

Problemas bloque temático 2. Ácido-Base

1. En una botella de HCl se indican los siguientes datos: densidad = $1,18 \text{ g mL}^{-1}$, riqueza = 35,5%, peso molecular = 36,47. Calculad los mL de HCl que se han de tomar para preparar:

- a) 1 L de una disolución 0,1 M b) 0,5 L de una disolución 0,5 M

2. Determinad el pH de una disolución de NaOH:

1 M $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

3. Calculad el pH de una disolución de ácido nítrico $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

4. Calculad el pH de una disolución de ácido cianhídrico (HCN): $K_a = 7,2 \cdot 10^{-10}$

1 M 0,01 M $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

5. Calculad el pH de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0,33 M. $K_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$

6. Calculad el pH de una disolución de amoníaco: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

1 M 0,01 M $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

7. Calculad el pH de una disolución de etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$): $K_b = 4,76 \cdot 10^{-4}$

1 M 0,01 M $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

8. Calculad el pH de una disolución $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en amoníaco y $5 \cdot 10^{-3}$ en ácido clorhídrico. ¿Y si fuera 1 M en amoníaco?

9. Calculad el pH de una disolución:

a) $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en ácido acético (CH_3COOH) y $5 \cdot 10^{-3}$ en NaOH b) ¿Y si fuera 1 M en ácido acético? $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

10. Indicad como prepararíais una disolución tampón de amonio/amoníaco de concentración total 0,2 M y con un pH: a) 9,0, b) 9,4.

11. Calculad el pH de una disolución que contiene ácido acético y acetato de sodio en las siguientes concentraciones: a) 1 M para los dos, b) 1 M y $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, c) $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y 1 M, d) $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ para los dos, e) $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ para los dos, f) $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ para los dos.

12. Calculad el pH de una disolución que contiene nitrato de amonio (NH_4NO_3) y amoníaco en las siguientes concentraciones:

a) 1 M para los dos, b) 1 M y $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, c) $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y 1 M, d) $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ para los dos, e) $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ para los dos, f) $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ para los dos.

13. Una muestra de 7,0 gramos de vinagre se diluye con agua hasta un volumen de 50 mL. A continuación se trata con 13,5 mL de NaOH 0,505 M y se valora por retroceso con HCl 0,605 M, necesitándose 2,5 mL para alcanzar el punto final de la fenoftaleína. ¿Cuál es la acidez del vinagre expresada como porcentaje de ácido acético? Suponiendo que éste sea el único ácido presente en la muestra, ¿cuál sería el pH de la disolución en el punto de equivalencia de la valoración?

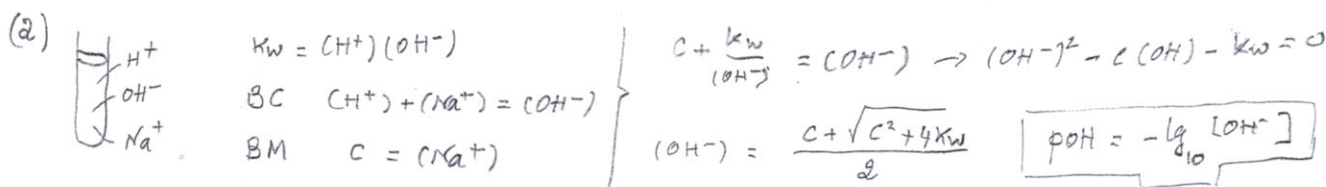
(1) $\rho = 1.18 \text{ gr/mL}$
 $r = 0.355$
 $PM = 36.47$

$M = \frac{\rho \cdot PM}{V} \rightarrow gr = M \cdot V \cdot PM ; gr(\text{imp}) = \frac{gr}{r} ; V_b = \frac{gr(\text{imp})}{\rho}$

