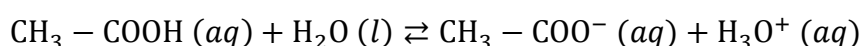


SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS DE ÁCIDOS Y BASES

PROBLEMA 1

a)

La tabla correspondiente al equilibrio de ionización del ácido acético es:



Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	1 M	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	- α	α	α
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	1 - α	α	α

Siendo α el grado de disociación / ionización del ácido en tanto por uno.

Por el enunciado del problema se sabe que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = \alpha$$

Por lo tanto, las concentraciones en equilibrio serán:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \quad [\text{CH}_3 - \text{COOH}] = 1 - \alpha = 0,9958 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

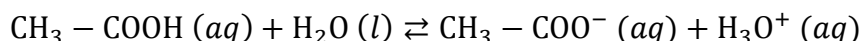
La constante de acidez del ácido acético es de $1,77 \cdot 10^{-5}$.

b)

Si $\alpha = 0,10$ el valor de la concentración inicial se calculará utilizando el valor de la constante de acidez anterior. Se supone que estamos trabajando a la misma temperatura.

La tabla del equilibrio de ionización del ácido etanoico en este caso es:





Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c_0	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	$-0,10 \cdot c_0$	$0,10 \cdot c_0$	$0,10 \cdot c_0$
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$c_0(1 - 0,10)$	$0,10 \cdot c_0$	$0,10 \cdot c_0$

Siendo c_0 la concentración inicial del ácido acético.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 1,77 \cdot 10^{-5} = \frac{c_0 \cdot 0,10^2}{1 - 0,10} \Rightarrow c_0 = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La concentración inicial para un grado de disociación del 10% es de $1,59 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

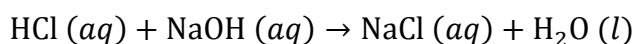
c)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,59 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10) = 3,8$$

El pH de la disolución con un grado de ionización del 10% y concentración inicial de $1,59 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ es de 3,8.

PROBLEMA 2

Se escribe la reacción de neutralización entre el ácido HCl y la base NaOH:



Con el dato de la molaridad se calculan los moles de cada sustancia:

Nº moles de HCl: $0,1 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} = 0,01 \text{ moles}$ (reactivo limitante)

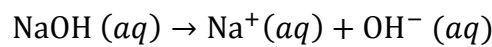
Nº de moles de NaOH: $0,06 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ M} = 0,012 \text{ moles}$

Reaccionan 0,010 moles de HCl con NaOH, por lo tanto, debido a la estequiometría de la reacción, el número de moles después de la reacción vienen dados por la siguiente tabla de la reacción:



	HCl	NaOH	NaCl	H ₂ O
Inicio	0,01 moles	0,012 moles	0	0
Reaccionan	-0,01 moles	-0,01 moles		
Final	0	0,002 moles	0,01 moles	0,01 moles

Como el NaCl es una sal de ácido fuerte y base fuerte no se hidrolizan ninguno de los dos iones, y el *pH* de la disolución viene determinado por los 0,002 moles que no han reaccionado, de NaOH presentes en los 160 mL de disolución, cuya disociación es:



Esta disociación cumple que:

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,16 \text{ L}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

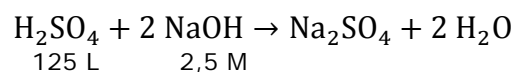
Siendo el

$$pH = 14 + pOH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log 1,25 \cdot 10^{-2} = 12,1$$

El *pH* de la disolución resultante de la neutralización es de 12,1.

PROBLEMA 3

La reacción y los datos del problema son los siguientes:



0,2% en peso de H₂SO₄ y densidad 1 g · cm⁻³

Según la estequiometría de la reacción 1 mol de H₂SO₄ necesita 2 moles de NaOH en la reacción. El peso molecular del H₂SO₄ es de 98 g/mol.

$$125 \text{ L corriente} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ corriente}}{1 \text{ L corriente}} \cdot \frac{1 \text{ g de corriente}}{1 \text{ cm}^3 \text{ corriente}} \cdot \frac{0,2 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g de corriente}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}$$

$$= 2,55 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$



Son necesarios $2,55 \text{ moles} \cdot 2 = 5,1 \text{ moles}$ de NaOH, que es 2,5 M, por lo que el volumen necesario es:

$$V = \frac{5,1 \text{ moles de NaOH}}{2,5 \text{ M}} = 2,04 \text{ L NaOH}$$

Son necesarios 2,04 L de NaOH para neutralizar los 125 litros de efluente residual.

b)

Añadir 50 mL más es incorporar:

Nº de moles de NaOH: $2,5 \text{ M} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,125 \text{ moles}$

Como el hidróxido de sodio es una base fuerte, se encuentra totalmente disociada, en consecuencia, la concentración del ion hidroxilo es la misma que la concentración del hidróxido de sodio:

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{0,125 \text{ moles}}{(125 + 0,05 + 2,04) \text{ L}} = 9,84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

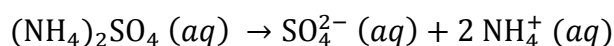
Resultando, entonces el

$$pH = 14 + pOH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log 9,84 \cdot 10^{-4} = 10,99$$

El pH de la disolución resultante de la neutralización es de aproximadamente 11.

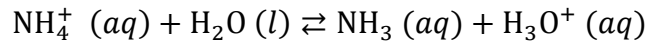
PROBLEMA 4

La disociación del sulfato de amonio (tetraoxosulfato(VI) de diamonio) en agua será:



El ion SO_4^{2-} es la base conjugada del ion hidrogenosulfato, HSO_4^- , que es un ácido débil, pero muy fuerte si se compara con el ion amonio, debido a la diferencia entre los valores de la constante de acidez de ambos, por lo que podemos hacer la hipótesis de que el pH de la disolución vendrá dado por el pH de la hidrólisis del ion amonio, cuya tabla de equilibrio de la ionización es la siguiente:





Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c_0	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	$-x$	x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$c_0 - x$	x	x

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Del enunciado del problema obtenemos:

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M} = [\text{NH}_3]$$

Por otro lado, sabemos que:

$$K_a(\text{NH}_4^+) \cdot K_b(\text{NH}_3) = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \Rightarrow K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$$

Sustituyendo:

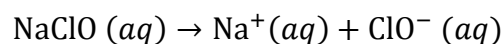
$$5,9 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(10^{-4})^2}{c - 10^{-4}} \approx \frac{(10^{-4})^2}{c} \Rightarrow c = 16,95 \text{ M}$$

La concentración del ion amonio no hidrolizado en el equilibrio, es de aproximadamente de 16,95 M, mientras que la concentración del NH₄⁺ en el equilibrio es prácticamente la misma, el decir, el grado de ionización del ácido es muy bajo.

La concentración del amoníaco y del ion H₃O⁺ en el equilibrio es 10⁻⁴ M.

PROBLEMA 5

La reacción es la siguiente:



De la estequiometría de la reacción se observa que el número de moles de las distintas sustancias es el mismo, por lo que:

$$[\text{NaClO}] = [\text{ClO}^-] = c_0$$



$$c_0 = \frac{150 \text{ g de NaClO}}{75 \text{ m}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaClO}}{74,5 \text{ g NaClO}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ de disolución}}{1000 \text{ L disolución}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M de NaClO}$$

El Na^+ procede de una base fuerte NaOH , por lo que no se hidroliza.

El ion ClO^- se hidroliza porque procede del HClO que es un ácido débil, según su constante de acidez. La tabla del equilibrio de ionización será:

	$\text{ClO}^- (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{HClO} (aq) + \text{OH}^- (aq)$		
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_0	0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$-x$	x	x
Cantidades finales en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_0 - x$	x	x

Las concentraciones de cada una de las especies en equilibrio son, por lo tanto:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] = x \qquad [\text{ClO}^-] = c_0 - x$$

Y la constante de basicidad:

$$K_b = \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Para hallar la constante de basicidad del ion ClO^- a partir de la constante de acidez del HClO se utiliza la relación siguiente:

$$K_b (\text{ClO}^-) = \frac{K_w}{K_a (\text{HClO})} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

Sustituyendo los valores, y haciendo la hipótesis de que $x < 0,05$, entonces podemos aproximar $c_0 - x \approx c_0$, resulta:

$$3,3 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{c_0 - x} \approx \frac{x^2}{c_0} \Rightarrow x = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-5} \cdot 3,3 \cdot 10^{-7}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Si no se hubiese decidido hacer las aproximaciones, entonces habría que resolver la ecuación de segundo grado:

$$x^2 + 3,3 \cdot 10^{-7} \cdot x - 8,91 \cdot 10^{-12} = 0$$



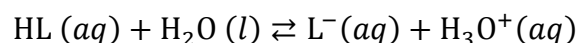
que aporta la solución: $x = 2,8 \cdot 10^{-6}$ M, lo que supone una diferencia de $2 \cdot 10^{-7}$ respecto al verdadero valor, lo cual no es significativo. La aproximación realizada es correcta.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(3 \cdot 10^{-6}) = 5,5 \Rightarrow pH = 14 - 5,5 = 8,5$$

El pH de la disolución es de 8,5.

PROBLEMA 6

La reacción del ácido láctico HL que tiene lugar es la siguiente:



La tabla de hidrolización del ácido es:

	HL(aq) + H ₂ O(l) ⇌ L ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)		
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c_0	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	$-x$	x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$c_0 - x$	x	x

Donde $c_0 = 0,05$ M, concentración inicial.

