

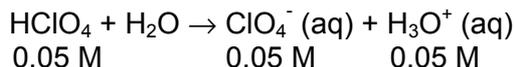
Disoluciones de ácidos y bases

19 PAU *Calcula $[H_3O^+]$ y el pH del medio para:*

- a) *Una disolución de $HClO_4$ 0,05 M.*
- b) *Una disolución de HCl 10^{-9} M.*

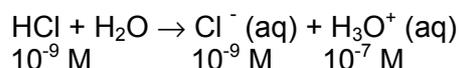


a) El ácido perclórico es un ácido fuerte que está totalmente disociado:



luego la concentración de hidrogeniones $[H_3O^+] = 0,05$ M y su $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,05 = 1,3$.

b) El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que está totalmente disociado:



luego la concentración de hidrogeniones $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M (la de disociación del agua pura YA QUE LA PROCEDENTE DEL ÁCIDO ES MENOR) y su $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7$.

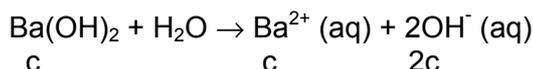


20 PAU *Calcula $[OH^-]$ y el pH del medio para:*

- a) *Una disolución de $Ba(OH)_2$ 0,05 M.*
- b) *Una disolución de $Ba(OH)_2$ 10^{-9} M.*



El $Ba(OH)_2$ es una base fuerte totalmente disociado:



a) $[OH^-] = 2c = 2 \cdot 0,05 = 0,1$ M; $pH = 14 - pOH = 14 - (-\log [OH^-]) = 14 - (-\log(0,1)) = 14 - 1 = 13$.

b) Como la concentración de $[OH^-] = 2c = 2 \cdot 10^{-9}$ M es menor que la proporciona el agua pura, está será:

$[OH^-] = 10^{-7}$ M = $[H_3O^+]$; $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7$.



21 PAU *Tenemos una disolución de C_6H_5COOH (ácido benzoico) 0,05 M. Calcula $[H_3O^+]$ el pH del medio y el grado de ionización del ácido. Dato: $K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$*



Es una ácido débil, cuyo equilibrio de disociación es:

	C ₂ H ₅ COOH	H ₂ O	⇌	C ₂ H ₅ COO ⁻	H ₃ O ⁺
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	cα	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		cα	cα
<i>En el equilibrio</i>	c - cα = c(1 - α)	-		cα	cα

$$K_a = \frac{[C_2H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_2H_5COOH]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = 6,5 \cdot 10^{-5} \Rightarrow c\alpha^2 = 6,5 \cdot 10^{-5} \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{6,5 \cdot 10^{-5}}{0,05}} = 0,036$$

despreciamos α frente a 1, la solución exacta sería α = 0,0354.

$$[H_3O^+] = c\alpha = 0,05 \text{ M} \cdot 0,036 = 0,0018 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log([H_3O^+]) = -\log(0,018) = 2,74.$$



22 PAU *Calcula el pH y el porcentaje de ionización del HF a las siguientes concentraciones: 1 M, 0,1 M y 10⁻⁴ M. ¿Qué conclusión puedes extraer de los resultados? Dato: K_a = 3,5 · 10⁻⁴*



Es una ácido débil, cuyo equilibrio de disociación es:

	HF	H ₂ O	⇌	F ⁻	H ₃ O ⁺
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	cα	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		cα	cα
<i>En el equilibrio</i>	c - cα = c(1 - α)	-		cα	cα

$$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = K_a \Rightarrow c\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

○ Si c = 1 M ; α² + 3,5 · 10⁻⁴α - 3,5 · 10⁻⁴ = 0; cuya solución positiva es α = 0,0185, luego [H₃O⁺] = cα = 1 M · 0,0185 = 0,0185 y pH = -log([H₃O⁺]) = -log(0,0185) = 1,73.

