



## 2018-Junio

### Pregunta A2.-

a)  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$  Actúa como ácido.

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  Actúa como base.

$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  Es un ácido

*Extra:  $\text{HSO}_4^-$  en principio es un anfótero que también podría actuar base (aunque tiene una  $K_a$  muy elevada, que es un valor elevado, y tiene fundamentalmente carácter ácido)*

$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^-$

b) Ambos son ácidos débiles (se aporta como dato  $K_a$  de ambos, y es mayor la  $K_a$  del ácido salicílico, por lo que a igualdad de concentración inicial, estará más disociado, tendrá mayor concentración de  $\text{H}^+$ , y su  $\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$  será menor (el pH más bajo implica ser más ácido). Por lo tanto tendrá menor pH la disolución de ácido salicílico 0,2 M.

*Se pueden realizar cálculos numéricos y dar valores de pH para validar, pero no se piden explícitamente como sí se hace en apartado c.*

	$\text{AcH} +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{Ac}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inic	0,2	exceso	0	0
Equ	0,2-x	exceso	x	x

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcH}]} \Rightarrow K_a = \frac{x^2}{0,2-x}$$

Para ácido acético,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 0,0019143 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log(0,0019143) = 2,72$

Para ácido salicílico,  $K_a = 1,1 \cdot 10^{-3} \rightarrow x = 0,014293 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log(0,014293) = 1,84$

c)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Inic	0,45	exceso	0	0
Equ	0,45-x	exceso	x	x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,45-x}$$

Resolución lleva a  $x = 0,0028371 \text{ M}$ , pero en este caso  $x = [\text{OH}^-]$

$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log([\text{OH}^-])) = 14 + \log(0,0028371) = 11,45$

### Pregunta B4.-

$$a) 0,2 \text{ L} \cdot \frac{0,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ comercial}}{96,4 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ comercial}}{1,84 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ comercial}} = \dots$$

$$5,52 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ comercial}$$

b) En 25 mL de disolución 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que es un ácido fuerte y se disocia completamente, tenemos  $n = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,025 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$  que generan el doble de  $\text{H}^+$ , que serán 0,005 mol  $\text{H}^+$ .

En 50 mL de disolución 0,5 M de NaOH, que es una base fuerte y se disocia completamente, tenemos  $n = c \cdot V = 0,5 \cdot 0,050 \text{ mol NaOH}$ , que generan el mismo número de  $\text{OH}^-$ , que serán 0,025 mol  $\text{OH}^-$ .

Tras la neutralización, quedan  $0,025 - 0,005 = 0,02 \text{ mol OH}^-$  de exceso, en una disolución, al ser volúmenes aditivos, de volumen total  $0,025 + 0,050 = 0,075 \text{ L}$ , por lo que  $[\text{OH}^-] = 0,02 / 0,075 = 0,267 \text{ M}$   
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log([\text{OH}^-])) = 14 + \log(0,267) = 13,43$

## 2018-Modelo

### Pregunta A5.-

a) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones

	$\text{HCOOH} +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{HCOO}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inic	0,5	exceso	0	0
Equ	0,5-x	exceso	x	x

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,5-x}$$



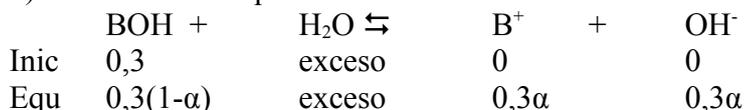


$$\text{Si asumimos } x \ll 0,5 \quad 1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,5} \Rightarrow x = \sqrt{0,5 \cdot 1,85 \cdot 10^{-5}} = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La aproximación es válida

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(3,04 \cdot 10^{-3}) = 2,52$$

b) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones y grado de disociación



$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) \rightarrow 2,52 = -\log(0,3\alpha) \rightarrow \alpha = 10^{-2,52}/0,3 = 0,010 = 1,0 \%$$

c) En 50 mL de la disolución de HCOOH de 0,5 M tenemos  $n = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,05 = 0,025$  mol HCOOH  
 Es un ácido monoprótico y para neutralizar necesitamos el mismo número de moles de OH<sup>-</sup>, que coincide con el número de moles de base BOH.

$$0,025 = 0,3 \cdot V_{\text{base}} \rightarrow V_{\text{base}} = 0,025/0,3 = 0,083 \text{ L} = 83 \text{ mL}$$

(El dato de los 150 mL de agua no es necesario)

### **2017-Septiembre-coincidentes**

#### **Pregunta A2.-**

b) El carácter ácido indica la tendencia a liberar H<sup>+</sup>, y la medida de la disociación viene dada por la constante del equilibrio de disociación del ácido K<sub>a</sub>. Se proporciona  $\text{pK}_a = -\log(K_a)$ , por lo que a menor pK<sub>a</sub> tendrá mayor carácter ácido.

Los compuestos ordenados de menor a mayor carácter ácido son;



c) La constante de la base conjugada se obtiene como  $K_b = K_w/K_a$  siendo  $K_w = 10^{-14}$

Por lo tanto  $\text{pK}_b = 14 - \text{pK}_a$

Calculamos pK<sub>b</sub> para cada uno

HCOOH: pK<sub>a</sub>=3,74, pK<sub>b</sub>=10,26

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH: pK<sub>a</sub>=4,20, pK<sub>b</sub>=9,8

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH: pK<sub>a</sub>=4,88, pK<sub>b</sub>=9,12

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH: pK<sub>a</sub>=9,88, pK<sub>b</sub>=4,12

Ser más débil como ácido que su base conjugada como base implica que  $K_b < K_a$ , lo que solamente ocurre para C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH

#### **Pregunta B5.-**

$$\text{a) } 250 \text{ mL disolue} \cdot \frac{0,3 \text{ mol Ba(OH)}_2}{1000 \text{ mL disolue}} \cdot \frac{137 + 2 \cdot (16+1) \text{ g Ba(OH)}_2}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} \approx 12,8 \text{ g Ba(OH)}_2$$

b) La masa molar de HNO<sub>3</sub> = 1+14+3·16=63 g/mol HNO<sub>3</sub>

$$250 \text{ mL disolue} \cdot \frac{1,5 \text{ mol HNO}_3}{1000 \text{ mL disolue}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g disolue}}{70 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL disolue}}{1,42 \text{ g disolue}} \approx 23,8 \text{ mL}$$

c) En 30 mL de la disolución de b) 1,5 M tenemos

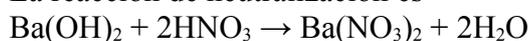
$$30 \text{ mL disolue} \cdot \frac{1,5 \text{ mol HNO}_3}{1000 \text{ mL disolue}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol HNO}_3} = 0,045 \text{ mol H}^+$$

Llamamos x mL la disolución de a) 0,3 M que tiene el mismo número de OH<sup>-</sup>

$$x \text{ mL disolue} \cdot \frac{0,3 \text{ mol Ba(OH)}_2}{1000 \text{ mL disolue}} \cdot \frac{2 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} = 0,0006 \cdot x \text{ mol OH}^-$$

$$\text{Igualando } 0,045 = 0,0006x \rightarrow x = 0,045/0,0006 = 75 \text{ mL}$$

La reacción de neutralización es



Según la estequiometría de la reacción, el número de moles de Ba(OH)<sub>2</sub> y la sal formada Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es el mismo, y es la mitad del número de moles de OH<sup>-</sup>, por lo que es  $0,045/2 = 0,0006 \cdot 75/2 = 0,0225$  mol Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Asumiendo volúmenes aditivos, el volumen total es 30+75=105 mL y la concentración molar es





$$[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 0,0225/0,105 = 0,21 \text{ M}$$

### 2017-Septiembre

#### Pregunta B3.-

Comentario global:

El cianuro de sodio NaCN es una sal, y el ión cianuro  $\text{CN}^-$  es la base conjugada de un ácido débil (HCN) que produce hidrólisis ( $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ )

El ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  es un ácido fuerte

El cloruro de calcio  $\text{CaCl}_2$  es una sal que no produce hidrólisis ya que proviene de un ácido muy fuerte HCl y una base muy fuerte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

a) El mayor pH será el más básico, que está asociado a NaCN

El mayor pOH será el más ácido, y está asociado a  $\text{HNO}_3$

b) La única que tendrá pOH=7 será la de  $\text{CaCl}_2$

c) El pH=4 es ácido, y solamente podría estar asociado a  $\text{HNO}_3$

d) El pOH=3 es pH=14-3=11, básico, y solamente podría estar asociado a NaCN.

### 2017-Junio-coincidentes

#### Pregunta B3.-

a) Falso. El ácido nítrico es un ácido muy fuerte y el amoniaco es una base débil; tras la neutralización se produce hidrólisis de los iones amonio que son el ácido conjugado de la base, por lo que el pH no es neutro (pH=7) sino ácido (pH<7).

b) Falso. La constante del ácido conjugado es mayor cuanto menor sea la constante de la base, ya que el producto de  $K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$ , por lo que la constante del ácido conjugado de A  $K_a = 10^{-14}/1,1 \cdot 10^{-8} = 9 \cdot 10^{-7}$  es mayor que la del B  $K_a = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ .

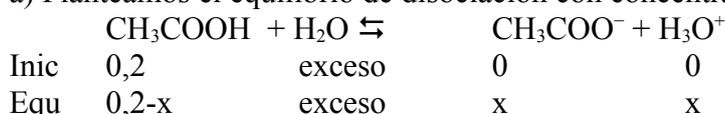
c) Verdadero.  $\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = -\log(n(\text{H}^+)/V)$  Si es un ácido fuerte se disocia completamente, por lo que cantidad de  $\text{H}^+$  solamente depende de la cantidad de ácido añadido, pero la concentración depende del volumen y por tanto de la adición de agua.

d) Verdadero. En 1 L de HCl 0,2 M tenemos  $n = c \cdot V = 0,2 \cdot 1 = 0,2$  mol HCl. Al ser un ácido fuerte está totalmente disociado en el volumen total de 2 L, por lo que  $\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = -\log(0,2/2) = -\log(0,1) = 1$ .

