
Habiendo terminado el problema, cabe preguntarse: ¿se podía hacer una segunda aproximación en este caso? Veamos.

La segunda aproximación que conocemos es suponer que $[OH^-] \ll Co$. Esto sirve cuando Co no es muy chica y la base es relativamente débil (bajo Kb). En este caso, $Co = 10^{-3} M$ y $[OH^-] = 1,25 \times 10^{-4} M$, por lo que no hubiera sido posible realizar este desprecio (ver ejemplo análogo en el problema anterior con CH_3COOH).

ii) La fórmula de la piridina es C_5H_5N . Esta es una amina, es decir un compuesto orgánico donde hay un N unido a carbonos. Este tipo de compuestos pueden pensarse como derivados del amoníaco y son también bases, ya que sus N pueden aceptar protones. La piridina, sin embargo, es una base más débil que el amoníaco, como observamos al comparar sus pKb.

La reacción de la piridina en agua es:





$$\text{BM) } C_o = 0,01\text{M} = [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] + [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]$$

$$\text{BC) } [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Aproximaciones:

1. Dado que $C_o \times K_b$ es grande comparada con K_w , supondremos que la concentración de OH^- queda determinada únicamente por la reacción de la piridina. Por lo tanto, $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ y el BC puede aproximarse como:

$$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] = [\text{OH}^-] \quad (2)$$

2. En este caso podemos realizar una segunda aproximación.
Dado que K_b es pequeña (la piridina es una base débil) y C_o es grande, se puede suponer que $[\text{OH}^-] \ll C_o$.

Ahora ya podemos resolver el problema y encontrar el pH.

Reemplazamos en K_b utilizando el BM:

$$K_b = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{C_o - [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]} \quad (3)$$

Luego reemplazamos (2) en (3):

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_o - [\text{OH}^-]} \quad (4)$$

Y finalmente aplicamos en (4) nuestra segunda aproximación, obteniendo:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_o}$$

$$\text{Por lo tanto, } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_o} = 4,2 \times 10^{-6}\text{M}$$

Conociendo $[\text{OH}^-]$, podemos calcular rápidamente $[\text{H}_3\text{O}^+]$ utilizando K_w :

$$K_w / [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{De aquí obtenemos que } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,37 \times 10^{-9}\text{M}.$$

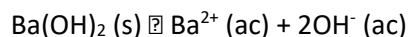
$$\text{Y por lo tanto, } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,63$$

Antes de terminar el problema, comprobamos nuestras aproximaciones:

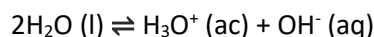
1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,37 \times 10^{-9}\text{M}$ es efectivamente más de dos órdenes menor que $[\text{OH}^-]$ y $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]$, que son $4,2 \times 10^{-6}\text{M}$.
2. $[\text{OH}^-] = 4,2 \times 10^{-6}\text{M}$ es efectivamente dos ordenes menor que $C_o = 0,01\text{M}$

iii. En este ítem nos piden el pH de una base fuerte, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, que se disocia totalmente en agua mediante la siguiente reacción:





No podemos plantear un equilibrio para este compuesto, aunque seguirá presente el de autoproteólisis del agua:



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

También podemos plantear los balances de masa y de carga:

$$\text{BM) } C_o = 0,005\text{M} = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$\text{BC) } 2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Nótese que aquí aparece un 2 antes de $[\text{Ba}^{2+}]$ por la carga de este catión.

Aproximaciones:

1. Dado que es una base fuerte y C_o es grande comparada con K_w , podemos considerar en este caso también que la concentración de OH^- queda determinada únicamente por la reacción del hidróxido de bario. Por lo tanto, $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ y el BC puede aproximarse como:

$$2[\text{Ba}^{2+}] = [\text{OH}^-]$$

De aquí despejamos $[\text{OH}^-] = 0,01\text{M}$

Conociendo $[\text{OH}^-]$, podemos calcular rápidamente $[\text{H}_3\text{O}^+]$ utilizando K_w :

$$K_w / [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

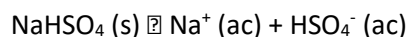
De aquí obtenemos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}\text{M}$.

Y por lo tanto, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 12$

Nuestra aproximación era claramente correcta.

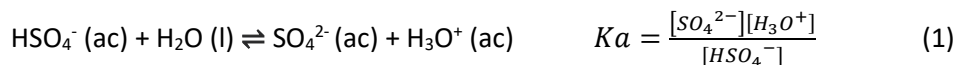
iv) En este caso nos piden calcular el pH para una solución de una sal, en la cual el anión es un ácido débil.

Por lo tanto, debemos tener en cuenta en primer lugar la reacción de disociación de la sal en agua:

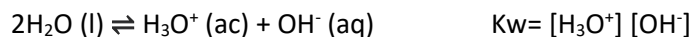


Luego de este paso extra, el resto del problema es similar a los ítems i e ii, sólo que con un ácido débil en lugar de una base débil.

Planteamos la reacción de hidrólisis del sulfato ácido:



Y también la autoproteólisis del agua:



Y luego realizamos los balances de masa y carga, en los que no debemos olvidar incluir al catión de la sal:

$$\text{BM)} \text{ Co} = 0,02\text{M} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{Co} = 0,02\text{M} = [\text{Na}^+]$$

$$\text{BC)} [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

Notese que aquí aparece un 2 antes de $[\text{SO}_4^{2-}]$ por la carga de este anión.

Aproximaciones:

1. Dado que $\text{Co} \times K_a$ es grande comparada con K_w , supondremos que la concentración de H_3O^+ queda determinada únicamente por la reacción del sulfato ácido. Por lo tanto, $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ y el BC puede aproximarse como:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

Ahora ya podemos resolver el problema y encontrar el pH.

Reemplazamos en K_a utilizando el BM:

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{Co} - [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (3)$$

Si reemplazamos en (2) utilizando el BM, ya que $[\text{Na}^+] = \text{Co} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$:

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (4)$$

Podemos cancelar $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ a ambos lados, lo que nos deja con la siguiente expresión:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] \quad (5)$$

Que luego podemos reemplazar en (3), obteniendo:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{Co} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (6)$$

Podemos redistribuir (6) para que nos quede la siguiente cuadrática, donde $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$-[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_0 = 0$$

Las soluciones para la misma son $x_1 = -0,032$ y $x_2 = 0,012$. Dado que x_1 no tiene sentido para este problema, pues una concentración no puede ser negativa, nos quedaremos con $x_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Por lo tanto, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,92$

Antes de terminar el problema, comprobamos nuestra aproximación:

Para eso, debemos calcular $[\text{OH}^-]$, lo que podemos hacer usando:

$$K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$[\text{OH}^-] = 8,3 \times 10^{-13} \text{M}$, que es efectivamente más de dos órdenes menor que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,012 \text{M}$.

No olvidemos comparar $[\text{OH}^-]$ con las demás concentraciones que aparecen en la ecuación del BC.

$[\text{Na}^+] = 0,02 \text{M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,012 \text{M}$ y $[\text{HSO}_4^-] = C_0 - [\text{SO}_4^{2-}] = 0,008 \text{M}$.

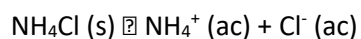
$[\text{OH}^-]$ también es al menos dos órdenes menor que todas estas concentraciones.

En este caso podríamos preguntarnos también, como hicimos con el ítem i, si se podía hacer una segunda aproximación.

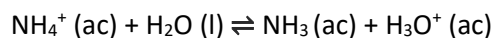
Para ello, deberíamos suponer que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_0$. Esto sirve cuando C_0 no es muy chica y el ácido es relativamente débil (bajo K_a). En este caso, $C_0 = 0,02 \text{M}$ y $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,012 \text{M}$, por lo que no hubiera sido posible realizar este desprecio. Esto está relacionado con que la K_a es bastante alta.

v) Nuevamente, debemos calcular el pH de una solución de una sal.

Así que nuestro primer paso será escribir la reacción de disociación de la sal en agua:



El ácido en este caso es el amonio, ácido conjugado del amoníaco:



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (1)$$

Si bien K_a no es dato del problema, podemos calcular la misma fácilmente ya que conocemos K_b por el ítem i. Para un par ácido-base conjugados, siempre se cumple:

$$K_a K_b = K_w$$

Comprobemoslo para este caso:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$K_a K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

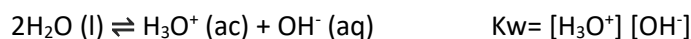
Si cancelamos $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$, que están dividiendo y multiplicando, obtenemos K_w :

$$K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$\text{Entonces } K_a = 10^{-14} / 10^{-4.75} = 5,62 \times 10^{-10}$$

Sabiendo esto, continuamos con el problema.

Planteamos el equilibrio de autoproteólisis del agua:



Y luego realizamos los balances de masa y carga, en los que incluimos al anión de la sal:

$$BM) Co = 0,01M = [NH_4^+] + [NH_3]$$

$$Co = 0,01M = [Cl^-]$$

$$BC) [NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Aproximaciones:

1. Dado que $Co \times K_a$ es grande comparada con K_w , supondremos que la concentración de H_3O^+ queda determinada únicamente por la reacción del amonio. Por lo tanto, $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ y el BC puede aproximarse como:

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] \quad (2)$$
2. En este caso podemos realizar una segunda aproximación.
 Dado que K_a es pequeña y Co es grande, se puede suponer que $[H_3O^+] \ll Co$.

Ahora ya podemos resolver el problema y encontrar el pH.

Reemplazamos en K_a utilizando el BM:

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{Co - [NH_3]} \quad (3)$$

Si reemplazamos en (2) utilizando el BM, ya que $[Cl^-] = Co = [NH_4^+] + [NH_3]$:

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (4)$$

Podemos cancelar $[\text{NH}_4^+]$ a ambos lados, lo que nos deja con la siguiente expresión:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] \quad (5)$$

Que luego podemos reemplazar en (3):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_o - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (6)$$

Finalmente aplicamos en (6) nuestra segunda aproximación, obteniendo:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_o} \quad (7)$$

$$\text{Por lo tanto, } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_o} = 2,37 \times 10^{-6} \text{M}$$

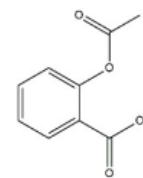
$$\text{Y por lo tanto, } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,63$$

Antes de terminar el problema, comprobamos nuestras aproximaciones:

1. Debemos calcular $[\text{OH}^-]$:
 $k_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 4,33 \times 10^{-9} \text{M}$ es efectivamente más de dos órdenes menor que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,37 \times 10^{-6} \text{M}$, y también que las demás concentraciones que aparecen en la ecuación de BC ($[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{M}$ y $[\text{NH}_4^+] = C_o - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,00999763 \text{M}$).
2. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,37 \times 10^{-6} \text{M}$ es efectivamente más de dos órdenes menor que $C_o = 0,01 \text{M}$.

Problema 6

La figura de la derecha presenta la estructura molecular del ácido acetilsalicílico (aspirina), que abreviaremos HAS.



a) Indiqué cuál/es de los átomos de H de esa molécula "son ácidos" (es decir: podrían ser transferidos al agua, por ejemplo) y explique el por qué de su elección.

b) i) Calcule el pH de una solución obtenida disolviendo 250 mg de ácido acetilsalicílico ($M_r = 180,16$, $pK_a = 3,49$) en 1 L de agua.

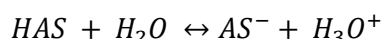
ii) Calcule el grado de disociación (α) del ácido acetilsalicílico, es decir, qué fracción de HAS se encuentra como AS^- en el equilibrio, en dicha solución.

$$\alpha_{AS^-} = \frac{[AS^-]}{[HAS] + [AS^-]} = \frac{[AS^-]}{Ca}$$

c) i) Calcule el pH de una solución de HCl 0,01 M. ¿Cambiará apreciablemente la concentración de H^+ si a 1 L de esta solución se le agregan 250 mg de HAS?

ii) Calcule el grado de disociación (α) del ácido acetilsalicílico en dicha solución. ¿A qué se debe la diferencia en α en ambas soluciones?

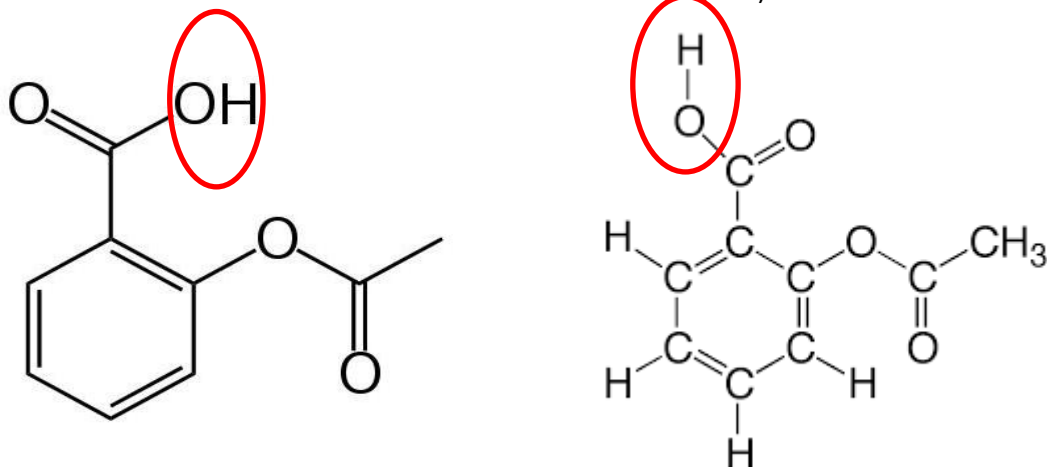
a) Si escribimos el equilibrio de ácido-base del HAS:



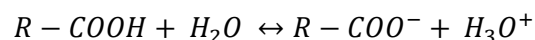
Vemos que el HAS se comporta como un ácido de Bronsted y Lowry, donando un ión hidrógeno al agua que actúa como base, es decir que hay una transferencia de protones. Por lo que esta reacción implica una disociación heterolítica de un enlace H-AS y la formación de un enlace H-O. Para que esto ocurra las características y energía de ambos enlaces debe ser comparable. Esta disociación está favorecida cuando el H forma un enlace polar y está unido a un átomo electronegativo que puede estabilizar la carga del anión formado.