$\rightarrow V_b = \frac{M \cdot V \cdot PM}{r \cdot \rho}$

(i) $V = 1 \text{ L}, M = 0.1 \Rightarrow V_b = 8.7 \text{ mL}$

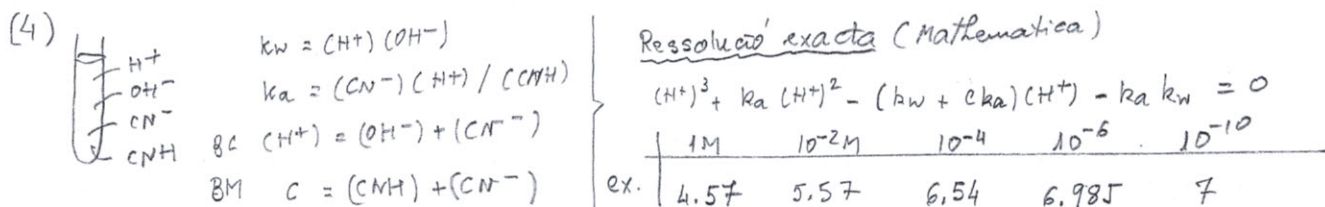
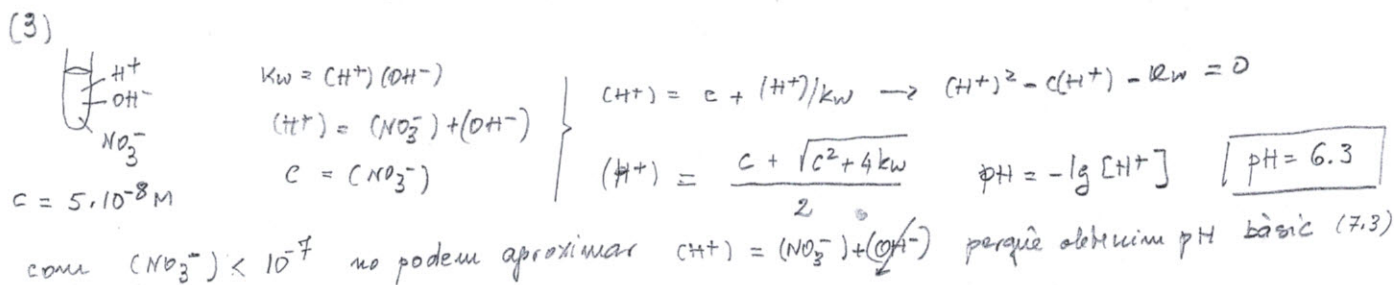
(ii) $V = 0.5 \text{ L}, M = 0.5 \Rightarrow V_b = 21.8 \text{ mL}$



	1M	10^{-2} M	10^{-6} M	10^{-8} M	10^{-10} M
Ex.	≈ 0	2	5.996	6.98	6.9998
Appr.	0	2	6	8	10
pH	14	12	8	7.02	7.0002

Aprox. dissolució bàsica $(OH^-) \gg (H^+)$

$(H^+) + (Na^+) = (OH^-) \Rightarrow pOH = pC$
 falla si $(Na^+) < 10^{-7}$

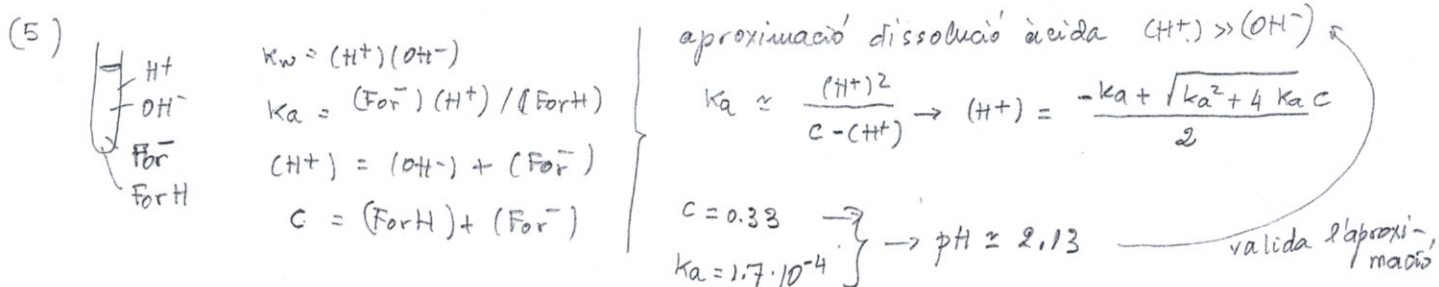


Aproximació: dissol. àcida $(H^+) \gg (OH^-) \Rightarrow (H^+) \approx (CN^-) \Rightarrow K_a \approx \frac{(H^+)^2}{C - (H^+)}$; $K_a = 7.2 \cdot 10^{-10}$