### 2017-Junio

#### Pregunta A2.-

a) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones

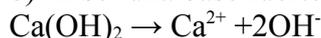


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2-x}$$

Si asumimos  $x \ll 0,2$   $10^{-5} = \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow x = \sqrt{2 \cdot 10^{-6}} = 0,0014$  La aproximación es válida

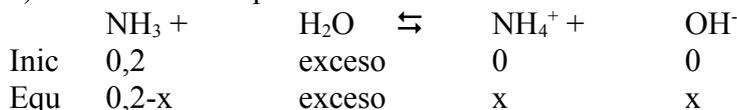
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - (-\log([\text{H}_3\text{O}^+])) = 14 - (-\log(0,0014)) = 11$$

b) Al ser una base fuerte, se disocia completamente



$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,2 \text{ M}, \text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(0,4) = 0,4$$

c) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2-x}$$

Misma resolución que apartado a) lleva a  $x = 0,0014$ , pero ahora  $x = [\text{OH}^-]$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(0,0014) = 2,85$$

#### Pregunta B4.-





a) En los 2 mL tenemos  $2 \text{ mL} \cdot \frac{1,18 \text{ g HCl(ac)}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{36,2 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl(ac)}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,0234 \text{ mol HCl}$

La concentración de disolución preparada de 250 mL es  $\frac{0,0234 \text{ mol HCl}}{0,25 \text{ L}} = 0,0936 \text{ M}$

Al ser el HCl un ácido fuerte está totalmente dissociado, y el  $\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = -\log(0,0936) = 1,03$

b) Al ser NaOH una base fuerte se disocia completamente

75 mL de NaOH 0,1 M suponen  $0,075 \cdot 0,1 = 0,0075 \text{ mol OH}^-$ .

75 mL de HCl 0,0936 M suponen  $0,075 \cdot 0,0936 = 0,00702 \text{ mol H}^+$ .

En la neutralización  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  la estequiometría es 1 a 1, por lo que quedará un exceso de  $0,0075 - 0,00702 = 0,00048 \text{ mol}$  de  $\text{OH}^-$ , que estarán en un total de  $75 + 75 = 150 \text{ mL}$  de disolución.  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log(0,00048/0,15)) = 11,5$

c) 10 mL de HCl 0,0936 M suponen  $0,010 \cdot 0,0936 = 0,000936 \text{ mol H}^+$ .

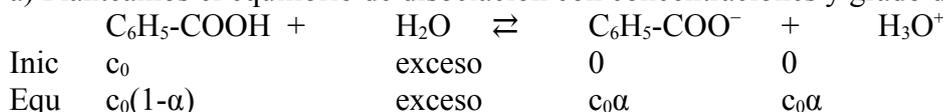
Deben ser neutralizados con el mismo número de mol de  $\text{OH}^-$ , que suponen de a disolución NaOH 0,1 M un volumen que calculamos

$c = n/V \rightarrow V = n/c = 0,000936/0,1 = 0,00936 \text{ L} = 9,36 \text{ cm}^3$  de NaOH 0,1 M

## 2016-Septiembre

### Pregunta A4.-

a) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones y grado de disociación



Donde  $c_0 \alpha = [\text{H}^+] = 10^{-2,3}$

$$K_a = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = c_0 \alpha \frac{\alpha}{1-\alpha} \Rightarrow 10^{-4,2} = 10^{-2,3} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \Rightarrow 10^{-1,9} (1-\alpha) = \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-1,9}}{1+10^{-1,9}} = 0,012$$

$$c_0 = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha} = \frac{10^{-2,3}}{0,012} = 0,42 \text{ M}$$

b) El  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  es una base fuerte que se disocia completamente

Masa molar  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 137,3 + 2 \cdot (16 + 1) = 171,3 \text{ g/mol Ba}(\text{OH})_2$

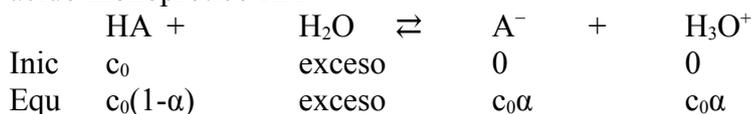
$$25 \text{ mL} \cdot \frac{0,42 \text{ mol C}_7\text{H}_6\text{O}_2}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol C}_7\text{H}_6\text{O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol OH}^-} \cdot \frac{171,3 \text{ g Ba}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2} = 0,90 \text{ g Ba}(\text{OH})_2$$

c) El ácido es débil dado el valor de pKa proporcionado, por lo que la base conjugada es una base fuerte, y tras neutralizar los iones  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  producen hidrólisis generando un pH básico.

## 2016-Junio

### Pregunta A5.-

a) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones y grado de disociación, llamamos al ácido monoprotónico HA



Donde  $c_0 \alpha = [\text{H}^+] = 10^{-3,92}$

$$K_a = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = c_0 \alpha \frac{\alpha}{1-\alpha} = 10^{-3,92} \frac{0,02}{1-0,02} = 2,45 \cdot 10^{-6}$$

b) Planteamos mismo equilibrio usando constante de apartado a

$$K_a = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} \Rightarrow \frac{2,45 \cdot 10^{-6}}{0,05} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha^2 + 4,9 \cdot 10^{-5} \alpha - 4,9 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-4,9 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(4,9 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot (-4,9 \cdot 10^{-5})}}{2} = \frac{-4,9 \cdot 10^{-5} \pm 0,014}{2} = \frac{\text{negativo}}{2} = 0,0069755 = 0,70\%$$





$$c_0 \alpha = [H^+] = 0,05 \cdot 0,007 = 0,00035 \Rightarrow pH = 3,46$$

c) Calculamos  $c_0$  para la disolución (1), de 10 mL:  $c_0 = \frac{[H^+]}{\alpha} = \frac{10^{-3,92}}{0,02} = 0,006 M$

Al mezclar 10 mL de (1) y 10 mL de (2) tenemos 20 mL de disolución, con un número total de moles de ácido  $0,01 \cdot 0,05 + 0,01 \cdot 0,006 = 0,00056 M$ , por lo que la concentración de la mezcla es  $0,00056/0,02 = 0,028 M$

Calculamos de nuevo la disociación

$$K_a = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} \Rightarrow \frac{2,45 \cdot 10^{-6}}{0,028} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha^2 + 8,75 \cdot 10^{-5} \alpha - 8,75 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-8,75 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(8,75 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 8,75 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{-8,75 \cdot 10^{-5} \pm 1,87 \cdot 10^{-2}}{2} = \frac{\text{negativo}}{2} = 0,0093 = 0,93\%$$

$$c_0 \alpha = [H^+] = 0,028 \cdot 0,0093 = 2,6 \cdot 10^{-4} \Rightarrow pH = 3,58$$

El pH de (2) era  $-\log(0,05 \cdot 0,007) = 3,46$ , al mezclar estamos consiguiendo un pH de valor 3,58 intermedio entre 3,92 y 3,46 originales.

### Pregunta B2.-

a)  $pOH=5$  implica  $pH=14-5=9$ , es un pH básico, lo que descarta  $HNO_3$  y  $HNO_2$  que son ácidos.  $NaNO_3$  es la sal de ácido nítrico, que un ácido muy fuerte, por lo que el ion nitrato no produce hidrólisis, por lo que solamente puede ser  $CH_3NH_2$  que es una base.

b)  $[H_3O^+] = 10^{-4}$  implica  $pH=4$ , ácido, por lo que puede ser cualquiera de los dos ácidos,  $HNO_3$  y  $HNO_2$ .

c) Los ácidos  $HNO_3$  y  $HNO_2$  neutralizarían la base para cierta proporción; solamente puede ser  $NaNO_3$  que no alteraría el pH al ser el ion nitrato la base conjugada de un ácido muy fuerte.

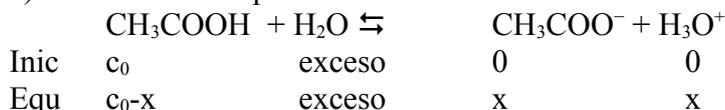
d) Sí es posible, variando el volumen y consiguiendo distinta concentración inicial de cada una puede conseguirse que haya situaciones en la que tengan el mismo pH: será concentración muy baja de ácido nítrico y concentración alta de ácido nitroso.

>No se hacen cálculos numéricos con datos enunciado  $K_a(HNO_2)$  y  $K_b(CH_3NH_2)$ , simplemente se usan para saber que se trata de ácido y base débiles y que sí producen hidrólisis.

### 2016-Modelo

### Pregunta A3.-

a) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones



$$pH = -\log([H_3O^+]) \rightarrow 2,4 = -\log(x) \rightarrow x = 10^{-2,4} = 4,0 \cdot 10^{-3} M$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(4 \cdot 10^{-3})^2}{c_0 - 4,0 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow c_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} + \frac{(4 \cdot 10^{-3})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,89 M$$

b) Como la densidad es una propiedad intensiva, no depende de la cantidad de sustancia tomada; tomamos un volumen de 1 L por sencillez, con la concentración calculada en el apartado a tendremos 0,89 mol de ácido acético.

$$\frac{0,89 \text{ mol } CH_3COOH}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{12 \cdot 2 + 16 \cdot 2 + 4 \text{ g } CH_3COOH}{1 \text{ mol } CH_3COOH} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{5 \text{ g } CH_3COOH} = 1068 \text{ g/L}$$

### Pregunta B4.-

a) El color blanco de las hortensias está asociado a pH superior a 8, que es un pH básico, por lo que hay que añadir una disolución que produzca un pH básico, y entre las opciones del enunciado sería:  $-NH_3$ , que es una base

$-NaClO$ , que es una sal de base fuerte y de ácido débil y cuya hidrólisis produce un pH básico, ya que se disocia en aniones  $ClO^-$  que son base fuerte al ser la base conjugada de un ácido débil.

b) Al añadir  $(NH_4)_2SO_4$ , se disocia en catión amonio  $NH_4^+$  que es el ácido conjugado de una base



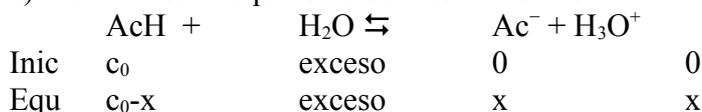


débil y producirá hidrólisis, y en aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  que no producen hidrólisis ya que es la base conjugada de un ácido fuerte. Por lo tanto el pH será ácido, menor de 7, y si su valor está entre 4,5 y 6,5 el color será azul o rosa.