Y, además:

$$2,59 = pH = -\log[H_3O^+] = -\log x \Rightarrow x = 10^{-2,59} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

a)

La concentración de los iones hidronio en disolución es de $2,57 \cdot 10^{-3}$ M.

b)

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [L^-]}{[HL]} = \frac{2,57 \cdot 10^{-3} \cdot 2,57 \cdot 10^{-3}}{0,05 - 2,57 \cdot 10^{-3}} = 1,39 \cdot 10^{-4}$$

La constante de acidez es igual a $1,39 \cdot 10^{-4}$.



c)

Para hallar la concentración de los iones OH^- es necesario utilizar el producto iónico del agua:

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \Rightarrow 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,89 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

La concentración pedida es: $[\text{OH}^-] = 3,89 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

PROBLEMA 7

a)

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles}}{\text{L de disolución}} = \frac{0,85 \text{ g de disolución} \cdot \frac{8 \text{ g de NH}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{17 \text{ g de NH}_3}}{1 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}} = 4 \text{ M}$$

La concentración molar del amoníaco en esta disolución no diluida es 4 M.

b)

Si se diluye 10 veces un litro de una disolución 4 M, entonces la disolución final tendrá 1/10 L de la original con una molaridad de 0,4 M. La concentración inicial del amoníaco en la disolución diluida es de 0,4 M.

La tabla del equilibrio de hidrólisis es:

	$\text{NH}_3 (aq)$	$\text{H}_2\text{O} (l)$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+ (aq)$	$+$	$\text{OH}^- (aq)$
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	0,4			0		0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	-x			x		x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	0,4 - x			x		x

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,4 - x}$$

Considerando que $x < 0,05$, por tanto es posible aproximar $0,4 - x \approx 0,4$, resultando:



$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,4} \Rightarrow x = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Luego:

$$pH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log(2,7 \cdot 10^{-3}) = 11,43$$

El pH de la disolución diluida es 11,43.

c)

Las concentraciones de las sustancias en equilibrio son:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{NH}_3] = 0,397 \text{ M}$$

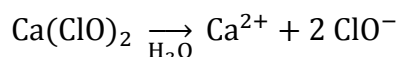
A través del producto iónico del agua obtenemos la concentración de iones H_3O^+ :

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \Rightarrow 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

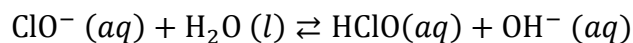
Por último la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

PROBLEMA 8

La reacción de disociación de la sal es la siguiente:



El ion Ca^{2+} procede de una base fuerte por lo que no reacciona con el agua, mientras que el ion ClO^- procede de un ácido débil que se ve sometido a hidrólisis con el agua, por lo que la reacción que tiene lugar será:



Para hallar la concentración de cada una de las sustancias, se calcula:

$$\text{N}^\circ \text{ de moles de } \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 37,75 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{143 \text{ g}} = 0,264 \text{ moles}$$

Según la estequiometría de la reacción de disociación de la sal, 1 mol de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ producen 1 mol de Ca^{2+} y 2 moles de ClO^- , por lo que la concentración inicial del ion ClO^- será:



$$c_0 = \frac{2 \cdot 0,264 \text{ moles}}{0,5 \text{ L de disolución}} = 1,056 \text{ M}$$

Según el enunciado el grado de hidrólisis es $1 \cdot 10^{-3}$.

Y la tabla de equilibrio de la hidrólisis de la base ClO^- será:

	$\text{ClO}^- (aq)$	$+ \text{H}_2\text{O} (l)$	$\rightleftharpoons \text{HClO}(aq)$	$+ \text{OH}^- (aq)$
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,056		0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$-1,056 \cdot 10^{-3}$		$1,056 \cdot 10^{-3}$	$1,056 \cdot 10^{-3}$
Cantidades finales en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,056(1 - 10^{-3})$		$1,056 \cdot 10^{-3}$	$1,056 \cdot 10^{-3}$

$$pH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log(1,056 \cdot 10^{-3}) = 11$$

$$K_b = \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{(1,056 \cdot 10^{-3})^2}{1,056(1 - 10^{-3})} = 1,057 \cdot 10^{-6}$$

Pero, en realidad, se pide K_a (HClO), para lo cual utilizamos:

$$K_a(\text{HClO}) = \frac{K_w}{K_b(\text{ClO}^-)} = \frac{10^{-14}}{1,057 \cdot 10^{-6}} = 9,46 \cdot 10^{-9}$$

La constante de ionización del monooxoclorato(I) de hidrógeno es $9,46 \cdot 10^{-9}$ mientras que el pH de la disolución de la sal bis(monooxoclorato(I)) de calcio es de 11.

PROBLEMA 9

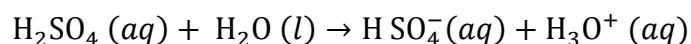
La molaridad se calcula a partir del dato de la densidad incorporando los cambios de porcentaje en masa y cálculo del número de moles, a través del desarrollo de factores:

$$\begin{aligned} \text{Molaridad} &= \frac{\text{N}^\circ \text{ moles}}{\text{L de disolución}} = \frac{1,15 \text{ g de disolución} \cdot \frac{49 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{98 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}}{1 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}} \\ &= 5,75 \text{ M} \end{aligned}$$

La molaridad del ácido es de 5,75 M.

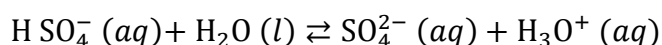


El H_2SO_4 es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado:



$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{H SO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,75 \text{ M}$$

El ácido conjugado H SO_4^- en este caso es un ácido débil, que se hidroliza al reaccionar con el agua, produciéndose:



Se sabe por la reacción anterior que la concentración de del ion H SO_4^- es de 5,75 M. La tabla del equilibrio quedaría, entonces:

	$\text{H SO}_4^- (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$		
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	5,75	0	5,75
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	-x	x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	5,75 - x	x	5,75 + x

$$K_{a_2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H SO}_4^-]} = 1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (5,75 + x)}{5,75 - x}$$

Haciendo la hipótesis de que $x < 0,05$, podremos aproximar $5,75 - x \approx 5,75 + x \approx 5,75$, resultando:

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (5,75 + x)}{5,75 - x} \approx x \Rightarrow x = 0,012 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,762 = 0,76$$

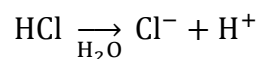
El pH de la disolución es de 0,76.



PROBLEMA 10

a)

El ácido clorhídrico es un ácido fuerte, por lo que se encuentra totalmente disociado:



En virtud de ser un ácido fuerte se dan las igualdades siguientes, que permiten obtener el pH de la disolución:

$$[\text{HCl}] = [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] = 5,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log[\text{H}^+] = -\log(5,49 \cdot 10^{-3}) = 2,26$$

El pH de la disolución es de 2,26, que será el mismo que el de la disolución del ácido débil, según el enunciado del problema.

b)

El ácido débil HA tendrá una tabla de equilibrio de hidrólisis tal como:

	$\text{HA (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons$	$\text{A}^- \text{ (aq)} +$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c	0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$-x$	x	x
Cantidades finales en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(5,49 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 5,49 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

La constante de ionización del ácido débil es de $3,2 \cdot 10^{-4}$.

c)

El grado de disociación medido en tanto por uno, es:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x}{c} = \frac{5,49 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,055$$

El grado de disociación del ácido débil será del 5,5%.

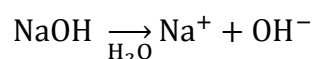


PROBLEMA 11

El agua es neutra, $pH = 7$. Si se añaden 10 mL de NaOH, 0,15 M a 500 mL de H_2O la concentración de la disolución resultante, considerando los volúmenes aditivos, es:

$$\frac{10 \text{ mL de NaOH } 0,15 \text{ M}}{(500 + 10) \text{ mL de disolución}} \cdot \frac{0,15 \text{ moles de NaOH}}{1 \text{ L de NaOH } 0,15 \text{ M}} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El hidróxido de sodio, es una base fuerte que se encuentra totalmente disociada en sus iones, de acuerdo con la ecuación:



$$pOH = -\log(2,94 \cdot 10^{-3}) = 2,53 \Rightarrow pH = 14 + pOH = 11,47$$

La variación de pH que experimenta el agua al añadir el hidróxido de sodio es de $11,47 - 7 = 4,47$ unidades.

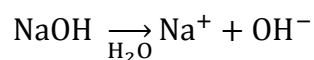
PROBLEMA 12

a)

Si se disuelven 4 g de NaOH en 250 mL de agua, la concentración de la disolución resultante, considerando que no existe variación apreciable de volumen es:

$$M = \frac{4 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40 \text{ g de NaOH}}}{0,250 \text{ L de disolución}} = 0,4 \text{ M}$$

El hidróxido de sodio es una base fuerte que se disocia totalmente de acuerdo con la reacción:



Resultando:

$$[\text{NaOH}] = [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = 0,4 \text{ M}$$



Por lo que:

$$pH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log 0,4 = 13,6$$

El pH de la disolución es de 13,6.

b)

Si se diluye la solución anterior hasta un volumen final de 2 000 mL, la nueva concentración de la disolución resultante será:

$$M = \frac{4 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40 \text{ g de NaOH}}}{2 \text{ L de disolución}} = 0,05 \text{ M}$$

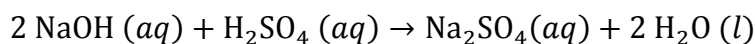
Por el mismo motivo señalado anteriormente, la $[\text{OH}^-] = 0,05 \text{ M}$, por lo que el valor:

$$pH = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log 0,05 = 12,7$$

El nuevo pH de la disolución original diluida es de 12,7.

c)

La reacción entre el NaOH y el H_2SO_4 es una neutralización:



El número de moles de cada sustancia en la reacción es:

$$\text{Número de moles de NaOH} = 4 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40 \text{ g de NaOH}} = 0,1 \text{ moles}$$

$$\text{Número de moles de H}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L de disolución} = 0,25 \text{ moles}$$

La estequiometría de la reacción apunta que para 1 mol de H_2SO_4 son necesarios 2 moles de NaOH, y como hay 0,1 moles solamente, el NaOH es un reactivo limitante.

$$0,1 \text{ moles de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles de NaOH}} = 0,05 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4 \text{ gastados en la reacción}$$

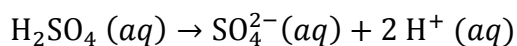
Al gastarse 0,05 moles de H_2SO_4 , restarían $0,25 - 0,05 = 0,2$ moles de H_2SO_4 .