$\rightarrow (H^+)^2 + K_a(H^+) - C K_a \approx 0$

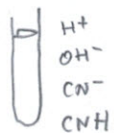
	1M	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-10}
app	4.57	5.57	6.57	7.57	7

motiu: $K_a \downarrow$ (CNH) no és rebutjable en front de (CN^-) , per tant, malgrat que $C \gg 10^{-7}$, el (CN^-) lliure és molt petit.



Solucions aproximades de dissolucions molt diluïdes

4 c, 4 d $\text{CNH } 10^{-6} \text{ M } \text{ ó } 10^{-10} \text{ M}$ $K_a = 7.2 \cdot 10^{-10}$



$$\begin{aligned} K_w &= (\text{H}^+)(\text{OH}^-) \\ K_a &= (\text{CN}^-)(\text{H}^+) / (\text{CNH}) \\ (\text{H}^+) &= (\text{OH}^-) + (\text{CN}^-) \\ C_a &= (\text{CNH}) + (\text{CN}^-) \end{aligned}$$

si fos HCl el pH estaria entre 6 i 7, com és molt dèbil estarà prop de 7: $(\text{H}^+) \approx 10^{-7}$. Per tant,

$$K_a \approx \frac{(\text{CN}^-)}{(\text{CNH})} \cdot 10^{-7} = 7.2 \cdot 10^{-10} \rightarrow (\text{CN}^-) \approx 7.2 \cdot 10^{-3} (\text{CNH})$$

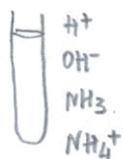
com és de l'ordre de la centèsima $C_a \approx (\text{CNH})$

per tant $K_a = \frac{(\text{H}^+) [(\text{H}^+) - K_w/(\text{H}^+)]}{C_a} = \frac{(\text{H}^+)^2 - K_w}{C_a} \rightarrow (\text{H}^+) \approx \sqrt{K_a C_a + K_w}$

Solucions exactes $C_a = 10^{-6}$ $\text{pH} = 6.985$ $C_a = 10^{-10}$ $\text{pH} = 7$

Solucions aproximades " " $\text{pH} = 6.985$ " $\text{pH} = 7$

6 c, 6 d



$$\begin{aligned} K_b &= 1.8 \cdot 10^{-5} \\ K_w &= (\text{H}^+)(\text{OH}^-) \\ K_b &= (\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-) / (\text{NH}_3) \\ (\text{NH}_4^+) + (\text{H}^+) &= (\text{OH}^-) \\ C_b &= (\text{NH}_3) + (\text{NH}_4^+) \end{aligned}$$

$C_b = 10^{-6} \text{ M}$ si fos NaOH el $\text{pOH} = 6 \rightarrow \text{pH} = 8$
com és més feble el pOH estarà més proper a 7 i també el pH

$$1.8 \cdot 10^{-5} \approx \frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NH}_3)} \cdot 10^{-7} \rightarrow (\text{NH}_4^+) \approx 1.8 \cdot 10^2 (\text{NH}_3)$$

aleshores podem aproximar $C_b \approx (\text{NH}_4^+)$

per tant $\rightarrow C_b + (\text{H}^+) \approx (\text{OH}^-)$ cosa que vol dir que (OH^-) és, almenys, de l'ordre de $C_b = 10^{-6}$. Per tant, (H^+) seria rebutjable i podem fer l'aproximació de dissolució "bàsica" i no la de dissolució neutra

