Contingut:

1. VALORACIÓ D'UN ÀCID FORT AMB UNA BASE FORTA

Exemple: HCl amb NaOH

Reaccions:

$$HCl + NaOH \longrightarrow Cl^- + Na^+ + H_2O$$
$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$2H_2O \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{K_w}} H_3O^+ + OH^-$$

Concentració d'àcid $= C_a$

Concentració de base $= C_b = f \cdot C_a$

(f = fracció valorada)

Constants d'equilibri: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

f=0: pH d'un àcid fort

Balanç de masses (BM): $C_a = [Cl^-]$

Balanç de càrregues (BC): $[H_3O^+] = [Cl^-] + \cancel{[OH^-]}$

$$pH = -\log [H_3O^+] \xrightarrow{BC} pH = -\log[Cl^-] \xrightarrow{BM} \boxed{pH = -\log C_a}$$

0<f<1: defecte de base forta

Balanç de masses:

(BM) $C_a = [Cl^-]$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

Balanç de càrregues (BC): $[H_3O^+] + [Na^+] = [Cl^-] + \cancel{[OH^-]}$

$$pH = -\log [H_3O^+] \xrightarrow{BC} pH = -\log ([Cl^-] - [Na^+]) \xrightarrow{BM} pH = -\log (C_a - f \cdot C_a) \rightarrow \boxed{pH = -\log (C_a(1-f))}$$

f=1: punt d'equivalència

Valoració d'un àcid fort amb una base forta: $[H_3O^+] = [OH^-] \rightarrow$ $\boxed{pH = 7}$

f>1: excés de base forta

Balanç de masses: (BM) $C_a = [Cl^-]$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

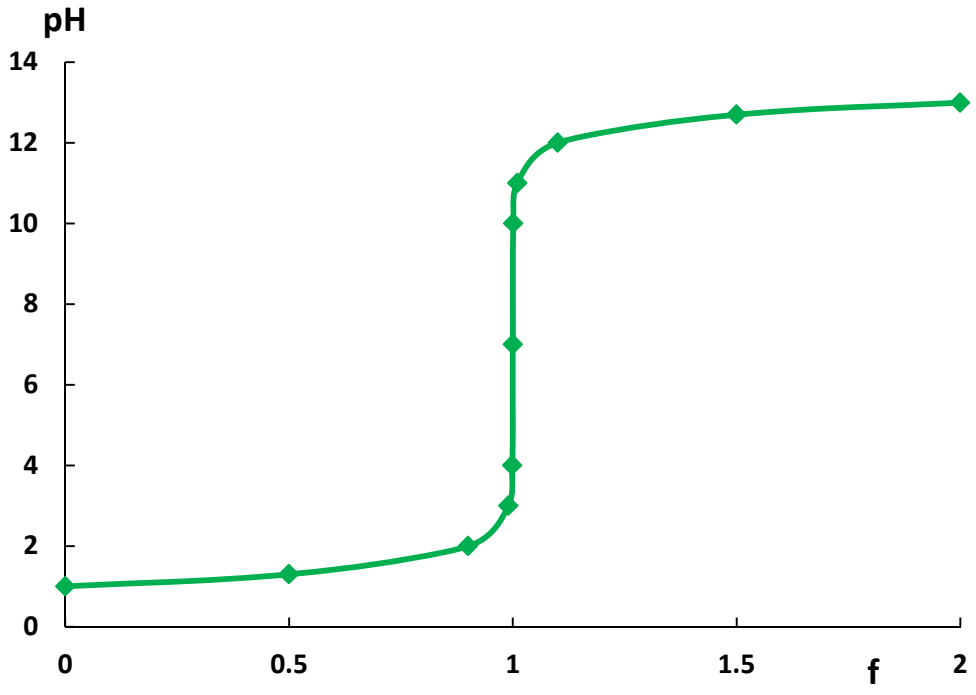
Balanç de càrregues (BC): ~~$[H_3O^+]$~~ $+ [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

$$pH = -\log [H_3O^+] \xrightarrow{K_w} pH = -\log \frac{K_w}{[OH^-]} = -\log K_w + \log [OH^-] = 14 + \log [OH^-] \xrightarrow{BC}$$

$$\xrightarrow{BC} pH = 14 + \log ([Na^+] - [Cl^-]) \xrightarrow{BM} pH = 14 + \log (f \cdot C_a - C_a) \rightarrow \boxed{pH = 14 + \log (C_a(f-1))}$$

Si C_a = 0,1 M, tindrem:

f	% valorant	$[H_3O^+]$	pH
0	0	$10^{-1,00}$	1,00
0,5	50	$10^{-1,30}$	1,30
0,9	90	$10^{-2,00}$	2,00
0,99	99	$10^{-3,00}$	3,00
0,999	99,9	$10^{-4,00}$	4,00
1	100	$10^{-7,00}$	7,00
1,001	100,1	$10^{-10,00}$	10,00
1,01	101	$10^{-11,00}$	11,00
1,1	110	$10^{-12,00}$	12,00
1,5	150	$10^{-12,70}$	12,70
2	200	$10^{-13,00}$	13,00



2. VALORACIÓ D'UNA BASE FORTA AMB UN ÀCID FORT

Exemple: NaOH amb HCl

Reaccions:

$$NaOH + HCl \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$
$$2H_2O \underset{}{\overset{K_w}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^-$$