Por tanto el pH vendrá dado por la disociación del H_2SO_4 que no ha reaccionado.

En este momento hay que analizar la hidrólisis del H_2SO_4 en agua. Son posibles:



1- Como el problema no aporta la constante de acidez del ion H SO_4^- , se debe suponer que se está indicando que la disociación del H_2SO_4 es la siguiente reacción:

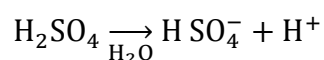


En este caso la concentración del protón será el doble de la del ácido sulfúrico, resultando un pH :

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot \frac{0,2 \text{ moles de } \text{H}_2\text{SO}_4}{(0,5 + 2) \text{ L de disolución}} = 0,16 \text{ M}$$

$$pH = -\log[\text{H}^+] = -\log 0,16 = 0,8$$

2- Pero el problema debería haber aportado la segunda constante de ionización del ion H SO_4^- que es $K_a = 1,3 \cdot 10^{-2}$. En este caso la base conjugada del H_2SO_4 es H SO_4^- , que al ser un ácido fuerte estará totalmente disociado:



$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{H}^+] = [\text{H SO}_4^-] = 0,08 \text{ M}$$

Pero es débil en segunda disociación, por lo que la concentración de protones vendría dada por la suma entre 0,08 moles presentes en la disolución y los producidos por la segunda disociación, cuya tabla de equilibrio sería:

	$\text{H SO}_4^- (aq)$	$+ \text{H}_2\text{O} (l)$	$\rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} (aq)$	$+ \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,08		0	0,08
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$-x$		x	x
Cantidades finales en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$0,08 - x$		x	$0,08 + x$

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H SO}_4^-]} = 1,3 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0,08 + x)}{0,08 - x}$$

Haciendo la hipótesis de que $x < 0,05$, podremos aproximar $0,08 - x \approx 0,08 + x \approx 0,08$, resultando:



$$1,3 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0,08 + x)}{0,08 - x} \approx x \Rightarrow x = 0,013 \text{ M}$$

Por lo que el pH de la disolución sería ahora:

$$pH = -\log(0,08 + 0,013) = 1,03$$

El pH de la disolución sería 1,03 teniendo en cuenta la disociación real del ácido sulfúrico.

d)

Relacionando 50 mL de la disolución inicial de NaOH, 0,4 M con el ácido sulfúrico obtenemos:

$$\begin{aligned} 2 \text{ NaOH (aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} &\rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} \\ 0,05 \text{ L de NaOH } 0,4 \text{ M} \cdot \frac{0,4 \text{ moles de NaOH}}{1 \text{ L disolución de NaOH } 0,4 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles de NaOH}} \\ &= 0,01 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

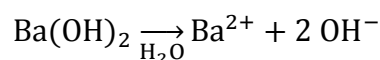
Como se neutraliza con una disolución 0,1 M de H_2SO_4 , el volumen necesario será:

$$0,01 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ L de H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}}{0,1 \text{ moles H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ L de disolución de H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}$$

100 mL es el volumen de una disolución 0,1 M de H_2SO_4 necesario para neutralizar 50 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,4 M.

PROBLEMA 13

El Ba(OH)_2 se disocia según la ecuación:



Una disolución de Ba(OH)_2 de $pH = 14$ tiene una concentración de iones hidroxilo tal como:

$$14 = pH \Rightarrow pOH = 14 - 14 = 0 \Rightarrow -\log[\text{OH}^-] = 0 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$$

Para el caso del $pH = 12$ se procede análogamente:



$$12 = pH \Rightarrow pOH = 14 - 12 = 2 \Rightarrow -\log[OH^-] = 2 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

Según indica la estequiometría de la reacción, la concentración de $Ba(OH)_2$ es la mitad de la concentración del hidroxilo:

1- Para la disolución de $pH = 12$:

$$\frac{10^{-2} \text{ moles de } OH^-}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba(OH)_2}{2 \text{ moles de } OH^-} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M } (Ba(OH)_2)$$

2- Para la disolución de $pH = 14$:

$$\frac{1 \text{ moles de } OH^-}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba(OH)_2}{2 \text{ moles de } OH^-} = 0,5 \text{ M } (Ba(OH)_2)$$

Ahora, calculamos la masa de $Ba(OH)_2$ que contiene 1 L de disolución de $Ba(OH)_2$ de $pH = 12$ a través de su molaridad:

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } Ba(OH)_2 \cdot \frac{171,3 \text{ g de } Ba(OH)_2}{1 \text{ mol de } Ba(OH)_2} = 0,8565 \text{ g de } Ba(OH)_2$$

La masa en mg de $Ba(OH)_2$ que tiene una disolución de $pH = 12$ es de 856,5 mg de $Ba(OH)_2$.

Para preparar esta disolución a partir de otra de $pH = 14$ se necesitarán:

$$1 \text{ L de } Ba(OH)_2 \ 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } Ba(OH)_2}{1 \text{ L de } Ba(OH)_2 \ 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ L de } Ba(OH)_2 \ 0,5 \text{ M}}{0,5 \text{ moles de } Ba(OH)_2}$$

$$= 0,01 \text{ L } Ba(OH)_2 \ 0,5 \text{ M}$$

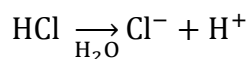
La cantidad en mL de una disolución de $Ba(OH)_2$ de $pH = 14$ necesarios para preparar una disolución de $Ba(OH)_2$ de $pH = 12$ es de 10 mL.

PROBLEMA 14

Este es un problema clásico en el que la concentración que aporta el ácido fuerte (puede ser una base fuerte) proporciona una cantidad inicial para el cálculo final de la concentración de los protones.

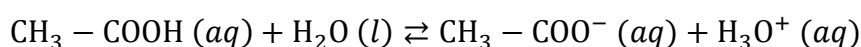


Como el ácido clorhídrico es un ácido fuerte se encuentra totalmente disociado, por lo que la concentración de protones será la misma que la inicial del ácido clorhídrico, según la estequiometría de la reacción:



$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0,05 \text{ M}$$

El ácido acético es un ácido débil que se encuentra parcialmente ionizado, y su tabla de equilibrio será:



Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	0,1 M	0	0,05
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	-x	x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	0,1 - x	x	0,05 + x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,05 + x)}{0,1 - x}$$

Suponiendo que $x < 0,05$, es posible hacer las siguientes aproximaciones:

$$0,05 + x \approx 0,05 \quad \text{y} \quad 0,1 - x \approx 0,1$$

Por lo que:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (0,05 + x)}{0,1 - x} \approx \frac{x \cdot 0,05}{0,1} \Rightarrow x = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El grado de disociación en tanto por uno será:

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 3,6 \cdot 10^{-4}$$

El grado de disociación del ácido acético en estas condiciones es del 0,036%.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,05 + 3,6 \cdot 10^{-5}) = 1,3$$

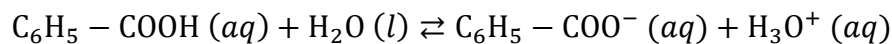
El pH de la disolución de los dos ácidos es de 1,3.



PROBLEMA 15

a)

La tabla del equilibrio de la ionización es:



Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c_0	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	$-c_0 \cdot \alpha$	$c_0 \cdot \alpha$	$c_0 \cdot \alpha$
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$c_0 \cdot (1 - \alpha)$	$c_0 \cdot \alpha$	$c_0 \cdot \alpha$

$$pH = 3,5 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} = c_0 \cdot \alpha$$

$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

De donde, resolviendo el sistema se deduce que:

$$6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{c_0 \cdot \alpha \cdot \alpha}{1 - \alpha} = \frac{3,2 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = 0,1645$$

$$c_0 = \frac{3,2 \cdot 10^{-4}}{0,1645} = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La concentración de las especies en equilibrio es la siguiente:

$$[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}] = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

b)

Si la concentración inicial del ácido es $1,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, esto quiere decir que en 1 L de disolución hay disueltos $1,95 \cdot 10^{-3}$ moles. Se pretende preparar 500 mL de disolución, la mitad del volumen de la disolución inicial, con el mismo pH , es decir:

$$[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

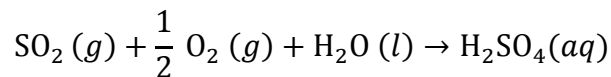
Los moles que se encuentren disueltos serán la mitad de los iniciales, es decir, $9,75 \cdot 10^{-4}$ moles. Para mantener la misma concentración y el mismo pH , la masa que tendrá que estar disuelta será:



$$9,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \frac{122 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,119 \text{ gramos}$$