### 2015-Septiembre

#### Pregunta A4.

a) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones



$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \rightarrow -\log(2,5 \cdot 10^{-5}) - 2 = -\log(x) \rightarrow x = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} \Rightarrow 2,5 \cdot 10^{-5} = \frac{(2,5 \cdot 10^{-3})^2}{c_0 - 2,5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow c_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} + \frac{(2,5 \cdot 10^{-3})^2}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 0,25 \text{ M}$$

b) Como el KOH es una base muy fuerte se disocia completamente, y el número de moles de  $\text{OH}^-$  que aporta es igual al número de moles de KOH en la disolución, que deben ser igual al número de  $\text{H}_3\text{O}^+$  a neutralizar aportados por el ácido.

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = c \cdot V = 0,25 \cdot 0,1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

$$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_3\text{O}^+ \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{1 \text{ mol OH}^-} \cdot \frac{39,1 + 16 + 1 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} = 1,4 \text{ g KOH}$$

c) Tras la neutralización, los aniones del ácido (son base conjugada fuerte ya que se trata de un ácido débil con la  $K_a$  proporcionada) producirán hidrólisis y harán que el pH sea básico.

#### Pregunta B2.

a) NaCl: en disolución se disocia en sus iones, y como es una sal de ácido fuerte y base fuerte, no producirá hidrólisis, por lo que el pH será neutro,  $\text{pH} = 7$ .

NaOH: en disolución se disocia en sus iones, y como es una base fuerte, el pH será básico,  $\text{pH} > 7$ .

$\text{CH}_3\text{-COONa}$ : en disolución se disocia en sus iones, y como es una sal de ácido débil (dado el  $\text{p}K_a$  del enunciado) y base fuerte, los iones acetato son bases fuertes y producirá hidrólisis, por lo que el pH será básico,  $\text{pH} > 7$ .

b) Añadir un litro de agua, que tiene  $\text{pH} = 7$ , en el caso de la disolución de NaCl no varía el pH, que seguiría siendo 7. Sin embargo en los otros dos casos reduce las concentraciones, por lo que el pH estaría más próximo al pH neutro, y como tenían pH básico,  $\text{pH} > 7$ , el pH se reducirá.

*Si planteamos la hidrólisis en el caso del ion acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ , puede surgir la idea de que al añadir agua según Le Châtelier el equilibrio se desplaza hacia la derecha, con lo que aumentaría la concentración de  $\text{OH}^-$ , lo que implicaría mayor pH, que contradice la idea anterior, pero no es así; el  $\text{H}_2\text{O}$  está en exceso y añadir  $\text{H}_2\text{O}$  no modifica el equilibrio, solamente modifica el volumen total y las concentraciones.*

### 2015-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A2.-

a) Verdadero.

$\text{HCO}_3^-$  sí es un anfótero ya que puede comportarse como ácido y como base

Ácido (Arrhenius, se disocia y produce  $\text{H}^+$ ):  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

Base (Brønsted-Lowry, capta  $\text{H}^+$ ):  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

$\text{NH}_4^+$  puede actuar como ácido (produce  $\text{H}^+$ ), pero no como base (no puede captar  $\text{H}^+$ )

b) Verdadero, asumiendo que se está hablando de disolución en agua inicialmente neutra. La sal se disociará en sus iones: el ion asociado al ácido débil será una base conjugada fuerte y producirá hidrólisis, aportando un carácter básico, mientras que el ion asociado a la base fuerte será un ácido muy débil que no producirá hidrólisis.

c) Falso. El HCl es un ácido muy fuerte, y NaOH es una base muy fuerte, pero el pH de la disolución obtenida al mezclar disoluciones dependerá de los volúmenes y concentraciones de las disoluciones de partida.

d) Falso.  $\text{pOH}_A = 14 - \text{pH}_A = 14 - 3 = 11 = -\log([\text{OH}^-]_A) \rightarrow [\text{OH}^-]_A = 10^{-11} \text{ M}$





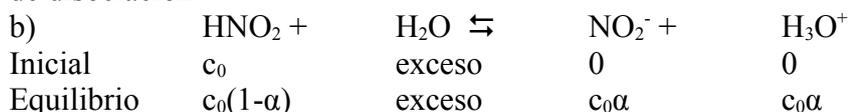
$$pOH_B=6=-\log([OH^-]_B) \rightarrow [OH^-]_B=10^{-6} M$$

$$[OH^-]_B/[OH^-]_A=10^{-6}/10^{-11}=10^5=100000$$

**Pregunta B5.-**

a) El HNO<sub>3</sub> es un ácido muy fuerte, por lo que su disociación es completa y la concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> coincide con la de la disolución, pH=-log([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>])=-log(0,1)=1

b) El HNO<sub>2</sub> es un ácido débil, por lo que su disociación no es completa y planteamos el equilibrio de disociación



$$K_a = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} \Rightarrow 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$4,5 \cdot 10^{-4}(1-\alpha) = 0,1 \alpha^2 \Rightarrow 0,1 \alpha^2 + 4,5 \cdot 10^{-4} \alpha - 4,5 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$\alpha = \frac{-4,5 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(4,5 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot (0,1) \cdot (-4,5 \cdot 10^{-4})}}{2 \cdot 0,1} = \frac{-4,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,01342}{0,2} = \frac{-0,069}{0,065}$$

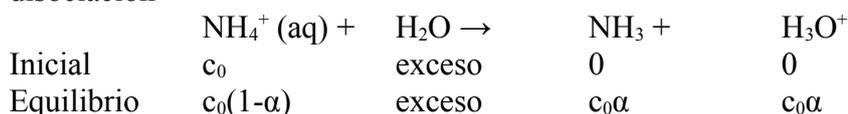
$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(0,1 \cdot 0,065) = 2,19$$

c) La disolución de KCl tiene pH neutro, pH=7 ya que es una sal de ácido fuerte y base fuerte.

La disolución de NH<sub>4</sub>Cl tiene pH ácido, ya que se disocia en sus iones y el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> es el ácido conjugado de NH<sub>3</sub> que es una base débil. Como ácido su constante es

$$K_a = \frac{k_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ luego tiene menor carácter ácido que el HNO}_2 \text{ y su pH será más}$$

próximo al pH neutro. Si lo queremos validar numéricamente, planteamos el equilibrio de disociación



$$K_a = \frac{k_w}{K_b} = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} \Rightarrow \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,1 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$5,9 \cdot 10^{-10}(1-\alpha) = 0,1 \alpha^2$$

$$\text{Aproximamos } \alpha \ll 0,1 \quad \alpha = \sqrt{\frac{5,9 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,7 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(0,1 \cdot 7,7 \cdot 10^{-5}) = 5,1$$

Ordenando de menor a mayor pH las disoluciones 0,1 M, sería: HNO<sub>3</sub> < HNO<sub>2</sub> < NH<sub>4</sub>Cl < KCl.

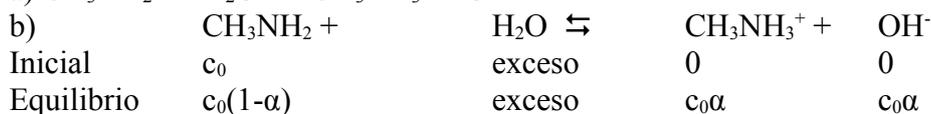
d) Igualamos el número de moles de OH<sup>-</sup> y de H<sup>+</sup>:

$$n(H_3O^+) = x \cdot V = 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+ \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol OH}^-} \cdot \frac{1 \text{ L disolución NaOH}}{0,25 \text{ mol NaOH}} = 0,01 \text{ L disolución NaOH}$$

**2015-Junio**

**Pregunta A4.-**



Siendo c<sub>0</sub>=0,2 M la concentración inicial y α el tanto por uno de disociación.

$$pOH=14-pH=2 ; pOH=-\log([OH^-]) ; [OH^-]=10^{-2} M$$

$$[OH^-]=c_0 \alpha ; \alpha=10^{-2}/0,2=5 \cdot 10^{-2}=5\%$$

c) El hidróxido de potasio es una base fuerte, que se disocia completamente, por lo que la concentración de OH<sup>-</sup> será 0,2 M, y el pOH=-log(0,2)=0,7. pH=14-pOH=13,3

d) La metilamina es una base débil: no grado de disociación es bajo, y una disolución de metilamina de la misma concentración que una disolución de una base fuerte como NaOH genera un pH menor,

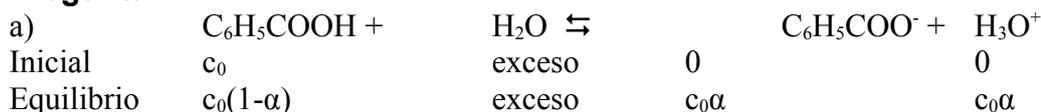




es decir menos básico.

### 2015-Modelo

#### Pregunta A4.-



Siendo  $c_0$  la concentración inicial y  $\alpha=0,028$  el tanto por uno de disociación.