Concentració de base $= C_b$

Concentració d'acid $= C_a = f \cdot C_b$

(f = fracció valorada)

Constants d'equilibri: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

f=0: pH d'una base forta

Balanç de masses (BM): $C_b = [Na^+]$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} = [Na^+] + [OH^-]$

$$pH = -\log [H_3O^+] \xrightarrow{K_w} pH = pK_w - pOH = 14 + \log [OH^-] \xrightarrow{BC} pH = 14 + \log [Na^+] \xrightarrow{BM}$$
$$\xrightarrow{BM} \boxed{pH = 14 + \log C_b}$$

0<f<1: defecte de d'àcid fort

Balanç de masses (BM): $C_b = [Na^+]$

$C_a = [Cl^-] = f \cdot C_b$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

$$pH = -\log [H_3O^+] \xrightarrow{K_w} pH = 14 + \log [OH^-] \xrightarrow{BC} pH = 14 + \log ([Na^+] - [Cl^-]) \xrightarrow{BM}$$
$$\xrightarrow{BM} pH = 14 + \log (C_b - f \cdot C_b) \rightarrow \boxed{pH = 14 + \log (C_b(1-f))}$$

f=1: punt d'equivalència

Valoració d'una base forta amb una àcid fort: $[OH^-] = [H_3O^+] \rightarrow \boxed{pH = 7}$

f>1: excés d'àcid fort

Balanç de masses: (BM) $C_b = [Na^+]$

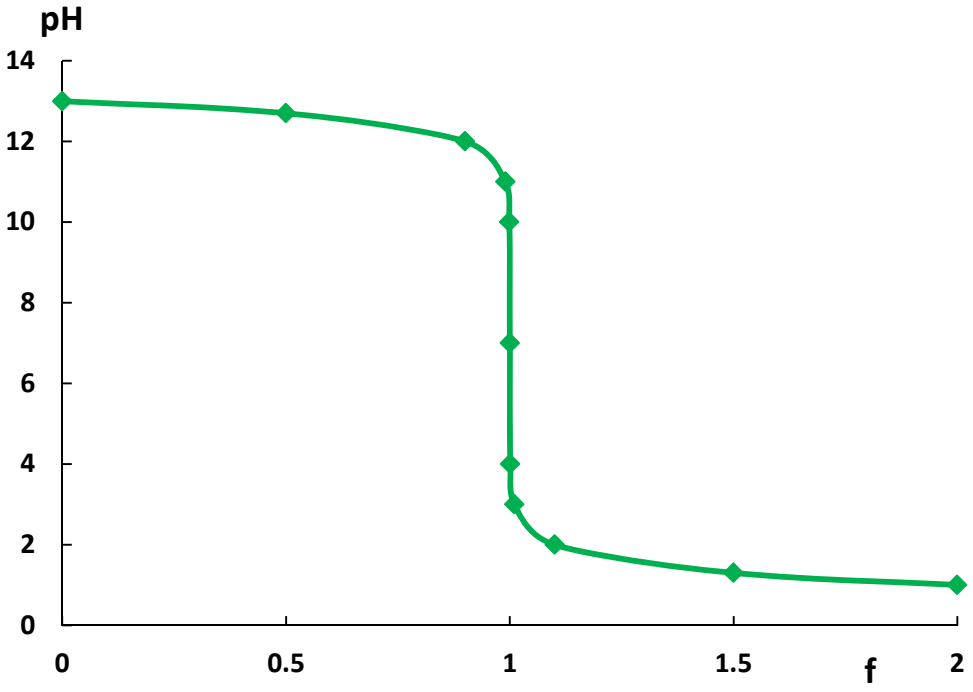
(BM) $C_a = [Cl^-] = f \cdot C_b$

Balanç de càrregues (BC): $[H_3O^+] + [Na^+] = [Cl^-] + \cancel{[OH^-]}$

$$pH = -\log [H_3O^+] \xrightarrow{BC} pH = -\log ([Cl^-] - [Na^+]) \xrightarrow{BM} pH = -\log ([Cl^-] - C_b) \xrightarrow{BM}$$
$$\xrightarrow{BM} pH = -\log (f \cdot C_b - C_b) \rightarrow \boxed{pH = -\log (C_b(f-1))}$$

Si C_b = 0,1 M, tindrem:

f	% valorant	$[H_3O^+]$	pH
0	0	$10^{-13,00}$	13,00
0,5	50	$10^{-12,70}$	12,70
0,9	90	$10^{-12,00}$	12,00
0,99	99	$10^{-11,00}$	11,00
0,999	99,9	$10^{-10,00}$	10,00
1	100	$10^{-7,00}$	7,00
1,001	100,1	$10^{-4,00}$	4,00
1,01	101	$10^{-3,00}$	3,00
1,1	110	$10^{-2,00}$	2,00
1,5	150	$10^{-1,30}$	1,3
2	200	$10^{-1,00}$	1,00



3. VALORACIÓ D'UN ÀCID FEBLE MONOPRÒTIC AMB UNA BASE FORTA

Exemple: HA amb NaOH

Reaccions:

$$HA + NaOH \longrightarrow A^- + Na^+ + H_2O$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$HA + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + A^-$$
$$2H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + OH^-$$

Concentració d'àcid $= C_a$

Concentració de base $= C_b = f \cdot C_a$

(f = fracció valorada)