PROBLEMA 16

La ecuación química correspondiente al proceso de formación de lluvia ácida es:



La cantidad de SO_2 liberado en la combustión es:

$$24 \text{ h} \cdot \frac{5 \text{ Tm SO}_2}{1 \text{ hora}} \cdot \frac{10^6 \text{ g de SO}_2}{1 \text{ Tm de SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol de SO}_2}{64 \text{ g de SO}_2} = 1,875 \cdot 10^6 \text{ moles de SO}_2$$

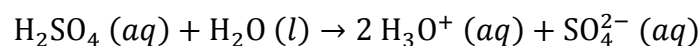
Teniendo en cuenta la estequiometría de la ecuación, hay que relacionar el SO_2 con el H_2SO_4 (1%):

$$1,875 \cdot 10^6 \text{ moles de SO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2 \text{ convertido}}{100 \text{ moles de SO}_2 \text{ totales}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol de SO}_2} \\ = 1,875 \cdot 10^4 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$

Al ser el volumen de agua contenida en la laguna mucho mayor que el volumen del ácido que cae a la misma, suponemos que no se produce variación apreciable de volumen. Por tanto, la concentración molar de la disolución de H_2SO_4 formada es:

$$\frac{1,875 \cdot 10^4 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4}{5 \text{ Hm}^3} \cdot \frac{1 \text{ Hm}^3}{10^9 \text{ L}} = 3,75 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta que el ácido sulfúrico es un ácido fuerte que en la disolución se encuentra totalmente disociado:



$$\frac{3,75 \cdot 10^{-6} \text{ moles de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ moles de H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

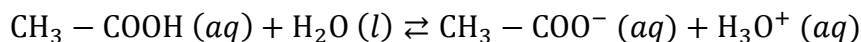
El pH de la disolución será: $\text{pH} = -\log(7,5 \cdot 10^{-6}) = 5,125$.



PROBLEMA 17

a)

El ácido acético es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	-x	x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	c - x	x	x

Como el $pH = 3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M} = x$, valor que al sustituirlo en la expresión de la constante de acidez, proporciona:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{c - x}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-3})^2}{c - 10^{-3}} \Rightarrow c = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La concentración molar de ácido acético en disolución es de $5,66 \cdot 10^{-2}$.

La masa de ácido acético disuelto es:

$$0,4 \text{ L disolución} \cdot \frac{5,66 \cdot 10^{-2} \text{ moles de ácido acético}}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{60 \text{ g de ácido acético}}{1 \text{ mol de ácido acético}} = 1,36 \text{ g de ácido acético}$$

La masa de ácido acético en la disolución es de 1,36 gramos.

b)

El grado de ionización medido en tanto por uno, es:

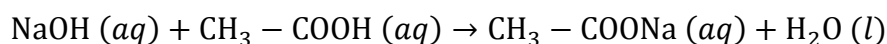
$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = \frac{10^{-3}}{5,66 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-2}$$

El grado de ionización del ácido acético es del 1,77%.



c)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre el NaOH y el ácido acético es:



El volumen necesario para neutralizar 0,4 L de ácido acético $5,66 \cdot 10^{-2}$ M será:

$$0,4 \text{ L de CH}_3 - \text{COOH}, 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \frac{5,66 \cdot 10^{-2} \text{ moles de CH}_3 - \text{COOH}}{1 \text{ L de CH}_3 - \text{COOH}, 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de CH}_3 - \text{COOH}}$$
$$= 0,0226 \text{ L NaOH}, 1 \text{ M}$$

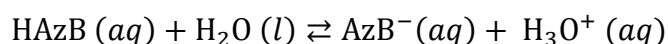
Son necesarios para neutralizar esta cantidad de ácido acético, 22,6 mL de NaOH, 1 M.

PROBLEMA 18

a)

Consideremos HAzB como la forma no ionizada del azul bromotimol, y AzB^- su base conjugada. Dado el valor pequeño de su constante de ionización, se observa que es un ácido débil.

Al disolver azul de bromotimol en agua se produce el siguiente equilibrio químico de disociación del ácido:



siendo HAzB (aq) amarillo y $\text{AzB}^- (\text{aq})$ azul.

La constante de acidez del azul de bromotimol vendrá dada por:

$$K_a = \frac{[\text{AzB}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAzB}]}$$

Cuando en la disolución hay un 90,9% de forma molecular, HAzB, habrá entonces un 9,1% del ion AzB^- , y la disolución presentará un color amarillo.

La concentración de iones hidronio, será en ambos casos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HAzB}]}{[\text{AzB}^-]} = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{90,9}{9,1} = 9,99 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$



$$pH = -\log(9,99 \cdot 10^{-7}) = 6,0$$

Cuando en la disolución hay un 80% de forma ionizada, AzB^- , habrá un 20% de $HAzB$ no ionizado, predominando el color azul en la disolución.

La concentración de iones hidronio será, en este caso:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HAzB]}{[AzB^-]} = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{20}{80} = 2,50 \cdot 10^{-8} M$$

$$pH = -\log(2,50 \cdot 10^{-8}) = 7,6$$

El intervalo de viraje del azul de bromotimol será entre 6,0 y 7,6 de pH de la disolución.

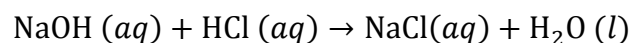
b)

Es una neutralización de un ácido fuerte, ácido clorhídrico, con una base fuerte, hidróxido de sodio, por lo que si la disolución presenta un color será debido a que hay una sustancia de las dos que se encuentra en exceso, de acuerdo con lo visto en el apartado anterior. Según los datos del problema, la mezcla de ambas sustancias nos dará los siguientes números de moles:

$$20 \text{ mL de HCl } 0,03 \text{ M} \cdot \frac{1 \text{ L HCl } 0,03 \text{ M}}{1 \text{ 000 mL HCl } 0,03 \text{ M}} \cdot \frac{0,03 \text{ moles de HCl}}{1 \text{ L de HCl } 0,03 \text{ M}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ moles de HCl}$$

$$50 \text{ mL de NaOH } 0,01 \text{ M} \cdot \frac{1 \text{ L NaOH } 0,01 \text{ M}}{1 \text{ 000 mL NaOH } 0,01 \text{ M}} \cdot \frac{0,01 \text{ moles de NaOH}}{1 \text{ L de NaOH } 0,01 \text{ M}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de NaOH}$$

Teniendo en cuenta la relación de moles en la reacción es 1 a 1:



Se deduce que el ácido clorhídrico está en exceso:

$$6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ moles de HCl}$$

Por lo que hay un exceso de ácido, y el

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } H_3O^+}{0,07 \text{ L de disolución}}\right) = 2,85$$



Y la disolución presentará un color amarillo.

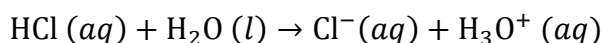
PROBLEMA 19

a)

Se trata de dos disoluciones ácidas: ácido clorhídrico, ácido fuerte completamente disociado, y el ácido etanoico, $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, ácido débil, parcialmente ionizado.

Como se dispone del mismo volumen de ambas disoluciones, las concentraciones iniciales también son iguales, por tanto, la disolución de HCl tiene mayor concentración de iones hidronio, que hará que esta sea más ácida.

Veámoslo:

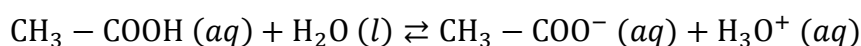


$$[\text{HCl}] = [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,05 = 1,3$$

El pH de la disolución de ácido clorhídrico es de 1,3.

Para el caso del ácido acético es necesaria la tabla de equilibrio de la ionización, ya que es un ácido débil parcialmente ionizado.



Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c	0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$-x$	x	x
Cantidades finales en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05 - x}$$

Utilizando la hipótesis de que $x < 0,05$, se puede aproximar $0,05 - x \approx 0,05$,

resultando:



$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(x)^2}{0,05} \Rightarrow c = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(9,5 \cdot 10^{-4}) = 3,02$$

El pH de la disolución de ácido acético es de 3,02.

b)

Como la disolución de ácido clorhídrico es más ácida, es a la que hay que añadir agua hasta el valor del pH de la disolución de ácido acético, 3,02.

Calculamos los moles de HCl contenidos en la disolución para posteriormente a través de la molaridad, que nos produce el pH deseado, hallar el volumen de agua.

Considerando los volúmenes aditivos:

$$15 \text{ mL HCl } 0,05 \text{ M} \cdot \frac{1 \text{ L de HCl } 0,05 \text{ M}}{1000 \text{ mL de HCl } 0,05 \text{ M}} \cdot \frac{0,05 \text{ moles de HCl}}{1 \text{ L de HCl } 0,05 \text{ M}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de HCl}$$

$$\frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de HCl}}{(0,015 + V) \text{ L de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol de HCl}} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow V = 0,774 \text{ L de agua}$$

Hay que añadir 774 mL de agua a la disolución de ácido clorhídrico para que tenga el mismo pH de la disolución menos ácida.

PROBLEMA 20

a)

Utilizando los datos del problema podremos hallar el volumen necesario del ácido comercial, utilizando el desarrollo de factores:

$$0,5 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M} \cdot \frac{0,1 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M}} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de HCl comercial}}{37 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mL HCl comercial}}{1,19 \text{ g de HCl comercial}} = 4,1 \text{ mL HCl comercial}$$

La cantidad de ácido comercial que debe utilizarse es de 4,1 mL.



b)

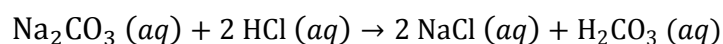
Para realizar la valoración se pesa la muestra en un matraz Erlenmeyer de 100 mL, se añade un poco de agua destilada y se agita hasta su disolución. A continuación, se añaden dos gotas del indicador adecuado.