Masa molar ácido benzoico:  $7 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 6 \cdot 1 = 122$  g/mol

$$c_0 = (4,88/122)/0,5 = 0,08 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{(0,08 \cdot 0,028)^2}{0,08 \cdot (1-0,028)} = 6,45 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log(K_a) = -\log(6,45 \cdot 10^{-5}) = 4,19$$

b)  $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(0,08 \cdot 0,028) = 2,65$

$$pOH = 14 - pH = 11,35 \Rightarrow pOH = -\log([OH^-]) \Rightarrow [OH^-] = 10^{-11,35} = 4,47 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

c) Si planteamos la nueva disociación pero ahora con el ácido hipocloroso, llegamos de nuevo a

$$K_a(HClO) = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} \quad \text{Donde tenemos que} \quad K_a(HClO) = 10^{-pK_a} = 10^{-7,54} = 2,88 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Sustituyendo} \quad 2,88 \cdot 10^{-8} = \frac{c_0^2(0,028)^2}{c_0(1-0,028)} \Rightarrow c_0 = \frac{2,88 \cdot 10^{-8} \cdot (1-0,028)}{0,028^2} = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

*Comentario: como conocemos  $\alpha$ , no simplifica especialmente los cálculos aproximar  $1-\alpha \approx 1$ , además de que en estos caso el error de esa aproximación es un poco superior al 1%*

#### Pregunta B4.-

a)  $pOH = 14 - pH = 1$ ;  $pOH = -\log([OH^-])$ ;  $[OH^-] = 10^{-1} \text{ M}$

Como el hidróxido de sodio es una base muy fuerte está totalmente disociada, y la concentración de  $OH^-$  es igual a la concentración inicial de hidróxido de sodio. Como el volumen es 1 L, tenemos 0,1 mol NaOH iniciales.

La masa molar de NaOH =  $23 + 16 + 1 = 40$  g/mol

La cantidad de NaOH inicial son  $0,1 \cdot 40 = 4$  g de NaOH

b) De apartado a sabemos que tenemos 0,1 mol NaOH iniciales

De manera similar a apartado a) ahora  $pOH = 14 - pH = 2$ ;  $pOH = -\log([OH^-])$ ;  $[OH^-] = 10^{-2} \text{ M}$

$$\text{Llamamos } x \text{ al volumen de agua en L añadido; } 0,01 = \frac{0,1}{1+x} \Rightarrow 1+x = 10 \Rightarrow x = 9 \text{ L}$$

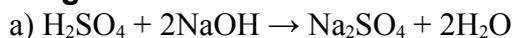
c) Como el HCl es un ácido muy fuerte se disocia completamente, por lo que calculamos el número de moles de  $H^+$  que debemos aportar asociados a los  $OH^-$  del NaOH a neutralizar; no se produce hidrólisis, por lo que se trata de neutralizar todos los  $[OH^-]$ , y debemos aportar 0,1 mol HCl

$$0,5 = 0,1/V \rightarrow V = 0,2 \text{ L}$$

d) Si en el apartado c) tenemos una mezcla con  $pH = 7$  y ya hemos comentado que no hay hidrólisis (la sal es NaCl que proviene de ácido fuerte y base fuerte), si la diluimos añadiendo agua seguimos teniendo el mismo  $pH = 7$ .

### 2014-Septiembre

#### Pregunta A4.-



$$50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol } H_2SO_4 \quad 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{5 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ L}} = 0,25 \text{ mol } NaOH$$

Como  $H_2SO_4$  y NaOH son ácido y base fuertes se disocian completamente, se neutralizan formando NaCl que es una sal neutra. La neutralización se realiza según la proporción estequiométrica

$$\frac{\text{mol } H_2SO_4}{\text{mol } NaOH} = \frac{1}{2}, \text{ cada mol de ácido neutraliza dos moles de hidróxido de sodio, por lo que}$$





queda un exceso de NaOH, por lo que el pH será básico.

$$n(\text{OH}^-) = 0,25 - 0,1 \cdot 2 = 0,05 \text{ mol OH}^-$$

$$[\text{OH}^-] = 0,05 / (0,050 + 0,050) = 0,5 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(0,5) = 0,3$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13,7 \text{ (básico)}$$



$$M(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol HCl}$$

$$M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol NaOH}$$

$$0,1 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl} \quad 0,1 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

Como HCl y NaOH son ácido y base fuertes se disocian completamente, se neutralizan formando NaCl que es una sal neutra y quedando exceso de HCl, por lo que el pH será ácido.

$$n(\text{H}^+) = 2,74 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}^+$$

$$[\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-4} / 1 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = -\log(2,4 \cdot 10^{-4}) = 3,62 \text{ (ácido)}$$

### Pregunta B3.-

a) La concentración de protones de un ácido débil esta relacionada con la constante de acidez, a mayor valor de la constante de acidez, mayor grado de disociación del ácido y por tanto mayor concentración de protones. Como  $\text{p}K_a = -\log(K_a)$ , el ácido más débil será el que tenga mayor valor de  $\text{p}K_a$ , que implicará menor valor de  $K_a$ , y entre los de la tabla es el HCN.

b) La base conjugada más fuerte será la asociada al ácido más débil, ya que  $K_b = K_w / K_a$ . Como por el apartado a) el ácido más débil es HCN, la base conjugada más fuerte será  $\text{CN}^-$ ;

$$K_b(\text{CN}^-) = 10^{-14} / 10^{-9,21} = 1,62 \cdot 10^{-5}$$

c) Como son ácidos débiles, en disolución se disociarán parcialmente, y el valor de la constante de acidez nos indicará su grado de disociación y la concentración de protones. Dado que  $\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$ , el pH será menor cuando mayor sea la concentración de protones, y será mayor para el ácido más fuerte, que es  $\text{HClO}_2$ .



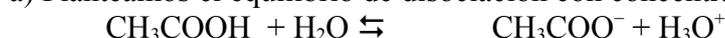
Se trata de una reacción de neutralización, donde se forma una sal y agua.

NaCN es cianuro de sodio

### 2014-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A5.-

a) Planteamos el equilibrio de disociación con concentraciones



$$\text{Inic} \quad c_0 \quad \text{exceso} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Equ} \quad c_0(1-\alpha) \quad \text{exceso} \quad c_0\alpha \quad c_0\alpha$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,025\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$0,025\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot (0,025) \cdot (-1,8 \cdot 10^{-5})}}{2 \cdot 0,025} = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm 0,00134}{0,05} = \frac{-0,027}{0,026}$$

El grado de disociación es  $\alpha = 0,026 = 2,6\%$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,025 \cdot 0,026) = 3,19$$

b) Como la densidad es una propiedad intensiva, no depende de la cantidad de sustancia tomada; tomamos un volumen de 1 L por sencillez, con la concentración calculada en el apartado a) tendremos 0,89 mol de ácido acético.

$$0,2 \text{ L disolución} \cdot \frac{0,025 \text{ mol AcH}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{12 \cdot 2 + 16 \cdot 2 + 4 \text{ g AcH}}{1 \text{ mol AcH}} \cdot \frac{0,001 \text{ L AcH puro}}{1,04 \text{ g AcH}} = 0,29 \text{ mL AcH puro}$$

c) NaOH es una base fuerte que se disocia completamente; los 0,5 g aportarían





$0,5/(23+16+1)=0,0125$  mol de NaOH y de  $\text{OH}^-$ , que neutralizarían la misma cantidad de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .  
 En 200 mL 0,025 M de ácido acético si se disociase completamente tendríamos  $n=0,025 \cdot 0,2=0,005$  mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Como el número de  $\text{OH}^-$  que aporta la base es mayor, neutralizaría por completo el ácido y quedaría un exceso de  $0,0125-0,005=0,0075$  mol de  $\text{OH}^-$ , en un volumen total (considerando volumen constante) de 200 mL.

$$\text{pH}=14-\text{pOH}=14-(-\log([\text{OH}^-]))=14+\log(0,0075/0,2)=12,6$$

**Pregunta B2.-**

a)  $\text{pH}=-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-\text{pH}} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_A=10^{-4} \text{ M}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_B=K_w/[\text{OH}^-]_B = 10^{-14}/10^{-12}=10^{-2} \text{ M}$  (el pH será  $-\log(10^{-2})=2$  (ácido))

$\text{pH}=14-\text{pOH}=14-3=11 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_C=10^{-11} \text{ M}$

b) Una disolución acuosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se disociará en sus iones, por lo que aportará  $\text{OH}^-$  a la disolución y tendrá carácter básico,  $\text{pH} > 7$ . Puede ser la disolución C, pero no A ni B que son ácidas.

c) Una disolución acuosa de NaBr se disociará en sus iones, y como es una sal que proviene de un ácido fuerte y una base fuerte los iones no producirán hidrólisis y tendrá pH neutro,  $\text{pH}=7$ , por lo que no puede corresponder a ninguna de las tres disoluciones A, B ó C.

d) Para obtener una disolución como la C con  $\text{pH}=11$  muy básico, disolvería una sal de base fuerte y ácido débil, de modo que los iones asociados al ácido débil fueran bases conjugadas fuertes y produjeran hidrólisis dando carácter ácido a la disolución. Un ejemplo de sal sería acetato de sodio.

**2014-Junio**

**Pregunta B2.-**

a) Falso. Cualitativamente podemos ver que cuanto mayor es el pH menor carácter ácido tiene, luego no es posible que al aumentar el pH aumente la concentración de protones.

Numéricamente usando la definición de  $\text{pH}=-\log([\text{H}^+])$  podemos plantear

$$\Delta \text{pH} = -\log([\text{H}^+]_{\text{final}}) - (-\log([\text{H}^+]_{\text{inicial}})) = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{final}}}{[\text{H}^+]_{\text{inicial}}}\right) \Rightarrow \frac{[\text{H}^+]_{\text{final}}}{[\text{H}^+]_{\text{inicial}}} = 10^{-\Delta \text{pH}} = 10^{-2} = \frac{1}{100}$$

b) Falso. En una neutralización de ácido fuerte y base fuerte el pH será neutro, que es  $\text{pH}=7$ .

c) Verdadero. Si en la disolución acuosa solamente hay un ácido, el pH de la disolución acuosa deberá ser ácido, menor de 7.

d) Verdadero. Al disolverse la sal alguno de los iones puede producir hidrólisis y hacer que el pH sea distinto de 7.