Mirando ahora la estructura de la molécula de HAS, vemos que hay un solo H que cumple con estas características y es el H que se encuentra unido al Oxígeno. El resto de los H están unidos a átomos de carbono el cual no puede estabilizar la carga negativa del anión que se forma.

Estructura del ácido acetilsalicílico (HAS)



Por otra parte, los ácidos carboxílicos (moléculas orgánicas que tienen en su estructura el grupo -COOH) tienen una característica adicional, que es que cuando se disocian, la carga negativa se deslocaliza simétricamente entre los dos átomos de oxígeno, de forma que los enlaces carbono-oxígeno adquieren un carácter de enlace parcialmente doble (recordemos el concepto de “estructuras de resonancia”). Podemos escribir el equilibrio general para los ácidos carboxílicos como sigue, donde el “grupo R” es el resto de la molécula orgánica:



b)

- i) Primero calculamos la cantidad de moles de HAS que tenemos y con el volumen de solución preparada calculamos su concentración:

$$C_0 = \text{Concentración inicial (en Molar)} = \frac{\text{masa(g)}}{Mr} * \frac{1000}{\text{Vol de solución(mL)}}$$

$$C_0 = \frac{0,250}{180,16} * \frac{1000}{1000} = 0,001388 \text{ M} = 1,388 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta el equilibrio ácido-base planteado en el ítem a) escribimos la expresión de la constante de equilibrio, los balances de masa y de carga:

$$K_{eq} = \frac{(H^+)_{eq} * (AS^-)_{eq}}{(HAS)_{eq}} = 3,24 \times 10^{-4}$$

$$\text{BM)} (HAS)_0 = (HAS)_{eq} + (AS^-)_{eq} = C_0$$

$$\text{BQ)} (H^+)_{eq} = (HO^-)_{eq} + (AS^-)_{eq}$$

Dado que estamos disolviendo un ácido en agua podemos hacer una primera aproximación para simplificar las cuentas y suponer que (OH^-) va a ser despreciable comparada con (AS^-) y (H^+) . Esta suposición la tenemos que verificar al final de ejercicio para corroborar que la suposición se realizó correctamente. Por lo que la expresión del BQ y BM nos queda:

$$\text{BQ)} (H^+)_{eq} = (AS^-)_{eq}$$

$$\text{BM)} (HAS)_0 = (HAS)_{eq} + (AS^-)_{eq} = (HAS)_{eq} + (H^+)_{eq} = C_0$$

$$\text{Entonces } (HAS)_{eq} = C_0 - (H^+)_{eq}$$

Reemplazando ambas ecuaciones en la K_{eq} nos queda la siguiente expresión:

$$K_{eq} = \frac{(H^+)^2}{C_0 - (H^+)}$$

Distribuyendo nos queda la siguiente expresión cuadrática:

$$0 = (H^+)^2 + K_{eq}(H^+) - K_{eq}C_0$$

Usando la fórmula para la resolución de una ecuación cuadrática, obtenemos:

$$(H^+)_{eq} = 5,28 \times 10^{-4} \text{ M, por lo tanto pH} = 3.28$$

Entonces, $(OH^-)_{eq} = K_w / (H^+)_{eq} = 1,9 \times 10^{-11} \text{ M}$, que es más de dos órdenes de magnitud mayor que $(H^+)_{eq}$ y $(AS^-)_{eq}$, por lo que el desprecio queda verificado.

- ii) Para calcular ahora el grado de disociación (α) del HAS, sólo tenemos que calcular las concentraciones en equilibrio de todas las especies y para ello podemos usar los balances planteados en el ítem anterior:

$$(H^+)_{eq} = (AS^-)_{eq} = 5,28 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$(HAS)_{eq} = C_0 - (H^+)_{eq} = 1,388 \times 10^{-3} - 5,28 \times 10^{-4} = 8,60 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha_{AS^-} = \frac{(AS^-)}{C_0} = \frac{5,28 \times 10^{-4}}{1,388 \times 10^{-3}} = 0,38$$

Es decir que el 38% del HAS está disociado.

c)

- i) Ahora calculamos el pH de una solución de HCl 0,01 M. Como es un ácido fuerte está totalmente disociado y el pH lo podemos calcular directamente dado que $(H^+) = C_0$ por lo que $\text{pH} = 2$

Si a 1 litro de esta solución le agregamos 250 mg de HAS, podemos plantear los mismos BM y BQ que en el ítem b)i) pero teniendo en cuenta que ahora tenemos (H^+) y (Cl^-) que vienen de la disociación completa del HCl

$$\text{BM)} (HAS)_0 = (HAS)_{eq} + (AS^-)_{eq} = C_0$$

$$\text{BQ)} (H^+)_{eq} = (HO^-)_{eq} + (AS^-)_{eq} + (Cl^-)_{eq}$$

$(H^+)_{eq}$ son los que vienen de la disociación del HCl + los que viene de la disociación del HAS, pero como tenemos $(HCl) = 0,01$ podemos suponer que la $(H^+)_{eq} \approx (HCl) = 0,01$. Esto es

equivalente a decir que en estas condiciones la disociación del HAS será despreciable y en el BQ podemos despreciar (HO^-) y (AS^-) .

Además en BM también podemos despreciar (AS^-) respecto a (HAS) .

Reemplazando esto en la K_{eq} podemos calcular (AS^-)

$$K_{eq} = \frac{(\text{H}^+)_{eq} * (\text{AS}^-)_{eq}}{(\text{HAS})_{eq}} = \frac{0,01 * (\text{AS}^-)_{eq}}{C_0}$$

$$(\text{AS}^-)_{eq} = \frac{K_{eq} * C_0}{0,01} = 4,49 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Como se puede ver $(\text{AS}^-) = 4,49 \times 10^{-5} \text{ M}$ y esta concentración es igual a la (H^+) que aporta la disociación de HAS la cual es despreciable frente a la (H^+) que aporta el HCl. Por lo tanto se puede decir que el pH de una solución de HCl 0,01 M no se ve afectado al agregar 250 mg de HAS

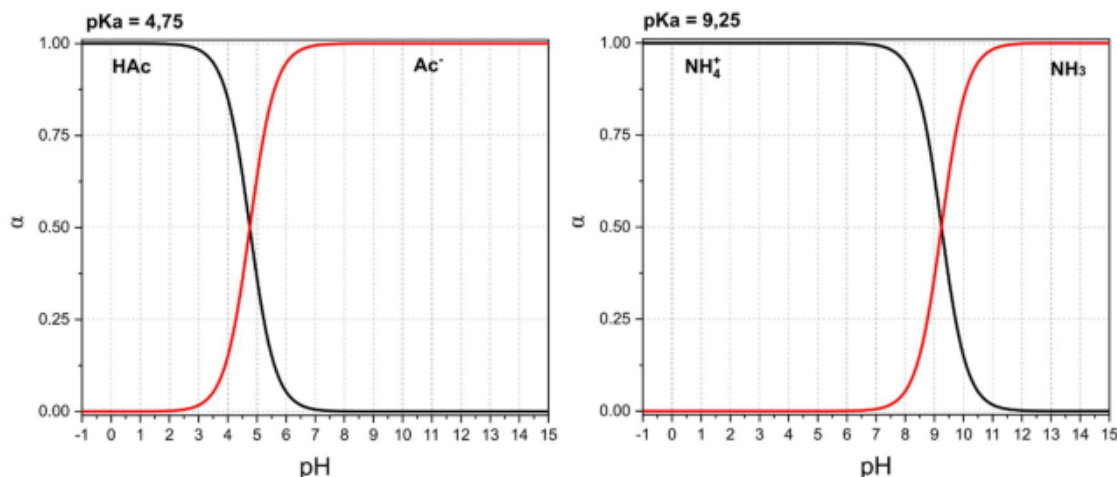
- ii) Ahora calculamos el grado de disociación (α) del HAS en estas condiciones, es decir a pH=2. $(\text{AS}^-) = 4,49 \times 10^{-5} \text{ M}$ ya lo tenemos del ítem anterior, por lo que sólo nos queda reemplazar en la ecuación de 7:

$$a_{\text{AS}^-} = \frac{(\text{AS}^-)}{C_0} = \frac{4,49 \times 10^{-5}}{1,388 \times 10^{-3}} = 0,032$$

Es decir que en estas condiciones sólo un 3,2% del HAS está disociado.

Problema 7

A continuación, se muestran dos gráficos de grado de disociación (α) vs pH. A la izquierda, el del ácido acético y a la derecha el del amoníaco. Estos gráficos son conocidos habitualmente como diagramas de especiación.



- Observando el diagrama, indique en cada caso cuál será la especie mayoritaria a pH 2, 7, 12.
- Utilice las constantes de equilibrio para calcular los cocientes de concentraciones entre los pares conjugados a los pH dados en a). A partir de dichos valores calcule el grado de disociación (α) para cada una de las especies. Verifique que sus respuestas coinciden con las dadas en el ítem a).
- Calcule la relación de concentraciones entre los pares conjugados para los pH: $pK_a - 2$, $pK_a - 1$, pK_a , $pK_a + 1$, $pK_a + 2$ y ubique dichos puntos en los gráficos. A partir de estos resultados, ¿puede proponer la realización de alguna aproximación cuando el pH se aleja del pK_a ?

Comencemos recordando algunas ecuaciones que serán útiles a lo largo del problema. Por un lado, vamos a trabajar con pH y pK_a , así que recordemos la relación que tienen con $[H_3O^+]$ (que muchas veces escribimos en forma más simple como $[H^+]$) y con K_a respectivamente.

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (1) \quad pK_a = -\log K_a \quad (2)$$

Luego, si trabajamos con un ácido de forma genérica HA, su base conjugada será A^- , y la concentración de cada uno estará definida por la siguiente relación, con respecto a C_o .

$$C_o = [HA] + [A^-] \quad (3)$$

Trabajaremos con diagramas de especiación, que poseen en el eje y, al grado de especiación (α), el cual se define para el ácido y para su base conjugada de la siguiente forma:

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_o} \quad (4) \quad \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_o} \quad (5)$$

El grado de especiación toma valores entre 0 y 1, e indica cuál es la especie mayoritaria en solución. Además, ambos grados de especiación se correlacionan, según la siguiente ecuación que se deriva de la ecuación (3)

$$\alpha_{HA} + \alpha_{A^-} = 1 = \frac{[HA] + [A^-]}{C_o} \quad (6)$$

Finalmente, si recordamos la ecuación que define a la constante Ka, podemos obtener una relación entre la concentración del ácido y base conjugada que depende solo de la concentración de H_3O^+ , es decir del pH de la solución.

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \rightarrow \frac{[H_3O^+]}{K_a} = \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (7)$$

Comencemos ahora con el ejercicio...

Trabajaremos con ácido acético/acetato ($HA = HAc$ y $A^- = Ac^-$) y con amonio/amoniaco ($HA = NH_4^+$ y $A^- = NH_3$)

a) Especie mayoritaria a pH 2, 7 y 12 (Sólo observando los diagramas)

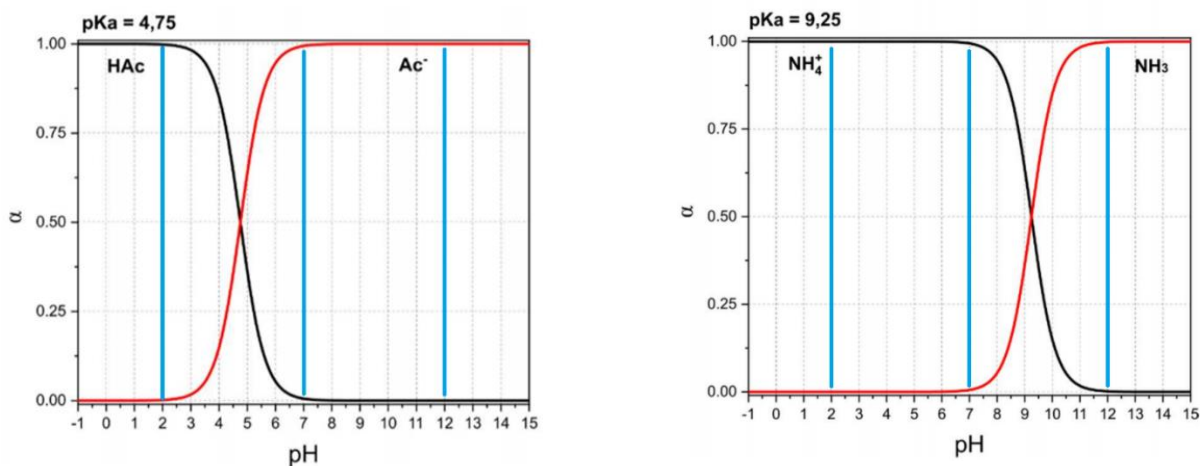


Figura 1. Diagramas de especiación de acético (izq.) y amoníaco (der.). En celeste se señalan los pH de interés. Curvas negras indican la especie básica y rojas la especie básica.

Ácido acético / acetato:

Vemos que a pH 2, la curva negra se encuentra cercana de $\alpha = 1$, por lo que la especie mayoritaria es HAc. Tanto a pH 7 como 12, la curva roja es la que se encuentra con valores de α cercanos a 1, por lo que Ac^- es la especie mayoritaria en ambos casos.

Amonio / amoníaco:

Realizando el mismo análisis anterior observamos que a pH 2 y 7 la especie mayoritaria es NH_4^+ y a pH 12 lo es NH_3 .

b) Utilizaremos la ecuación (2) para calcular las K_a a partir de los datos de pK_a . Luego, aplicaremos la ecuación (1) para conocer la concentración de H_3O^+ a los respectivos pH de interés. Finalmente, con estos datos, podremos calcular los cocientes de concentraciones entre los pares conjugados ($[HA]/[A^-]$) con la ecuación (7).

pH	$[H_3O^+]$ (M)	$[HAc]/[Ac^-]$	$[NH_4^+]/[NH_3]$
		$K_a = 1,78 \times 10^{-5}$	$K_a = 5,62 \times 10^{-10}$
2	1×10^{-2}	562	$1,78 \times 10^7$
7	1×10^{-7}	$5,62 \times 10^{-3}$	178
12	1×10^{-12}	$5,62 \times 10^{-8}$	0,00178

Ahora, debemos calcular los grados de disociación utilizando las dos relaciones que conocemos entre HA y A^- (el cociente calculado anteriormente y la ecuación 3) y las ecuaciones 4 y 5 o bien 4 y 6.