○ Si c = 0,1 M ; 0,1α² + 3,5 · 10⁻⁴α - 3,5 · 10⁻⁴ = 0; cuya solución positiva es α = 0,0574, luego [H₃O⁺] = cα = 0,1 M · 0,0574 = 0,00574 y pH = -log([H₃O⁺]) = -log(0,00574) = 2,24.

○ Si c = 10⁻⁴ M ; 10⁻⁴α² + 3,5 · 10⁻⁴α - 3,5 · 10⁻⁴ = 0; cuya solución positiva es α = 0,812, luego [H₃O⁺] = cα = 10⁻⁴ M · 0,812 = 8,12 · 10⁻⁵ y pH = -log([H₃O⁺]) = -log(8,12 · 10⁻⁵) = 4,09.



23 PAU *Calcula la cantidad (en gramos) de ácido fórmico (HCOOH) que necesitamos para preparar 200 ml de disolución de pH = 2. Dato: K_d = 1,8 · 10⁻⁴*



	HCOOH	H ₂ O	⇌	HCOO ⁻	H ₃ O ⁺
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	x	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		x	x
<i>En el equilibrio</i>	c - x	-		x	x

Si pH = 2 ⇒ [H₃O⁺] = 10^{-pH} = x = 10⁻² M, luego ahora podemos despejar c de la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{c-x} \Rightarrow c = \frac{x^2}{K_a} + x \Leftrightarrow c = \frac{(10^{-2})^2}{1,8 \cdot 10^{-4}} + 10^{-2} = 0,57 \text{ M}$$

Como $c = \frac{m/M}{V} \Leftrightarrow m = c \cdot V \cdot M = 0,57 \cdot 0,200 \cdot 46 = 5,244 \text{ g de HCOOH.}$



24 PAU Una disolución 0,5 M de anilina (C₆H₅NH₂) tiene un pH = 11,2. Determina su Kb y el grado de disociación.



	C ₆ H ₅ NH ₂	H ₂ O	⇌	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	OH ⁻
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	cα	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		cα	cα
<i>En el equilibrio</i>	c - x = c(1 - α)	-		cα	cα

c = 0,5 M.

Como pH = 11,2, [H₃O⁺] = 10^{-pH} = 10^{-11,2} ⇔ [OH⁻] = $\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ = $\frac{10^{-14}}{10^{-11,2}}$ = 1,58 · 10⁻³ además

$$[\text{OH}^-] = c\alpha \Leftrightarrow \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c} = \frac{1,58 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 0,00316 \text{ (3,16 \%)}$$

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,5 \cdot (0,00316)^2}{1-0,00316} = 5,0110^{-6} \text{ M}$$



25 PAU Se disuelven 20 g de trietilamina, (C₂H₅)₃N, en agua hasta conseguir un volumen de 100 ml. Cuando se alcanza el equilibrio, la amina se ha ionizado en un 2,2 %. Calcula el pH de la disolución y la Kb de la amina.



m = 20 g.
V = 100 ml = 0,1 l.
α = 0,022.

La concentración inicial es: $c = \frac{m/M}{V} = \frac{20/101}{0,1} = 1,98 \text{ M}$

El equilibrio de disociación de la base:

	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	H_2O	\rightleftharpoons	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	OH^-
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	$c\alpha$	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		$c\alpha$	$c\alpha$
<i>En el equilibrio</i>	$c - x = c(1 - \alpha)$	-		$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_b = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1,98 \cdot (0,022)^2}{1-0,022} = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_w/[\text{OH}^-]) = -\log (K_w/ c\alpha) = -\log (10^{-14}/1,98 \cdot 0,022) = 12,64.$$

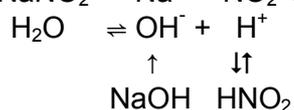


Hidrólisis

26 PAU Haciendo uso de los valores de K_a y K_b que se recogen en las tablas 7.5 y 7.6, indica el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de las siguientes sales:



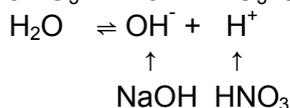
◇ Disociación de la sal: $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$ sal de base fuerte y ácido débil



La hidrólisis es básica:

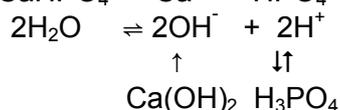


◇ Disociación de la sal: $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$ sal de base fuerte y ácido fuerte

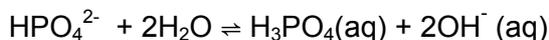


No se da hidrólisis, la disolución es neutra.