Se llena la bureta con la disolución de ácido clorhídrico 0,1 M, se quita el aire y se enrasa.

Se coloca el matraz Erlenmeyer con la disolución básica bajo la bureta, se abre la llave y se deja caer, gota a gota, la disolución ácida, a la vez que se agita el matraz para que cambie de color el indicador. En ese instante se lee el volumen de disolución ácida consumida.

c)

La reacción entre el HCl y el Na₂CO₃ es la siguiente:



$$\frac{0,150 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3}{25,9 \text{ mL HCl } 0,1 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{2 \text{ moles de HCl}}{1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ 000 ml de HCl } 0,1 \text{ M}}{1 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M}}$$
$$= 0,109 \text{ M de HCl}$$

El error cometido al preparar la disolución de HCl ha sido de:

$$E = \frac{0,109 - 0,100}{0,109} \cdot 100 = 8,3\%$$

El error al tomar la disolución como 0,1 M en lugar de 0,109 M fue del 8,3%.

d)

Los productos de la reacción son NaCl, sal que procede de un ácido y una base fuertes, por lo que no sufre hidrólisis y por ello no afecta al *pH* de la disolución.

El H₂CO₃ (aq) será la sustancia que quede en disolución, por lo que tendrá un *pH* ácido (<7).



El indicador adecuado para esta valoración tendrá que tener un $pK_{\text{indicador}}$ ácido, es decir, la zona de viraje deberá incluir el pH del punto final de la valoración. De acuerdo con este criterio, de los dos indicadores propuestos el más adecuado es el verde de bromocresol que vira entre el pH 4 y 6, ya que el otro, la fenolftaleína tiene un intervalo entre 8 y 10 de pH que no recogería el carácter ácido de la disolución resultante.

PROBLEMA 21

a)

Para preparar un litro de amoníaco 0,5 M:

$$1 \text{ L NH}_3 \text{ 0,5 M} \cdot \frac{0,5 \text{ moles de NH}_3}{1 \text{ L de NH}_3 \text{ 0,5 M}} \cdot \frac{17 \text{ g de NH}_3}{1 \text{ mol de NH}_3} = 8,5 \text{ g de NH}_3$$

Como se dispone de una disolución comercial de riqueza en masa del 25%:

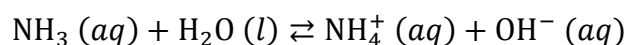
$$8,5 \text{ g de NH}_3 \cdot \frac{100 \text{ g de NH}_3 \text{ al 25\%}}{25 \text{ g de NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL de NH}_3 \text{ al 25\%}}{0,904 \text{ g de NH}_3 \text{ al 25\%}} = 37,6 \text{ mL de NH}_3 \text{ al 25 \%}$$

Son necesarios 37,6 mL de amoníaco al 25% en masa y densidad 0,904 g/mL.

Al preparar las disoluciones los volúmenes no se consideran aditivos, por tanto, el volumen de agua añadido es imposible de calcular.

b1)

La reacción química correspondiente a la ionización del amoníaco en agua es:



Confeccionando la tabla de ionización del amoníaco, obtenemos:



	$\text{NH}_3 (aq)$	$+ \text{H}_2\text{O} (l)$	$\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (aq)$	$+ \text{OH}^- (aq)$
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c_0		0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	$-x$		x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$c_0 - x$		x	x

$$K_a = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{c_0 - x} = \frac{x^2}{0,5 - x}$$

Considerando que $x < 0,05$, es posible aproximar $c_0 - x \approx c_0$, resultando:

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,5} \Rightarrow x = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

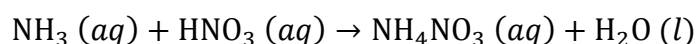
Luego:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \qquad [\text{NH}_3] = (0,5 - 3,0 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 0,497 \text{ M}$$

La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio alcalino.

b2)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre el amoníaco y el ácido nítrico es:



Cuando se añaden 5,45 g de HNO_3 , el número de moles de cada uno de los reactivos es:

$$5,45 \text{ g de HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de HNO}_3}{63 \text{ g de HNO}_3} = 0,087 \text{ moles de HNO}_3$$

$$1 \text{ 000 mL de NH}_3 \text{ 0,5 M} \cdot \frac{1 \text{ L de NH}_3 \text{ 0,5 M}}{1 \text{ 000 mL de NH}_3 \text{ 0,5 M}} \cdot \frac{0,5 \text{ moles de NH}_3}{1 \text{ L de NH}_3 \text{ 0,5 M}} = 0,5 \text{ moles de NH}_3$$

La relación molar entre ambos ácidos es:

$$\frac{0,087 \text{ moles de HNO}_3}{0,5 \text{ moles de NH}_3} = 0,17$$



Como la relación molar entre ambos ácidos es menor que uno, quiere decir que sobra amoníaco, por lo que el ácido nítrico es el reactivo limitante.

Calculamos el exceso de amoníaco. Para ello, a través de la estequiometría de la reacción, relacionamos el ácido nítrico con el amoníaco:

$$0,087 \text{ moles de HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de NH}_3}{1 \text{ mol de HNO}_3} = 0,087 \text{ moles de NH}_3$$

$$0,5 \text{ moles de NH}_3 \text{ inicial} - 0,087 \text{ moles de NH}_3 \text{ consumidos} = 0,413 \text{ moles de NH}_3 \text{ en exceso}$$

La concentración inicial de la disolución resultante, considerando que no ha existido variación de volumen, es:

$$c_0 = \frac{0,413 \text{ moles de NH}_3}{1 \text{ L de disolución}} = 0,413 \text{ M}$$

Utilizando la misma tabla del equilibrio de hidrólisis del amoníaco del primer apartado b1), se obtiene, análogamente:

$$K_a = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{c_0 - x} = \frac{x^2}{0,413 - x}$$

Considerando que $x < 0,05$, es posible aproximar $c_0 - x \approx c_0$, resultando:

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,413} \Rightarrow x = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

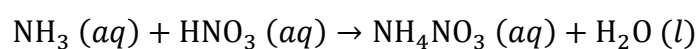
Luego:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} \qquad [\text{NH}_3] = (0,413 - 2,7 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 0,410 \text{ M}$$

La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio alcalino.

b3)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre el amoníaco y el ácido nítrico es la misma que la del apartado anterior:



Cuando se añaden 32,5 g de HNO_3 el número de moles de cada uno de los reactivos es:



$$32,5 \text{ g de HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de HNO}_3}{63 \text{ g de HNO}_3} = 0,516 \text{ moles de HNO}_3$$

$$1\,000 \text{ mL de NH}_3 \text{ } 0,5 \text{ M} \cdot \frac{1 \text{ L de NH}_3 \text{ } 0,5 \text{ M}}{1\,000 \text{ mL de NH}_3 \text{ } 0,5 \text{ M}} \cdot \frac{0,5 \text{ moles de NH}_3}{1 \text{ L de NH}_3 \text{ } 0,5 \text{ M}} = 0,5 \text{ moles de NH}_3$$

La relación molar entre ambos ácidos es:

$$\frac{0,516 \text{ moles de HNO}_3}{0,5 \text{ moles de NH}_3} = 1,03$$

Como la relación molar entre ambos ácidos es mayor que uno, quiere decir que sobra ácido nítrico, por lo que el amoníaco es el reactivo limitante, *que se consume completamente*: $[\text{NH}_3] = 0 \text{ M}$.

A través de la estequiometría de la reacción, relacionamos el amoníaco con el ácido nítrico:

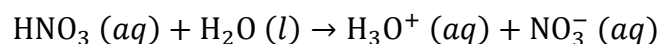
$$0,500 \text{ moles de NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de HNO}_3}{1 \text{ mol de NH}_3} = 0,500 \text{ moles de HNO}_3$$

$$\begin{aligned} &0,516 \text{ moles de HNO}_3 \text{ inicial} - 0,500 \text{ moles de HNO}_3 \text{ consumidos} \\ &= 0,016 \text{ moles de HNO}_3 \text{ en exceso} \end{aligned}$$

La concentración inicial de la disolución de HNO₃ resultante, considerando que no ha existido variación de volumen, es:

$$c_0 = \frac{0,016 \text{ moles de HNO}_3}{1 \text{ L de disolución}} = 0,016 \text{ M}$$

El HNO₃ es un ácido fuerte, que se encuentra totalmente disociado en iones de acuerdo con la ecuación siguiente:



Luego:

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,016 \text{ M}$$

La $[\text{OH}^-]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio ácido.



PROBLEMA 22

a)

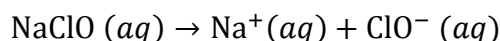
La concentración de esta disolución es:

$$c_0 = \frac{5 \text{ g de NaClO}}{100 \text{ g de lejía}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaClO}}{74,5 \text{ g de NaClO}} \cdot \frac{1 \text{ g de lejía}}{1 \text{ mL de lejía}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL de lejía}}{1 \text{ L de lejía}} = 0,67 \text{ M}$$

La molaridad del hipoclorito de sodio en la lejía es 0,67 M.

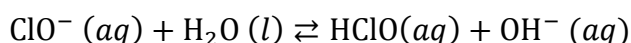
b)

El hipoclorito de sodio, NaClO, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion Na^+ no se hidroliza ya que procede del NaOH que es una base fuerte.