Veamos un ejemplo con el ácido acético a pH 2, calculando el grado de disociación del ácido. Tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\frac{(HAc)}{(A^-)} = 562 \quad (1) \quad C_0 = (HAc) + (A^-) \quad (2) \quad \alpha_{Ac^-} = \frac{(A^-)}{C_0} \quad (3)$$

Reemplazando la ecuación (1) en (2), obtenemos:

$$C_0 = 562 (A^-) + (A^-)$$

Sumando y pasando de miembros obtenemos:

$$\alpha_{Ac^-} = \frac{(A^-)}{C_0} = \frac{1}{563} \cong 0,002$$

Como vemos, a pH 2 el ácido acético se encuentra casi totalmente como HAc ya que sólo el 0,2% se ha disociado. Utilizando la misma estrategia para las otras especies y concentraciones:

pH	α_{HAc}	α_{Ac^-}	$\alpha_{NH_4^+}$	α_{NH_3}
2	0,998	2×10^{-3}	0,999...	6×10^{-8}
7	6×10^{-3}	0,994	0,994	6×10^{-3}
12	6×10^{-8}	0,999...	2×10^{-3}	0,998

c) Vamos a hacer los mismos cálculos que en problema 1, pero para los pHs marcados en los siguientes gráficos.

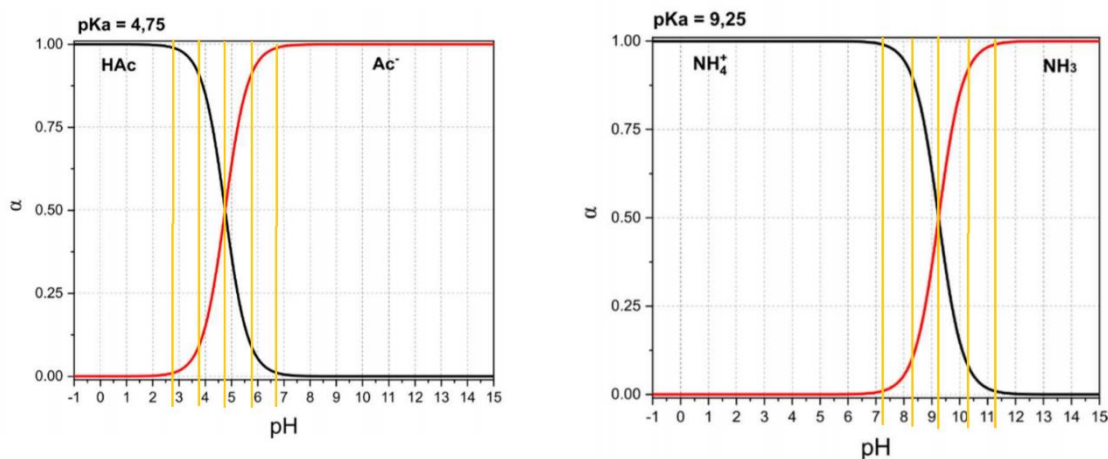
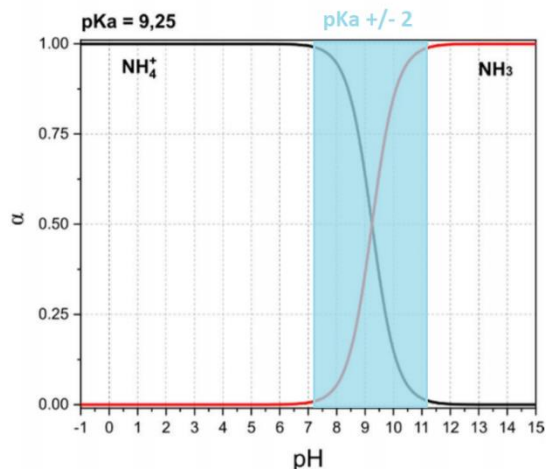


Figura 2. Se indican con líneas amarillas los pH de interés en el rango de $pK_a \pm 2$

pH	$[H_3O^+]$ (M)	$[HAc]/[Ac^-]$	pH	$[H_3O^+]$ (M)	$[(NH_4^+)/[NH_3]]$
		$K_a = 1,78 \times 10^{-5}$			$K_a = 5,62 \times 10^{-10}$
2,75	$1,78 \times 10^{-3}$	100	7,25	$5,62 \times 10^{-8}$	100
3,75	$1,78 \times 10^{-4}$	10	8,25	$5,62 \times 10^{-9}$	10
4,75 (pKa)	$1,78 \times 10^{-5}$	1	9,25 (pKa)	$5,62 \times 10^{-10}$	1
5,75	$1,78 \times 10^{-6}$	0,1	10,25	$5,62 \times 10^{-11}$	0,1
6,75	$1,78 \times 10^{-7}$	0,01	11,25	$5,62 \times 10^{-12}$	0,01

Ya vimos en la figura 2, que nos encontramos en la zona donde ambas curvas toman valores de α no tan extremos, es decir no tan cercanos ni a 0 ni a 1. Al calcular los cocientes de concentraciones, observamos que a pH menores que $pK_a - 2$, la especie ácida es más de 100 veces mayor que la básica. Y a pH mayores que $pK_a + 2$, la especie básica es más de 100 veces mayor que la ácida.



Cuando tenemos que resolver problemas ácido base, es muchas veces necesario realizar desprecios de una especie frente a otra. Generalmente utilizamos el criterio de que si una especie es dos órdenes de magnitud menor (100 veces menor) que otra, es despreciable. Entonces, podemos concluir que, salvo cuando estemos en el rango de $\text{pK}_a \pm 2$, podremos despreciar una de las especies.

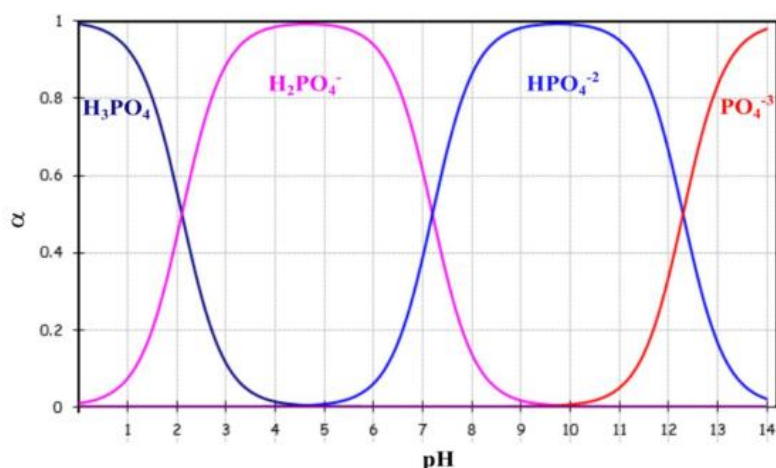
pH menores que $\text{pK}_a - 2$especie básica despreciable

pH mayor que $\text{pK}_a + 2$especie ácida despreciable

pH en el rango $\text{pK}_a \pm 2$no puedo despreciar.

Problema 8

Dado el diagrama de especiación del ácido fosfórico:

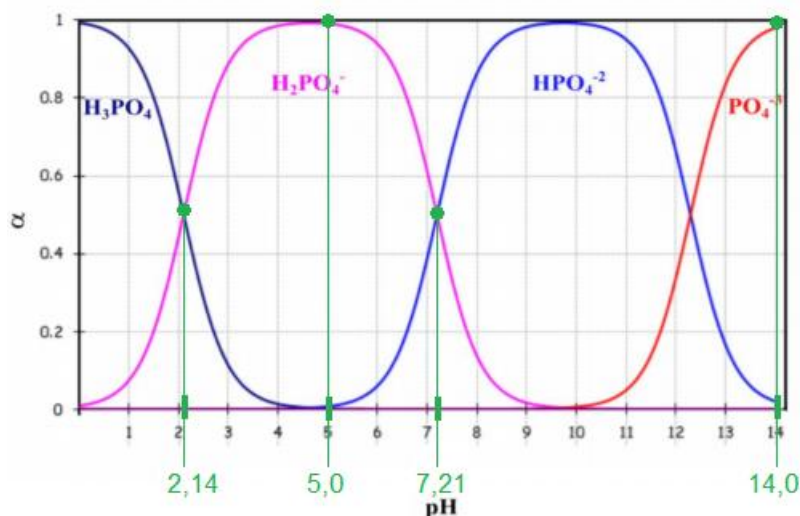


- ¿Cuáles son las especies predominantes a pH 2,14; 5,0; 7,21 y 14,0?
- Calcule la relación entre las concentraciones de las diversas especies de fosfato en una solución cuyo pH se ha fijado en 5.
- Calcule la concentración de todas las especies de fosfato en una solución 1 M cuyo pH se ha fijado en 8. Para ello plantee el balance de masa y, en función de lo observado en el gráfico realice los desprecios correspondientes.

Datos: $\text{pK}_{a1} = 2,14$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,32$.

a) ¿Cuáles son las especies predominantes a pH 2,14; 5,0; 7,21 y 14,0?

Las especies predominantes serán aquellas que presenten un valor mayor de α para un dado valor de pH. Para determinar cuáles son las especies predominantes bajo cada pH, miramos el diagrama de especiación y decidimos cuáles son las especies cuyo α es mayor.



pH	Especies predominantes
2,14	H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$
5	$H_2PO_4^-$
7,21	$H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}
14	PO_4^{3-}

Noten que 2,14 y 7,21 corresponden a los valores de pK_{a1} y pK_{a2} para el ácido fosfórico. Por lo tanto, es lógico que, para un sistema que sólo contiene ácido fosfórico, en esos valores de pH las especies predominantes sean dos (cada par ácido-base conjugado).

b) Calcule la relación entre las concentraciones de las diversas especies de fosfato en una solución cuyo pH se ha fijado en 5.

En primer lugar, sabemos que el pH se fijó en 5. Por lo tanto:

$$pH = -\log \log ([H^+])$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-5} M$$

Veamos la relación $H_3PO_4/H_2PO_4^-$. En este caso debemos usar el primer $pK_a = 2,14$. Recordemos que la constante de acidez relaciona la concentración del ácido con la de su base conjugada y la de protón. Usando la expresión de la constante y la concentración de protón, tenemos que:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 10^{-2.14}$$

Despejamos para obtener la relación $H_3PO_4/H_2PO_4^-$:

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{K_{a1}}{[H^+]}$$

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{10^{-2.14}}{10^{-5}} = 724,4$$

A pH 5, $[H_2PO_4^-]$ es 724 veces mayor que $[H_3PO_4]$. Este resultado es consistente con lo que vimos en el ítem anterior: que a pH 5, la especie predominante es $H_2PO_4^-$. Esto equivale a decir que su concentración es mucho mayor a la de las otras especies.

Repetimos el procedimiento para conocer la relación $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$. En este caso debemos emplear el segundo $pK_a = 7,21$.

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-7.21}$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_{a_2}}{[H^+]}$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{10^{-7,21}}{10^{-5}} = 6,17 \cdot 10^{-3}$$

Nuevamente el resultado parece coherente: la concentración de HPO_4^{2-} es significativamente menor a la de la especie predominante, $H_2PO_4^-$.

Para determinar la relación que nos falta, HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} , utilizamos el tercer $pK_a = 12,32$.

$$K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 10^{-12,32}$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{K_{a_3}}{[H^+]}$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{10^{-12,32}}{10^{-5}} = 4,79 \cdot 10^{-8}$$

Aquí vemos que, si bien la especie HPO_4^{2-} no era la predominante, su concentración es mucho mayor que su base conjugada PO_4^{3-} , dado que nos encontramos a un pH mucho menor al pK_a (mucho más ácido).

c) Calcule la concentración de todas las especies de fosfato en una solución 1 M cuyo pH se ha fijado en 8. Para ello plantee el balance de masa y, en función de lo observado en el gráfico realice los desprecios correspondientes.

Planteamos el balance de masa:

$$1\text{ M} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Mirando el diagrama de especiación vemos que a pH 8 la especie predominante será HPO_4^{2-} . Al mismo tiempo, habrá una cantidad apreciable de $H_2PO_4^-$. Las otras especies, al tener una concentración significativamente menor (al menos dos órdenes de magnitud) para el valor de pH del sistema, las podremos despreciar. La idea de hacer desprecios es reducir el número de incógnitas para simplificar la resolución de los ejercicios. **Estos desprecios deberán verificarse al final del ejercicio.**

El balance de masa resultante nos queda de la siguiente forma:

$$1\text{ M} = \cancel{[H_3PO_4]} + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + \cancel{[PO_4^{3-}]}$$

$$1\text{ M} = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]$$

Podemos vincular las concentraciones de ambas especies a partir de la constante de acidez K_{a_2} , y despejar una especie en función de la otra. Podemos optar por despejar cualquiera de las dos; en este caso despejaremos $[HPO_4^{2-}]$ para que el balance de masa nos quede en función de $[H_2PO_4^-]$:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \Leftrightarrow [HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

Introducimos esta expresión en el balance de masa,

$$1\text{ M} = [H_2PO_4^-] + \frac{K_{a2}[H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

Sacamos factor común y reordenamos,

$$1\text{ M} = [H_2PO_4^-] \left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right)$$

Despejamos $[H_2PO_4^-]$ y resolvemos,

$$[H_2PO_4^-] = \frac{1\text{ M}}{\left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right)}$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{1\text{ M}}{\left(1 + \frac{10^{-7,21}}{10^{-8}} \right)} = 0,14\text{ M}$$

Este resultado es consistente con lo que sugiere el diagrama de especiación a pH 8: que hay mucha mayor proporción de $[HPO_4^{2-}]$ frente a $[H_2PO_4^-]$.