Constants d'equilibri: $K_a = \dfrac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$; $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

f=0: pH d'un àcid feble

Balanç de masses (BM): $C_a = [HA] + \cancel{[A^-]}$

Balanç de càrregues (BC): $[H_3O^+] = [A^-] + \cancel{[OH^-]}$ (en aquest cas el BC coincideix amb el balanç protònic)

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{[A^-]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{pH = -\frac{\log (K_a \cdot C_a)}{2}}$$

0<f<1: solució amortidora

Balanç de masses:

(BM) $C_a = [HA] + [A^-]$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = [A^-] + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a(C_a - [A^-])}{[A^-]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_a(C_a - [Na^+])}{[Na^+]} \xrightarrow{BM}$$

$$\xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a(C_a - f \cdot C_a])}{f \cdot C_a} = K_a\left(\frac{1-f}{f}\right) \rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log\left(\frac{f}{1-f}\right)}$$

f=1: punt d'equivalència, pH d'una base feble

Balanç de masses (BM): $C_a = \cancel{[HA]} + [A^-]$

Balanç protònic (BP): $\cancel{[H_3O^+]} + [HA] = [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{C_a} \xrightarrow{BP} [H_3O^+] = \frac{K_a[OH^-]}{C_a} \xrightarrow{K_w}$$

$$\xrightarrow{K_w} [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot K_w}{C_a[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{C_a}} \rightarrow \boxed{pH = \frac{1}{2}\log\left(\frac{C_a}{K_a \cdot K_w}\right)}$$

f>1: excés de base forta

Balanç de masses: (BM) $C_a = \cancel{[HA]} + [A^-]$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

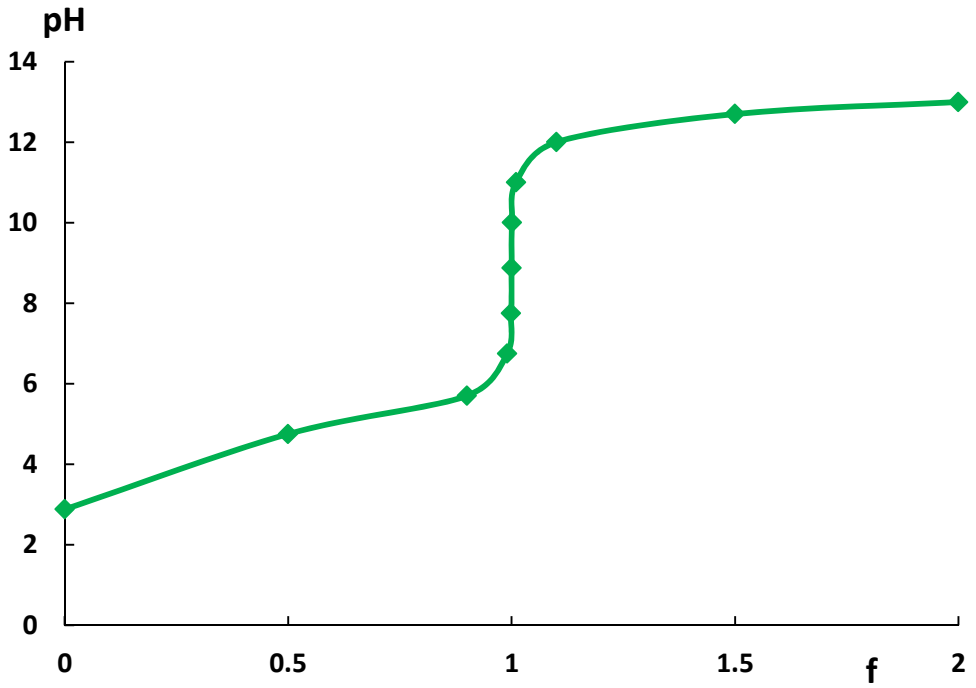
Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_w}{[Na^+] - [A^-]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_w}{[Na^+] - C_a} \xrightarrow{BM}$$

$$\xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_w}{f \cdot C_a - C_a} = \frac{K_w}{C_a(f-1)} \rightarrow \boxed{pH = 14 + \log\,(C_a(f-1))}$$

Si HA= àcid acètic, $K_a = 10^{-4,75}$ i C_a = 0,1 M, tindrem:

f	% valorant	$[H_3O^+]$	pH
0	0	$10^{-2,88}$	2,88
0,5	50	$10^{-4,75}$	4,75
0,9	90	$10^{-5,7}$	5,70
0,99	99	$10^{-6,75}$	6,75
0,999	99,9	$10^{-7,75}$	7,75
1	100	$10^{-8,88}$	8,88
1,001	100,1	$10^{-10,00}$	10,00
1,01	101	$10^{-11,00}$	11,00
1,1	110	$10^{-12,00}$	12,00
1,5	150	$10^{-12,70}$	12,70
2	200	$10^{-13,00}$	13,00



4. VALORACIÓ D'UNA BASE FEBLE MONOPRÒTICA AMB UN ÀCID FORT

Exemple: NH_3 amb HCl

Reaccions:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$
$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$
$$NH_3 + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} NH_4^+ + OH^-$$
$$2H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + OH^-$$

Concentració de base $= C_b$

Concentració d'acid $= C_a = f \cdot C_b$

(f = fracció valorada)