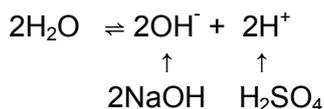
◇ Disociación de la sal: $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ sal de base fuerte y ácido débil



La hidrólisis es básica:

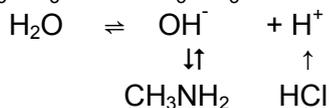


◇ Disociación de la sal: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ sal de base fuerte y ácido fuerte



No se da hidrólisis, la disolución es neutra.

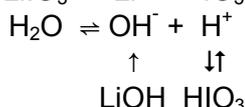
◊ Disociación de la sal: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$ sal de base débil y ácido fuerte



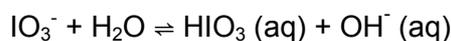
La hidrólisis es ácida:



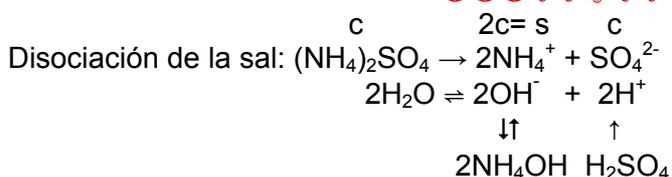
◊ Disociación de la sal: $\text{LiIO}_3 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{IO}_3^-$ sal de base fuerte y ácido débil



La hidrólisis es básica:



27 PAU *Calcula el pH y el grado de hidrólisis de una disolución 0,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dato: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$*



Hidrólisis	NH_4^+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4OH	H^+
<i>Inicial</i>	s			-	-
<i>Reaccionan</i>	$s\alpha$	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		$s\alpha$	$s\alpha$
<i>En el equilibrio</i>	$s - x = s(1 - \alpha)$	-		$s\alpha$	$s\alpha$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{(s\alpha)^2}{s(1-\alpha)} = \frac{s\alpha^2}{1-\alpha} \approx s\alpha^2 \quad \text{si despejamos el}$$

grado de hidrólisis: $\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{s}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{1}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$

Ahora podemos hallar el pH = $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (s\alpha) = -\log (1 \cdot 2,4 \cdot 10^{-5}) = 4,6$.

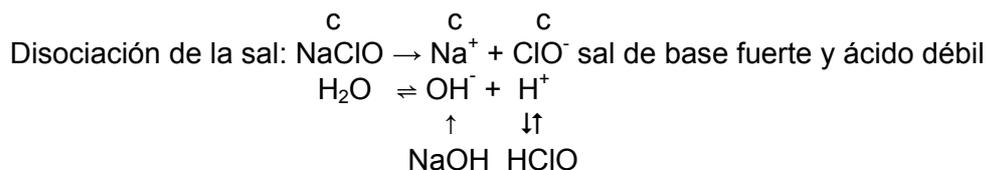


28 PAU Se disuelven 35,75 g de hipoclorito de calcio en agua hasta tener 500 ml de disolución. Cuando se alcanza el equilibrio, la sal presenta un grado de hidrólisis de $1 \cdot 10^{-3}$. Calcula el pH de la disolución y la K_a del ácido hipocloroso.



$m = 35,75 \text{ g de NaClO}$.
 $V = 500 \text{ ml} = 0,5 \text{ l}$.
 $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$.