Però si $C_b = 10^{-10}$ aleshores $(\text{H}^+) \approx (\text{OH}^-)$, $(\text{NH}_4^+) \approx C_b$ $(\text{NH}_3) = C_b - (\text{OH}^-) + \frac{K_w}{(\text{OH}^-)}$

$$K_b = \frac{(\text{OH}^-) C_b}{C_b - (\text{OH}^-) + \frac{K_w}{(\text{OH}^-)}} = \frac{(\text{OH}^-)^2 C_b}{C_b (\text{OH}^-) - (\text{OH}^-)^2 + K_w} \rightarrow K_b C_b (\text{OH}^-) - K_b (\text{OH}^-)^2 + K_b K_w = C_b (\text{OH}^-)^2$$

$$\rightarrow (\text{OH}^-)^2 (K_b + C_b) - K_b C_b (\text{OH}^-) - K_b K_w = 0$$

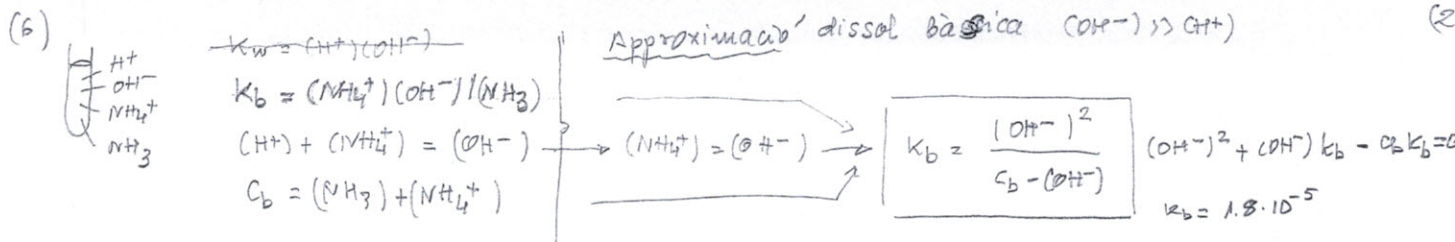
$$(\text{OH}^-) = \frac{+K_b C_b + \sqrt{(K_b C_b)^2 + 4 K_b K_w (K_b + C_b)}}{2 (K_b + C_b)}$$

$C_b = 10^{-6} \rightarrow \text{pH} = 7.98$

$C_b = 10^{-10} \rightarrow \text{pH} = 7.0002$

Nota: Per a $C_b = 10^{-6}$ amb l'aproximació bàsica: $(\text{NH}_4^+) = (\text{OH}^-)$

$K_b = \frac{(\text{OH}^-)^2}{C_b - (\text{OH}^-)} \rightarrow \text{pH} = 7.98$ La solució exacta és $\boxed{\text{pH} = 7.982}$ (Matemàtica)



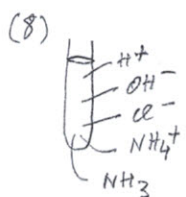
$p[OH] = -\log \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + C_b K_b}}{2}$

	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-10}
pH	11.6	10.6	9.54	7.98	no té sentit! aproximació

$(H^+) \approx 10^{-8}$ $(OH^-) \approx 10^{-6}$ OK aproximació

(7) Anàleg al prob 6 amb $K_b = 7.6 \cdot 10^{-4}$

sol pH = 12.4, 11.4, 9.95, 8.0; No té sentit calc. $10^{-10} M$



(a) $C_b = 10^{-2} M$; $C_a = 5 \cdot 10^{-3} M$ $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Tenim que $C_b - C_a = 5 \cdot 10^{-3}$ per tant la dissolució serà bàsica

aproximació $(OH^-) \gg (H^+)$

$(OH^-)^2 + (OH^-)[C_a + K_b] + K_b(C_a - C_b) = 0$

$\rightarrow pOH = 4.75 \rightarrow [pH = 9.25]$

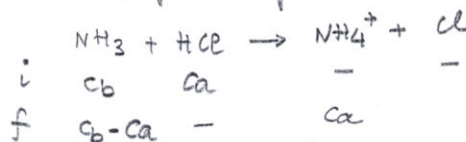
(b) $C_b = 1 M \rightarrow pH = 11.4$ (si fem $C_a - C_b \approx C_b \rightarrow pH = 11.6$)