El ion ClO^- se hidroliza produciendo iones OH^- según la reacción:



La tabla del equilibrio de la ionización es la siguiente:

	$\text{ClO}^- (aq)$	$\text{H}_2\text{O} (l)$	$\text{HClO} (aq)$	$\text{OH}^- (aq)$
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c_0	0	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	$-x$		x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$c_0 - x$		x	x

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Según los datos del problema $pK_a = 7,5 \Rightarrow K_a = 10^{-7,5} = 3,16 \cdot 10^{-8}$.

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del hipoclorito se calcula mediante la siguiente igualdad:

$$K_b (\text{ClO}^-) = \frac{K_w}{K_a (\text{HClO})} = \frac{10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-8}} = 3,16 \cdot 10^{-7}$$



Sustituyendo los valores, y haciendo la hipótesis de que $x < 0,05$, entonces podemos aproximar $c_0 - x \approx c_0$, resulta:

$$3,16 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{c_0 - x} \approx \frac{x^2}{c_0} \Rightarrow x = \sqrt{0,67 \cdot 3,16 \cdot 10^{-7}} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

c)

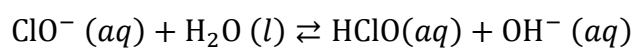
Para calcular el pH de la lejía:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log(4,6 \cdot 10^{-4}) = 10,67$$

El pH de la disolución de lejía es de 10,67.

d)

Si se desea que el pH baje hasta 6,5 se debe añadir ácido clorhídrico, HCl , ya que los iones H_3O^+ liberados por el ácido reaccionan con los OH^- producidos en la hidrólisis del ClO^- :



e)

Si el pH de la lejía es 6,5:

$$pOH = 7,5 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-7,5} \text{ M} = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio:

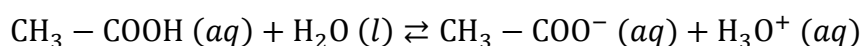
$$\frac{[HClO]}{[ClO^-]} = \frac{[OH^-]}{K_b (ClO^-)} = \frac{3,16 \cdot 10^{-8}}{3,16 \cdot 10^{-7}} = \frac{1}{10}$$

El cociente entre las concentraciones del ácido hipocloroso y del ion hipoclorato(1-) es de 1 a 10.

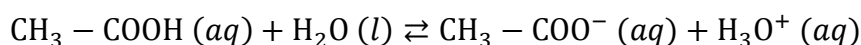
PROBLEMA 23

a)

El ácido acético es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación y de la concentración inicial del ácido acético es:



Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	c_0	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	$-c_0 \cdot \alpha$	$c_0 \cdot \alpha$	$c_0 \cdot \alpha$
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$c_0 \cdot (1 - \alpha)$	$c_0 \cdot \alpha$	$c_0 \cdot \alpha$

Donde $c_0 = 0,01 \text{ M}$.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = \frac{(0,01 \cdot \alpha)^2}{0,01 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,01 \cdot 0,042^2}{1 - 0,042} = 1,84 \cdot 10^{-5}$$

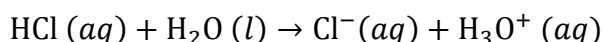
La constante de ionización del ácido acético es de $1,84 \cdot 10^{-5}$.

b)

Si ambas disoluciones tienen el mismo *pH* deben tener idéntico valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Para la disolución de ácido acético, este valor es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \cdot \alpha = 0,01 \cdot 0,042 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Como el ácido clorhídrico es un ácido fuerte, se encuentra completamente disociado en iones de acuerdo con la ecuación:



Por este motivo se cumple:

$$[\text{HCl}] = [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3 - \text{COOH}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración de la disolución de ácido clorhídrico es de $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

PROBLEMA 24

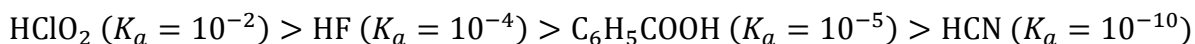
a)

La fuerza de un ácido viene determinada por el valor de su constante de acidez, K_a .

Cuanto mayor es este valor mayor es su acidez.



Los ácidos dados, ordenados de mayor a menor acidez son:



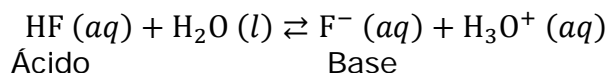
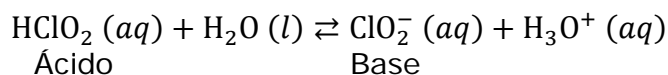
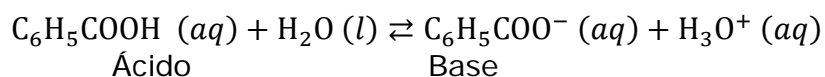
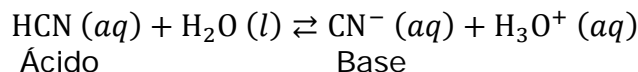
b)

Como se trata de ácidos débiles, a igualdad de concentración, el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y, por tanto, del pH , solo depende del valor de la constante de acidez.

Por este motivo, tendrá menor pH la disolución del ácido con mayor constante de acidez. En este caso, se trata del HClO_2 .

c)

Los equilibrios en disolución de los ácidos dados son:



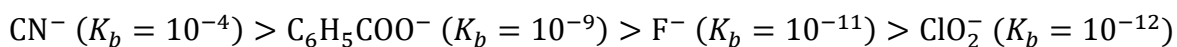
d)

La fuerza de una base viene determinada por el valor de su constante de basicidad, K_b . Cuanto mayor es este valor, mayor es su basicidad y, menor es el valor de la constante de acidez, K_a . Por este motivo, el orden de basicidad es el opuesto al orden de acidez.

Para calcular la constante de basicidad se usa la siguiente relación:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

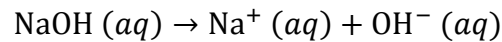
Las bases conjugadas ordenadas de mayor a menor basicidad son:



PROBLEMA 25

a)

El hidróxido de sodio es una base fuerte que se encuentra completamente disociada en sus iones, de acuerdo con la ecuación:



El número de moles de OH^- contenidos en la disoluciones que se mezclan es:

$$20 \cdot 10^{-3} \text{ L de NaOH } 0,5 \text{ M} \cdot \frac{0,5 \text{ moles de NaOH}}{1 \text{ L de NaOH } 0,5 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol de OH}^-}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,01 \text{ moles de OH}^-$$

$$10 \cdot 10^{-3} \text{ L de NaOH } 0,25 \text{ M} \cdot \frac{0,25 \text{ moles de NaOH}}{1 \text{ L de NaOH } 0,25 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol de OH}^-}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,0025 \text{ moles de OH}^-$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración molar de la disolución resultante es:

$$c = \frac{(0,01 + 0,0025) \text{ moles de OH}^-}{(20 + 10) \cdot 10^{-3} \text{ L de disolución}} = 0,417 \text{ M}$$

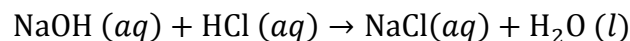
El pOH y el pH de esta disolución son:

$$pOH = -\log 0,417 = 0,38 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 13,62$$

El pH de la disolución resultante es de 13,62.

b)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre el NaOH y el HCl es:



Relacionando el NaOH con el HCl :

$$12,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,0125 \text{ moles de HCl}$$

El volumen de disolución de HCl del 20% de riqueza que corresponde es:

$$\begin{aligned} 0,0125 \text{ moles de HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g de HCl al } 20\%}{20 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mL de HCl al } 20\%}{1,056 \text{ g de HCl al } 20\%} \\ = 2,2 \text{ mL de HCl al } 20\% \end{aligned}$$



Para neutralizar la disolución propuesta son necesarios 2,2 mL de ácido clorhídrico comercial.

c)

La concentración de la disolución de ácido clorhídrico expresada como molaridad y g/L es:

$$\frac{20 \text{ g de HCl}}{100 \text{ g de HCl al 20\%}} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCl}}{36,5 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1,056 \text{ g de HCl al 20\%}}{1 \text{ mL de HCl al 20\%}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL de HCl al 20\%}}{1 \text{ L de HCl al 20\%}} = 5,8 \text{ M}$$

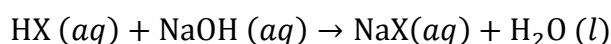
$$\frac{20 \text{ g de HCl}}{100 \text{ g de HCl al 20\%}} \cdot \frac{1,056 \text{ g de HCl al 20\%}}{1 \text{ mL de HCl al 20\%}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL de HCl al 20\%}}{1 \text{ L de HCl al 20\%}} = 211 \text{ g/L}$$

La concentración de la disolución de ácido clorhídrico corresponde a 5,8 M y a 211 g/L.

PROBLEMA 26

a)

La neutralización es completa, ambas sustancias tienen un protón y un hidroxilo, por lo que el número de moles empleados en la neutralización son iguales, en virtud de la reacción:



La concentración del ácido es:

$$c_0 = \frac{0,0640 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 18,22 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,0466 \text{ M}$$

La molaridad del ácido monoprótico débil es de 0,0466 M.

b)

Constante de acidez para 0% valorado.

Con un porcentaje del 0% valorado el $pH = 3,39 \Rightarrow [H^+]_{0\%} = 10^{-3,39} = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.