Hallamos la concentración de sal: $c = \frac{m/M}{V} = \frac{35,75/74,5}{0,5} = 0,96 \text{ M}$



Hidrólisis	ClO^-	H_2O	\rightleftharpoons	HClO	OH^-
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	$c\alpha$	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		$c\alpha$	$c\alpha$
<i>En el equilibrio</i>	$c - x = c(1 - \alpha)$	-		$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_h = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,96 \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 1 \cdot 10^{-3}} = 9,6 \cdot 10^{-7} \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_h} = \frac{10^{-14}}{9,6 \cdot 10^{-7}} =$$

$= 10^{-8} \text{ M}$. El pH es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_w/[\text{OH}^-]) = -\log (K_w/c\alpha) = -\log (10^{-14}/0,96 \cdot 1 \cdot 10^{-3}) = 10,98$.



Efecto del ion común

29 Determina el pH y el porcentaje de disociación en una disolución 1 M de NH_3 , si $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. A 100 ml de esa disolución se añaden 10 ml de disolución 1 M de NH_4Cl . Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcula el pH y el porcentaje de disociación del amoníaco en esas condiciones. ¿Justifica el resultado obtenido el principio de Le Chatelier?



Antes de añadir la sal hallamos el pH y el grado de disociación:

	NH_3	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	OH^-
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	$c\alpha$	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		$c\alpha$	$c\alpha$
<i>En el equilibrio</i>	$c - c\alpha = c(1 - \alpha)$	-		$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx c\alpha^2 \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,0042 \text{ y el pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_w/[\text{OH}^-]) = -\log (K_w/c\alpha) = -\log (10^{-14}/1 \cdot 0,0042) = 11,62.$$

Ahora vemos que ocurre si añadimos una sal con un ión común:

Al disociarse la sal $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ se obtiene un ión común con la disociación de la base, el catión amonio:



Luego el equilibrio se desplaza hacia la izquierda según el principio de Le Chatelier.

Hallamos las concentraciones iniciales al mezclar las dos disoluciones, teniendo en cuenta que el volumen final es $V = 110 \text{ ml} = 0,11 \text{ l}$:

El número de moles de NH_3 es $1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,1 \text{ moles de } \text{NH}_3$, luego su concentración es inicial es: $b = [\text{NH}_3]_0 = \frac{0,1 \text{ moles}}{0,11 \text{ l}} = 0,91 \text{ M}$.

El número de moles de la sal es $1 \text{ mol/l} \cdot 0,01 \text{ l} = 0,01 \text{ mol de cloruro amónico}$ que produce los mismos moles de catión amonio ya que la sal está totalmente disociada, su concentración es:

$$s = [\text{Sal}] = [\text{NH}_4^+] = \frac{0,01}{0,11} = 0,091 \text{ M}.$$

	NH_3	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	OH^-
<i>Inicial</i>	b			s	-
<i>Reaccionan</i>	$b\alpha$	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		$b\alpha$	$b\alpha$
<i>En el equilibrio</i>	$b - b\alpha = b(1 - \alpha)$	-		$s + b\alpha$	$b\alpha$

La constante de equilibrio nos lleva ahora:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{b\alpha(s + b\alpha)}{b(1-\alpha)} \Leftrightarrow 0,91\alpha^2 + 0,091018\alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0 \text{ cuya solución positiva es } \alpha = 0,000197 \text{ lo que nos da un pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_w/[\text{OH}^-]) = -\log (10^{-14}/b\alpha) = 10,25$$

Destacamos que se cumple la Le Chatelier, al añadir un ión común el equilibrio se desplaza hacia la izquierda por eso disminuye drásticamente α , y disminuye el pH.



31 Determina el pH de una disolución 0,1 M de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). ¿Cuántos moles de HCl debemos añadir a 1 L de esta disolución para que el pH del medio sea 7,5? (Se supone que la adición de HCl no modifica el volumen de la disolución.) Dato: K_a de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 6,5 \cdot 10^{-5}$



El equilibrio de disociación del ácido benzoico es:

	C ₆ H ₅ COOH	H ₂ O	⇌	C ₆ H ₅ COO ⁻	H ₃ O ⁺
<i>Inicial</i>	C			-	-
<i>Reaccionan</i>	X	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		X	X
<i>En el equilibrio</i>	C - X	-		X	X

$K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{x^2}{c-x} = 6,5 \cdot 10^{-5} \Leftrightarrow x^2 + 6,5 \cdot 10^{-5}x - 6,5 \cdot 10^{-6} = 0$ cuya solución positiva es $x = 0,00252$ y, por tanto, $pH = -\log [H_3O^+] = -\log(0,00252) = 2,6$.