Para obtener $[HPO_4^{2-}]$, volvemos a la expresión del balance de masa:

$$1\text{ M} = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] \Leftrightarrow [HPO_4^{2-}] = 1\text{ M} - [H_2PO_4^-]$$

$$[HPO_4^{2-}] = 1\text{ M} - 0,14\text{ M} = 0,86\text{ M}$$

Para calcular el resto de las concentraciones, basta con emplear las constantes y las concentraciones que conocemos:

$$[H_3PO_4] = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{K_{a1}} = \frac{10^{-8} * 0,14}{10^{-2,14}} = 1,93 \cdot 10^{-7}\text{ M}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3}[HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{10^{-12,32} * 0,86}{10^{-8}} = 4,12 \cdot 10^{-5}\text{ M}$$

Por último, verificamos que los desprecios sean correctos. Podemos asumir que si la concentración de la especie despreciada es significativamente menor (al menos dos órdenes de magnitud) a la concentración analítica (1 M en este caso), entonces el desprecio realizado fue correcto. Esto se traduce en verificar las siguientes ecuaciones:

$$\frac{[H_3PO_4]}{1\text{ M}} \ll 0,01$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{1\text{ M}} \ll 0,01$$

La verificación se hace reemplazando:

$$\frac{1,93 \cdot 10^{-7} M}{1 M} = 1,93 \cdot 10^{-7} \ll 0,01$$

$$\frac{4,12 \cdot 10^{-5} M}{1 M} = 4,12 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$$

Como regla general, conviene probar realizando aquellos desprecios que sean consistentes con la información que tenemos del sistema (por ejemplo, el pH y los valores de pKa que nos dan una idea de la especiación del sistema), y una vez obtenidos los resultados numéricos, corroborar si los desprecios realizados fueron correctos.

Problema 9

a) Construya, en forma semicuantitativa, el diagrama de especiación del ácido sulfhídrico (H_2S).

b) ¿Cuáles son las especies predominantes a pH 3,0; 6,5; 9,0 y 14,0?

Datos: $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 3 \times 10^{-13}$.

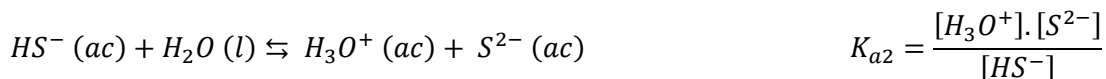
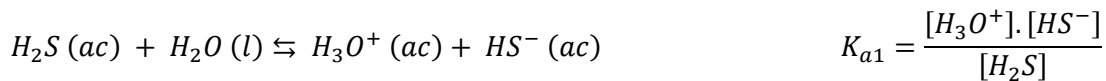
a) Los diagramas de especiación nos muestran como varía el grado de disociación (α) de una dada especie involucrada en un equilibrio ácido-base en función del pH. En este sentido, nos conviene tener a mano los valores de pKa:

$$-\log K_{a1} = pK_{a1} = 7$$

$$-\log K_{a2} = pK_{a2} = 12,52$$

A partir de los mismos, podemos saber cuál o cuáles son las especies predominantes de un ácido o base al fijar o variar la $[H_3O^+]$ del sistema.

En nuestro caso, estudiamos la especiación del ácido sulfhídrico, un ácido diprótico y débil en sus dos ionizaciones (observemos que cada una está asociada a una K_a), por lo que lo primero que debemos plantear son las ecuaciones químicas que representan las correspondientes ionizaciones y las constantes de equilibrio asociadas:



Ahora que tenemos escritas las ecuaciones químicas y sabemos cuáles son las especies involucradas, podemos plantear el grado de disociación para cada una: recordemos que el mismo se define como la concentración de la especie que analizamos en el equilibrio respecto a la concentración analítica del ácido o base del sistema.

$$\alpha_1 = \alpha_{H_2S} = \frac{[H_2S]}{C_{H_2S}}$$

$$\alpha_2 = \alpha_{HS^-} = \frac{[HS^-]}{C_{H_2S}}$$

$$\alpha_3 = \alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{C_{H_2S}}$$

Por último, recordemos que, del balance de masa despejando la concentración en equilibrio de cada una de las especies de la expresión del grado de disociación, podemos deducir que la suma de los valores de α es igual a 1:

$$C_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$C_{H_2S} = \alpha_1 \cdot C_{H_2S} + \alpha_2 \cdot C_{H_2S} + \alpha_3 \cdot C_{H_2S}$$

$$C_{H_2S} = C_{H_2S} \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \Rightarrow 1 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

El enunciado nos pide que construyamos el diagrama semicuantitativamente. En esta forma de construir el diagrama nos basaremos en las siguientes situaciones:

Si la $[H_3O^+]$ es igual a la K_{a1} (o *equivalentemente* $pH = pK_{a1}$), de la expresión de la constante de equilibrio podemos deducir que:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} \Rightarrow \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} = \frac{[HS^-]}{[H_2S]} \quad \text{y por lo tanto} \quad 1 = \frac{[HS^-]}{[H_2S]} \Rightarrow [H_2S] = [HS^-]$$

De manera análoga, si la $[H_3O^+]$ es igual a la K_{a2} (o *equivalentemente* $pH = pK_{a2}$), de la expresión de la constante de equilibrio podemos deducir que:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} \Rightarrow \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad \text{y por lo tanto} \quad 1 = \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \Rightarrow [S^{2-}] = [HS^-]$$

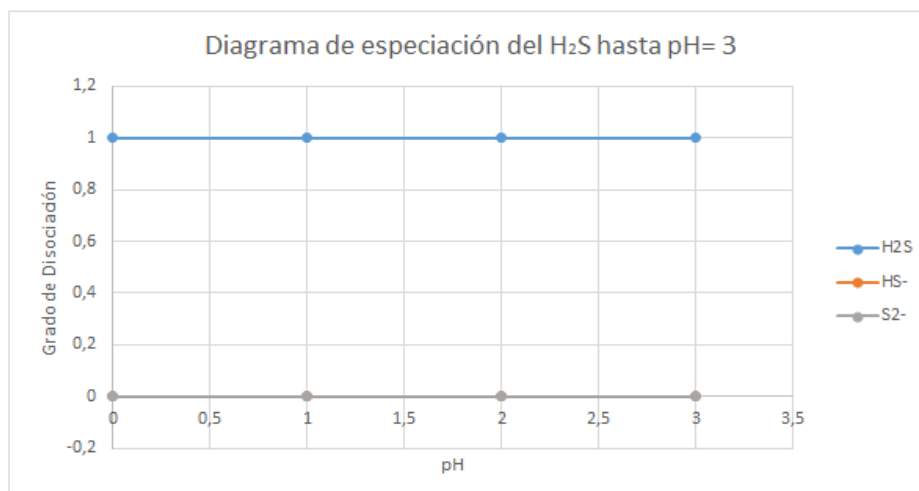
Ahora, observemos cual es la diferencia entre los valores de pK_a (y, por lo tanto, de K_a): el primero tiene un valor de 7, mientras que el segundo tiene un valor de 12,52, prácticamente la diferencia es de seis unidades en esta escala, que en términos de las K_a son seis órdenes de magnitud. En este tipo de sistemas, las ionizaciones están muy separadas y las especies pueden diferenciarse bien a diferentes valores de pH , como veremos en el diagrama una vez construido. A raíz de esto, es válido considerar el siguiente criterio: Si la relación de concentraciones entre un par ácido-base conjugado es mayor a 100 (dos unidades en la escala logarítmica), se puede considerar que esa especie prácticamente no estará ionizada, su valor de α será muy próximo a 1, mientras que el resto de los α tendrá valores cercanos a 0 (recordar lo visto en el ejercicio anterior para el caso del ácido fosfórico).

Teniendo en cuenta esto, comencemos por ver que le ocurre al ácido en solución al ir de valores de pH ácidos a básicos, y, por lo tanto, como construimos el gráfico.

A valores de pH ácidos (dos unidades más pequeño que la primera $pK_a = 7$, en este caso 5) la concentración de cationes hidrógeno es muy elevada, y se cumple que:

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} \ll 0,01 \quad \text{o bien,} \quad \frac{[H_2S]}{[HS^-]} \gg 100 \Rightarrow \text{El ácido sulfhídrico prácticamente no se ionizó.}$$

Así, $\alpha_1 \approx 1$, mientras que α_2 y α_3 serán aproximadamente 0. En esta parte del diagrama observaríamos una recta prácticamente horizontal en el valor de $\alpha = 1$ (que se correspondería con la variación de α_1) y dos rectas horizontales prácticamente en el valor $\alpha = 0$ (que se corresponde con la variación de α_2 y α_3).

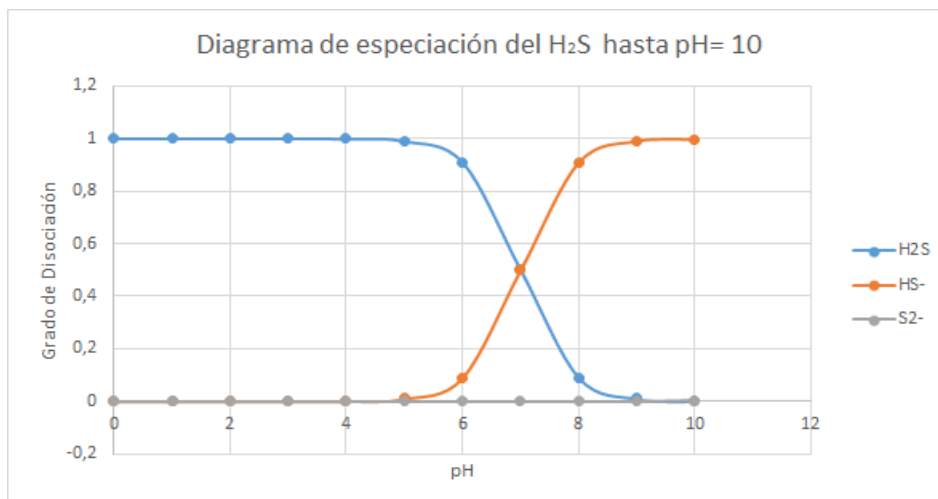


Al llegar a $pH=5$, ya no se cumple que la relación entre las concentraciones del ácido sulfhídrico y el sulfuro ácido es mayor a 100, lo que nos indica que el ácido comienza a ionizarse y por lo tanto la concentración de sulfuro ácido en equilibrio comienza a aumentar mientras que la de ácido disminuye (la curva de α_1 comienza decrecer mientras que α_2 comienza a crecer). Al llegar al punto donde el pH es igual a la pK_a , los valores de α_1 y α_2 son iguales (punto en el que sus curvas se intersectan), pero como en este punto el sulfuro ácido aún no comenzó a disociarse, la curva de α_3 continúa en un valor prácticamente igual a cero. Si seguimos moviéndonos a valores de pH más básicos del pK_{a1} , cuando nos alejamos dos valores por encima de este último ($pH=9$), la relación de las concentraciones será la siguiente:

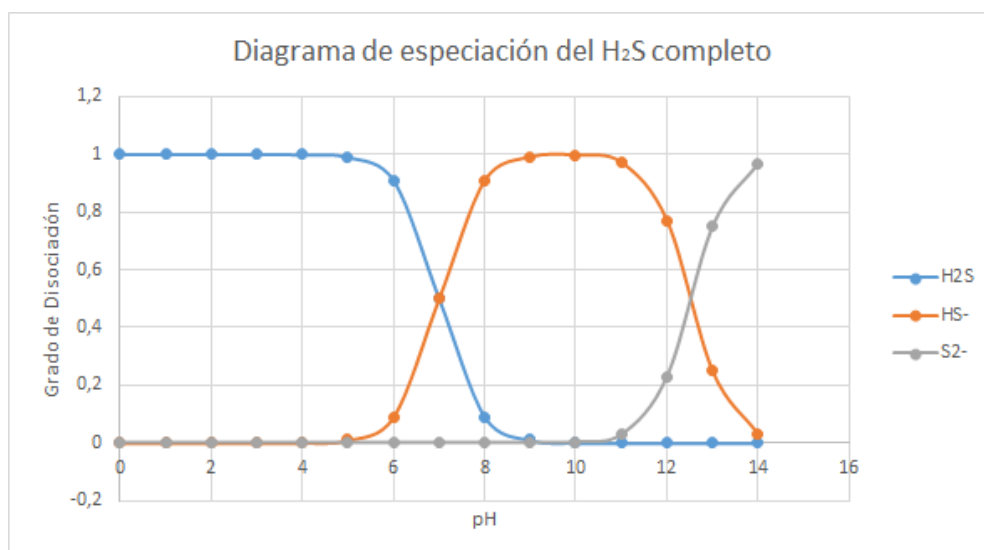
$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} \gg 100$$

\Rightarrow El ácido sulfhídrico prácticamente se ionizó completamente a sulfuro ácido.

En esta situación, el ácido sulfhídrico se habrá ionizado completamente a sulfuro ácido, pero éste último aún no comienza a transformarse en sulfuro (pues esto ocurre dos valores antes de la $pK_{a2}=12,52$, en este caso 10 aproximadamente). En este punto del diagrama observaremos que la curva de α_2 ha crecido y se mantiene en un valor de $\alpha=1$, mientras que las de α_1 y α_3 prácticamente mantienen en un valor de $\alpha=0$.



Por último, si seguimos aumentando el pH, ahora el sulfuro ácido comenzará a ionizarse y transformarse en sulfuro: de la misma manera que cuando el ácido sulfhídrico comenzaba a disociarse, la curva que representa α_2 comenzará a decrecer y la de α_3 comenzará a crecer, se cruzarán en un valor de $\text{pH} = \text{pK}_{a2}$ y continuarán hasta que la primera comenzaría a alcanzar un valor aproximado y constante de $\alpha = 1$, mientras que la segunda junto con la de α_1 seguirían prácticamente constantes en $\alpha = 0$. Teniendo en cuenta esto, podemos obtener el diagrama completo para valores de pH entre 0 y 14:



Algunas observaciones que podemos hacer del diagrama son:

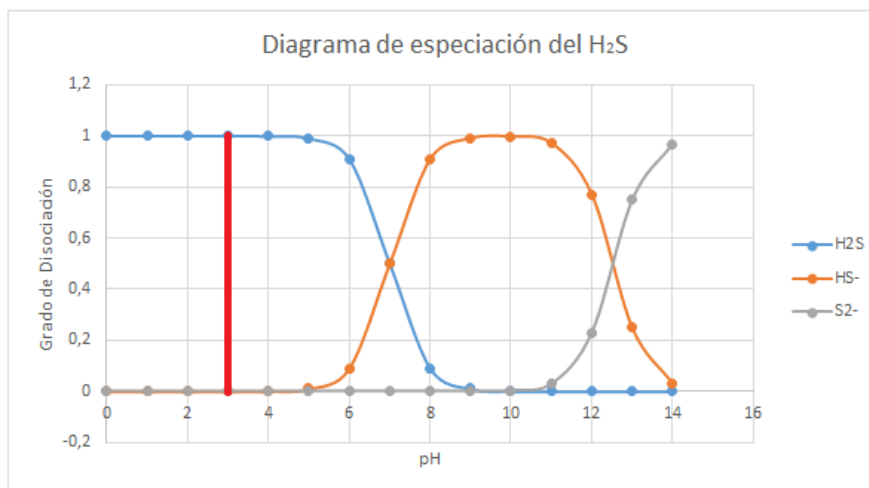
- Al aumentar el pH (disminuye la acidez del sistema), las formas ácidas se van transformando en sus bases conjugadas (pierden sus hidrógenos ácidos). Esto tiene sentido, pues al disminuir la concentración de cationes hidrógeno, el equilibrio de las ionizaciones se desplaza hacia la derecha por el principio de Le-Chatelier.