**Pregunta B4.-**

*(Este apartado a lo coloco en el bloque "Ácidos y Bases", ya que solamente necesita conocer que el ácido propanoico es monoprótico, y es formulación orgánica básica que se asume de 1º de Bachillerato. Los apartados b y c los coloco en el bloque "Química de carbono")*

a) La fórmula del ácido propanoico es  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , más abreviada  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$



Inicial  $c_0$  exceso 0 0

Equilibrio  $c_0(1-\alpha)$  exceso  $c_0\alpha$   $c_0\alpha$

Siendo  $c_0$  la concentración inicial (0,5 M) y  $\alpha$  el tanto por uno de disociación.

$$K_a = \frac{(0,5 \cdot \alpha)^2}{0,5 \cdot (1-\alpha)} = 10^{-4,84} = 1,45 \cdot 10^{-5}$$

$$0,5 \alpha^2 + 1,45 \cdot 10^{-5} \alpha - 1,45 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-1,45 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,45 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 0,5 \cdot (-1,45 \cdot 10^{-5})}}{2 \cdot 0,5} = \frac{-1,45 \cdot 10^{-5} \pm 5,39 \cdot 10^{-3}}{1} = 5,38 \cdot 10^{-3}$$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [c_0\alpha] = -\log(0,5 \cdot 5,38 \cdot 10^{-3}) = 2,57$

**2014-Modelo**

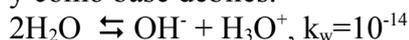
**Pregunta B1.-**

d) El hidruro del elemento X es el agua  $\text{H}_2\text{O}$ . Es un anfótero ya que puede comportarse como ácido





y como base débiles.



**Pregunta B2.-**

$$a) \quad 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl} \quad 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{0,2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

Como HCl y NaOH son ácido y base fuertes se disocian completamente, se neutralizan formando NaCl que es una sal neutra y quedando exceso de HCl, por lo que el pH será ácido.

$$b) \quad 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ mol HAc}}{1 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol HAc} \quad 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{0,2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

Como NaOH es una base fuerte se disocia completamente, y desplaza el equilibrio de disociación del HAc que es ácido débil hasta neutralizarlo completamente. Se forma NaAc, que es una sal que producirá un pH básico, ya que proviene de un ácido débil y de una base fuerte.

c) NaCl es una sal neutra, y NaOH es una base fuerte. No hay reacción y el pH será básico asociado a la base fuerte.

d) Ambas especies son ácidas, por lo que el pH será ácido.

**Pregunta B5.-**

(Apartado de solubilidad a) realizado en bloque de equilibrio: se obtiene  $s=1,01 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ )

$$b) \quad [\text{OH}^-]=3s=3 \cdot 1,01 \cdot 10^{-10} = 3,03 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

No planteamos en este caso  $\text{pOH}=-\log([\text{OH}^-])$  con el valor anterior: la concentración de  $\text{OH}^-$  es mucho menor que la producida por la disociación del agua ( $k_w=10^{-14}$  que implica  $[\text{OH}^-]=10^{-7} \text{ M}$ , luego el pH viene dado por el agua y será aproximadamente 7 (neutro).

c) Como el HCl es fuerte se disocia completamente y desplaza el equilibrio de solubilidad hasta consumir todo el hidróxido de hierro (III).

$$M(\text{Fe}(\text{OH})_3)=55,8+3 \cdot (16+1)=106,8 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{HCl})=1+35,5=36,5 \text{ g/mol}$$

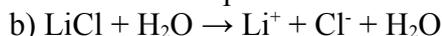
$$10,7 \text{ g Fe}(\text{OH})_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3}{106,8 \text{ g Fe}(\text{OH})_3} \cdot \frac{3 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g HCl eo}}{36 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ HCl eo}}{1,13 \text{ g HCl eo}}$$

Necesitaremos 26,97 cm<sup>3</sup> HCl comercial

**2013-Septiembre**

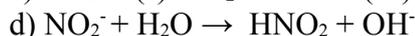
**Pregunta A2.-**

a)  $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . Disolución ácida. El enunciado indica valor  $K_a$ , pero no es necesario usarla para indicar el carácter ácido de la disolución que es lo que pide el enunciado.



LiCl es una sal de ácido muy fuerte (HCl) y base muy fuerte (LiOH), luego los iones en los que se disocia son base y ácidos conjugados muy débiles, no producen hidrólisis y el pH será neutro,  $\text{pH}=7$

c)  $\text{NaOH} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$ . Disolución básica.



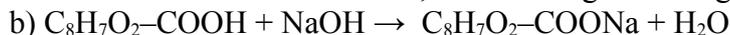
El ion nitrito es la base conjugada de un ácido débil ( $K_a$  dada en el enunciado), luego es una base fuerte y producirá hidrólisis, dando lugar a una disolución básica.

**Pregunta B5.-**

$$a) \quad M=n/V: 0,2 = n/0,25 \rightarrow n=0,2 \cdot 0,25=0,05 \text{ mol}$$

$$M \text{ molar} (\text{NaOH})=23+16+1=40 \text{ g/mol}$$

$$\text{Necesitaremos } m=n \cdot M \text{ molar}=0,05 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 2 \text{ g NaOH}$$



$$c) \quad \text{En } 12,5 \text{ mL de disolución } 0,2 \text{ M tenemos } n=M \cdot V=0,2 \cdot 0,0125=0,0025 \text{ mol NaOH}$$

Esos son también los moles de ácido que se neutralizan.

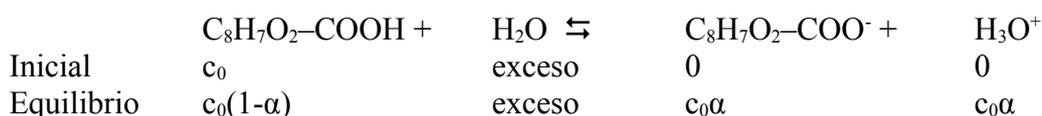
$$M \text{ molar} (\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2-\text{COOH})=12 \cdot 9+4 \cdot 16+8= 180 \text{ g/mol}$$

$$\text{Los } 0,0025 \text{ mol de aspirina suponen } 0,0025 \text{ mol} \cdot 180 \text{ g/mol}=0,45 \text{ g}$$

$$\text{El porcentaje en masa será } 0,45 \text{ g} / 0,65 \text{ g} = 0,692 = 69,2 \%$$

d) Se trata de una disociación de un ácido con  $K_a$  dada.





Siendo  $c_0$  la concentración inicial y  $\alpha$  el tanto por uno de disociación.

Utilizando lo obtenido en apartado c tenemos que  $c_0=0,0025/0,25=0,01$  M

$$K_a = \frac{(0,01 \cdot \alpha)^2}{0,01 \cdot (1-\alpha)} = 2,64 \cdot 10^{-5} \Rightarrow 0,01 \alpha^2 + 2,64 \cdot 10^{-5} \alpha - 2,64 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-2,64 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(2,64 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 0,01 \cdot (-2,64 \cdot 10^{-5})}}{0,02} = \frac{-2,64 \cdot 10^{-5} \pm 1,03 \cdot 10^{-3}}{0,02} = 0,0513$$

Descartamos la solución negativa

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log [c_0\alpha] = -\log(0,01 \cdot 0,0513) = 3,29$$

### 2013-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A2.-

a) La acidez mide la concentración de  $H_3O^+$ , a mayor concentración mayor acidez.

$$pH = -\log([H_3O^+]) \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \rightarrow [H_3O^+]_A = 10^{-2,6} M = 2,5 \cdot 10^{-3} M$$

$$[H_3O^+]_B = K_w / [OH^-]_B = 10^{-14} / 10^{-7} = 10^{-7} M \text{ (el pH será } -\log(10^{-7}) = 7 \text{ (neutro))}$$

$$[H_3O^+]_C = K_w / [OH^-]_C = 10^{-14} / 10^{-10} = 10^{-4} M \text{ (el pH será } -\log(10^{-4}) = 4 \text{ (ácido))}$$

El pH de la disolución D es 10 (básico)

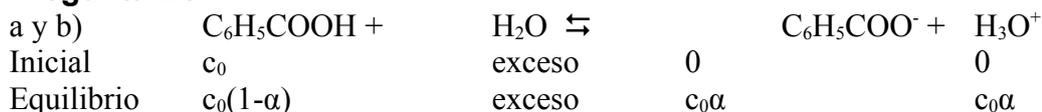
Ordenando las disoluciones por acidez creciente  $A > C > B > D$

b)  $KNO_3$  es una sal de ácido fuerte y base fuerte, por lo que al disociarse en sus iones no produce hidrólisis, y el pH será neutro,  $pH=7$ , por lo que puede ser la disolución B.

c)  $NaNO_2$  es una sal de ácido débil y base fuerte, por lo que al disociarse en sus iones el ion  $Na^+$  no produce hidrólisis, pero sí el ion  $NO_2^-$  que al ser la base conjugada de un ácido débil producirá hidrólisis y aportará un carácter básico a la disolución, el  $pH > 7$ , y podría ser la disolución D.

d) La disolución de  $NH_4Cl$  tiene pH ácido,  $pH < 7$  ya que se disocia en sus iones y el  $NH_4^+$  es el ácido conjugado de  $NH_3$  que es una base débil. Puede corresponder a las disoluciones A ó B.

#### Pregunta B5.-



Siendo  $c_0$  la concentración inicial y  $\alpha=0,028$  el tanto por uno de disociación.

Masa molar ácido benzoico:  $7 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 6 \cdot 1 = 122$  g/mol

$$c_0 = (61/122)/0,5 = 1 M$$

$$K_a = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} \Rightarrow 6,7 \cdot 10^{-5} = \frac{1 \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \text{ Asumimos } \alpha \ll 1 \quad \alpha = \sqrt{6,7 \cdot 10^{-5}} = 0,0082$$

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(1 \cdot 0,0082) = 2,09$$

$$\alpha = 0,0082 = 0,82\%$$

c) En 5 mL de la disolución I tenemos  $n = 1 \cdot 0,005 = 0,005$  mol ácido.

