

## Problemas boque 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) 0,33M.  $K_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$

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 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y  $5 \cdot 10^{-3}$  en NaOH                      b) ¿Y si fuera 1M 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.

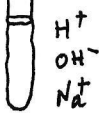
11. Calculad el pH de una disolución que contiene ácido acético y acetato de sodio en las siguientes concentraciones: a) 1 M para los dos, b) 1 M y  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , c)  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  y 1 M, d)  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  para los dos, e)  $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  para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

12. Calculad el pH de una disolución que contiene nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 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?

1a)  $V_b = 8.7 \text{ mL}$       1b)  $V_b = 21.8 \text{ mL}$

(2)   $K_w = (H^+)(OH^-)$   
 BC  $(H^+) + (Na^+) = (OH^-)$   
 BM  $C_b = (Na^+)$

$K_w = (H^+)(OH^-)$   
 $(H^+) + C_b = (OH^-)$

$(OH^-)^2 - C_b(OH^-) - K_w = 0$   
 $\downarrow$   
 $(OH^-) = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_w}}{2}$   
 $\updownarrow$   
 $pOH = -\lg_{10}(OH^-)$

$C_b$	1M	$10^{-2}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-10}$
pOH	~0	2	5.996	6.98	6.9998

Solució aproximada : hipòtesi solució bàsica  $(OH^-) \gg (H^+)$

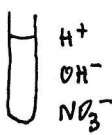
BC :  $(H^+) + (Na^+) = (OH^-) \Rightarrow (OH^-) \approx (Na^+) = C_b \rightarrow pOH = -\lg_{10} C_b$

$C_b$	1M	$10^{-2}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-10}$
pOH	0	2	6	8	10
pH = 14 - pOH	14	12	8	6	4

$(H^+) > (OH^-)$   
 contra la hipòtesi

En el cas  $C_b = 10^{-6}$  trobem  $\begin{cases} (OH^-) = 10^{-6} \\ (H^+) = 10^{-8} \end{cases}$   
 $(OH^-)$  cent vegades major que  $(H^+)$   
 hipòtesi correcta.  $\begin{cases} pOH_{\text{exacte}} = 5.996 \\ pOH_{\text{aprox}} = 6 \end{cases}$  OK

En els casos  $C_b = 1$ ,  $C_b = 10^{-2}$  la solució exacta i aproximada són indistingibles

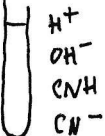
(3)   $K_w = (H^+)(OH^-)$   
 $(H^+) = (OH^-) + (NO_3^-)$   
 $C_a = (NO_3^-)$

Solució aproximada : hipòtesi àcida  $(H^+) \gg (OH^-)$   
 $(H^+) \approx (NO_3^-) = C_a = 5 \cdot 10^{-8}$   
 $\rightarrow (OH^-) = K_w / (H^+) = 2 \cdot 10^{-7}$  } contra la hipòtesi

$\rightarrow$  No podem rebutjar  $(OH^-)$  en front de  $(H^+)$

$\rightarrow K_w = (H^+) [(H^+) - C_a] \rightarrow (H^+)^2 - C_a(H^+) - K_w = 0 \rightarrow (H^+) = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_w}}{2}; C_a = 0.5 \cdot 10^{-7}$

$\rightarrow pH = -\lg_{10}(H^+) = 6.89$

(4)   $K_w = (H^+)(OH^-)$   
 $K_a = (CN^-)(H^+) / (CNH)$   
 $(H^+) = (OH^-) + (CN^-)$   
 $C_a = (CNH) + (CN^-)$

Solució exacta (Mathematica)  
 $(H^+)^3 + K_a(H^+)^2 - (K_w + C_a K_a)(H^+) - K_a K_w = 0$

$C_a$	1M	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-10}$
pH	4.57	5.57	6.54	6.985	7

però en l'examen no s'espera que resolguem un polinomi de grau major que 2  
 que farem? trobar solucions aproximades (comprovant que les hipòtesis són OK)