- Si en lugar de partir de ácido sulfhídrico, se hubiese partido de un sulfuro ácido (e.g. NaHS) o un sulfuro (e.g. Na_2S) como electrolito inicial, el diagrama de especiación es el mismo. En otras palabras, el diagrama de especiación es de los ácidos y bases conjugadas y no de la sustancia que inicialmente se disolvió.
- Las ionizaciones en este caso (y en los ácidos donde sus valores de pK_a difieran en 4 o 5 unidades) son independientes, es decir, no se sopalan en un rango de pH.
- A pesar de que visualmente algunas curvas parecen corresponder a $\alpha = 0$ y $\alpha = 1$, estos valores son asintóticos, y no alcanzan realmente, aunque a fines prácticos los valores son tan cercanos que podemos considerarlos como tales.

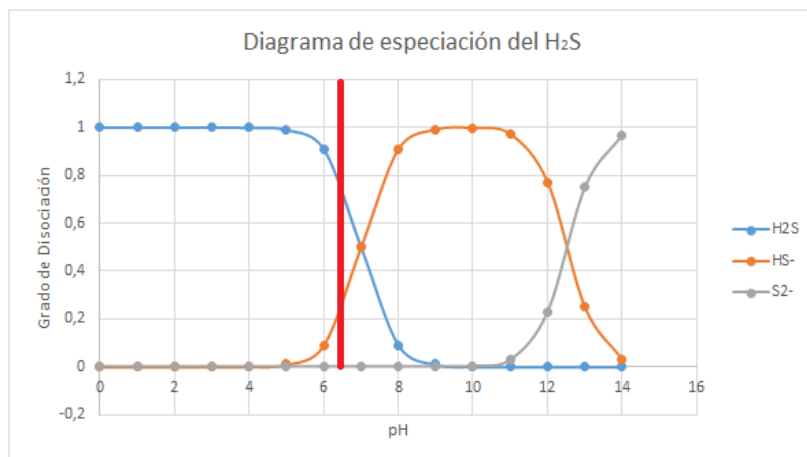
Ítem b)

En este punto debemos pararnos en un dado valor de pH y fijarnos qué especies son las que predominan en el equilibrio. Esto lo podemos hacer fácilmente con el diagrama, pues si trazamos una línea vertical, veremos cuáles son los valores de α para cada una de las especies, y, por lo tanto, sabremos en qué proporción están presentes:

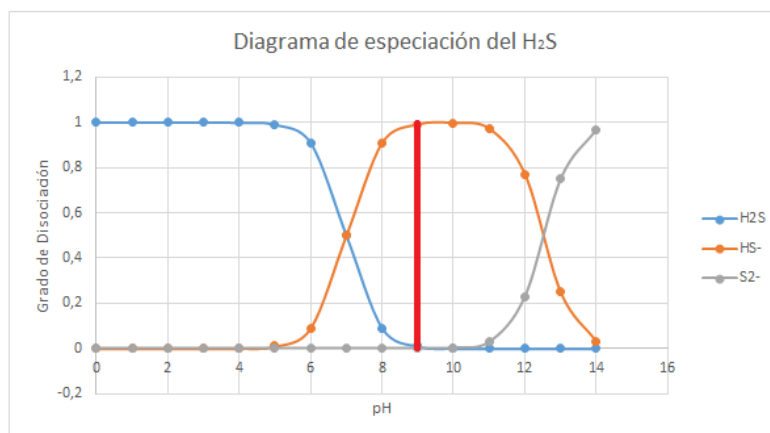
- $\text{pH} = 3$: En este caso, podemos ver que estamos en la parte del diagrama donde la curva de α_1 prácticamente es 1, mientras que las de α_2 y α_3 son prácticamente 0. Así, **la especie predominante a este pH es el ácido sulfhídrico, pues con un $\alpha = 1$, su concentración en el equilibrio será prácticamente la concentración analítica.**



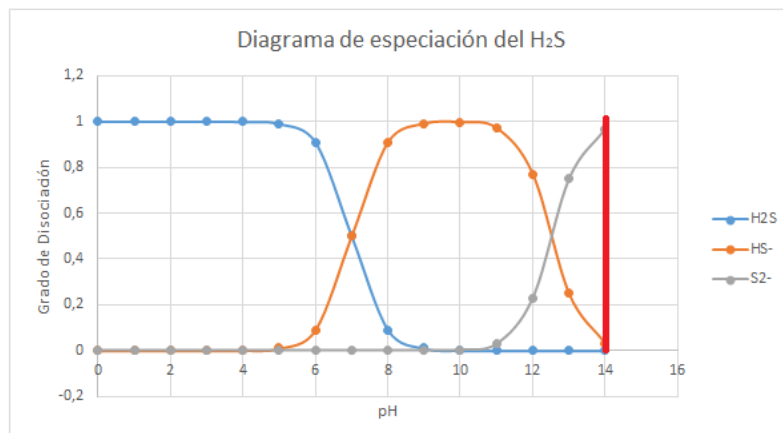
- $\text{pH} = 6,5$: En este caso, podemos ver que estamos en la parte del diagrama donde el ácido sulfhídrico comenzó a disociarse y ya está presente en forma apreciable sulfuro ácido. Aproximadamente podemos ver que a este pH α_1 será 0,75 mientras que α_2 será 0,25, por lo que, aunque la concentración de ácido sulfhídrico es mayor que la de sulfuro ácido, no es despreciable. En este punto, podemos ver α_3 sigue siendo prácticamente 0. **A este pH el ácido sulfhídrico y el sulfuro ácido son las especies que predominan.**



- pH= 9: En este caso, podemos ver que estamos en la parte del diagrama donde la curva de α_2 prácticamente es 1, mientras que las de α_1 y α_3 son prácticamente 0. Así, **la especie predominante a este pH es el sulfuro ácido, pues con un $\alpha=1$, su concentración en el equilibrio será prácticamente la concentración analítica.**



- pH= 14: En este caso, podemos ver que estamos en la parte del diagrama donde la curva de α_1 prácticamente es 1, mientras que las de α_2 y α_3 son prácticamente 0. Así, **la especie predominante a este pH es el sulfuro, pues con un $\alpha=1$, su concentración en el equilibrio será prácticamente la concentración analítica.**



Problema 10

- a) Calcular el pH de una solución 0,169 M en NH_3 y 0,183 M en NH_4Cl .
 b) Calcular el pH resultante de agregar 10 mL de HCl 0,1 M a 80 mL de la solución del punto anterior.

Dato: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

a) En esta solución nos encontramos con la presencia de una base débil (NH_3) junto con su ácido conjugado (NH_4^+) en concentraciones altas y comparables, por lo tanto tenemos una solución reguladora o buffer. Las soluciones reguladoras son soluciones que tienen la capacidad de mantener el pH en un valor determinado, soportando agregados externos de bases o ácidos. Esta regulación del pH será efectiva en valores cercanos al pK_a del ácido, y el valor exacto dependerá de la relación de concentraciones de ambas especies.

La ecuación de Henderson-Hasselbach y permite calcular el pH resultante en función de las concentraciones analíticas de la base y de ácido conjugado:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (\text{Cb}/\text{Ca})$$

En este caso, la base es NH_3 por lo cual $\text{Cb} = 0,169\text{M}$ mientras que el ácido es NH_4^+ por ende $\text{Ca} = 0,183\text{M}$. El dato que nos proporcionan es el K_b del NH_3 , pero para reemplazar la ecuación como está expresada arriba necesitamos el K_a del NH_4^+ . Para ello recordemos que para todo par de ácido y base conjugada se cumple la ecuación: $K_w = K_a \cdot K_b$. De esta manera,

$$K_a = K_w / K_b = 10^{-14} / (1,8 \cdot 10^{-5}) = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

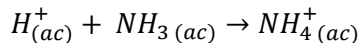
$$\text{pK}_a = -\log (5,56 \cdot 10^{-10}) = 9,25$$

Ahora solo resta reemplazar los datos en la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = 9,25 + \log (0,169\text{M}/0,183\text{M}) = 9,17$$

Análogamente, se podría haber utilizado la ecuación de Henderson-Hasselbach expresada en función del pOH : $\text{pOH} = \text{pK}_b + \log (\text{Ca}/\text{Cb})$.

b) En este caso, se añade un ácido a la solución buffer por lo cual a priori podemos decir que el pH disminuirá con respecto al ítem anterior. Cuánto disminuye dependerá de la capacidad de regulación que tenga el buffer, y ésto depende de la concentración del mismo. Ante el agregado de HCl , éste se disocia en agua liberando protones, los cuales serán tomados por el amoníaco, generando amonio, desplazando el equilibrio amoníaco-amonio a productos. Las reacciones serán:



De esta manera, se alteran las cantidades de moles de amoníaco y amonio.

En primer lugar, calculemos la cantidad de moles de amoníaco y amonio que hay en los 80 ml de la solución antes de agregar el HCl:

$$\text{moles iniciales de } NH_3 = C_{NH_3} * V_{sc} = 0,169 \text{ moles/L} * 0,08L = 0,01352 \text{ moles de } NH_3$$

$$\text{moles iniciales de } NH_4^+ = C_{NH_4^+} * V_{sc} = 0,183 \text{ moles/L} * 0,08L = 0,01464 \text{ moles de } NH_4^+$$

Y ahora calculemos cuántos moles de HCl, y por ende de protones, se añaden:

$$\text{moles de HCl} = C_{HCl} * V_{HCl} = 0,1 \text{ moles/L} * 0,01L = 0,001 \text{ moles de HCl} = \text{moles de } H^+$$

Para calcular el pH de la solución final, es necesario saber cuántos moles de NH_3 y NH_4^+ tenemos luego del agregado del ácido. Todos los moles de protones aportados por el HCl serán neutralizados por moles de NH_3 generando nuevos moles de NH_4^+ . De esta manera, la cantidad de moles finales será:

$$\begin{aligned} \text{moles finales de } NH_3 &= \text{moles iniciales } NH_3 - \text{moles HCl} \\ &= 0,01352 \text{ moles} - 0,001 \text{ moles} = 0,01252 \text{ moles} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{moles finales de } NH_4^+ &= \text{moles iniciales } NH_4^+ + \text{moles HCl} \\ &= 0,01464 \text{ moles} + 0,001 \text{ moles} = 0,01564 \text{ moles} \end{aligned}$$

Finalmente, para calcular el pH final volveremos a utilizar la ecuación de Henderson -Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{\text{moles } NH_3}{\text{moles } NH_4^+} \right) = 9,25 + \log \left(\frac{0,01252 \text{ moles}}{0,01564 \text{ moles}} \right) = 9,15$$

(Podemos poner en el logaritmo directamente los moles de ácido y la base en lugar de las concentraciones, porque los volúmenes de la conversión se cancelan en el numerador y el denominador)

Es importante resaltar en este punto que utilizamos la ecuación de HH debido a que si bien el agregado de ácido corre el equilibrio amoníaco-amonio y cambia el pH, no salimos de la “zona buffer”. Esto implica que las suposiciones de HH, que las concentraciones en el equilibrio de ácido y base conjugados sean altas y comparables y por lo tanto muy similares a las analíticas, sigan valiendo. Caso contrario, deberíamos resolver este problema utilizando la estrategia más general de balances de masa y de carga.

Problema 11

a) ¿Cuáles de las siguientes soluciones emplearía para preparar dos buffers, uno de pH 9 y otro de pH 4?

- i) NH_4Cl 1,5 M $\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9,25$
- ii) NaCH_3COO 1,0 M
- iii) CH_3COOH 1,0 M $\text{pK}_a \text{CH}_3\text{COOH} = 4,75$
- iv) HCl 1,0 M
- v) NaOH 1,0 M

b) A partir de esas soluciones indique cómo prepararía 200 mL de un buffer de pH 4.

En este problema nos dan una serie de soluciones, y nos preguntan cuáles se pueden usar para hacer un buffer. Recordemos que la forma más simple de obtener un buffer **es tener concentraciones apreciables y comparables de un par ácido-base conjugado de una ácido/base débil**. La **solución resultante tendrá poder regulador en torno al pka** de la especie que estamos utilizando para generar la solución reguladora.

En términos más cuantitativos utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pka} + \log(\text{Cb/Ca}) \quad (1)$$

donde Cb es la concentración de la base y Ca la del ácido. En el rango $\text{pH} = \text{pka} \pm 1$ habrá cantidades comparables del ácido y la base conjugada lo cual es una de las condiciones para que se comporte como buffer. Eso nos da una relación Cb/Ca 1/10 o 10/1. Esto que dijimos nos indica la relación entre las concentraciones de ácido y base pero no nos dice nada de sus valores absolutos. Una concentración Cb=0.0001 M y Ca=0.001 M tiene una relación 1/10 así como Cb=0.1 M Ca=1 M que también es 1/10, sin embargo **el primer ejemplo no es un buen buffer y el segundo si**. Esto es debido a que en la deducción de la ecuación (1) **también se supone concentraciones altas de las especies Ac/Bs conjugado. Por concentraciones altas podemos considerar que a partir de 0.1 M la soluciones presenta un buen poder regulador**.

Pasando al problema en sí, nos piden un buffer que regule a pH 9 y otro a 4.