Una altra aproximació al problema (dissolució tampó)

$K_b = \frac{(NH_4^+)(OH^-)}{(NH_3)} \rightarrow pOH = pK_b + \lg \frac{(NH_4^+)}{(NH_3)}$

sal $\leftarrow$ (NH_4^+)
base $\leftarrow$ (NH_3)

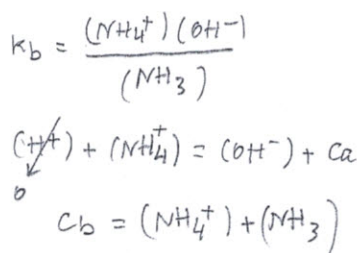
Podem pensar que:



$\rightarrow pH \approx 14 - pK_b - \lg \frac{C_a}{C_b - C_a}$

(a) pH = 9.25 OK
(b) pH = 14.54

$\rightarrow$ La fórmula del tampó no és una bona aproximació si C_a és molt diferent de C_b
i perquè? $\rightarrow$ obtenim la fórmula:



$K_b = \frac{(OH^-)[C_a + (OH^-)]}{[C_b - C_a - (OH^-)]}$

la fórmula del tampó serà vàlida si

$\begin{cases} (OH^-) \ll C_a \\ (OH^-) \ll C_b - C_a \end{cases}$

Si $C_b \gg C_a$ la conc. de (OH^-) no és rebutjable davant C_a

en efecte si $C_b = 1 M$ $\begin{cases} pH = 11.4 \rightarrow (OH^-) = 2.5 \cdot 10^{-3} \\ C_a = 5 \cdot 10^{-3} \end{cases}$ (OH^-) no és rebutjable enfront C_a

(9) Similar a l'anterior canviant protons per hidròxils. ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$) (3)

Solucions amb l'aproximació de dissolució àcida ($(OH^-) \ll (H^+)$) $\begin{cases} C_a = 10^{-2} & pH = 4.75 \\ C_a = 1 & pH = 2.62 \end{cases}$

L'aproximació del tampó $pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a - C_b}$ únicament val si C_b és de l'ordre de $(C_a - C_b)$

que és el cas $C_a = 10^{-2}$ i dona llavors a $pH = 4.74$

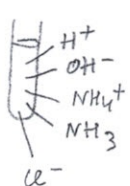
(10) Des del prob(8) $pH \approx 14 - pK_b - \lg \frac{C_a}{C_b - C_a} \Rightarrow \lg \frac{C_a}{C_b - C_a} = 14 - pK_b - pH$

$$\rightarrow \frac{C_a}{C_b - C_a} = \frac{10^{14 - pK_b - pH}}{x} \rightarrow C_a = x C_b - x C_a \rightarrow \boxed{C_a = \frac{x}{1+x} C_b}$$

$pH = 9.0 \rightarrow x = 4.8 \xrightarrow{C_b = 0.2} C_a = 0.13; C_b - C_a = 0.07; (OH^-) = 10^{-5} \text{ OK}$

$pH = 9.4 \rightarrow x = 0.72 \xrightarrow{C_b = 0.2} C_a = 0.0835; C_b - C_a = 0.12; (OH^-) = 1 = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ OK}$

Resolem ara el problema amb l'única aproximació $(H^+) \ll (OH^-)$ perquè $pH \geq 9$



$$K_b = \frac{(NH_4^+)(OH^-)}{(NH_3)}$$

$$(H^+) + (NH_4^+) = (OH^-) + (Cl^-)$$

$$C_b = (NH_4^+) + (NH_3)$$

$$(Cl^-) = (NH_4^+) - (OH^-)$$

$$(NH_3) = (NH_4^+) \frac{(OH^-)}{K_b}$$

$$(NH_3) = C_b - (NH_4^+)$$

$$\left. \begin{array}{l} (NH_4^+) = \frac{C_b K_b}{K_b + (OH^-)} \\ (NH_3) = C_b - (NH_4^+) \end{array} \right\} \Rightarrow$$

conegut $\rightarrow (OH^-) = 10^{pH-14} = 10^{-pOH}$

$$\rightarrow (Cl^-) = \frac{C_b K_b}{K_b + 10^{-pOH}} - 10^{-pOH}$$

$$\begin{cases} pH = 9 \rightarrow (Cl^-) = 0.129 \\ pH = 9.4 \rightarrow (Cl^-) = 0.083 \end{cases}$$