(4) cont. hipòtesi àcida  $(H^+) \gg (OH^-)$

$$\left. \begin{aligned} K_w &= (H^+)(OH^-) \\ K_a &= (CN^-)(H^+) / (CNH) \\ (H^+) &= (OH^-) + (CN^-) \\ C_a &= (CNH) + (CN^-) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} K_a &= \frac{(H^+)^2}{C_a - (H^+)} \rightarrow (H^+)^2 + K_a(H^+) - C_a K_a = 0 \\ \leftarrow (H^+) &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + C_a K_a}}{2} \end{aligned}$$

$C_a$	1M	$10^{-2}$	$10^{-4}$	<del><math>10^{-6}</math></del>	<del><math>10^{-10}</math></del>
pH	4.57	5.57	6.57	<del>7.57</del>	<del>10.6</del>

Fixem-nos que ja per a  $C_a = 10^{-6}$  la hipòtesi resulta ser falsa. (Compareu amb el problema 2 on la sol. aprox per a  $C = 10^{-6}$  encara era valida - perquè allí la base era forta)

Per poder resoldre  $C_a \leq 10^{-6}$  acudirem a la hipòtesi neutra;  $(H^+) \approx (OH^-)$   
 [ No podem mai pensar en hipòtesi bàsica perquè afegir un àcid a l'aigua mai pot generar una dissolució bàsica ]

Si  $(H^+) \approx (OH^-) \approx 10^{-7}$ , des de  $K_a = \frac{(CN^-)(H^+)}{(CNH)} \approx \frac{(CN^-) \cdot 10^{-7}}{(CNH)}$ , amb  $K_a = 7.2 \cdot 10^{-10}$

trobem que  $7.2 \cdot 10^{-10} \approx 10^{-7} \frac{(CN^-)}{(CNH)} \Rightarrow (CNH) \approx 139 (CN^-) \Rightarrow (CNH) \gg (CN^-)$

Per tant simplifiquem les equacions amb aquesta hipòtesi

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

$$K_a = \frac{(H^+) - \frac{K_w}{(H^+)}}{C_a} = \frac{(H^+)^2 - K_w}{C_a}$$

$\rightarrow (H^+)^2 = K_a C_a + K_w$   
 si  $C_a = 10^{-6} \rightarrow pH = 6.985$   
 si  $C_a = 10^{-10} \rightarrow pH = 7$

Ara cal comprovar les hipòtesis. Per a  $C_a = 10^{-6}$  trobem  $pH = 6.985$ . Per tant

$(H^+) = 10^{-6.985} \approx (OH^-) = 10^{-7.015}$

Ara,  $(CN^-) = (H^+) - (OH^-) = 6.9 \cdot 10^{-9} \rightarrow (CNH) = C_a - (CN^-) = 9.93 \cdot 10^{-7}$

$\rightarrow (CNH) = 144 (CN^-)$ . Amb el que totes les hipòtesis s'han confirmat

Com  $K_a = 7.2 \cdot 10^{-10} \rightarrow pK_a = 9.14$ :

$pK_a = 9.14$	
CNH	CN <sup>-</sup>

Si  $pH < 8.5$  podem dir  $(CNH) \gg (CN^-)$



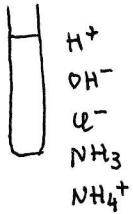
(5)  $K_a = 1.7 \cdot 10^{-4}$  : és vàlida l'aproximació àcida. sol  $pH = 2.13$

(6) És semblant al prob (4) però amb una base en lloc d'un àcid. La  $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$  en aquest cas, l'aproximació bàsica és vàlida fins  $C_b = 10^{-6}$ . Les solucions:

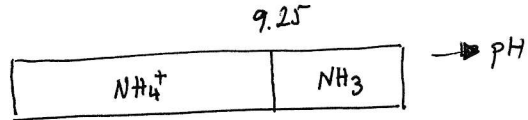
$C_b$	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-10}$
$pH$	11.6	10.6	9.54	7.98	7.0002

(7) Com el prob 6, però ara  $K_b = 4.76 \cdot 10^{-4}$ . Les solucions són  $pH = 12.4, 11.4, 9.95, 8.0, 7.0002$