Constants d'equilibri: $K_b = \dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \leftrightarrow K_a = \dfrac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$; $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

f=0: pH d'una base feble

Balanç de masses (BM): $C_b = [NH_3] + \cancel{[NH_4^+]}$

Balanç de càrregues (BC): $[NH_4^+] + \cancel{[H_3O^+]} = [OH^-]$ (en aquest cas el BC coincideix amb el balanç protònic)

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{C_b} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_a[OH^-]}{C_b} \xrightarrow{K_w} [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot K_w}{C_b[H_3O^+]} \rightarrow$$

$$\rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{C_b}} \rightarrow \boxed{pH = \frac{1}{2}\log\left(\frac{C_b}{K_a \cdot K_w}\right)}$$

0<f<1: solució amortidora

Balanç de masses:

(BM) $C_b = [NH_4^+] + [NH_3]$

(BM) $C_a = [Cl^-] = f \cdot C_b$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [NH_4^+] = [Cl^-] + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{C_b - [NH_4^+]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_a[Cl^-]}{C_b - [Cl^-]} \xrightarrow{BM}$$

$$\xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot f \cdot C_b}{C_b - f \cdot C_b} = K_a\left(\frac{f}{1-f}\right) \rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log\left(\frac{1-f}{f}\right)}$$

f=1: punt d'equivalència, pH d'un àcid feble

Balanç de masses (BM): $C_b = \cancel{[NH_3]} + [NH_4^+]$

Balanç protònic (BP): $[H_3O^+] = [NH_3] + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_b}{[NH_3]} \xrightarrow{BP} [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_b}{[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_b} \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{pH = -\frac{\log(K_a \cdot C_b)}{2}}$$

f>1: excés d'àcid fort

Balanç de masses: (BM) $C_b = [NH_4^+] + \cancel{[NH_3]}$

(BM) $C_a = [Cl^-] = f \cdot C_b$

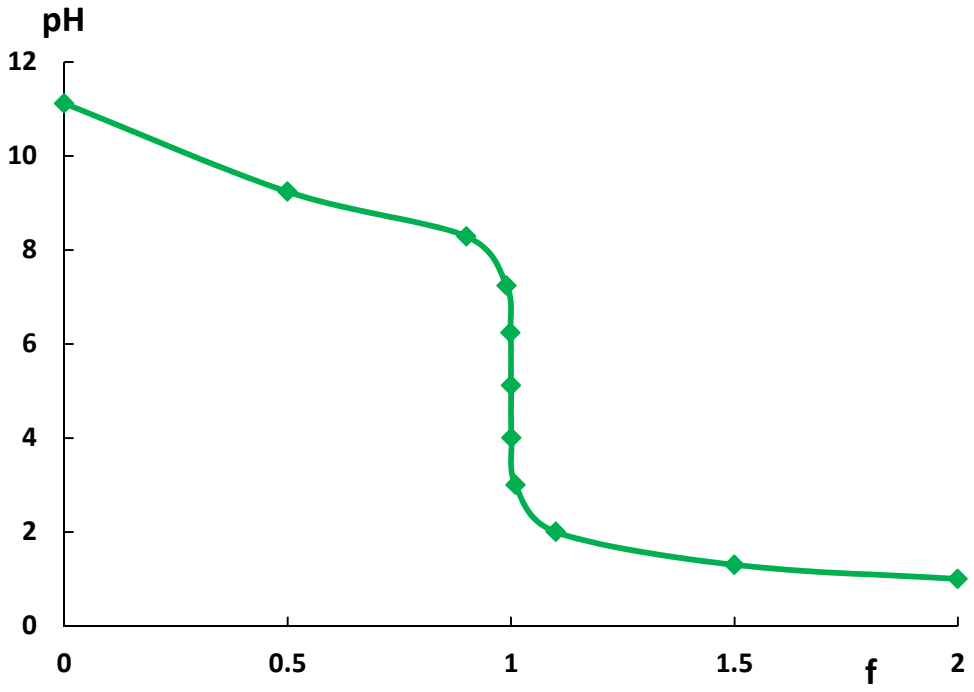
Balanç de càrregues (BC): $[H_3O^+] + [NH_4^+] = [Cl^-] + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_3O^+] = [Cl^-] - [NH_4^+] \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = [Cl^-] - C_b \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = f \cdot C_b - C_b = C_b(f-1) \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{pH = -\log (C_b(f-1))}$$

Si $K_a = 10^{-9,24}$ i C_b = 0,1 M, tindrem:

f	% valorant	$[H_3O^+]$	pH
0	0	$10^{-11,12}$	11,12
0,5	50	$10^{-9,24}$	9,24
0,9	90	$10^{-8,29}$	8,29
0,99	99	$10^{-7,24}$	7,24
0,999	99,9	$10^{-6,24}$	6,24
1	100	$10^{-5,12}$	5,12
1,001	100,1	$10^{-4,00}$	4,00
1,01	101	$10^{-3,00}$	3,00
1,1	110	$10^{-2,00}$	2,00
1,5	150	$10^{-1,30}$	1,30
2	200	$10^{-1,00}$	1,00



5. VALORACIÓ D'UN ÀCID FEBLE DIPRÒTIC AMB UNA BASE FORTA

Exemple: H_2A amb NaOH

Reaccions:

$$H_2A + 2NaOH \longrightarrow A^{2-} + 2Na^+ + 2H_2O$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$H_2A + H_2O \underset{}{\overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons}} HA^- + H_3O^+$$
$$HA^- + H_2O \underset{}{\overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons}} A^{2-} + H_3O^+$$
$$2H_2O \underset{}{\overset{K_w}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^-$$