La concentración de la disolución II de ácido será  $0,005/0,1 = 0,05$  M

En una disolución de  $NaOH$  con  $pH=10$ ,  $pOH=14-10=4$ , y la  $[OH^-]=10^{-4}$  M, por lo que en 50 mL tendremos  $n = 10^{-4} \cdot 0,050 = 5 \cdot 10^{-6}$  mol base, que al ser fuerte se disocia completamente en  $OH^-$ .

Para conseguir neutralizar  $5 \cdot 10^{-6}$  mol base necesitamos el mismo número de moles de ácido, que implica para la concentración de la disolución II  $V = n/c = 5 \cdot 10^{-6} / 0,05 = 0,0001$  L = 0,1 mL disolución.

d) El  $HCl$  es una base muy fuerte que se disocia completamente, por lo que el número de moles de ácido es igual al de protones. Para  $pH=2,09$ ,  $[H_3O^+]=0,0081$  M, que será la concentración de  $HCl$ .

Si el volumen es 2 L, tendremos  $2 \cdot 0,0081 = 0,0162$  mol de ácido.

$$0,0162 \text{ mol } HCl \cdot \frac{1 + 35,5 \text{ g } HCl}{1 \text{ mol } HCl} \approx 0,6 \text{ g } HCl$$



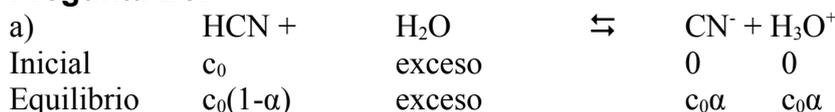


## 2013-Junio

### Pregunta A2.-

- a) Falso. Volúmenes iguales de disolución de igual concentración de ácido y base no suponen siempre misma concentración de  $H_3O^+$  y  $OH^-$ , ya que depende de si el ácido es monoprótico o poliprótico y de si la base es monohidróxido o polihidróxido. Si son débiles se puede pensar que son monoprótico/monohidróxido, pero en general la afirmación es falsa.
- b) Verdadero. El  $CaCl_2$  es una sal de ácido muy fuerte (HCl) y base muy fuerte ( $Ca(OH)_2$ ), luego no produce hidrólisis y el pH sería neutro,  $pH=7$ , pero también tenemos HCl que no es sal sino un ácido muy fuerte, por lo que el pH será ácido.
- c) Falso. No es anfótero porque solamente puede comportarse como base captando un  $H^+$ , pero no como ácido lo que supondría ceder el H que tiene y formar  $O^{2-}$ .

### Pregunta B5.-



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

$$pH = -\log [H_3O^+] = 5,6 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = c_0\alpha \rightarrow 2,5 \cdot 10^{-6} = 10^{-2} \cdot \alpha \rightarrow \alpha = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

$$b) K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{c_0\alpha \cdot c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} = c_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = 10^{-2} \cdot \frac{(2,5 \cdot 10^{-4})^2}{(1-2,5 \cdot 10^{-4})} = 6,25 \cdot 10^{-10}$$

$$c) K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 6,25 \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

d) El NaOH es una base muy fuerte que se disociará completamente. El número de moles de  $OH^-$  que aportarán los 100 mL de NaOH será  $0,1 \text{ L} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol } OH^-$ .

En 100 mL de HCN  $10^{-2} \text{ M}$  tendremos  $0,1 \text{ L} \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 10^{-3} \text{ mol de HCN}$

*Se neutralizan todos los  $H^+$  que pueda aportar el ácido, aunque sea débil y no esté totalmente disociado. Aunque se haya calculado la concentración de  $H^+$  disociados, no sólo se neutraliza esa parte: a medida que se neutralizan el equilibrio de disociación se desplaza y se acaba neutralizando todo.*

Por lo tanto NaOH neutralizará completamente todo el HCN y quedarán  $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol de } OH^-$ .  $[OH^-] = n(OH^-) / V = 10^{-3} / 0,2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $pOH = -\log(5 \cdot 10^{-3}) = 2,3 \rightarrow pH = 14 - pOH = 11,7$ .

## 2013-Modelo

### Pregunta A5.-

KOH es una base muy fuerte y estará totalmente disociada, por lo que la concentración de  $OH^-$  será igual a la concentración de KOH.

$$\text{Inicialmente } [KOH] = [OH^-] = 0,1 ; pOH = 1 ; pH = 14 - pOH = 13$$

$$\text{En 500 mL } 0,1 \text{ M iniciales tenemos } 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,05 \text{ mol KOH}$$

a) Sí modificará el pH ya que varía la concentración.

$$\text{Nueva } [KOH] = [OH^-] = 0,05 \text{ mol} / (0,5 + 0,1) \text{ L} = 0,083 ; pOH = 1,08 ; pH = 12,92$$

b) Sí modificará el pH ya que varía la concentración.

$$\text{Nueva } [KOH] = [OH^-] = 0,05 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,2 ; pOH = 0,7 ; pH = 13,3$$

c) Sí modifica el pH ya que se produce neutralización. El ácido clorhídrico es un ácido muy fuerte y estará totalmente disociado,  $[HCl] = [H_3O^+] = 0,1$ . En ambos casos tenemos 0,5 L luego el número de moles de  $[H_3O^+]$  provenientes de HCl y  $[OH^-]$  provenientes de KOH son iguales y tras la neutralización el pH será neutro,  $pH=7$

d) Sí modificará el pH ya que varía la concentración.

$$\text{Nueva } [KOH] = (0,05 + 0,1) / (0,5 + 0,5) = 0,15 \text{ M}; pOH = 0,82 ; pH = 13,18$$

### Pregunta B3.-

a) Verdadero. NaCl es una sal proveniente de ácido y base fuertes y al disociarse en disolución acuosa no produce hidrólisis.

NaOH es una base muy fuerte y en disolución acuosa estará totalmente disociada  $NaOH \rightarrow Na^+ +$





$\text{OH}^-$ , por lo que habrá presencia de  $\text{OH}^-$  y el pH será básico,  $\text{pH} > 7$ .

b) Verdadero.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ , y a su vez  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$  por lo que el pH será ácido.

c) En 100 mL de HCl 0,5 M tendremos  $0,1 \text{ L} \cdot 0,5 \text{ mol/L} = 0,05 \text{ mol}$  de HCl

En 200 mL de KOH 0,25 M tendremos  $0,2 \text{ L} \cdot 0,25 \text{ mol/L} = 0,05 \text{ mol}$  de KOH

Como HCl es un ácido muy fuerte y KOH es una base muy fuerte ambos estarán totalmente disociados, por lo que al tener el mismo número de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que de  $\text{OH}^-$  el pH resultante será neutro,  $\text{pH}=7$ .

## 2012-Septiembre

### Pregunta A3.-

a) La base más débil será la de menor  $K_b$ , Piridina.

b) El ácido conjugado es más fuerte cuando más débil sea la base asociada, ya que  $K_a = K_w / K_b$ , luego la  $K_a$  de ácido conjugado más fuerte, para la Piridina, será  $K_a = 10^{-14} / 1,78 \cdot 10^{-9} = 5,62 \cdot 10^{-6}$

c) Mayor pH implica mayor basicidad de la disolución, luego tendrá mayor pH la que esté más disociada, que será la de mayor  $K_b$ , la hidracina.

d)  $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COONa} + \text{H}_2\text{O}$ . Etanoato de sodio.

### Pregunta B5.-

a)  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Inicial  $c_0$  exceso 0 0

Equilibrio  $c_0(1-\alpha)$  exceso  $c_0\alpha$   $c_0\alpha$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial,  $c_0 = 1 \text{ M}$ , y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación,  $\alpha = 0,02$

$[\text{HNO}_2] = 1(1-0,02) = 0,98 \text{ M}$

$[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 0,02 = 0,02 \text{ M}$

b)  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,02) = 1,7$

c)  $K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{0,02^2}{0,98} = 4,08 \cdot 10^{-4}$

d) Interpretamos “se diluye 10 veces” como que se multiplica el volumen por 10, y la concentración inicial es de 0,1 M. Podemos plantear  $K_a = \frac{(0,1 \cdot \alpha)^2}{0,1 \cdot (1-\alpha)} = 4,08 \cdot 10^{-4}$

$$0,01 \cdot \alpha^2 + 4,08 \cdot 10^{-4} \alpha - 4,08 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-4,08 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(4,08 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 0,01 \cdot (-4,08 \cdot 10^{-5})}}{2 \cdot 0,01} = \frac{-4,08 \cdot 10^{-4} \pm 1,34 \cdot 10^{-3}}{0,02}$$

$$\alpha = 0,047 = 4,7\% \text{ (descartamos solución negativa)}$$

## 2012-Junio

### Pregunta A2.-

a) NaCl es una sal de ácido muy fuerte (HCl) y base muy fuerte (NaOH), luego no produce hidrólisis y el pH será neutro,  $\text{pH}=7$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  es una sal de un ácido débil (ácido acético con  $K_a$  dada) y una base muy fuerte (NaOH). Los iones  $\text{Na}^+$  no producirán hidrólisis pero sí los iones acetato que serán bases conjugadas fuertes, por lo que el pH será básico,  $\text{pH} > 7$ , pero no estará totalmente disociada.

NaOH es una base muy fuerte, por lo que estará totalmente disociada ( $K_b \approx \infty$ ) y el pH será básico, pero mayor que el del acetato de sodio para igual concentración de las especies.

Por lo tanto  $\text{pH}(\text{NaCl}) < \text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa}) < \text{pH}(\text{NaOH})$

b) La disolución de NaCl, que tiene pH neutro.

c) No habrá reacción (entre ellas, aparte de las hidrólisis que producen); si se mezclan las tres disoluciones tendremos en la misma disolución iones que permanecerán disociados  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , además de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ . Solamente hay una base conjugada de un ácido, y no hay mezcla de ácidos y bases (es mezcla de sales y una base).

d) La especie básica más débil es el , y su  $K_b$  No habrá reacción pues todas las especies en





disolución son neutras o básicas.

d) Las bases son: NaOH que es una base muy fuerte ( $K_b \approx \infty$ ),  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  que es una base conjugada de un ácido débil, por lo que será una base fuerte con  $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ , y  $\text{Cl}^-$  que sería una base muy débil, conjugada de un ácido muy fuerte ( $K_b \approx 0 = K_w/K_a = K_w/\infty$ ).