(8)



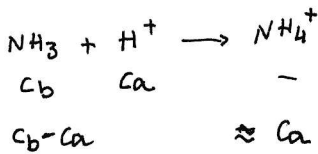
$$\begin{aligned}
 K_w &= (H^+)(OH^-) \\
 K_b &= (NH_4^+)(OH^-)/(NH_3) \\
 (H^+) + (NH_4^+) &= (OH^-) + (Cl^-) \\
 C_a &= (Cl^-) \\
 C_b &= (NH_3) + (NH_4^+)
 \end{aligned}$$



$$pOH = pK_b + \lg \frac{(NH_4^+)}{(NH_3)}$$

$$\text{si } (NH_4^+) = (NH_3) \rightarrow pOH = pK_b \rightarrow pH = 14 - pK_b$$

(a)  $C_b > C_a$



$$\text{fórmula aproximada } pOH \approx pK_b + \lg \frac{C_a}{C_b - C_a}$$

En e'apartat (a)  $C_a = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_b = 10^{-2} \Rightarrow C_b - C_a \approx C_a$  el  $pH$  serà bàsic (d'acord amb el diagrama superior  $pH \approx 9.25$ ) Per tant  $(H^+) \ll (OH^-)$

$$K_w = (H^+)(OH^-)$$

$$K_b = (NH_4^+)(OH^-)/(NH_3)$$

$$(H^+) + (NH_4^+) = (OH^-) + (Cl^-) \rightarrow (NH_4^+) = (OH^-) + C_a$$

$$C_a = (Cl^-)$$

$$C_b = (NH_3) + (NH_4^+) \rightarrow (NH_3) = C_b - C_a - (OH^-)$$

$$K_b = \frac{[(OH^-) + C_a](OH^-)}{C_b - C_a - (OH^-)} \quad \text{eq. de 2º grau}$$

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C_a + (OH^-)}{C_b - C_a - (OH^-)}$$

La comparació diu que si  $(OH^-)$  és rebutjable en front de  $C_a$  i de  $(C_b - C_a)$  trobem la fórmula aproximada. En aquest apartat  $C_a = C_b - C_a = 5 \cdot 10^{-3}$ , per tant, amb la fórmula aproximada:  $(OH^-) \approx K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$  és mes 300 vegades menor que  $C_a = C_b - C_a$ . Podem usar-la  $\rightarrow pOH = 4.745$

$$\text{Si fem ús de l'eq de 2º grau: } (OH^-) = \frac{-C_a + K_b + \sqrt{(C_a + K_b)^2 + 4(C_b - C_a)K_b}}{2} \Rightarrow pOH = 4.748$$

És a dir, en els dos casos  $pOH = 4.75$

(8b)  $C_b = 1M$   $C_a = 5 \cdot 10^{-3}M$   $\rightarrow$  la dissolució serà bàsica ( $C_b \gg C_a$ )  
 per tant, l'equació de 2<sup>on</sup> grau continua vàlida donant lloc a  $pOH = 2.62 \Leftrightarrow [OH^-] = 10^{-2.62}$   
 En aquest cas no és cert que  $C_a \gg [OH^-]$  i, per tant, no hauríem d'usar la  
 fórmula aproximada  $pOH \approx pK_b + \lg \frac{C_a}{C_b - C_a} = 2.44$  que comporta un error en la  
 primera decimal

(8c) Suponem un tercer apartat  $C_b = 5 \cdot 10^{-3}M$ ,  $C_a = 1M$ . En aquest cas la dissol.  
 serà àcida ( $C_a \gg C_b$ ). Les equacions queden

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

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

$$[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

$$C_b = [NH_3] + [NH_4^+]$$

$$C_a = [Cl^-]$$

$$[NH_4^+] = C_a - [H^+]$$

$$[NH_3] = C_b - C_a + [H^+]$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

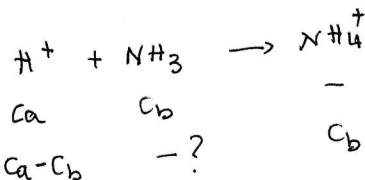
$$K_b = \frac{[C_a - \frac{K_w}{[OH^-]}][OH^-]}{C_b - C_a + \frac{K_w}{[OH^-]}} = \frac{C_a[OH^-] - K_w}{(C_b - C_a)[OH^-] + K_w}$$

o de, en termes de  $[H^+]$

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

De la primera obtenim  $pH = 13.9978$  i de la segon  $pOH = 0.0022$  que és el mateix  
 resultat.