Concentració d'àcid = C_a
Concentració de base = $C_b = f \cdot C_a$
(f = fracció valorada)

Constants d'equilibri: $K_{a1} = \dfrac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]}$; $K_{a2} = \dfrac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$; $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

f=0: pH d'un àcid feble (H_2A)

Balanç de masses (BM): $C_a = [H_2A] + \cancel{[HA^-]} + \cancel{[A^{2-}]}$

Balanç de càrregues (BC): $[H_3O^+] = [HA^-] + 2\cancel{[A^{2-}]} + \cancel{[OH^-]}$ (en aquest cas el BC coincideix amb el balanç protònic)

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}[H_2A]}{[HA^-]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}[H_2A]}{[H_3O^+]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_{a1} \cdot C_a}{[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_a} \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{pH = -\frac{\log (K_{a1} \cdot C_a)}{2}}$$

0<f<1: solució amortidora (H_2A/HA^-)

Balanç de masses:

(BM) $C_a = [H_2A] + [HA^-] + \cancel{[A^{2-}]}$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = [HA^-] + \cancel{2[A^{2-}]} + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}[H_2A]}{[HA^-]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}(C_a - [HA^-])}{[HA^-]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}(C_a - [Na^+])}{[Na^+]} \xrightarrow{BM}$$

$$\xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}(C_a - f \cdot C_a])}{f \cdot C_a} = K_{a1}\left(\frac{1-f}{f}\right) \rightarrow \boxed{pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{f}{1-f}\right)}$$

f=1: primer punt d'equivalència, pH d'un amfòlit (HA^-)

Balanç protònic (BP): $\cancel{[H_3O^+]} + [H_2A] = [A^{2-}] + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_2A] = [A^{2-}] \xrightarrow{K_{a1}} \frac{[HA^-][H_3O^+]}{K_{a1}} = [A^{2-}] \xrightarrow{K_{a2}} \frac{\cancel{[HA^-]}[H_3O^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2}\cancel{[HA^-]}}{[H_3O^+]} \rightarrow$$

$$\rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \rightarrow \boxed{pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}}$$

1<f<2: solució amortidora (HA^-/A^{2-})

Balanç de masses: (BM) $C_a = \cancel{[H_2A]} + [HA^-] + [A^{2-}]$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + \cancel{[OH^-]}$

$$\left.\begin{array}{l} \text{BM}\ \ [HA^-] = C_a - [A^{2-}] \\ \text{BC}\ \ [HA^-] = [Na^+] - 2[A^{2-}] \xrightarrow{\text{BM}} [HA^-] = f \cdot C_a - 2[A^{2-}] \end{array}\right\} C_a - [A^{2-}] = f \cdot C_a - 2[A^{2-}] \rightarrow$$

$$\rightarrow [A^{2-}] = C_a(f-1) \quad (*)$$

$$\text{BM}\ \ [HA^-] = C_a - [A^{2-}] \xrightarrow{(*)} [HA^-] = C_a - C_a(f-1) \rightarrow [HA^-] = C_a(2-f) \quad (**)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[A^{2-}]} \xrightarrow{(*)} [H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{C_a(f-1)} \xrightarrow{(**)} [H_3O^+] = \frac{K_{a2} \cdot C_a(2-f)}{C_a(f-1)} = \frac{K_{a2}(2-f)}{f-1} \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log\left(\frac{f-1}{2-f}\right)}$$

f=2: segon punt d'equivalència, pH d'una base feble (A^{2-})

Balanç de masses (BM): $C_a = \cancel{[H_2A]} + \cancel{[HA^-]} + [A^{2-}]$

Balanç protònic (BP): $\cancel{[H_3O^+]} + [HA^-] + \cancel{2[H_2A]} = [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[A^{2-}]} \xrightarrow{\text{BM}} [H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{C_a} \xrightarrow{\text{BP}} [H_3O^+] = \frac{K_{a2}[OH^-]}{C_a} \xrightarrow{K_w}$$

$$\xrightarrow{K_w} [H_3O^+] = \frac{K_{a2} \cdot K_w}{C_a[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} \cdot K_w}{C_a}} \rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}\log\left(\frac{C_a}{K_{a2} \cdot K_w}\right)}$$

f>2: excés de base forta

Balanç de masses: (BM) $C_a = \cancel{[H_2A]} + \cancel{[HA^-]} + [A^{2-}]$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