Como se pide el valor de  $K_b$  se sobreentiende que es del ion acetato, aunque se podría argumentar que es el del ion cloruro dando  $K_b = 0$ .

**Pregunta B5.-**

a)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ +$	$\text{OH}^-$
Inicial	$c_0$	exceso	0	0
Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$	exceso	$c_0\alpha$	$c_0\alpha$

$$K_b = \frac{c_0\alpha c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} \quad \text{Como } K_b \text{ es pequeña, aproximamos } 1-\alpha \approx 1. \text{ Tenemos que } c_0 = 5 \text{ M}$$

$$4,3 \cdot 10^{-10} = 5\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{4,3 \cdot 10^{-10}}{5}} = 9,27 \cdot 10^{-6} \quad (\text{se ve que la aproximación realizada es válida})$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(9,27 \cdot 10^{-6} \cdot 5) = 4,3$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,3 = 9,7$$

b) En 2 mL de una disolución 5M tenemos  $0,002 \cdot 5 = 0,01$  mol. Podemos plantear el equilibrio como si se añadiesen inicialmente, siendo ahora  $c_0' = 0,01/1 = 0,01$  M

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ +$	$\text{OH}^-$
Inicial	$c_0'$	exceso	0	0
Equilibrio	$c_0'(1-\alpha')$	exceso	$c_0'\alpha'$	$c_0'\alpha'$

$$K_b = \frac{c_0'\alpha' c_0'\alpha'}{c_0'(1-\alpha')} \quad \text{Volvemos a aproximar } 1-\alpha' \approx 1.$$

$$4,3 \cdot 10^{-10} = 0,01\alpha'^2 \Rightarrow \alpha' = \sqrt{\frac{4,3 \cdot 10^{-10}}{0,01}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(0,01 \cdot 2 \cdot 10^{-4}) = 5,7$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,7 = 8,3$$

Al estar más diluido, el pH es más próximo al pH neutro.

La concentración molar de anilina en el equilibrio es  $c_0'(1-\alpha') \approx c_0' \approx 0,01$  M

**2012-Modelo**

**Pregunta 4A.-**

a)	$\text{CH}_3\text{COOH} +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$	exceso	0	0
Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$	exceso	$c_0\alpha$	$c_0\alpha$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial,  $5,5 \cdot 10^{-2}$  M, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = c_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\frac{1,86 \cdot 10^{-5}}{5,5 \cdot 10^{-2}}(1-\alpha) = \alpha^2; \alpha^2 + 3,38 \cdot 10^{-4}\alpha - 3,38 \cdot 10^{-4} = 0$$

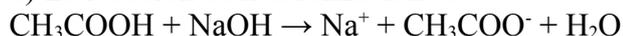
$$\alpha = \frac{-3,38 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(3,38 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot (-3,38 \cdot 10^{-4})}}{2} = \frac{-3,38 \cdot 10^{-4} \pm 0,03677}{2}$$

*Dos soluciones, una negativa y la otra  $\alpha = 0,0182 = 1,82\%$*

b)  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(c_0\alpha) = -\log(5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0182) = 3$

c) En 20 mL de disolución  $5,5 \cdot 10^{-2}$  M tenemos  $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0011$  mol de  $\text{H}^+$   
 Necesitaremos  $0,0011 \text{ mol} / 0,1 \text{ mol/L} = 0,011 \text{ L} = 11 \text{ mL}$  de disolución de NaOH 0,1 M

d) La reacción de neutralización es



$\text{Na}^+$  es un ácido muy débil porque es el conjugado de una base muy fuerte, y no producirá hidrólisis,





pero  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  es la base conjugada de un ácido débil y sí producirá hidrólisis, por lo que el pH será básico.



### 2011-Septiembre

#### Pregunta 2A.-

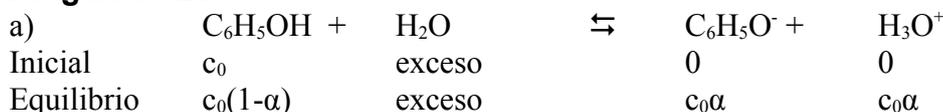
a) El ácido nítrico es un ácido fuerte, por lo que estará totalmente dissociado y la concentración de oxonios será igual a la del ácido.  $\text{pH} = -\log(0,01) = 2$ , luego no con consistentes concentración y pH: hay que cambiar uno de los dos y hay dos maneras de reescribirla “Una disolución acuosa 0,01 M de ácido nítrico tiene  $\text{pH}=2$ ”. ó “Una disolución acuosa  $10^{-4}$  M de ácido nítrico tiene  $\text{pH}=4$ ”.

b) Un ácido en disolución acuosa se disociará liberando protones, por lo que el pH tendrá que ser necesariamente ácido, lo que implica que es menor que 7. Reescrito “Un ácido muy débil ( $K_a < 10^{-8}$ ) en disolución acuosa da lugar a pH inferior a 7”.

c)  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ ,  $K_b = c\alpha^2/(1-\alpha) \approx c\alpha^2 \rightarrow \alpha = (K_b/c)^{1/2}$ . Para este caso donde la relación entre constantes es de 4, entre grados de disociación es 2. Reescrito “El valor de la constante de basicidad de la piridina ( $K_b = 1,6 \times 10^{-9}$ ) es 4 veces el de la anilina ( $K_b = 4 \cdot 10^{-10}$ ) y, a igualdad de concentraciones, su grado de disociación es 2 veces mayor”.

d) Como  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log[\text{OH}^-]) = 14 + \log[\text{OH}^-]$ , el pH aumenta una unidad si  $\log[\text{OH}^-]$  aumenta una unidad y para ello  $[\text{OH}^-]$  debe multiplicarse por 10. Reescrito “Para aumentar una unidad el pH de una disolución acuosa de NaOH es necesario **multiplicar por 10** su concentración”.

#### Pregunta 5B.-



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

$$\text{pH} = 5,0 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M} = c_0\alpha \rightarrow \alpha = 10^{-5}/0,75 = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

$$b) K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{c_0\alpha c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} = c_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0,75 \cdot (1,33 \cdot 10^{-5})^2}{1 - 1,33 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{-10}$$

Mismo resultado si asumimos que  $(1-\alpha) \approx 1$ ,  $K_a = 0,75(1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,3 \cdot 10^{-10}$

c) Utilizamos la misma  $K_a$ , y la misma aproximación  $(1-\alpha) \approx 1$ , siendo ahora  $\alpha' = 3,0 \cdot 10^{-5}$   
 $K_a \approx c' \cdot \alpha'^2 \rightarrow c' = 1,3 \cdot 10^{-10} / (3,0 \cdot 10^{-5})^2 = 0,14 \text{ M}$

$$d) [\text{H}_3\text{O}^+] = c' \cdot \alpha' = (0,14) \cdot (3,0 \cdot 10^{-5}) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,38 \text{ más próximo al pH neutro al haber diluido}$$

### 2011-Junio

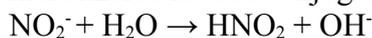
#### Pregunta 2A.-



El catión potasio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, hidróxido de potasio, por lo tanto no se hidroliza. El anión yoduro es una base conjugada muy débil porque procede de un ácido muy fuerte, ácido yodhídrico, tampoco se hidroliza. Al no hidrolizarse ningún ion de la sal, la disolución es neutra,  $\text{pH} = 7$ .

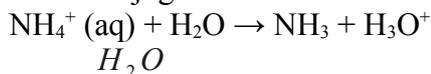


El catión sodio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, hidróxido de sodio, por lo tanto no se hidroliza. El anión dioxidonitrato es una base conjugada “fuerte” porque procede de un ácido “débil” ( $K_a$  pequeña en enunciado), ácido nitroso, por lo que se hidroliza. Al hidrolizarse la base conjugada, la disolución es básica,  $\text{pH} > 7$ .

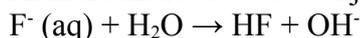




El catión amonio es un ácido conjugado “fuerte” porque procede de una base “débil”, amoníaco ( $K_b$  pequeña en enunciado), por lo tanto hidroliza el agua. El anión bromuro es una base conjugada muy débil porque procede de un ácido muy fuerte, ácido bromhídrico, no se hidroliza. Al hidrolizarse el ácido conjugado tenemos una disolución ácida,  $pH < 7$



El catión sodio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, hidróxido de sodio, por lo tanto no hidroliza el agua. El anión fluoruro es una base conjugada “fuerte” porque procede de un ácido “débil” ( $K_a$  pequeña en enunciado), ácido fluorhídrico, por lo que se hidroliza. Al hidrolizarse la base conjugada, la disolución es básica,  $pH > 7$ .



### Pregunta 5B.-

a) Como KOH es una base muy fuerte, está totalmente disociada, y la concentración de  $OH^-$  será la misma que la de KOH.

$$pOH = -\log(0,04) = 1,4. \quad pH = 14 - pOH = 12,6$$

Como HCl es un ácido muy fuerte, está totalmente disociado, y la concentración de  $H_3O^+$  será la misma que la de HCl.

$$pH = -\log(0,025) = 1,6$$

b) En 50 ml de KOH 0,04 M tendremos  $0,04 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,002 \text{ mol}$  de  $OH^-$

En 20 ml de HCl 0,025 M tendremos  $0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0005 \text{ mol}$  de  $H_3O^+$

Tras la neutralización, quedan  $0,002 - 0,0005 = 0,0015 \text{ mol}$  de  $OH^-$ , y será una disolución básica con  $pH > 7$ .

$$pOH = -\log(0,0015/(0,050+0,020)) = 1,67; \quad pH = 14 - pOH = 12,33$$

c) Si  $pH = 12$ ,  $pOH = 14 - 12 = 2$ ;  $[OH^-] = 10^{-2} \text{ M}$

Como por apartado c sabemos que en 50 mL tenemos 0,002 mol de  $OH^-$ , necesitaremos como volumen total

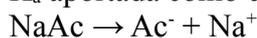
$$10^{-2} = 0,002/V; \quad V = 0,002 \text{ mol}/10^{-2} \text{ mol/L} = 0,2 \text{ L} = 200 \text{ cm}^3$$

Para saber los que se añaden de agua, que es lo que se pide en el enunciado, descontamos los 50 mL iniciales, con lo que el resultado son  $150 \text{ cm}^3$  de  $H_2O$  a añadir.