La fórmula del tampó no pot plantejar-se, ja que:

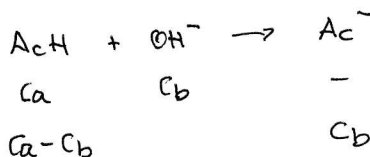


(9) El problema 9 és semblant al 8, però ara entre un àcid feble i una base forta.

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad Sol \quad pH = 4.75 \quad pH = 2.62$$

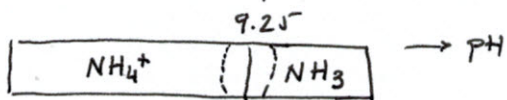
En aquest cas, la fórmula aproximada deriva de  $K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[AcH]}$

$$\rightarrow pH = pK_a + \lg \frac{[Ac^-]}{[AcH]}$$



$$pH_{approx} \approx pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a - C_b}$$

(10) Afegiria HCl a una dissolució de  $\text{NH}_3$  ( $k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$ )



Com el pH que em demanen està al voltant de 9.25, el tampó funcionaria bé (hi ha concentracions grans de  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4^+$ ) i puc fer ús de la fórmula aproximada:

$$\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 + \text{H}^+ & \rightarrow & \text{NH}_4^+ \\ c_b & c_a & - \\ c_b - c_a & - & c_a \end{array} \quad \begin{array}{l} k_b = \frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)} \\ \downarrow \\ \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NH}_3)} \\ \downarrow \\ \text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \log \frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NH}_3)} \end{array}$$

$\leftarrow \approx c_a$   
 $\approx c_b - c_a$

$$\Rightarrow \log \frac{c_a}{c_b - c_a} = 14 - \text{p}K_b - \text{pH} \quad \Rightarrow \quad \frac{c_a}{c_b - c_a} = \frac{10^{14 - \text{p}K_b - \text{pH}}}{x} \quad \rightarrow \quad c_a = x c_b - x c_a$$

$$\rightarrow \boxed{c_a = \frac{x}{1+x} c_b} ; \text{ De l'enunciat } (c_{\text{NH}_3}) + (c_{\text{NH}_4^+}) = 0.2 \leftrightarrow c_b = 0.2$$

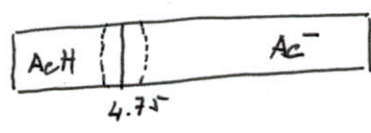
Si pH = 9  $\rightarrow x = 1.8$   $\xrightarrow{c_b = 0.2}$   $\boxed{c_a = 0.13}$  ;  $c_b - c_a = 0.07$

Si pH = 9.4  $\rightarrow x = 0.72$   $\rightarrow \boxed{c_a = 0.0835}$  ;  $c_b - c_a = 0.12$

Si  $(\text{H}^+) \sim 10^{-9} \Rightarrow (\text{OH}^-) \sim 10^{-5}$  rebutjable en front de  $c_a$  i  $c_b - c_a$ .

Nota En general, mentre que l'àcid conjugat (o la base conjugada) i la base (o l'àcid) tinguen concentracions comparables (un que siga més del 10% de l'altre), estarem en la zona  $\text{pOH} \approx \text{p}K_b$  ( $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ ) i la fórmula aproximada del tampó donarà bons resultats.