Identifiquemos primero qué soluciones presentan ácidos o bases débiles. Estas son las que poseen pK_a o pK_b . O sea el cloruro de Amonio (NH_4Cl), el Acetato de Sodio (NaCH_3COO) y el Ácido Acético (CH_3COOH), estos dos últimos forman un par ácido base conjugado. El resto de las especies NaOH y HCl , son bases y ácidos fuertes respectivamente, por lo que no presentan propiedades reguladores por sí mismos.

Del par Ácido Acético/Acetato de sodio nos dan el $\text{pK}_a = 4.75$, por lo que este será un buen regulador entorno $\text{pH} = 4.75 \pm 1$ que incluye al $\text{pH} = 4$ que nos piden. Se podría preparar perfectamente una solución reguladora mezclando volúmenes de (II) y (III). Sin embargo también se podría obtener una solución reguladora si mezcláramos el Ácido Acético con una base fuerte, por ejemplo el NaOH , esto haría que el Hidróxido de sodio neutralizara parte del Ácido acético y así obtendríamos acetato. Al

haber Acético y Acetato tendríamos nuevamente el par ácido/base para el buffer, por lo que también se podría hacer el buffer utilizando (iii) y (v). Una última forma sería agregando Ácido a la solución de Acetato de sodio, por ejemplo si agregamos HCl, se generaría Ácido acético a partir del acetato y recuperaríamos nuevamente el par ácido/ base conjugado por lo que también se pueden utilizar las soluciones (ii) y (iv)

El amonio presenta un $pK_a=9.25$ por lo que en presencia de su base conjugada será buen regulador en un entorno de $pH=9.25\pm 1$, que incluye el otro pH que nos piden ($pH=9$). En este caso solo tenemos el amonio por lo que para obtener su base conjugada, el amoniaco, deberemos neutralizar el amonio con una base, o sea podríamos utilizar (i) y (v)

b) A partir de esas soluciones indique cómo prepararía 200 mL de un buffer de pH 4.

Aclaración importante: Aquí se resuelve el problema utilizando el enfoque de balance de masa y balance de carga, mientras que en el video correspondiente se utiliza el enfoque de Henderson-Hasselbach. Los dos enfoques son válidos y, por supuesto, arriban al mismo resultado.

Pasemos a preparar las soluciones.

La más sencillo de todo es prepararla con la solución buffer a partir de la solución de acético acetato (ii),(iii), entonces vamos usando la ecuación de henderson pero partiremos la constante de Equilibrio y de los balances de masa y carga para mostrar las hipótesis bajo la cual es válida.

Utilizando K_{eq} tenemos

$$K_a = \frac{(Ac^-)(H^+)}{(AcH)}$$

$$pH = pka + \log \frac{(Ac^-)}{(AcH)}$$

para nuestro caso $pH=4$ y $pK_a = 4.75$ por lo que la relación de concentraciones será

$$\frac{(Ac^-)}{(AcH)} = 0.1778$$

Nuestro objetivo consiste en encontrar una expresión para (Ac^-) y (AcH) y para eso hay que usar los balances de masa y el de carga

Los balances de masa son:

El balance de carga es

$$C_{NaAc} + C_{AcH} = (AcH) + (Ac^-) \quad (H^+) + (Na^+) = (OH^-) + (Ac^-)$$

$$C_{NaAc} = (Na^+)$$

Donde hemos llamado al Acetato, Ac^- , al Ácido Acético AcH , y la acetato de sodio, $NaAc$. Como se ve, la suma total de especies de acetato en equilibrio viene dada por la concentración total tanto de acético como de acetato en la mezcla final (esto quiere decir con sus respectivas diluciones con respecto a las concentraciones que se muestran en el problema; se verá luego).

Ahora pasamos al balance de carga y los desprecios, el pH que queremos regular es 4 por lo que la solución es ácida y la cantidad de OH^- es deberá ser pequeña por lo tanto podemos despreciarla frente a (Ac^-) , ahora como el pH será 4 eso significa que (H^+) debe ser 1×10^{-4} . La concentración de (Na^+) inicial sin contar la dilución necesaria para preparar la dilución es de 1 M, es 4 órdenes de magnitud mayor por lo que podemos estar seguro que (Na^+) será mucho mayor que (H^+) . Teniendo en cuenta esto despreciamos (H^+) frente a sodio en el balance de carga y nos queda

$$C_{NaAc} = (Ac^-)$$

ya habiendo reemplazado el valor de sodio por su correspondiente concentración en el balance de masa.

Ahora para (AcH) usamos el balance de masa de las especies de acético/acetato

$$C_{NaAc} + C_{AcH} = (AcH) + C_{NaAc}$$

$$C_{AcH} = (AcH)$$

Entonces ya tenemos la expresión para reemplazar (Ac^-) y (AcH) en nuestra relación

$$\frac{C_{NaAc}}{C_{AcH}} = 0,1778 \quad (2)$$

Hacer el desprecio tanto en protones como en oxidrilos es usar las hipótesis de la ecuación de Henderson que como se ve simplifican mucho el problema.

Hasta ahora tenemos una relación entre concentraciones finales pero, **la respuesta final a como armar una solución buffer es cuánto volumen de ácido y base conjugada tengo que agregar.** Entonces sería más útil **expresar (2) como una relación de volúmenes, pero para eso tengo que saber el volumen final.** Entonces supongamos un volumen final hipotético V_F , que es la suma de los volúmenes que agregue de Acetato y Acético.

$$V_F = V_{AcH} + V_{NaAc} \quad (3)$$

También contamos con la ecuación que me dice que al hacer una dilución se conserva el número de moles $V_0 C_0 = n = V_1 C_1$. En concreto por ejemplo voy a poner V_{NaAc} a una concentración inicial C_{NaAc}^0 (en este caso es 1M y el ° indica inicial) y al final se va a encontrar a un V_F a una concentración C_{NaAc} que va a respetar la relación de las concentraciones en la ecuación (2). O sea

$$V_{NaAc} C_{NaAc}^0 = V_F C_{NaAc}$$

$$\frac{V_{NaAc} C_{NaAc}^0}{V_F} = C_{NaAc} \quad (4)$$

Puedo hacer lo mismo para el AcH y reemplazar ambas expresiones en (2)

$$\frac{\frac{V_{NaAc} C_{NaAc}^0}{V_F}}{\frac{V_{AcH} C_{AcH}^0}{V_F}} = 0,1778$$

$$(5)$$

Ahora se cancela V_F y la ecuación (3) y (5) forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (recuerden que V_F es conocido y queremos buscar los volúmenes de acético y acetato). A partir de acá se puede despejar tanto el volumen de acetato o el de acético para reemplazar en la ecuación (3), y nos queda, por ejemplo, reemplazando el de acetato

$$V_F = 0,1778 \frac{V_{AcH} C_{AcH}^0}{C_{NaAc}^0} + V_{AcH}$$

Para $V_F = 200$ ml tenemos:

$$200 \text{ ml} = 0,1778 \frac{V_{AcH} 1 \text{ M}}{1 \text{ M}} + V_{AcH}$$

Cancelando las unidades y despejando V_{AcH} tenemos que $V_{AcH} = 169,81$ ml luego utilizando la ecuación (3)

$$200 \text{ ml} = V_{NaAc} + 169,81 \text{ ml}$$

Lo que da un **Volumen de 30.19 ml para el Acetato de sodio.**

Notar que el volumen de Ácido que necesitamos es mayor que el de base esto es de esperarse puesto que el pH que buscamos 4 es menor que el $pK_a = 4.75$ por lo tanto para estar a pH más ácido necesitamos mas del ácido, esta es una forma de razonar para ver si el resultado que se obtuvo es coherente.

Veamos si los desprecios que hicimos para llegar a este resultado son coherentes. Para eso necesitamos la concentración de todas las especies en equilibrio

$$[H^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[OH^-] = K_w / [H^+] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ M}$$

$$[Na^+] = C_{NaAc}^0 \cdot V_{NaAc} / V_F = (1 \text{ M} \cdot 30,19 \text{ ml}) / 200 \text{ ml} = 0,15095 \text{ M}$$

$$[Ac^-] = [Na^+] = 0,15095 \text{ M}$$

$$[AcH] = C_{AcH}^0 \cdot V_{AcH} / V_F = (1 \text{ M} \cdot 169,81 \text{ ml}) / 200 \text{ ml} = 0,849 \text{ M}$$

Claramente se ve que el (OH^-) Es una especie que se encuentra en una cantidad ordenes de magnitud menor que todas las otras, ahora el (H^+) podemos compararlo con el (Na^+) haciendo $(H^+)/ (Na^+) * 100 = 0.066$ menor al 1% por lo cual el (H^+) también es despreciable

Preparamos el buffer de la otra manera. mezclando (ii) y (iv) o (iii) y (v).

Mostramos nuevamente la relación final de las concentraciones

$$\frac{(Ac^-)}{(AcH)} = 0,1778 \quad (6)$$

Resolvamos el caso en el que mezclamos Ácido acético (iii) con Hidróxido de sodio (v) En este caso tenemos ácido acético, que es el ácido, **si le tiramos una base fuerte estaremos generando acetato, que es lo que necesitamos para generar el par ácido/base conjugado.** Ahora la pregunta a responder sería: **Dado un V_F que conocemos ¿Qué Volumen de Hidróxido de Sodio tengo que tirarle a un volumen de solución de ácido acético para tener el V_F y que se respete la relación de concentraciones finales que se muestran arriba?**

El problema es más cuantioso que el anterior, planteamos los balances de masa y el de carga para una solución de Ácido acético a la que le tiré Hidróxido de sodio

Los balances de masa son:

El balance de carga es

$$\begin{aligned} C_{AcH} &= (AcH) + (Ac^-) & (H^+) + (Na^+) &= (OH^-) + (Ac^-) \\ C_{NaOH} &= (Na^+) \end{aligned}$$

Buscamos una expresión que me relacione la cantidad de Acetato con la cantidad de NaOH que hay en la solución.

Repito los desprecios que hice previamente. Del balance de carga podemos despreciar los OH^- por qué estamos en medio ácido, y dado que quiero obtener una solución con poder regulador mi cantidad tanto de Base como de ácido deben ser grandes para funcionar como buffer (hipótesis de la ecuación de Henderson). Del balance de masa para el sodio tenemos $(Na^+) = C_{NaOH}$ por lo tanto podemos decir que el Na^+ estará bastante concentrado y podemos despreciar (H^+) (10^{-4} M) frente a este, lo corroboramos al final. El balance de carga nos queda,

$$\begin{aligned} (Na^+) &= (Ac^-) \\ C_{NaOH} &= (Ac^-) \end{aligned} \quad (7)$$

Donde ya despreciamos los H^+ el OH^- , y reemplazamos por el balance de masa para el Na^+ . Como se ve, bajo la hipótesis de soluciones concentradas para buffer, el Acetato proviene solo del NaOH que

agregué y no del equilibrio ácido-base intrínseco del Ácido Acético que ya tenía en solución. Ahora si metemos esta expresión en el balance de masa para las especies de Ácido Acético/Acetato nos queda

$$\begin{aligned} C_{AcH} &= (AcH) + C_{NaOH} \\ C_{AcH} - C_{NaOH} &= (AcH) \end{aligned} \quad (8)$$

Se reemplaza (7) y (8) en (6) y nos queda.

$$\frac{C_{NaOH}}{C_{AcH} - C_{NaOH}} = 0,1778 \quad (9)$$

Como en el caso anterior solo falta reemplazar las Concentraciones de las distintas especies por los volúmenes agregados para eso tenemos nuevamente un V_F que es

$$V_F = V_{AcH} + V_{NaOH} \quad (10)$$

Y también las respectivas diluciones.

$$\begin{aligned} V_{NaOH} C_{NaOH}^o &= V_F C_{NaOH} & V_{AcH} C_{AcH}^o &= V_F C_{AcH} \\ \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}^o}{V_F} &= C_{NaOH} & \frac{V_{AcH} C_{AcH}^o}{V_F} &= C_{AcH} \end{aligned}$$

En estas expresiones C_{NaOH}^o es 1,0M y C_{AcH}^o es 1,0M

Reemplazamos estas últimas dos expresiones en (9) y obtenemos.

$$\frac{\frac{V_{NaOH} C_{NaOH}^o}{V_F}}{\frac{V_{AcH} C_{AcH}^o}{V_F} - \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}^o}{V_F}} = 0,1778 \quad (11)$$

Donde de nuevo esta última ecuación con la ecuación (10) forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas y despejando alguno de los volúmenes de la ecuación anterior y poniéndola en (10) permite resolverlo, por ejemplo despejando V_{AcH} y reemplazando en (10) obtengo

$$V_F = \frac{1,1778 V_{NaOH} C_{NaOH}^o}{0,1778 C_{AcH}^o} + V_{NaOH}$$

De donde podemos despejar V_{NaOH} para luego obtener V_{AcH} con (11). Si reemplazamos $V_F=200$ ml y las concentraciones correspondientes tenemos

$$200 \text{ ml} = \frac{1,1778 V_{NaOH} 1,0 \text{ M}}{0,1778 \cdot 1,0 \text{ M}} + V_{NaOH}$$

Lo que nos da un $V_{NaOH}=26,23$ ml y por lo tanto un $V_{AcH}=V_F-V_{NaOH}=173.76$ ml

Corroboramos nuevamente los desprecios

$$(H^+) = 10^{-4} \text{ M}$$

$$(OH^-) = K_w / (H^+) = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ M}$$

$$(Na^+) = C_{NaOH}^{\circ} \cdot V_{NaOH} / V_F = (1 \text{ M} \cdot 26,23 \text{ ml}) / 200 \text{ ml} = 0,13115 \text{ M}$$

$$(Ac^-) = (Na^+) = 0,13115 \text{ M}$$

$$(AcH) = C_{AcH}^{\circ} \cdot V_{AcH} / V_F - C_{NaOH}^{\circ} \cdot V_{NaOH} / V_F = (1 \text{ M} \cdot 173,75 \text{ ml}) / 200 \text{ ml} - 0,13115 \text{ M} = 0,7376 \text{ M}$$

Claramente se ve que el (OH^-) Es una especie que se encuentra en una cantidad ordenes de magnitud menor que todas las otras, ahora el (H^+) podemos compararlo con el (Na^+) haciendo $(H^+) / (Na^+) \cdot 100 = 0,076$ menor al 1% por lo cual el (H^+) también es despreciable .