La tabla del equilibrio de ionización del ácido débil nos indica que el valor de la concentración del protón, que es $4,07 \cdot 10^{-4}$, también es igual a $c_0 \cdot \alpha$, siendo el grado de disociación α :

	HX (aq) + H ₂ O (l) ⇌	X ⁻ (aq) +	H ₃ O ⁺ (aq)
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	0,0466	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	-0,0466 · α	0,0466 · α	0,0466 · α
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	0,0466 · (1 - α)	0,0466 · α	0,0466 · α

Resultando ahora que el valor del grado de disociación es:

$$4,07 \cdot 10^{-4} = 0,0466 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = 8,73 \cdot 10^{-3}$$

Sustituyendo:

$$K_a = \frac{[X^-] \cdot [H_3O^+]}{[HX]} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,0466 \cdot (8,73 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 8,73 \cdot 10^{-3}} = 3,58 \cdot 10^{-6}$$

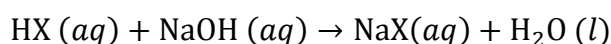
Si en lugar de calcular el grado de disociación se considera $c_0 \cdot \alpha = x$ y haciendo aproximaciones en la constante de acidez, dado que este valor es muy pequeño, obtenemos:

$$K_a = \frac{[X^-] \cdot [H_3O^+]}{[HX]} = \frac{x^2}{c_0 - x} \approx \frac{x^2}{c_0} = \frac{(4,07 \cdot 10^{-4})^2}{0,0466} = 3,55 \cdot 10^{-6}$$

Que como se observa tiene una diferencia pequeña en el valor de la constante de acidez: de $3,55 \cdot 10^{-6}$ a $3,58 \cdot 10^{-6}$. Por lo tanto, utilizaremos en adelante el método aproximado, dado que es más sencillo para los cálculos.

Constante de acidez para el 33,3% valorado.

La concentración inicial ha variado, ya que la disolución ha reaccionado en un 33,3% de acuerdo con la reacción



Es decir, hay un 33,3% menos de ácido débil y de hidróxido de sodio, debido a que ambos han reaccionado, por lo que la concentración que ha reaccionado es:

$$c_0 = \frac{0,0640 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 18,22 \text{ mL} \cdot 0,333}{25 \text{ mL}} = 0,0155 \text{ M}$$

Con un 33,3% valorado el

$$pH = 5,14 \Rightarrow [H^+]_{33\%} = 10^{-5,14} = 7,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

La tabla del equilibrio sería ahora:

	$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$	$X^-(aq) +$	$H_3O^+(aq)$
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,0466	0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-0,0155	0,0155	
Cantidades finales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,0311	0,0155	$7,24 \cdot 10^{-6}$

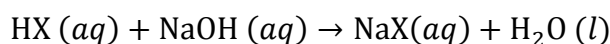
La constante de acidez será, haciendo las aproximaciones mencionadas anteriormente:

$$K_a = \frac{[X^-] \cdot [H_3O^+]}{[HX]} \approx \frac{7,24 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0155}{0,0311} = 3,61 \cdot 10^{-6}$$

La constante de acidez al haberse valorado un 33,3% del ácido es de $3,61 \cdot 10^{-6}$.

Constante de acidez para el 66,7% valorado.

La concentración inicial ha variado, ya que la disolución ha reaccionado en un 66,7% de acuerdo con la reacción



Es decir, hay un 66,7% menos de ácido débil y de hidróxido de sodio, debido a que ambos han reaccionado, por lo que la concentración que ha reaccionado es:

$$c_0 = \frac{0,0640 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 18,22 \text{ mL} \cdot 0,667}{25 \text{ mL}} = 0,0311 \text{ M}$$

Con un 66,7% valorado el

$$pH = 5,74 \Rightarrow [H^+]_{66\%} = 10^{-5,74} = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



La tabla del equilibrio sería ahora:

	$\text{HX (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons$	$\text{X}^- \text{ (aq)} +$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,0466	0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-0,0311	0,0311	
Cantidades finales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,0155	0,0311	$1,82 \cdot 10^{-6}$

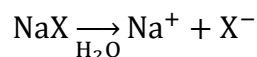
La constante de acidez será, haciendo las aproximaciones mencionadas anteriormente:

$$K_a = \frac{[\text{X}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HX}]} \approx \frac{1,82 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0311}{0,0155} = 3,65 \cdot 10^{-6}$$

La constante de acidez al haberse valorado un 66,7% del ácido es de $3,65 \cdot 10^{-6}$.

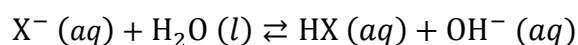
c)

En la reacción entre un ácido débil y una base fuerte siempre tendrá lugar la hidrólisis del ácido débil ya que la base fuerte no sufre hidrólisis. El producto de la valoración se encuentra disociado en sus iones:



El ion Na^+ procede de una base fuerte, por lo que no sufre hidrólisis.

El ion X^- procede de un ácido débil, por lo que sufre hidrólisis, cuya reacción es:



El ion X^- procede íntegramente de la disolución original del ácido débil HX por lo que su concentración inicial será:

$$c_X = \frac{0,0466 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ mL}}{(25 + 18,22) \text{ mL}} = 0,027 \text{ M}$$

La tabla del equilibrio será:



	$X^- (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons$	$HX (aq) +$	$OH^- (aq)$
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	0,027	0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	-x	x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	0,027 - x	x	x

El ion X⁻ se comporta como base, por lo que la constante necesaria será la de basicidad, cuya expresión es:

$$K_b = \frac{[HX] \cdot [OH^-]}{[X^-]} = \frac{x^2}{0,027 - x} \approx \frac{x^2}{0,027}$$

Para hallar la constante de basicidad utilizamos la relación: $K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$.

Como no se aporta el valor de la constante de acidez, se utilizará la media aritmética de los valores hallados en el apartado anterior.

Calculando:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{\left(\frac{3,59 + 3,61 + 3,65}{3}\right) \cdot 10^{-6}} = 2,76 \cdot 10^{-9}$$

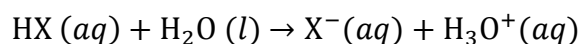
$$2,76 \cdot 10^{-9} = \frac{x^2}{0,027} \Rightarrow x = 8,63 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(8,63 \cdot 10^{-6}) = 5,06 \Rightarrow pH = 8,93$$

El pH de la disolución en el punto de equivalencia es de 8,93.

d)

Si el pH = 6 ⇒ [H₃O⁺] = 10⁻⁶ M, y la reacción en medio acuoso del ácido débil está ionizada:



Según se ha visto anteriormente:

$$K_a = 3,62 \cdot 10^{-6} = \frac{[X^-] \cdot [H_3O^+]}{[HX]} = \frac{[X^-] \cdot 10^{-6}}{0,0466} \Rightarrow [X^-] = 0,169 \text{ M}$$

Como en la reacción de valoración la relación es 1 mol de X^- reacciona con 1 mol de Na^+ , calculamos el número de moles de X^- presentes en la concentración hallada:

$$\text{Moles de } X^- = 0,169 \text{ M} \cdot 0,150 \text{ L disolución} = 0,0253$$

El número de moles de la sal NaX que deben añadirse a la disolución para que el pH sea 6, es de 0,0253.

PROBLEMA 27

a) y b)

Con los datos aportados por el enunciado del problema, la tabla del equilibrio de la ionización de la anilina es:

	$C_6H_5NH_2 (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ (aq) + OH^- (aq)$		
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	0,180	0	0
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	$0,180 - 8,80 \cdot 10^{-6}$	$8,80 \cdot 10^{-6}$	$8,80 \cdot 10^{-6}$

Su constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+] \cdot [OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} = \frac{(8,80 \cdot 10^{-6})^2}{0,180 - 8,80 \cdot 10^{-6}} = 4,30 \cdot 10^{-10}$$

La constante de basicidad tiene un valor de $4,30 \cdot 10^{-10}$.



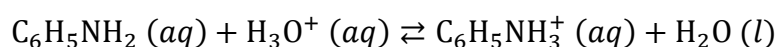
c)

El grado de disociación medido en tanto por uno es:

$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = \frac{8,80 \cdot 10^{-6}}{0,18} = 4,9 \cdot 10^{-5}$$

El porcentaje de ionización de la anilina es de $4,9 \cdot 10^{-3}$.

d)



La constante del equilibrio cumple la condición:

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{([\text{H}_2\text{O}])^2}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_b}{K_w}$$

Calculando:

$$K = \frac{4,30 \cdot 10^{-10}}{10^{-14}} = 4,30 \cdot 10^4$$

La constante de equilibrio para la reacción propuesta, tiene un valor de $4,30 \cdot 10^4$.

e1)

Para un $pH = 7,75 \Rightarrow pOH = 14 - 7,75 = 6,25 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-6,25} = 5,62 \cdot 10^{-7} \text{M}$

A través de la expresión de la constante de basicidad se halla el valor del cociente:

$$K_b = 4,30 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} \cdot 5,62 \cdot 10^{-7}$$

Haciendo cálculos, resulta que el valor del cociente pedido es $7,65 \cdot 10^{-4}$:

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = 7,65 \cdot 10^{-4}$$

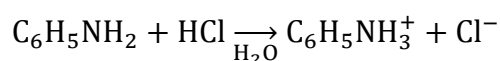


e2)

El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que proporciona su protón a la anilina, por lo que para obtener la cantidad de HCl requerida, necesitamos una cantidad en moles de $C_6H_5NH_2$ multiplicada por el ratio obtenido en e1):

$$\text{Moles de } C_6H_5NH_2 = 0,180 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 7,65 \cdot 10^{-4} = 3,44 \cdot 10^{-5}$$

Tal como se ha dicho, la reacción entre el ácido clorhídrico y la anilina es de 1 mol a 1 mol de reactivos:



Por lo que el número de moles necesarios de anilina es también $3,44 \cdot 10^{-5}$, en consecuencia su volumen será:

$$3,44 \cdot 10^{-5} \text{ moles de HCl} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{0,050 \text{ moles de HCl}} = 6,88 \cdot 10^{-4} \text{ L}$$

Son necesarios 0,688 mL de ácido clorhídrico.

