



3. 20 ml de ácido acético 0,5 N se diluyen en agua a 100 ml, y la disolución que resulta se valora con otra disolución de NaOH 0,5 N. Hallar el valor de pH:

- Al comienzo de la valoración
 - Cuando se han adicionado 8 ml de NaOH
 - En el punto estequiométrico
 - Al añadir 30 ml de NaOH
- K_a acético: $1,8 \cdot 10^{-5}$

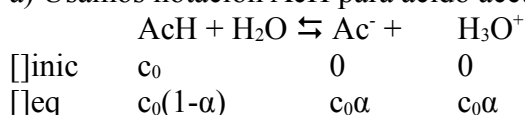
Referencias

Resuelto y comentado por soniaarf, opositora y Basileia en

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125&p=18814#p18782>

Siempre que haya una valoración ácido base, es obligatorio citar el problema 2015 Madrid 4 y el análisis realizado por sleepylavoisier <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4014>

a) Usamos notación AcH para ácido acético = ácido etanoico $\text{CH}_3\text{-COOH}$



Donde c_0 es la concentración inicial y α el tanto por uno de disociación.

Como es un ácido monoprótico, normalidad y molaridad coinciden, el ácido es 0,5 M, y en 20 mL contiene $0,02 \cdot 0,5 = 0,01$ mol de ácido, que diluido a 100 mL pasa a tener $c_0 = 0,01/0,1 = 0,1$ M

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcH}]} = \frac{c_0\alpha c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,1\alpha^2}{1-\alpha}$$

Aproximamos $1 \gg \alpha$ ya que $K_a < 10^{-4}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,0134 = 1,34\% \quad \text{Aproximación válida (en el límite, cerca 1\%)}$$

En el equilibrio $c_0\alpha = 0,00134$ M y $c_0(1-\alpha) = 0,99866$ M

Por lo tanto $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,00134) = 2,9$

(No hemos llegado al punto de neutralización, el pH debe ser ácido, $\text{pH} < 7$)

b) Al ser NaOH una base fuerte se disocia completamente. De nuevo normalidad y molaridad coinciden, por lo que 8 mL de NaOH 0,5 M aportan $0,008 \cdot 0,5 = 0,004$ mol de base.

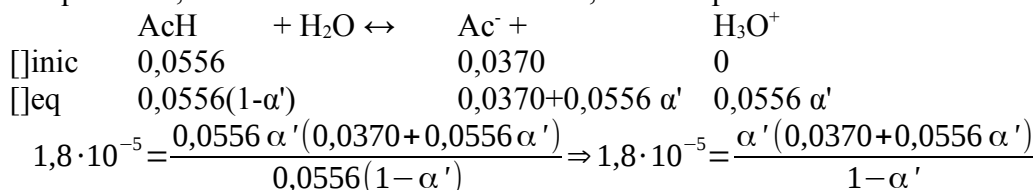
El volumen total pasa a ser de 0,108 L

La base fuerte añadida genera OH^- , que neutralizan protones y desplazan el equilibrio de disociación hacia la derecha, haciendo que se reste la misma cantidad de ácido y que se sume la misma cantidad de iones acetato. Los iones acetato, junto con los iones sodio, equivalen a una disolución reguladora / tampón.

Ahora "inicialmente" $[\text{AcH}] = (0,01 - 0,004)/0,108 = 0,0556$ M y $[\text{Ac}^-] = 0,004/0,108 = 0,0370$ M

Podemos plantearlo de dos maneras

* Equilibrios, desde nueva situación "inicial", misma aproximación



No aproximamos denominador ya que en cualquier caso queda una ecuación de 2º grado



$$0,0556 \alpha'^2 + 0,037018 \alpha' - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha' = \frac{-0,037018 \pm \sqrt{0,037018^2 - 4 \cdot 0,0556 \cdot (-1,8 \cdot 10^{-5})}}{2 \cdot 0,0556} = \frac{-0,037018 \pm 0,037023}{0,1112} = \frac{-0,66}{4,5 \cdot 10^{-5}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0556 \cdot 4,5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 4,6$$

* Expresión directa disoluciones reguladoras

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log\left(\frac{0,0370}{0,0556}\right) = 4,6$$

c) En el punto estequiométrico equivalentes ácido = equivalentes base

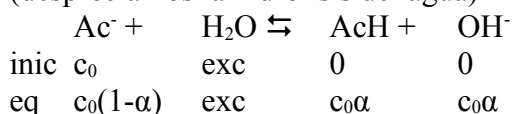
$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$$

$$0,5 \cdot 0,02 = 0,5 \cdot V \Rightarrow V = 0,02 \text{ L}$$

Se trata de una situación similar a apartado b pero usando 20 mL en lugar de 8 mL, y que ya no es tampón. Ahora el pH lo establece el equilibrio de hidrólisis, que es relevante ya que es un ácido débil.

El volumen total pasa a ser de 0,12 L

Ahora "inicialmente" todo el ácido se ha neutralizado y solamente hay que considerar hidrólisis con $[\text{AcH}] = 0$ y $[\text{Ac}^-] = 0,01/0,12 = 0,083 \text{ M}$. $[\text{OH}^-] = 0$ ya que se han empleado en la neutralización (despreciamos la hidrólisis del agua)



$$K_h = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{k_w}{k_a} \Rightarrow \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,083 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Si aproximamos $1 \gg \alpha$

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,083}} = 8,96 \cdot 10^{-5}$$

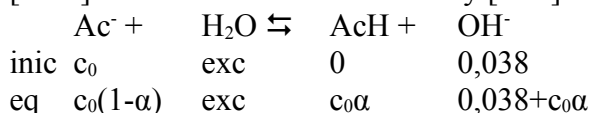
$$[\text{OH}^-] = 0,083 \cdot 8,96 \cdot 10^{-5} = 7,43 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \log([\text{OH}^-]) = 8,9$$

Al ser el ácido acético un ácido débil, el ión acetato es una base fuerte que produce pH básico, $\text{pH} > 7$.

d) Si se añaden 30 mL de NaOH 0,5 M, tenemos $0,03 \cdot 0,5 = 0,015$ mol de base, que al ser fuerte estará totalmente dissociada y neutralizará los 0,01 mol de ácido, con un exceso de 0,005 mol de base.

El volumen total pasa a ser de 0,13 L, y la concentración inicial es $[\text{Ac}^-] = 0,01/0,13 = 0,077 \text{ M}$, $[\text{AcH}] = 0$ al estar todo neutralizado y $[\text{OH}^-] = 0,005/0,13 = 0,038$



$$K_h = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{k_w}{k_a} \Rightarrow \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \alpha \frac{(0,005 + 0,077 \alpha)}{1-\alpha}$$

Si aproximamos $1 \gg \alpha$

$$0,077 \alpha^2 + 0,005 \alpha - 5,56 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$\alpha = \frac{-0,005 \pm \sqrt{0,005^2 - 4 \cdot 0,077 \cdot (-5,56 \cdot 10^{-10})}}{2 \cdot 0,077} = \frac{\text{negativo}}{0,065}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,038 + 0,077 \cdot 0,065 = 0,043 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \log([\text{OH}^-]) = 12,6$$

Al haber añadido más base tras el punto estequiométrico el pH debe ser más básico, $\text{pH} > 7$.

Se incluye una curva aproximada de valoración representando los 4 puntos obtenidos.