Resolvamos el caso en el que mezclamos Acetato de Sodio (ii) con Ácido Clorhídrico (iv). El problema es similar al anterior. Mostramos nuevamente la relación que debemos cumplir

$$\frac{(Ac^-)}{(AcH)} = 0,1778 \quad (12)$$

Y mostramos los balances de masa para las y el balance de carga para una mezcla de ácido clorhídrico (HCl) y Acetato de sodio (NaAc).

Los balances de masa son:

El balance de carga es

$$C_{NaAc} = (AcH) + (Ac^-)$$

$$C_{NaAc} = (Na^+)$$

$$C_{HCl} = (Cl^-)$$

$$(H^+) + (Na^+) = (OH^-) + (Ac^-) + (Cl^-)$$

Despreciamos (H^+) y (OH^-) , Repitiendo el razonamiento anterior para los desprecios, que luego verificaremos. El balance de carga nos queda,

$$C_{NaAc} - C_{HCl} = (Ac^-) \quad (13)$$

Donde ya despreciamos los H^+ el OH^- , reemplazamos por el balance de masa para el $(Na^+)=C_{NaAc}$ y el $(Cl^-)=C_{HCl}$ y despejamos (Ac^-) . Ahora si metemos esta expresión en el balance de masa para las especies de Ácido Acético/Acetato nos queda

$$C_{NaAc} = (AcH) + C_{NaAc} - C_{HCl}$$

$$C_{HCl} = (AcH) \quad (14)$$

Como se ve, bajo la hipótesis de soluciones concentradas para buffer, el Ácido acético proviene solo del HCl que agregue y no del equilibrio ácido-base intrínseco del Acetato de Sodio que ya tenía en solución.

Se reemplaza (13) y (14) en (12) y nos queda.

$$\frac{C_{NaAc} - C_{HCl}}{C_{HCl}} = 0,1778 \quad (15)$$

Nuevamente buscamos reemplazar esta expresión en concentración por una expresión con volúmenes. Para eso planteamos la expresión de volumen final

$$V_F = V_{HCl} + V_{NaAc} \quad (16)$$

Y también las respectivas diluciones.

$$V_{NaAc} C_{NaAc}^o = V_F C_{NaAc}$$

$$\frac{V_{NaAc} C_{NaAc}^o}{V_F} = C_{NaAc}$$

$$V_{HCl} C_{HCl}^o = V_F C_{HCl}$$

$$\frac{V_{HCl} C_{HCl}^o}{V_F} = C_{HCl}$$

En estas expresiones C_{HCl}^o es 1,0M y C_{NaAc}^o es 1,0M

Reemplazamos estas últimas dos expresiones en (15) y obtenemos.

$$\frac{\frac{V_{NaAc} C_{NaAc}^o}{V_F} - \frac{V_{HCl} C_{HCl}^o}{V_F}}{\frac{V_{HCl} C_{HCl}^o}{V_F}} = 0,1778 \quad (17)$$

Nuevamente esta última ecuación con la ecuación (16) forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas y despejando alguno de los volúmenes de la ecuación anterior y poniéndola en (16) permite resolverlo, por ejemplo despejando V_{NaAc} y reemplazando en (16)

$$V_F = \frac{1,1778 V_{HCl} C_{HCl}^o}{C_{NaAc}^o} + V_{HCl}$$

De donde podemos despejar V_{HCl} para luego obtener V_{NaAc} con (17). Si reemplazamos $V_F=200$ ml y las concentraciones correspondientes tenemos

$$200 \text{ ml} = \frac{1,1778 V_{HCl} 1 \text{ M}}{1 \text{ M}} + V_{HCl}$$

Lo que nos da un $V_{HCl}=91.84$ ml y por lo tanto un $V_{NaAc}=V_F-V_{HCl}=108.16$ ml

Corroboramos nuevamente los desprecios

$$(H^+) = 10^{-4} \text{ M}$$

$$(OH^-) = K_w / (H^+) = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ M}$$

$$(Na^+) = C_{NaAc}^o * V_{NaAc} / V_F = (1 \text{ M} * 108.16 \text{ ml}) / 200 \text{ ml} = 0.5408 \text{ M}$$

$$(Cl^-) = C_{HCl}^o * V_{HCl} / V_F = (1 \text{ M} * 91.84 \text{ ml}) / 200 \text{ ml} = 0.4592 \text{ M}$$

$$(AcH) = (Cl^-) = 0.4592 \text{ M}$$

$$(Ac^-) = C_{NaAc}^o * V_{NaAc} / V_F - C_{HCl}^o * V_{HCl} / V_F = 0.5408 \text{ M} - 0.4592 \text{ M} = 0.0816 \text{ M}$$

Claramente se ve que el (OH^-) Es una especie que se encuentra en una cantidad ordenes de magnitud menor que todas las otras, ahora el (H^+) podemos compararlo con el (Na^+) haciendo $(H^+) / (Na^+) * 100 = 0.018$ menor al 1% por lo cual el (H^+) también es despreciable.

Observen que el valor de 0.0816 M quedo debajo de 0,1 es bastante pequeño, la reserva de base conjugada preparando el buffer de esta manera quedó un poco escueta, comparada con las otras dos por lo que no sería la mejor forma de prepararlo.

Problema 12

Se desea preparar un buffer de pH = 7,20. Para ello dispone sólo de los siguientes reactivos:

- solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) 1,0 M
- NaOH (sólido)

Indique cómo procedería para preparar 1 L de solución reguladora con una concentración total de 1 M.

Datos: K_a 's H_3PO_4 : $7,1 \cdot 10^{-3}$; $6,3 \cdot 10^{-8}$; $4,4 \cdot 10^{-13}$

Tengo NaOH sólido (M_r : 40 g/mol) y solución de ácido fosfórico, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,0$ M. Quiero preparar 1 L de solución reguladora a pH 7,20 de concentración total 1 M.

El ácido fosfórico es un ácido triprótico. Primero calculo los pK_a asociados a cada deprotonación para poder armar un diagrama de especiación que me ayude a resolver el problema.

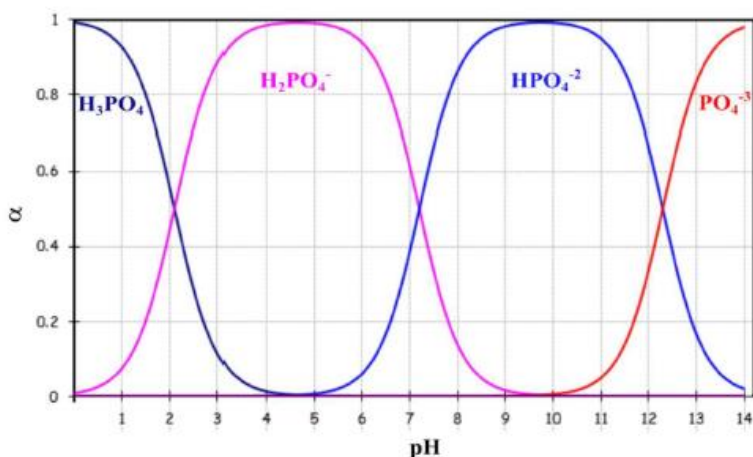
$pK_a = -\log(K_a)$

$pK_{a1}: 2,15 \quad \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$

$pK_{a2}: 7,20 \quad \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$

$pK_{a3}: 12,36 \quad \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$

Armo el diagrama de especiación:



Necesito preparar una solución reguladora de pH = pK_{a2} . ¿Qué pasa a este pH? Planteo la expresión de K_{a2}

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Aplico – logaritmo de ambos lados de la ecuación:

$$-\log \log (K_{a2}) = -\log \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) - \log ([H_3O^+])$$

El primer término es el pK_{a2} , mientras que el último término no es otra cosa que el pH:

$$pK_{a2} = -\log \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) + pH \quad \text{y reordenando } pH = pK_{a2} + \log \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right)$$

Y como yo quiero preparar una solución con $pH = pK_{a2}$, por lo tanto, reemplazo en la ecuación para despejar la relación entre las concentraciones de $[HPO_4^{2-}]$ y $[H_2PO_4^-]$:

$$pH = pK_{a2} + \log \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right)$$

$$0 = \log \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right)$$

$$0 = \log([HPO_4^{2-}]) - \log([H_2PO_4^-])$$

$$\log([HPO_4^{2-}]) = \log([H_2PO_4^-])$$

$$[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-]$$

¡Las concentraciones de ambas especies deben ser iguales! **Esto también podía verse gráficamente directamente en el diagrama de especiación.** Por otro lado, sé que la concentración total de mi buffer debe ser 1 M, con lo cual:

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 1 \text{ M}$$

Si miro el diagrama de especiación, puedo despreciar tanto a $[PO_4^{3-}]$ como a $[H_3PO_4]$ frente a las otras dos especies, ya que su concentración es casi nula.

Entonces, como ambas concentraciones restantes son iguales, se tiene: $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 1 \text{ M}$

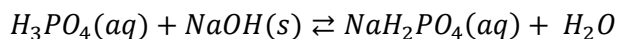
$$[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}] = 0,5 \text{ M}$$

Como tengo que preparar 1 L de solución, tengo que preparar en total 0,5 moles de $H_2PO_4^-$ y 0,5 moles de HPO_4^{2-} , mediante el agregado de cierta cantidad de NaOH a 1 mol de H_3PO_4 de la solución madre. Como ésta también es 1M, usaré 1L de dicha solución en total, y asumo que el agregado de NaOH sólido no resultará en un aumento significativo de volumen.

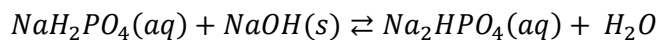
¿Cuánto NaOH sólido debo agregar?

Lo que debo hacer puedo pensar que consiste en: 1) neutralizar todo el H_3PO_4 presente para convertirlo completamente en $H_2PO_4^-$ y 2) neutralizar la mitad del $H_2PO_4^-$ resultante para dar HPO_4^{2-} .

- 1) Para convertir el mol de fosfórico completamente en $H_2PO_4^-$ necesito un equivalente de NaOH, es decir 1 mol.



- 2) Luego, para convertir *la mitad* del mol de $H_2PO_4^-$ resultante en HPO_4^{2-} , necesito medio equivalente más, es decir, 0,5 mol más de NaOH.



En total entonces necesito: $1 \text{ mol} + 0,5 \text{ mol} = 1,5 \text{ mol NaOH}$. $\frac{40 \text{ g}}{\text{mol}} = 60 \text{ g NaOH}$

Para preparar la solución requerida, entonces, agregaría **60 g de NaOH sólido a 1L de solución madre de H_3PO_4 1,0 M**. Operativamente, en el laboratorio, transferiría cuantitativamente el sólido previamente pesado a un matraz de un litro, y llevaría a volumen con la solución madre.

Es importante resaltar que aquí tenemos en cuenta los supuestos de Henderson-Hasselbach, que las concentraciones en el equilibrio de ácido y base conjugados sean altas y comparables y por lo tanto muy similares a las analíticas. Asumimos que las concentraciones de $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} en el equilibrio son iguales a las calculadas luego del agregado del ácido (las analíticas).

Problema 13 (Resuelto)

En un laboratorio de análisis ambientales se utiliza un buffer $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ para regular en un valor de 9,25 el pH del medio en una titulación complejométrica. La concentración total del buffer es 1M y se desea saber hasta qué punto puede llegar a diluirse manteniendo una cierta capacidad reguladora. Para eso, estime el pH final de la solución al agregarle 1 mL de HCl 1M a 1 L de diferentes diluciones ya preparadas. Teniendo en cuenta que el pH no debe ser menor a 9,00 para que la titulación se realice con un error aceptable, identifique cuál es la solución más diluida que puede utilizarse.

(Considere despreciable el cambio de volumen producido por el agregado de la solución de HCl.)

[Buffer] ₀ (M)	[HCl] ₀ (M)	pH _{final}
0		
1		
0,1		
0,01		
0,001		

Antes de comenzar a hacer cálculos es importante analizar las soluciones a las cuales vamos a añadir HCl.

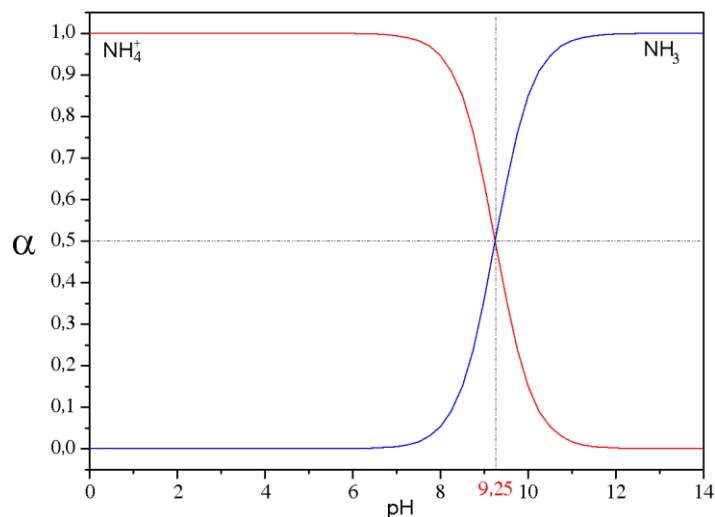
La primera de ellas no es una solución reguladora, ya que la concentración del buffer es 0 M. Por lo tanto, podemos asumir que estamos agregando 1 ml de HCl 1 M a 1 L de agua, este cálculo es sencillo (cálculo de pH de un ácido fuerte):

$$[\text{HCl}]_0 = \frac{1\text{mL} \cdot 1\text{M}}{1000\text{mL}} = 0,001\text{M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = -\log(0,001\text{M}) = 3$$

Las otras soluciones tienen una concentración 1, 0,1, 0,01 y 0,001 M de "buffer". Recordemos que decir "la concentración de buffer es x M" quiere decir lo siguiente:

$$x\text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

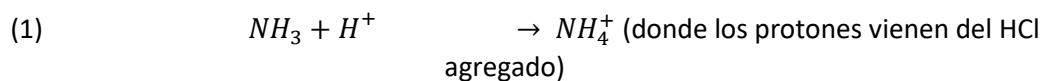
Además, tenemos el dato que el pH=9,25 antes del agregado de HCl. Teniendo en cuenta el correspondiente diagrama de especiación:



Se observa que el pH inicial, antes del agregado de HCl, es igual al pKa del NH_4^+ , con lo cual $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$. Esto nos devuelve la siguiente tabla de concentraciones de NH_3 y NH_4^+ inicial:

$[\text{buffer}]_0 \text{ (M)}$	$[\text{NH}_3]_0 \text{ (M)}$	$[\text{NH}_4^+]_0 \text{ (M)}$	$[\text{HCl}]_0 \text{ (M)}$
1	0,5	0,5	0,001
0,1	0,05	0,05	0,001
0,01	0,005	0,005	0,001
0,001	0,0005	0,0005	0,001

En cualquiera de los casos a analizar, la reacción de neutralización que ocurre al agregar HCl a la mezcla es la siguiente:



Por lo tanto, vemos que cuando la concentración de buffer es 0,001 M, última en la tabla, estoy agregando una cantidad de HCl mucho mayor que la cantidad de NH_3 que tengo (0,0005 M). No estamos en una condición de regulación luego del agregado (solo va a predominar la especie ácida, amonio) y el pH será mucho menor que 9 (ver cálculo al final).