PROBLEMA 28

a)

	$HA (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons$	$A^- (aq) +$	$H_3O^+ (aq)$
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot L^{-1}$)	0,5	0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot L^{-1}$)	$-x$	x	x
Cantidades finales en equilibrio ($\text{mol} \cdot L^{-1}$)	$0,5 - x$	x	x



Para abreviar denominemos al ácido butanoico $C_3H_7COOH = HA$ y $A^- = C_3H_7COO^-$.

La constante de acidez de este ácido tendrá la expresión:

$$K_a = 1,51 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{0,5 - x}$$

Haciendo aproximaciones, dado que x es muy pequeño:

$$1,51 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,5 - x} \approx \frac{x^2}{0,5} \Rightarrow x = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La $[H^+] = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

b)

Hallamos el número inicial de moles del ácido:

$$0,0350 \text{ L} \cdot 0,5 \text{ M} = 0,0175 \text{ moles de HA.}$$

Hallamos el número de moles de KOH añadidos:

$$0,010 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ M} = 0,0020 \text{ moles de OH}^- \text{ añadidos}$$

Hallamos la molaridad de H^+ :

$$0,0175 - 0,020 = 0,0155 \text{ moles de HA restan, en } 0,045 \text{ L de disolución}$$

$$M(\text{HA}) = \frac{0,0155 \text{ moles de HA}}{0,045 \text{ L}} = 0,344 \text{ M}$$

$$[A^-] = \frac{0,020 \text{ moles de } A^-}{0,045 \text{ L}} = 0,0444 \text{ M}$$

Existe una cantidad inicial del ácido HA, 0,0175 moles, al que se le añaden 0,020 moles de la base KOH. El ácido y la base reaccionan, restando sin reaccionar la diferencia entre ambas cantidades, ya que el ácido es monoprótico y requiere



solamente de un ion hidroxilo, que aporta el hidróxido de potasio, es decir, 0,0155 moles de HA.

La cantidad en disolución está formada por 10 mL añadidos de KOH más 25 mL de HA, lo que nos permite hallar su molaridad.

En el equilibrio de disociación del ácido HA (tabla del equilibrio de ionización), la

$$[A^-] = [H^+] = 0,0444 \text{ M}$$

Sustituyendo estos valores en la constante de acidez:

$$K_a = 1,51 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot 0,0444}{0,344} \Rightarrow [H^+] = 1,17 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -\log(1,17 \cdot 10^{-4}) = 3,93.$$

Después de añadir 10 mL de KOH, el pH = 3,93.

c)

En la mitad del punto de equivalencia se dará cuando

$$[HA] = [A^-]$$

y, resulta, de sustituir en la constante de acidez:

$$[H^+] = K_a = 1,51 \cdot 10^{-5}.$$

$$pH = -\log(1,51 \cdot 10^{-5}) = 4,82$$

El pH a mitad de la valoración es 4,82.

d)

Los moles iniciales de HA, 0,0175 moles, en el punto de equivalencia, son consumidos cuando se añaden 0,0175 moles de la base OH⁻.



Por lo tanto,

$$0,0175 \text{ moles de OH}^- \cdot \frac{1 \text{ L de disolución}}{0,2 \text{ moles de OH}^-} = 0,0875 \text{ L}$$

Para alcanzar el punto de equivalencia son necesario 87,5 mL de KOH.

e)

El volumen total en el punto de equivalencia = $0,0875 \text{ L} + 0,0350 \text{ L} = 0,1225 \text{ L}$

En el punto de equivalencia todo el ácido HA se ha convertido a A^- , por ello:

$$[A^-] = \frac{0,0175 \text{ moles}}{0,1225 \text{ L}} = 0,143 \text{ M}$$

Como HA es un ácido débil, A^- sufrirá hidrólisis, de acuerdo con la tabla de disociación siguiente:

	$A^- (aq)$	$H_2O (l)$	\rightleftharpoons	$HA (aq)$	$+ OH^- (aq)$
Cantidades iniciales (mol · L ⁻¹)	0,143			0	0
Cantidades que reaccionan (mol · L ⁻¹)	-x			x	x
Cantidades finales en equilibrio (mol · L ⁻¹)	0,143 - x			x	x

Como la reacción es de una base, necesitamos la constante de basicidad, que se obtiene a través de la relación:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,51 \cdot 10^{-5}} = 6,62 \cdot 10^{-10}$$

Por tanto, de la expresión de la constante de basicidad se obtiene el valor de x:

$$K_b = 6,62 \cdot 10^{-10} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{0,143 - x} \approx \frac{x^2}{0,143}$$



De donde resulta, haciendo cálculos:

$$[\text{OH}^-] = x = 9,73 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log(9,73 \cdot 10^{-6}) = 5,01 \Rightarrow pH = 8,99$$

El valor del pH en el punto de equivalencia es de 8,99.

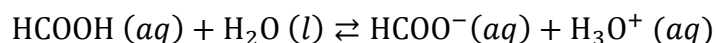
PROBLEMA 29

a)

La concentración molar de la disolución de HCOOH es:

$$c = \frac{10 \text{ g de HCOOH}}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCOOH}}{46 \text{ g de HCOOH}} = 0,217 \text{ M}$$

La ecuación química correspondiente a la ionización del HCOOH en disolución acuosa es:



La tabla del equilibrio de la ionización es:

	$\text{HCOOH} (aq)$	$\text{H}_2\text{O} (l)$	$\text{HCOO}^- (aq)$	$\text{H}_3\text{O}^+ (aq)$
Cantidades iniciales ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_0		0	0
Cantidades que reaccionan ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$-x$		x	x
Cantidades finales en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_0 - x$		x	x

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

El valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ para una disolución que tiene un $pH = 2,2$ es:

$$pH = 2,2 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,2} \text{ M} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



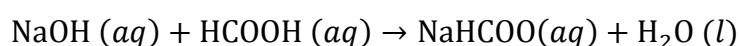
Sustituyendo:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(6,3 \cdot 10^{-3})^2}{0,217 - 6,3 \cdot 10^{-3}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$$

El valor de la constante de acidez es $1,9 \cdot 10^{-4}$.

b)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre el NaOH y el HCOOH es:



Relacionando NaOH con HCOOH, ya que se produce la valoración del ácido de la botella con el hidróxido de sodio:

$$M = \frac{84,7 \cdot 10^{-3} \text{ L de NaOH } 1,0 \text{ M} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ L de NaOH } 1,0 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCOOH}}{1 \text{ mol de NaOH}}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ L de disolución}} = 16,94 \text{ M HCOOH}$$

La concentración molar actual de la botella es de 16,94 M.

c)

La concentración de la disolución de HCOOH valorada, expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{16,94 \text{ mol de HCOOH}}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{46 \text{ g de HCOOH}}{1 \text{ mol de HCOOH}} \cdot \frac{1 \text{ L de disolución}}{10^3 \text{ mL de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mL de disolución}}{1,195 \text{ g de disolución}} \cdot 100$$
$$= 65,2\%$$

La diferencia entre este valor y el que proporciona el enunciado representa la cantidad de sustancia que se ha evaporado de la botella:

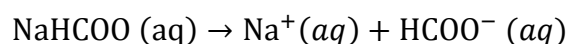
85% teórico-65,2% experimental=19,8% evaporado

d)

El indicador adecuado para una volumetría ácido-base es aquel cuyo pK_a se aproxime más al pH del punto de equivalencia de la reacción de neutralización.

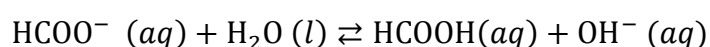


La única sustancia presente en el punto de equivalencia de la reacción estudiada es la sal NaHCOO, procedente de un ácido débil y base fuerte que en disolución acuosa se encuentra ionizada según la ecuación:



El ion Na^+ no se hidroliza ya que procede del hidróxido de sodio, que es una base fuerte.

El ion HCOO^- se hidroliza produciendo iones OH^- según la reacción:



Por lo tanto, el pH del punto de equivalencia de la volumetría es mayor que 7.

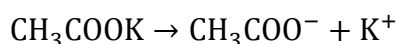
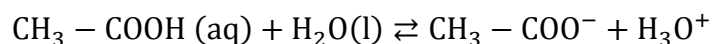
De los dos indicadores propuestos:

- El rojo de metilo (4,2-6,2) no es adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga un $\text{pH} > 7$.
- *El azul de timol (8,0-9,6) sí es adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga un $\text{pH} > 7$.*

PROBLEMA 30

a)

Las reacciones implicadas en la disolución tampón son:



A partir de la disociación de la primera ecuación podremos calcular la concentración de H_3O^+ y luego el pH , o bien éste directamente, a partir de la fórmula:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$



Primer método

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3 - \text{COOH}] \text{ (concentración del ácido)}}{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \text{ (concentración de la sal)}}$$

Sustituyendo los valores:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{0,85} = 0,47 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,47 \cdot 10^{-5}) = 5,33$$

Segundo método

$$\text{p}K_a = -\log(2 \cdot 10^{-5}) = 4,7$$

$$\text{pH} = 4,7 + \log \frac{0,85}{0,2} = 4,7 + 0,628 = 5,328$$

El pH de la disolución tiene el valor de 5,3.