(11)	AcH	1	1	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-10}	$pK_a = 4.745$	AcH/AcNa
	Ac ⁻	1	10^{-5}	1	10^{-6}	10^{-7}	10^{-10}		
			no vàlida fórmula tampó				necessita solució exacta		

exacta 4.74 2.37 9.28 6.04 6.79 7 (Mathematica)

fórmula tampó (4.74) - - 4.74 - -
 $\rightarrow (OH^-)$ no és rebutjable en front de $\left\{ \begin{array}{l} (Ac^-) \\ (AcH) \end{array} \right\}$

$(H^+) \gg (OH^-)$ (4.74) (2.37) - (6.04) $\rightarrow$ no és cert $(H^+) \gg (OH^-)$

$(OH^-) \gg (H^+)$ - - (9.28) - -

Equacions

exacte $\begin{cases} K_w = (H^+)(OH^-) \\ K_a = (Ac^-)(H^+) / (AcH) \\ (H^+) + (Na^+) = (Ac^-) + (OH^-) \\ C_b + C_a = (AcH) + (Ac^-) \\ C_b = (Na^+) \end{cases}$

(H⁺)

$$\begin{cases} K_a = \frac{(Ac^-)(H^+)}{(AcH)} \\ (H^+) + (Na^+) = (Ac^-) \\ C_b + C_a = (AcH) + (Ac^-) \\ C_b = (Na^+) \end{cases}$$

(OH⁻)

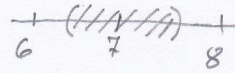
$$\begin{cases} K_a = \frac{(Ac^-) K_w}{(AcH)(OH^-)} \\ (Na^+) = (Ac^-) + (OH^-) \\ C_b + C_a = (AcH) + (Ac^-) \\ C_b = (Na^+) \end{cases}$$

$$[(H^+)^2 + (H^+)(C_b + K_a) - C_a K_a] = 0$$

$$0 = (OH^-)^2 + (C_a + \frac{K_w}{K_a})(OH^-) - C_b \frac{K_w}{K_a}$$

Prob 11 dissolucions molt diluïdes

Hem vist que si $C \geq 10^{-6} M$ podem simplificar les eqs amb les hipòtesis àcida ($H^+ \gg OH^-$) o bàsica ($OH^- \gg H^+$). En dissolucions més diluïdes ja no és cert que $pH \approx pOH \pm 1$ és a dir, el pH està entre 6 i 8:



Aleshores podem pensar que: $[H^+] \approx [OH^-] \approx 10^{-7} M$

Per afinar més el valor del pH escrivem:

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \approx \frac{[Ac^-]}{[AcH]} \cdot 10^{-7} \Rightarrow [AcH] \approx 10^{-2} [Ac^-] \Rightarrow [AcH] \ll [Ac^-]$$

Per tant: $C_b + C_a = [AcH] + [Ac^-]$

Del balanç de càrregues $[H^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-]$

$\downarrow C_b$
 $\downarrow K_w/[H^+]$

$\rightarrow [Ac^-] = [H^+] + C_b - \frac{K_w}{[H^+]}$
 $\rightarrow [AcH] = C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}$

De la ct. d'equilibri $K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[AcH]} = \frac{(C_a + C_b) [H^+]}{C_a - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}} = \frac{(C_a + C_b) [H^+]}{C_a [H^+] - [H^+]^2 + K_w}$