Si añadimos un ácido fuerte como el clorhídrico, al estar totalmente disociado será este el que fije la concentración de protones, pues, debido al efecto ión común el equilibrio estará desplazado hacia la derecha y la contribución del ácido benzoico a la concentración de hidrogeniones será despreciable:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 10^{-pH} = 10^{-1,5} = 0,0316 \text{ mol/l}$$



Disoluciones amortiguadoras

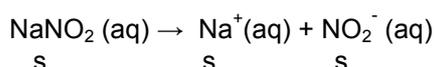
③① Preparemos una disolución amortiguadora mezclando 50 ml de una disolución de HNO₂ (ácido nitroso) 0,5 M con 40 ml de una disolución de NaNO₂ (nitrito de sodio) 0,5 M. Calcula el pH de la disolución resultante y el que tendremos tras añadir:

- a) 10 ml de HCl 0,1 M a la mezcla inicial.
- b) 10 ml de NaOH 0,1 M a la mezcla inicial.
- c) 10 ml de HCl 0,1 M a 90 ml de agua.
- d) 10 ml de NaOH 0,1 M a 90 ml de agua.

Dato: pKa para el ácido nitroso = 3,37



La sal es electrolito fuerte que está totalmente disociado:



el número de moles de NaNO₂ que se añaden es: 0,5 mol/L · 0,040 L = 0,02 moles de NaNO₂ que como ocupan un volumen total (supuesto aditivo) de 90 ml, su concentración es:

$$s = [sal]_i = 0,02 \text{ moles} / 0,090 \text{ L} = 0,22 \text{ mol/L}$$

Por su parte el equilibrio de disociación del ácido es:

	HNO ₂	H ₂ O	⇌	NO ₂ ⁻	H ₃ O ⁺
<i>Inicial</i>	C			S	-
<i>Reaccionan</i>	X	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		X	X
<i>En el equilibrio</i>	C - X	-		S + X	X

En donde el número de moles iniciales del ácido es 0,5 mol/L · 0,050 L = 0,025 moles de HNO₂, que en un volumen de 90 ml, se corresponde con una concentración inicial $c = [ácido]_i = 0,025 \text{ moles} / 0,090 \text{ L} = 0,28 \text{ mol/l}$.

Si sumamos a que el ácido es débil (su $K_a = 10^{-3,37} = 4,26 \cdot 10^{-4}$), el efecto ión común, que hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, el valor de x será tan pequeño que podemos despreciarlo frente a las concentraciones iniciales de la sal y el ácido, es decir $c - x \approx c = [\text{ácido}]_i$ y $s + x \approx s = [\text{sal}]_i$ con lo que, al aplicar la constante del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_2\text{H}]} = \frac{x \cdot s}{c} \Leftrightarrow x = \frac{K_a \cdot c}{s} = \frac{4,26 \cdot 10^{-4} \cdot 0,28}{0,22} = 5,42 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = -\log x = -\log 5,42 \cdot 10^{-4} = 3,26$$

también podemos emplear directamente la fórmula del libro:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_2\text{H}]} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{NO}_2\text{H}]}{[\text{NO}_2^-]} = K_a \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i} \Leftrightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(K_a \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i}\right) = -\log K_a - \log \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i}$$

a) Añadimos $0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,010 \text{ L} = 10^{-3}$ moles de HCl, que al ser un ácido fuerte, estamos añadiendo 10^{-3} de protones que reaccionan con 10^{-3} moles de la reserva básica (NO_2^-) formando 10^{-3} moles de HNO_2 , luego las concentraciones de estas especies en el equilibrio son:

○ Moles de NO_2^- = moles que había antes de añadir el HCl – moles que reaccionan con los hidrogeniones que proporciona el HCl = $0,02 \text{ moles} - 0,001 \text{ moles} = 0,019 \text{ moles}$ de NO_2^- , luego $[\text{NO}_2^-] = 0,019 \text{ moles/1L} = 0,019 \text{ moles/L}$.