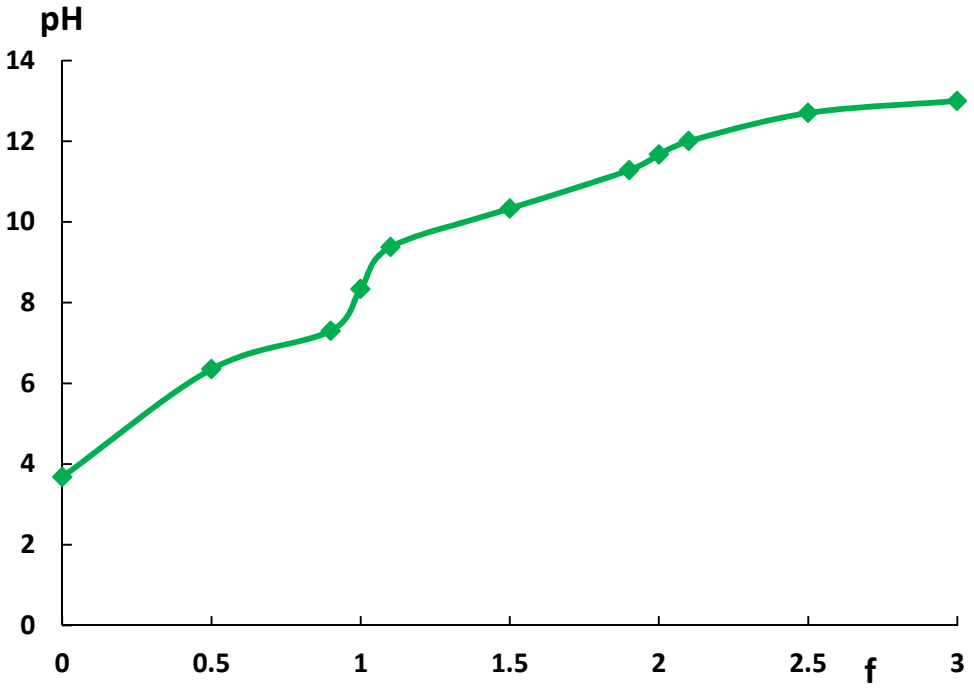
Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = \cancel{[HA^-]} + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \xrightarrow{\text{BC}} [H_3O^+] = \frac{K_w}{[Na^+] - 2[A^{2-}]} \xrightarrow{\text{BM}} [H_3O^+] = \frac{K_w}{[Na^+] - 2C_a} \xrightarrow{\text{BM}}$$

$$\xrightarrow{\text{BM}} [H_3O^+] = \frac{K_w}{f \cdot C_a - 2C_a} = \frac{K_w}{C_a(f-2)} \rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 + \log\left(C_a(f-2)\right)}$$

Si H_2A= àcid carbònic, $K_{a1} = 10^{-6,35}$, $K_{a2} = 10^{-10,33}$ i C_a = 0,1 M, tindrem:

f	% valorant	$[H_3O^+]$	pH
0	0	$10^{-3,68}$	3,68
0,5	50	$10^{-6,35}$	6,35
0,9	90	$10^{-7,30}$	7,30
1	100	$10^{-8,34}$	8,34
1,1	110	$10^{-9,38}$	9,38
1,5	150	$10^{-10,33}$	10,33
1,9	190	$10^{-11,28}$	11,28
2	200	$10^{-11,67}$	11,67
2,1	210	$10^{-12,00}$	12,00
2,5	250	$10^{-12,70}$	12,70
3	300	$10^{-13,00}$	13,00



Nota: Per obtenir una representació més acurada de la corba de valoració seria convenient calcular punts addicionals a increments més petits de f.

6. VALORACIÓ D'UN ÀCID FEBLE TRIPRÒTIC AMB UNA BASE FORTA

Exemple: H_3A amb NaOH

Reaccions:

$$H_3A + 3NaOH \longrightarrow A^{3-} + 3Na^+ + 3H_2O$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$H_3A + H_2O \overset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} H_2A^- + H_3O^+$$
$$H_2A^- + H_2O \overset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} HA^{2-} + H_3O^+$$
$$HA^{2-} + H_2O \overset{K_{a3}}{\rightleftharpoons} A^{3-} + H_3O^+$$
$$2H_2O \overset{K_w}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + OH^-$$

Concentració d'àcid $= C_a$

Concentració de base $= C_b = f \cdot C_a$

(f = fracció valorada)

Constants d'equilibri:

$$K_{a1} = \frac{[H_2A^-][H_3O^+]}{[H_3A]}; \quad K_{a2} = \frac{[HA^{2-}][H_3O^+]}{[H_2A^-]}; \quad K_{a3} = \frac{[A^{3-}][H_3O^+]}{[HA^{2-}]};$$
$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

f=0: pH d'un àcid feble (H_3A)

Balanç de masses (BM): $C_a = [H_3A] + \cancel{[H_2A^-]} + \cancel{[HA^{2-}]} + \cancel{[A^{3-}]}$

Balanç de càrregues (BC): $[H_3O^+] = [H_2A^-] + \cancel{2[HA^{2-}]} + \cancel{3[A^{3-}]} + \cancel{[OH^-]}$

(en aquest cas el BC coincideix amb el balanç protònic)

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}[H_3A]}{[H_2A^-]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}[H_3A]}{[H_3O^+]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_{a1} \cdot C_a}{[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_a} \rightarrow$$
$$\rightarrow \boxed{pH = -\frac{\log (K_{a1} \cdot C_a)}{2}}$$

0<f<1: solució amortidora (H_3A/H_2A^-)

Balanç de masses:

(BM) $C_a = [H_3A] + [H_2A^-] + \cancel{[HA^{2-}]} + \cancel{[A^{3-}]}$

(BM) $C_b = [Na^+] = f \cdot C_a$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = [H_2A^-] + \cancel{2[HA^{2-}]} + \cancel{3[A^{3-}]} + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}[H_3A]}{[H_2A^-]} \xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}(C_a - [H_2A^-])}{[H_2A^-]} \xrightarrow{BC} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}(C_a - [Na^+])}{[Na^+]} \xrightarrow{BM}$$
$$\xrightarrow{BM} [H_3O^+] = \frac{K_{a1}(C_a - f \cdot C_a])}{f \cdot C_a} = K_{a1}\left(\frac{1-f}{f}\right) \rightarrow \boxed{pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{f}{1-f}\right)}$$

f=1: primer punt d'equivalència, pH d'un amfòlit (H_2A^-)