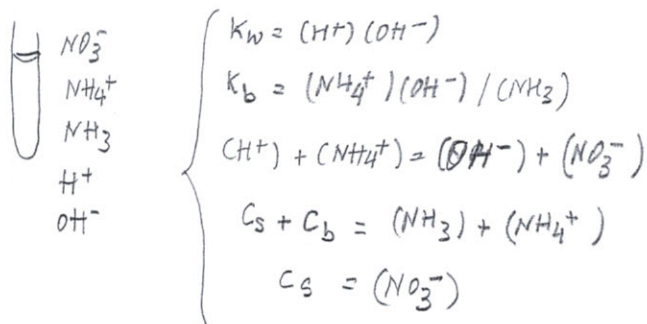
$$\rightarrow [H^+]^2 - \left(\frac{K_a + C_a}{K_a + C_a + C_b} \right) [H^+] - \frac{K_a K_w}{K_a + C_a + C_b} = 0$$

Si $C_a = C_b = 10^{-7} \rightarrow [H^+] = 1.605 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = 6.79448$ vs. $pH_{exact} = 6.79445$

$C_a = C_b = 10^{-10} \rightarrow [H^+] = 1.0005 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = 6.99998$ vs. $pH_{exact} = 6.99998$

(12) Similar a l'anterior. El sistema complet

(4)



NH_3	1	10^{-5}	1	10^{-6}	10^{-7}	10^{-10}
sol	1	1	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-10}
PH	9.26	4.72	11.63	7.96	7.2	7

sol exact amb Math.

(13) 7gr (AcH + aigua) + H_2O (fins 50 mL)

13.5 mL NaOH 0.505 M + 2.5 mL HCl 0.605 M

$\Rightarrow$ milimols $\text{OH}^- = 13.5 \times 0.505 - 2.5 \times 0.605 = 5.305 =$ milimols AcH

AcH = CH_3COOH PM = $12 \times 2 + 16 \times 2 + 4 = 60 \rightarrow$ gr AcH = $5.305 \cdot 10^{-3} \times 60 = 0.3183$

$\% \text{ AcH} = \frac{0.3183}{7} \times 100 = 4.547\%$

punt equivalència $V = 50 + 13.5 + 2.5 = 66$ mL el pH serà bàsic ($\text{OH}^- \gg \text{H}^+$)

$[\text{AcH}]_0 = \frac{5.305}{66} = 8.04 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$[\text{NaOH}]_0 = \frac{13.5 \times 0.505}{66} = 0.1033 \text{ M}$

$[\text{HCl}]_0 = \frac{2.5 \times 0.605}{66} = 0.02292 \text{ M}$

$$\left. \begin{array}{l} K_a = \frac{(\text{Ac}^-)(\text{H}^+)}{(\text{AcH})} = \frac{(\text{Ac}^-)K_w}{(\text{AcH}) * (\text{OH}^-)} \\ (\text{H}^+) + (\text{Na}^+) = (\text{OH}^-) + (\text{Ac}^-) + (\text{Cl}^-) \\ C_{\text{AcH}} = (\text{Ac}^-) + (\text{AcH}) \\ C_a = (\text{Cl}^-) \\ C_b = (\text{Na}^+) \end{array} \right\}$$

$\Rightarrow \frac{K_a}{K_w} = \frac{(\text{Ac}^-)}{(\text{AcH})(\text{OH}^-)}$

$C_b = (\text{OH}^-) + (\text{Ac}^-) + C_a \rightarrow (\text{Ac}^-) = C_b - C_a - (\text{OH}^-)$

$(\text{AcH}) = C_{\text{AcH}} - (\text{Ac}^-) = C_{\text{AcH}} - C_b + C_a + (\text{OH}^-)$

$\frac{K_a}{K_w} = \frac{C_b - C_a - (\text{OH}^-)}{(\text{OH}^-) [C_{\text{AcH}} - C_b + C_a + (\text{OH}^-)]}$

$(\text{OH}^-)^2 \frac{K_a}{K_w} + (\text{OH}^-) \frac{K_a}{K_w} (C_{\text{AcH}} - C_b + C_a) = C_b - C_a - (\text{OH}^-)$

$\rightarrow (\text{OH}^-)^2 + (\text{OH}^-) \left[\frac{K_w}{K_a} + C_{\text{AcH}} - C_b + C_a \right] + (C_a - C_b) \frac{K_w}{K_a} = 0$

$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$; $\rightarrow [\text{pH} = 8.825]$ $\leftarrow$ igual al resultat exacte (via Mathematica)