○ Moles de HNO_2 = moles que había antes de añadir el HCl + moles que se producen = $0,025 \text{ moles} + 0,001 \text{ moles} = 0,026 \text{ moles}$ de HNO_2 , luego $[\text{HNO}_2] = 0,026 \text{ moles/1L} = 0,026 \text{ moles/L}$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(K_a \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i}\right) = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i} = 3,37 - \log \frac{0,026}{0,019} = 3,23$$

el pH ha variado un $\frac{|3,26 - 3,23|}{3,26} \cdot 100 = 0,92 \%$, no llega al 1 %.

b) Añadimos $0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,010 \text{ L} = 10^{-3}$ moles de NaOH, que al ser una base fuerte, estamos añadiendo 10^{-3} de hidroxilo que reaccionan con 10^{-3} moles de la reserva ácida (HNO_2) formando 10^{-3} moles de NO_2^- , luego las concentraciones de estas especies en el equilibrio son:

○ Moles de NO_2^- = moles que había antes de añadir el NaOH + moles que se forman al reaccionar el ácido y la base = $0,02 \text{ moles} + 0,001 \text{ moles} = 0,021 \text{ moles}$ de NO_2^- , luego $[\text{NO}_2^-] = 0,021 \text{ moles/1L} = 0,021 \text{ moles/L}$.

○ Moles de HNO_2 = moles que había antes de añadir el HCl - moles que reaccionan = $0,025 \text{ moles} - 0,001 \text{ moles} = 0,024 \text{ moles}$ de HNO_2 , luego $[\text{HNO}_2] = 0,024 \text{ moles/1L} = 0,024 \text{ moles/L}$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(K_a \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i}\right) = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{Ácido}]_i}{[\text{Sal}]_i} = 3,37 - \log \frac{0,024}{0,021} = 3,31$$

el pH ha variado un $\frac{|3,26 - 3,31|}{3,26} \cdot 100 = 1,53 \%$, no llega al 2 %.

c) El HCl es ácido fuerte y como se disocia completamente en agua, los moles iniciales de HCl son los moles de hidrogeniones en solución .

Moles de H_3O^+ = moles de HCl = $0,1 \text{ moles/L} \cdot 0,010 \text{ L} = 10^{-3}$ moles, que se corresponde con una concentración $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{(10 + 90) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2} = 2$.

d) Ahora disolvemos una base fuerte NaOH .

Moles de OH^- = moles de NaOH = $0,1 \text{ moles/L} \cdot 0,010 \text{ L} = 10^{-3}$ moles, que se corresponde con una concentración $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{(10 + 90) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -$

$\log 10^{-12} = 12$.



32 ¿En qué proporción hay que mezclar una disolución 0,5 M de metilamina (CH_3NH_2) y una disolución 1 M de cloruro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) para obtener una disolución amortiguadora de pH 10,5? . Dato: $\text{p}K_b$ para la metilamina = 3,44



$\text{pH} = 10,5 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,5 = 3,5$

Se trata de disolución reguladora o amortiguadora formada por una base débil (metilamina) y una de sus sales (cloruro de metil amonio), luego:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Base}]} \Leftrightarrow 3,5 = 3,44 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \Leftrightarrow \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 0,06 \Leftrightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 10^{0,06} = 1,148$$



Valoraciones ácido-base

33 Para valorar 50 ml de una disolución de NaOH , se han utilizado 47 ml de una disolución de HCl 0,5 M.

- Determina la concentración de la base.
- Calcula el pH del punto final de la valoración.
- Razona qué indicador se podrá utilizar.



a) $V_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot N_{\text{base}}$ que, como la valencia de ambos es 1, podemos poner $[\text{Ácido}] \cdot V_{\text{ácido}} = [\text{Base}] \cdot V_{\text{base}}$, de donde despejamos la concentración de la base:

$$[\text{Base}] = [\text{NaOH}] = \frac{[\text{HCl}] V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,5\text{M} \cdot 47\text{ml}}{50\text{ml}} = 0,47\text{M}$$

b) Como ambos son fuertes, el punto de equivalencia coincide con el de neutralización, $\text{pH} = 7$.

c) Uno que vire alrededor del $\text{pH} = 7$, como el rojo de fenol.