Balanç protònic (BP): $\cancel{[H_3O^+]} + [H_3A] = [HA^{2-}] + \cancel{2[A^{3-}]} + \cancel{[OH^-]}$

$$[H_3A]=[HA^{2-}] \xrightarrow{K_{a1}} \frac{[H_2A^-][H_3O^+]}{K_{a1}}=[A^{2-}] \xrightarrow{K_{a2}} \frac{\cancel{[H_2A^-]}[H_3O^+]}{K_{a1}}=\frac{K_{a2}\,\cancel{[H_2A^-]}}{[H_3O^+]} \rightarrow$$

$$\rightarrow [H_3O^+]=\sqrt{K_{a1}\cdot K_{a2}} \rightarrow \boxed{pH=\frac{pK_{a1}+pK_{a2}}{2}}$$

1<f<2: solució amortidora (H_2A^-/HA^{2-})

Balanç de masses:

$$(BM)\ C_a=\cancel{[H_3A]}+[H_2A^-]+[HA^{2-}]+\cancel{[A^{3-}]}$$

$$(BM)\ C_b=[Na^+]=f\cdot C_a$$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]}+[Na^+]=[H_2A^-]+2[HA^{2-}]+\cancel{3[A^{3-}]}+\cancel{[OH^-]}$

$$\left.\begin{array}{l} BM\ \ [H_2A^-]=C_a-[HA^{2-}] \\ BC\ \ [H_2A^-]=[Na^+]-2[HA^{2-}] \xrightarrow{BM} [H_2A^-]=f\cdot C_a-2[HA^{2-}] \end{array}\right\} C_a-[HA^{2-}]=f\cdot C_a-2[HA^{2-}] \rightarrow$$

$$\rightarrow [HA^{2-}]=C_a(f-1)\quad (*)$$

$$BM\ \ [H_2A^-]=C_a-[HA^{2-}] \xrightarrow{(*)} [H_2A^-]=C_a-C_a(f-1) \rightarrow [H_2A^-]=C_a(2-f)\quad (**)$$

$$[H_3O^+]=\frac{K_{a2}[H_2A^-]}{[HA^{2-}]} \xrightarrow{(*)} [H_3O^+]=\frac{K_{a2}[H_2A^-]}{C_a(f-1)} \xrightarrow{(**)} [H_3O^+]=\frac{K_{a2}\cdot C_a(2-f)}{C_a(f-1)}=\frac{K_{a2}(2-f)}{f-1} \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{pH=pK_{a2}+\log\left(\frac{f-1}{2-f}\right)}$$

f=2: segon punt d'equivalència, pH d'un amfòlit (HA^{2-})

Balanç protònic (BP): $\cancel{[H_3O^+]}+[H_2A^-]+\cancel{2[H_3A]}=[A^{3-}]+\cancel{[OH^-]}$

$$[H_2A^-]=[A^{3-}] \xrightarrow{K_{a2}} \frac{[HA^-][H_3O^+]}{K_{a2}}=[A^{3-}] \xrightarrow{K_{a3}} \frac{\cancel{[HA^-]}[H_3O^+]}{K_{a2}}=\frac{K_{a3}\,\cancel{[HA^-]}}{[H_3O^+]} \rightarrow$$

$$\rightarrow [H_3O^+]=\sqrt{K_{a2}\cdot K_{a3}} \rightarrow \boxed{pH=\frac{pK_{a2}+pK_{a3}}{2}}$$

2<f<3: solució amortidora (HA^{2-}/A^{3-})

Balanç de masses:

$$(BM)\ C_a=\cancel{[H_3A]}+\cancel{[H_2A^-]}+[HA^{2-}]+[A^{3-}]$$

$$(BM)\ C_b=[Na^+]=f\cdot C_a$$

Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]}+[Na^+]=\cancel{[H_2A^-]}+2[HA^{2-}]+3[A^{3-}]+\cancel{[OH^-]}$

$$\left.\begin{array}{l} \text{BM}\quad [HA^{2-}] = C_a - [A^{3-}] \\ \text{BC}\quad [HA^{2-}] = \frac{1}{2}([Na^+] - 3[A^{3-}]) \xrightarrow{\text{BM}} [HA^{2-}] = \frac{1}{2}(f\cdot C_a - 3[A^{3-}]) \end{array}\right\} C_a - [A^{3-}] = \frac{1}{2}(f\cdot C_a - 3[A^{3-}]) \rightarrow$$

$$\rightarrow [A^{3-}] = C_a(f-2) \quad (*)$$

$$\text{BM}\quad [HA^{2-}] = C_a - [A^{3-}] \xrightarrow{(*)} [HA^{2-}] = C_a - C_a(f-2) \rightarrow [HA^{2-}] = C_a(3-f) \quad (**)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a3}[HA^{2-}]}{[A^{3-}]} \xrightarrow{(*)} [H_3O^+] = \frac{K_{a3}[HA^{2-}]}{C_a(f-2)} \xrightarrow{(**)} [H_3O^+] = \frac{K_{a3}\cdot C_a(3-f)}{C_a(f-2)} = \frac{K_{a3}(3-f)}{f-2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_{a3} + \log\left(\frac{f-2}{3-f}\right)}$$

f=3: pH d'una base feble (A^{3-})