Para todas las otras condiciones (1, 0,1, 0,01) podemos probar utilizar la ecuación de Henderson para calcular el pH final, suponiendo que son soluciones reguladoras antes y después del agregado de ácido. Una vez calculado verificamos si se cumplen las condiciones que llevan al uso de la ecuación de Henderson.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4^+]_0} \right)$$

Al agregar HCl el pH se modificará de la siguiente manera teniendo en cuenta la ecuación (1):

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[NH_3]_0 - [HCl]_0}{[NH_4^+]_0 + [HCl]_0} \right)$$

$$pH = pKa + \log \left(\frac{x M - 0,001 M}{x M + 0,001 M} \right)$$

Obteniéndose esta segunda tabla:

$[buffer]_0 (M)$	$[NH_3]_{eq} (M)$	$[NH_4^+]_{eq} (M)$	$pH \text{ final}$	$[H^+] (M)$	$[OH^-] (M)$
1	0,499	0,501	9,249	$5,63 \times 10^{-10}$	$1,77 \times 10^{-5}$
0,1	0,049	0,051	9,24	$5,73 \times 10^{-10}$	$1,74 \times 10^{-5}$
0,01	0,004	0,006	9,16	$6,87 \times 10^{-10}$	$1,45 \times 10^{-5}$

Los pH finales son muy cercanos al valor inicial, mostrándose el poder regulador de estas soluciones. Recordemos que una solución buffer regula en el rango $pH = pKa \pm 1$. En todos los casos $[H^+]$ y $[OH^-]$ son mucho menores (3 órdenes de magnitud) que la concentración de NH_4^+ por ejemplo.

Por último, vamos a calcular el pH de la solución de NH_3/NH_4^+ 0,001 M. Como dijimos antes, estamos neutralizando todo el amoníaco de la solución transformándolo en amonio. En este proceso, además, nos está "sobrando" 0,0005 M de HCl que no reacciona. Por lo tanto, este caso se puede calcular como una mezcla de 0,0005 M de HCl y 0,001 M de NH_4^+ (ácido fuerte y ácido débil). Este problema puede resolverse de muchas maneras, pero una muy simple es calcular el pH teniendo en cuenta solo la concentración del ácido fuerte, debido a que la presencia del mismo inhibe la disociación del NH_4^+ (recordemos que esta disociación no es completa, es muy baja en agua pura).

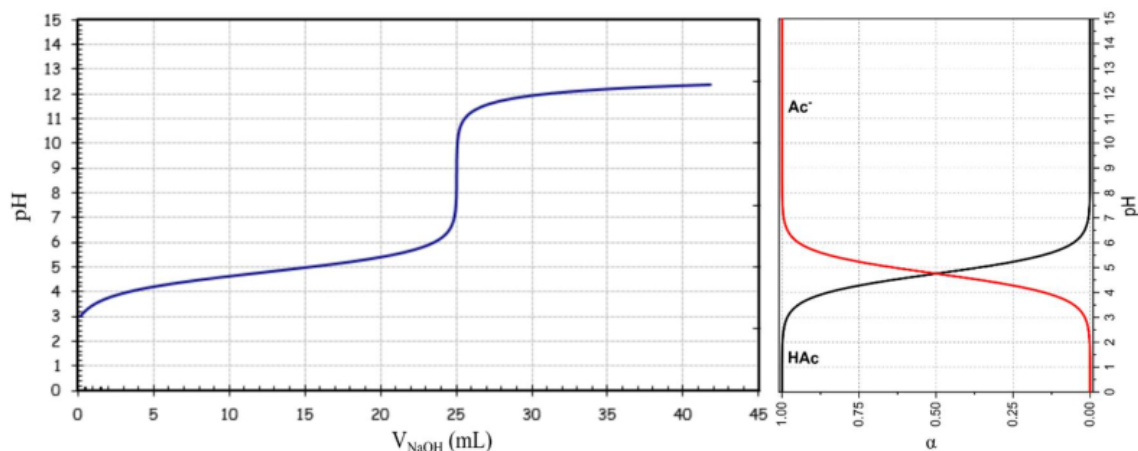
Entonces el cálculo de pH sería:

$$pH = -\log (0,0005 M) = 3,3$$

Una breve conclusión acerca de esta última solución: Si bien inicialmente tengo cantidades iguales del par ácido/base que conforma un buffer, su poder regulador es menor al de las otras soluciones. Podría funcionar con un agregado de ácido mucho menor, pero en las condiciones que se lo quiere utilizar no funciona para la regulación de pH.

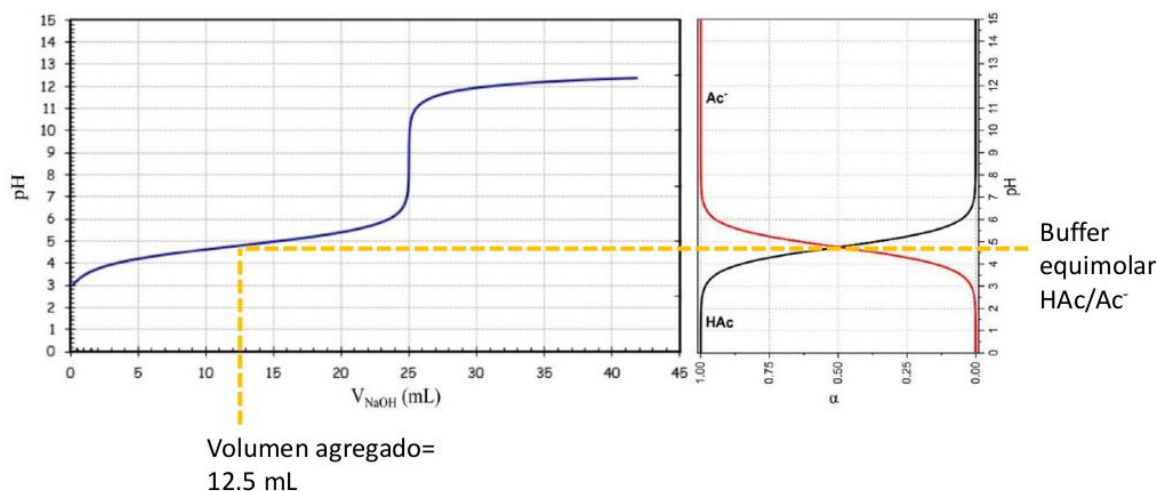
Problema 14 (Resuelto)

A continuación, se muestra un gráfico de pH vs volumen agregado de NaOH, para una titulación de 25ml de ácido acético 0,1M con una solución de NaOH 0,1M. Este tipo de gráficos son denominados curvas de titulación ácido-base.



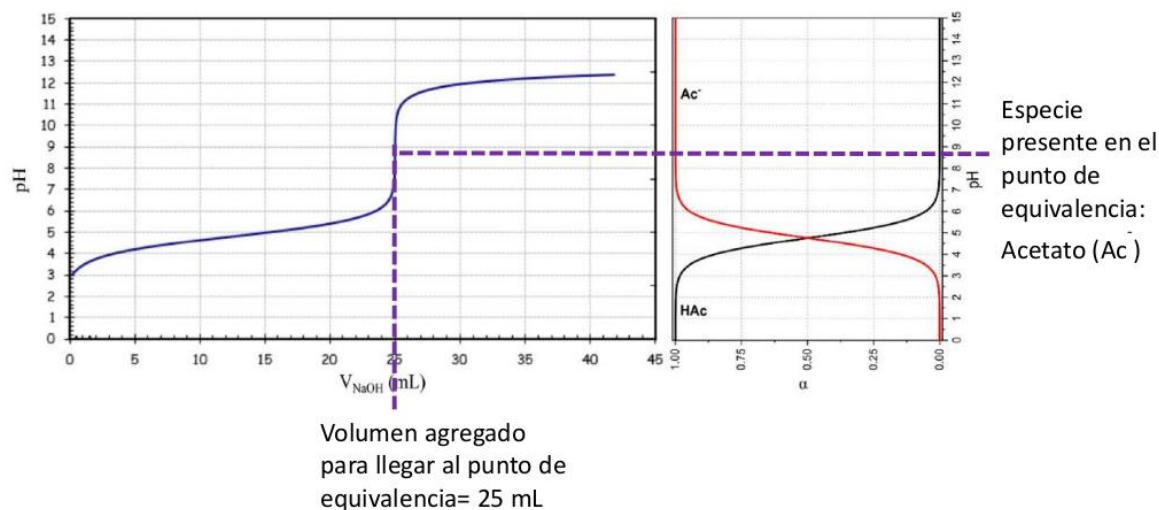
- Haciendo uso del diagrama de especiación del ácido acético, el cual se presenta de forma tal que las escalas de pH de ambos gráficos coincidan. ¿Cuáles son las especies predominantes del ácido acético en la curva de titulación para un $V_{\text{NaOH}} = 12,5\text{mL}$? ¿Por qué la curva de titulación no presenta cambios significativos de pH en torno a dicho volumen?
- Calcule el volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia de la titulación. ¿En qué zona de la curva de titulación se ubica dicho valor?
- Calcule el pH en el punto de equivalencia.

a) Si analizamos el diagrama de especiación:



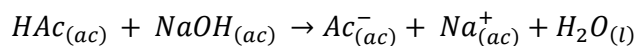
Las especies predominantes luego de la titulación con un volumen de NaOH agregado de 12.5 mL son ácido acético y acetato en la misma proporción, es decir que en ese punto se forma el buffer equimolar de ácido acetato. Al existir este buffer, capaz de amortiguar los cambios de pH ante los agregados de ácidos o bases fuertes, la curva de pH en función de volumen de NaOH agregado no presenta cambios significativos de pH en torno a este punto.

b) Nuevamente, observamos el diagrama de especiación:

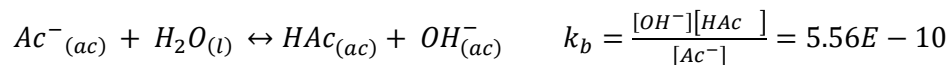


El volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia es de 25 mL ya que la cantidad de moles a titular de HAc son 2.5×10^{-3} (25 mL de una solución 0.1 M), con lo cual se necesita esa misma cantidad de moles de NaOH. Se cuenta con una solución de NaOH 0.1M por lo que se necesitan 25 mL de la misma para alcanzar dicho punto, en el cual básicamente todos los moles de HAc presentes inicialmente se transforman en moles de Ac^- .

c) Como se mencionó en el inciso anterior, al llegar al punto de equivalencia, todos los moles que eran inicialmente de HAc reaccionan con el NaOH para formar Ac^- con lo cual, el pH en ese punto está dado por la especie Ac^- que se comporta como una base débil (el pH es básico). La reacción de titulación que ocurre es la siguiente:



Los equilibrios que ocurren en el punto equivalente según las especies presentes son:



Vamos a plantear los balances de masa (BM) y de carga (BC):

$$BC = [OH^-] + [Ac^-] = [H^+] + [Na^+]$$

$$BM = C_a = [Ac^-] + [HAc] = [Na^+] = 0.05 \text{ M}$$

(Los $2.5 \cdot 10^{-3}$ moles se diluyen en 50 mL finales que son los 25 mL iniciales de HAc y los 25 mL de NaOH agregados para llegar al punto equivalente).

Sin hacer ningún tipo de aproximación, cuando usamos las ecuaciones de las constantes de equilibrio y los balances de masa y de carga, resulta una ecuación de tercer grado para resolver la concentración de $[OH^-]$. Vamos a hacer aproximaciones para bajarle el grado a la ecuación, teniendo en cuenta que cada aproximación que hagamos, le baja un grado a la misma. Las aproximaciones consisten básicamente en despreciar términos en alguno de los balances.

Del BC vamos a despreciar la concentración de protones $[H^+]$ ante la $[OH^-]$ y la $[Na^+]$ debido a que $[H^+] = K_w/[OH^-]$ y es un número pequeño en relación (ya que sabemos que el pH será básico), con lo cual, si despejamos $[Ac^-]$ queda:

$$[Ac^-] = [Na^+] - [OH^-] = C_a - [OH^-]$$

Por otro lado despejamos $[HAc]$ del BM resultando $[HAc] = C_a - [Ac^-]$

Ahora vamos a reemplazar en la k_b , $[Ac^-]$ y $[HAc]$ por las expresiones obtenidas:

$$k_b = \frac{[OH^-][HAc]}{[Ac^-]} = \frac{[OH^-](C_a - [Ac^-])}{[Ac^-]} = \frac{[OH^-](C_a - (C_a - [OH^-]))}{C_a - [OH^-]}$$

$$k_b(C_a - [OH^-]) = [OH^-]^2$$

$$k_b C_a - k_b [OH^-] - [OH^-]^2 = 0$$

Queda así una ecuación de segundo grado a la cual le tenemos que determinar las raíces para poder calcular la concentración de $[OH^-]$ y así conocer el valor de pH. Resolviendo la ecuación cuadrática, una de las raíces de la ecuación (la positiva, la válida) es $[OH^-] = 5.27 \cdot 10^{-6}$ con lo cual:

$$pH = -\log([H^+]) = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) = 8.72$$

El pH 8.72, que coincide con lo esperado en base a lo que se observa en la curva gráfica.