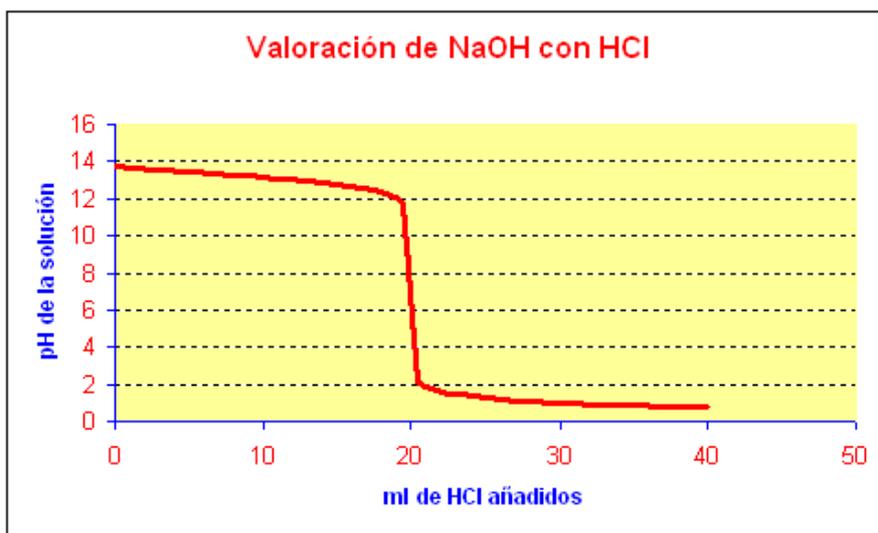


34 Se desea realizar la curva de valoración de una disolución de NaOH 0,5 M frente a HCl 0,5 M. En un vaso se colocan 20 ml de la disolución de base y se van añadiendo distintas cantidades de ácido. Completa la tabla siguiente y haz la representación del pH frente a los mililitros de ácido añadido.

ml. de ácido añadido	0	10	15	18	19	19,5	20
pH (Solución)	13,7	13,2	12,8	12,4	12,1	11,8	7
ml. de ácido añadido	20,5	21	22	25	30	40	
pH (Solución)	2,2	1,9	1,6	1,3	1,0	0,8	



Representamos los valores del volumen añadido frente al pH:



35 PAU Para valorar 50 ml de una disolución de $Ba(OH)_2$, se han utilizado 47 ml de una disolución de HCl 0,5 M. Calcula la concentración de la base.



$V_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot N_{\text{base}}$ que, como la valencia del ácido es 1 y de la base 2, podemos poner $[Ácido] \cdot V_{\text{ácido}} = 2 \cdot [Base] \cdot V_{\text{base}}$, de donde despejamos la concentración de la base:

$$[Base] = [Ba(OH)_2] = \frac{[HCl] \cdot V_{HCl}}{2 \cdot V_{NaOH}} = \frac{0,5M \cdot 47ml}{2 \cdot 50ml} = 0,235M$$



36 PAU Para valorar 50 ml de una disolución de NaOH, se han utilizado 47 ml de una disolución de CH_3COOH (ácido acético) 0,5 M. Dato: K_a para el ácido acético = $1,8 \cdot 10^{-5}$

- Calcula la concentración de la base.
- Determina el pH del punto final de la valoración.
- Señala, de forma razonada, qué indicador se puede utilizar para esta valoración.