Balanç de masses (BM): $C_a = \cancel{[H_3A]} + \cancel{[H_2A^-]} + \cancel{[HA^{2-}]} + [A^{3-}]$

Balanç protònic (BP): $\cancel{[H_3O^+]} + [HA^{2-}] + \cancel{2[H_2A^-]} + \cancel{3[H_3A]} = [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a3}[HA^{2-}]}{[A^{3-}]} \xrightarrow{\text{BM}} [H_3O^+] = \frac{K_{a3}[HA^{2-}]}{C_a} \xrightarrow{\text{BP}} [H_3O^+] = \frac{K_{a3}[OH^-]}{C_a} \xrightarrow{K_w}$$

$$\xrightarrow{K_w} [H_3O^+] = \frac{K_{a3}\cdot K_w}{C_a[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a3}\cdot K_w}{C_a}} \rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}\log\left(\frac{C_a}{K_{a3}\cdot K_w}\right)}$$

f>3: excés de base forta

Balanç de masses: (BM) $C_a = \cancel{[H_3A]} + \cancel{[H_2A^-]} + \cancel{[HA^{2-}]} + [A^{3-}]$

(BM) $C_b = [Na^+] = f\cdot C_a$

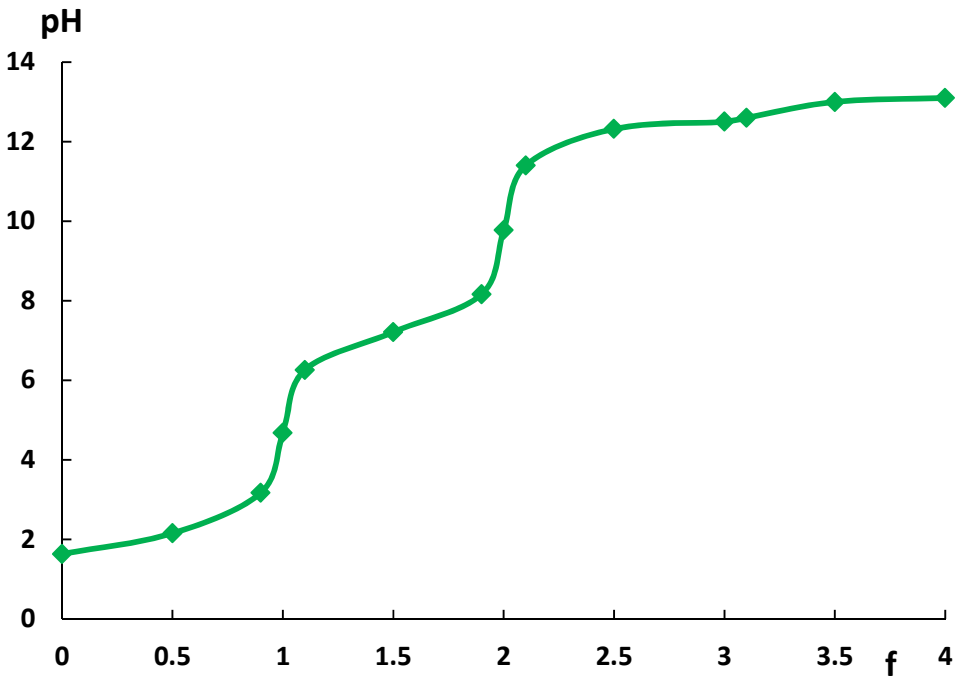
Balanç de càrregues (BC): $\cancel{[H_3O^+]} + [Na^+] = \cancel{[H_2A^-]} + \cancel{2[HA^{2-}]} + 3[A^{3-}] + [OH^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \xrightarrow{\text{BC}} [H_3O^+] = \frac{K_w}{[Na^+] - 3[A^{3-}]} \xrightarrow{\text{BM}} [H_3O^+] = \frac{K_w}{[Na^+] - 3C_a} \xrightarrow{\text{BM}}$$

$$\xrightarrow{\text{BM}} [H_3O^+] = \frac{K_w}{f\cdot C_a - 3C_a} = \frac{K_w}{C_a(f-3)} \rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 + \log\left(C_a(f-3)\right)}$$

Si H_3A= àcid fosfòric, $K_{a1} = 10^{-2,15}$, $K_{a2} = 10^{-7,21}$, $K_{a3} = 10^{-12,33}$ i C_a = 0,1 M, tindrem:

f	% valorant	$[H_3O^+]$	pH
0	0	$10^{-1,63}$	1,63
0,5	50	$10^{-2,15}$	2,15
0,9	90	$10^{-3,17}$	3,17
1	100	$10^{-4,68}$	4,68
1,1	110	$10^{-6,26}$	6,26
1,5	150	$10^{-7,21}$	7,21
1,9	190	$10^{-8,16}$	8,16
2	200	$10^{-9,77}$	9,77
2,1	210	$10^{-11,40}$	11,40
2,5	250	$10^{-12,32}$	12,32
3	300	$10^{-12,50}$	12,50
3,1	310	$10^{-12,60}$	12,60
3,5	350	$10^{-13,00}$	13,00
4	400	$10^{-13,10}$	13,10



Nota: Per obtenir una representació més acurada de la corba de valoració seria convenient calcular punts addicionals a increments més petits de f.