(11)  $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \rightarrow K_b = K_w/K_a = 5.5 \cdot 10^{-10}$



$[AcH]_0$	$[AcNa]_0$	Fórmula tampó
1 M	1 M	
1 M	$10^{-5}$ M	$C_a \gg C_b$ aproximació medi àcid ( $H^+$ ) $\gg$ ( $OH^-$ )
$10^{-5}$ M	1 M	$C_b \gg C_a$ " " bàsic ( $OH^-$ ) $\gg$ ( $H^+$ )
$10^{-6}$ M	$10^{-6}$ M	(*)
$10^{-7}$ M	$10^{-7}$ M	} dissolucions extremadament diluïdes $\approx$ aigua: ( $H^+$ ) $\approx$ ( $OH^-$ )
$10^{-10}$ M	$10^{-10}$ M	

(\*) Aquest cas podríem dubtar si la conc. és prou diluïda com per assumir l'aproximació neutra. Alternativament, com  $K_a \gg K_b$  i  $C_a = C_b$  podríem assumir aproximació àcida

Sistema d'equacions

$K_w = (H^+)(OH^-)$   
 $K_a = (Ac^-)(H^+) / (AcH)$   
 $(H^+) + (Na^+) = (Ac^-) + (OH^-)$   
 $C_b + C_a = (AcH) + (Ac^-)$   
 $C_b = (Na^+)$

Aproximació àcida

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


---

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

Aproximació bàsica

$K_a = \frac{(Ac^-) K_w}{(AcH)(OH^-)}$  (with  $H^+$  above  $K_w$ )  
 $(Na^+) = (Ac^-) + (OH^-)$   
 $C_b + C_a = (AcH) + (Ac^-)$   
 $C_b = (Na^+)$   


---

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

AcH/Ac <sup>-</sup>	1/1	1/10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup> /1	10 <sup>-6</sup> /10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup> /10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-10</sup> /10 <sup>-10</sup>
pH exacte	4.74	2.37	9.28	6.04	6.79	~7 (Mathematica)
Fórmula tampó	4.74					
(H <sup>+</sup> ) $\gg$ (OH <sup>-</sup> )		2.37		6.04		
(OH <sup>-</sup> ) $\gg$ (H <sup>+</sup> )			9.28			
approx neutra				6.04	6.795	~7

Notem que per a  $C_a = C_b = 10^{-6}$  les dues aproximacions comporten "(Ac<sup>-</sup>)  $\gg$  (AcH)" i per això donen el mateix resultat pràcticament



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 ( $H^+ \ll OH^-$ ). En dissolucions més diluïdes ja no és cert que  $pH \approx pOH \pm 1$

és a dir, el pH està entre  $>6$  i  $<8$ :  $\frac{+}{6} \frac{---(H^+/A)}{7} \frac{+}{8}$

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  $[H^+] + \underbrace{[Na^+]}_{C_b} = [Ac^-] + \underbrace{[OH^-]}_{\frac{K_w}{[H^+]}}$

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

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

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

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

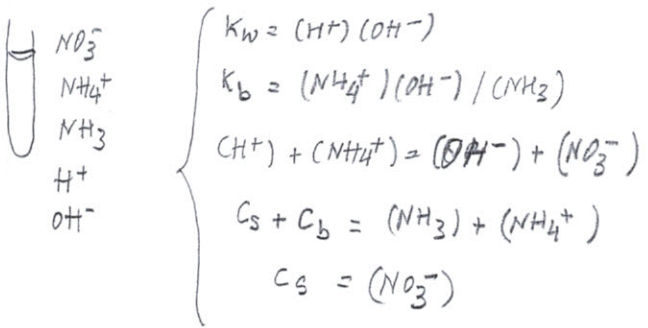
Si  $C_a = C_b = 10^{-7} \rightarrow [H^+] = 1.605 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = 6.79448$  vs.  $pH_{exact} = 6.79445$

$C_a = C_b = 10^{-10} \rightarrow [H^+] = 1.0005 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = 6.9998$  vs.  $pH_{exact} = 6.9998$



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

(4)



$\text{NH}_3$	1	$10^{-5}$	1	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-10}$
sal	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<sub>2</sub>O (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 =  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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 ( $\text{OH}^- \gg \text{H}^+$ )

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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