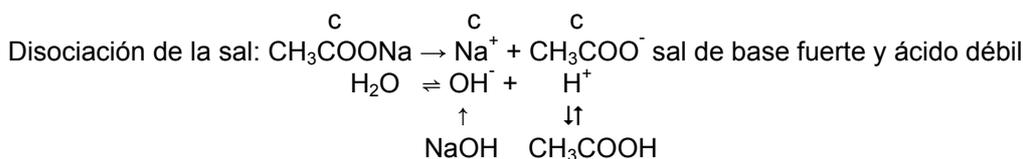
a) Reacción de neutralización: $NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$V_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot N_{\text{base}}$ que, como la valencia de ambos es 1, podemos poner $[\text{Ácido}] \cdot V_{\text{ácido}} = [\text{Base}] \cdot V_{\text{base}}$, de donde despejamos la concentración de la base:

$$[\text{Base}] = [\text{NaOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,5\text{M} \cdot 47\text{ml}}{50\text{ml}} = 0,47\text{M}$$

b) Como en el punto de equivalencia se ha formado acetato sódico, sufre hidrólisis.

Hallamos la concentración de sal: $c = \frac{0,0235\text{moles}}{(50 + 47) \cdot 10^{-3}} = 0,24\text{ M}$



Hidrólisis	CH_3COO^-	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	OH^-
<i>Inicial</i>	c			-	-
<i>Reaccionan</i>	x	No varía		-	-
<i>Se forman</i>	-	-		x	x
<i>En el equilibrio</i>	$c - x$	-		x	x

$$K_h = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c} \Rightarrow x = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 0,24} = 1,16 \cdot 10^{-5}$$

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,16 \cdot 10^{-5}) = 4,94$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,94 = 9,06$.

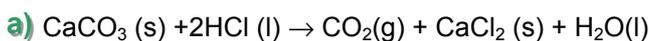
c) Podemos usar timolftaleína o azul de timol, que viran alrededor del pH = 9.



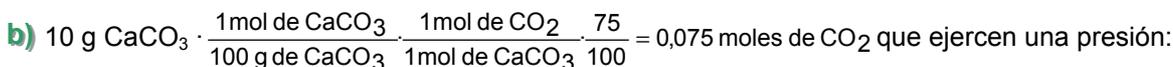
Estequiometría de procesos ácido-base

37 PAU El carbonato de calcio reacciona con el HCl para formar dióxido de carbono, cloruro de calcio y agua.

- Escribe el proceso que tiene lugar y justificalo como un proceso ácido-base. ¿Cuántos gramos de cloruro de calcio se obtendrán a partir de 10 g de carbonato, si el proceso tiene lugar con un 75 % de rendimiento?
- ¿Cuál es la presión que ejercerá el CO_2 que se obtiene si se recoge en un recipiente de 1 L y a 27°C ?
- ¿Qué cantidad de ácido clorhídrico comercial, del 35 de riqueza y 1,19 g/ml, se necesita para llevar a cabo esta reacción?



$$10\text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{1\text{ mol de CaCO}_3}{100\text{ g de CaCO}_3} \cdot \frac{1\text{ mol de CaCl}_2}{1\text{ mol de CaCO}_3} \cdot \frac{111\text{ g de CaCl}_2}{1\text{ mol de CaCl}_2} \cdot \frac{75}{100} = 8,325\text{ g de CaCl}_2$$



$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,075 \cdot 0,082 \cdot (27 + 273)}{1} = 1,845\text{ atm.}$$

c) Suponemos que se nos pide el volumen o capacidad de una disolución al 35 % y densidad 1,19 g/ml de HCl y que mantenemos un rendimiento del 75 % en la reacción:

$$10 \text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de CaCO}_3}{100 \text{ g de CaCO}_3} \cdot \frac{2 \text{ moles de HCl}}{1 \text{ mol de CaCO}_3} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{75}{100} \cdot \frac{100 \text{ g de disolución}}{35 \text{ g de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{1,19 \text{ g de disolu}} = 13,15 \text{ ml de disolu-}$$

ción de HCl.