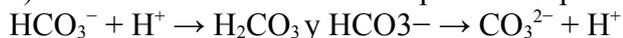
### 2011-Modelo

#### Pregunta 2A.-

a) Cierto. El acetato de sodio (etanoato de sodio según nombre sistemático IUPAC) en agua está completamente disociado, siendo el ion acetato una base “fuerte” ya que el ácido es “débil” según la  $K_a$  aportada como dato.



c) Cierto. El ion bicarbonato se puede comportar como ácido o como base:



#### Pregunta 5B.-

a) Masa molar  $HCl = 1 + 35,5 = 36,5$ .  $M(HCl) = 36,5 \text{ g/mol}$





$$\text{molaridad} = \frac{\text{mol}_{\text{soluto}} = \text{HCl puro}}{L_{\text{disolución}} = \text{HCl comercial}} = \frac{\frac{\text{masa}_{\text{HCl}}}{M(\text{HCl})}}{\frac{\text{masa}_{\text{HCl comercial}}}{d_{\text{HCl comercial}}}} = \frac{d_{\text{HCl comercial}}}{M(\text{HCl})} \cdot \frac{\text{masa}_{\text{HCl}}}{\text{masa}_{\text{HCl comercial}}}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{1,189 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 1000 \text{ cm}^3}{\text{L}}}{36,5 \text{ g/mol}} \cdot 0,35 = 11,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 11,4 \text{ M}$$

Otra manera de hacerlo

En 1 L de HCl comercial hay  $1189 \text{ g}_{\text{HCl comercial}} / \text{L} \cdot 0,35 \text{ g}_{\text{HCl puro}} / \text{g}_{\text{HCl comercial}} = 416,15 \text{ g}_{\text{HCl puro}}$

$[\text{HCl}] = 416,15 \text{ g}_{\text{HCl puro}} / \text{L} / 36,5 \text{ g}_{\text{HCl puro}} / \text{mol} = 11,4 \text{ M}$

b)  $100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$  de HCl comercial  $11,4 \text{ M}$  tienen  $1,14$  moles de HCl puro. Si neutralizan una muestra con hidróxido de sodio, quiere decir que también se tienen  $1,14$  moles de NaOH

$M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$

$1,14 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 45,6 \text{ g}$  de NaOH puros en  $100 \text{ g}$  de muestra, luego la pureza es del  $45,6 \%$

c)  $22 \text{ g}$  de NaOH impura tienen  $22 \cdot 0,456 = 10 \text{ g}$  NaOH pura.  $10 \text{ g} / 40 \text{ g/mol} = 0,25 \text{ mol}$  de NaOH y de  $\text{OH}^-$  (disociación completa al ser una base muy fuerte).

$40 \text{ mL}$  de HCl comercial tienen  $11,4 \cdot 0,04 = 0,456$  moles de HCl y de  $\text{H}^+$  (disociación completa al ser un ácido muy fuerte)

$0,456 - 0,25 = 0,206 \text{ mol}$  de exceso de  $\text{H}^+$ . En  $1 \text{ L}$  la concentración será  $[\text{H}^+] = 0,206 / 1 = 0,206 \text{ M}$ , y el  $\text{pH} = -\log 0,206 = 0,69$

## 2010-Septiembre-Fase General

### Cuestión 2A.-

a) La acidez de una disolución es función de la concentración de protones/oxonios  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , a mayor concentración de protones mayor acidez. La concentración de protones de un ácido débil esta relacionada con la constante de acidez, a mayor valor de la constante de acidez, mayor grado de disociación del ácido y por tanto mayor concentración de protones. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede concluir que a mayor valor de la constante, mayor acidez.

Acidez:  $\text{HCN} (K_a = 10^{-10}) < \text{CH}_3\text{-COOH} (K_a = 10^{-5}) < \text{HF} (K_a = 10^{-3})$

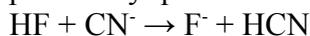
b) Por la formulación matemática de pH,  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , a mayor concentración de protones y mayor acidez, el pH será más bajo. Teniendo en cuenta el apartado a), será de mayor pH la disolución del ácido menos fuerte, el ácido cianhídrico (HCN).

c) La fortaleza de los pares conjugados es inversa, a mayor fortaleza de un ácido, menor fortaleza de su base conjugada y viceversa, e igual para las bases y sus ácidos conjugados. Por ello la base conjugada más débil corresponderá al ácido más fuerte, en este caso la base más débil es el  $\text{F}^- (\text{aq})$  (fluoruro), que es la base conjugada del HF (ácido fluorhídrico).

Para calcular la constante de la base conjugada hay que tener en cuenta que el producto de la constante de acidez de un ácido por la constante de basicidad de su base conjugada es el producto iónico del agua.

$K_a(\text{HF}) \cdot K_b(\text{F}^-) = K_w$ ;  $K_b(\text{F}^-) = K_w / K_a(\text{HF}) = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$

d) Con el mismo razonamiento de apartado c), la base conjugada más fuerte será la del ácido más débil, HCN, y la base será  $\text{CN}^-$ . Planteamos la reacción teniendo en cuenta que los ácidos ceden protones y que las bases los captan (Brönsted-Lowry)



### Problema 1B.-

a) Masa molar  $\text{KOH} = 39 + 16 + 1 = 56$

Inicialmente tenemos  $1,4 \text{ g} / 56 \text{ g/mol} = 0,025 \text{ mol}$  de KOH y de  $\text{OH}^-$ , ya que al ser una base muy fuerte está totalmente disociada.

$[\text{KOH}] = [\text{OH}^-] = 0,025 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,1 \text{ M}$

$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 0,1 = 10^{-13} \text{ M}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-13} = 13$





De otra manera  $pOH = -\log [OH^-] = 1$ , y como  $pH + pOH = 14$ ,  $pH = 14 - 1 = 13$

b) Calculamos primero cuantos moles tomamos en 20 mL

$$\text{moles KOH} = 0,1 \text{ mol / L} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,002 \text{ mol}$$

$$[KOH] = [OH^-] = 0,002 \text{ mol / 1 L} = 0,002 \text{ M}$$

$$pOH = -\log 0,025 = 2,7; pH = 14 - 2,7 = 11,3$$

c) Se producirá una neutralización donde la proporción entre moles de HCl y de KOH es 1 a 1.

$$\text{Moles de HCl} = 0,12 \text{ mol / L} \cdot 0,005 \text{ L} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

El reactivo limitante es HCl, y tras la neutralización tendremos  $0,002 - 6 \cdot 10^{-4} = 0,0014$  moles de  $OH^-$ .

$$[OH^-] = 0,0014 \text{ mol / (0,02 + 0,005) L} = 0,056 \text{ M}$$

$$pOH = -\log 0,056 = 1,25; pH = 14 - 1,25 = 12,75$$

d) Calculamos primero cuantos moles de KOH tomamos en 25 mL

$$\text{moles KOH} = 0,1 \text{ mol / L} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,0025 \text{ mol}$$

Para que se produzca la neutralización completa tenemos que tener el mismo número de moles de  $HNO_3$ , ya que la proporción entre moles es también 1 a 1.

$$0,0025 \text{ mol} = 0,16 \text{ mol / L} \cdot v \text{ L}; v = 0,0025 \text{ mol} / 0,16 \text{ mol/L} = 0,0156 \text{ L} = 15,6 \text{ mL}$$

### **2010-Septiembre-Fase Específica**

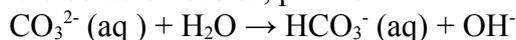
#### **Cuestión 2A.-**



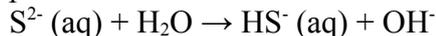
El catión potasio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, hidróxido de potasio, por lo tanto no se hidroliza. El anión bromuro es una base conjugada muy débil porque procede de un ácido muy fuerte, ácido bromhídrico, tampoco se hidroliza. Al no hidrolizarse ningún ion de la sal, la disolución es neutra,  $pH = 7$ .



El catión litio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, hidróxido de litio, por lo tanto no se hidroliza. El anión carbonato es una base conjugada “fuerte” porque procede de un ácido “débil”, carbonato ácido (hidrogeno carbonato), se hidroliza produciendo una la disolución básica,  $pH > 7$ .



El catión sodio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, hidróxido de sodio, por lo tanto no se hidroliza. El anión sulfuro es una base conjugada “fuerte” porque procede de un ácido “débil”, ácido sulfhídrico, se hidroliza produciendo una la disolución básica,  $pH > 7$ .



El catión amonio es un ácido conjugado “fuerte” porque procede de una base “débil”, el amoniaco, por lo tanto se hidroliza. El anión nitrato es una base conjugada muy débil porque procede de un ácido muy fuerte, el ácido nítrico, por lo que no hidroliza. Al hidrolizarse el ácido conjugado tenemos una disolución ácida,  $pH < 7$



#### **Problema 2B.-**



Inicial	$c_0$	exceso	0	0
---------	-------	--------	---	---

Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$	exceso	$c_0\alpha$	$c_0\alpha$
------------	-----------------	--------	-------------	-------------

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación. En este caso  $\alpha = 0,0016$





$$K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{c_0 \alpha c_0 \alpha}{c_0 (1-\alpha)} = c_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0,2 \cdot 0,0016^2}{(1-0,0016)} = 5,1 \cdot 10^{-7}$$

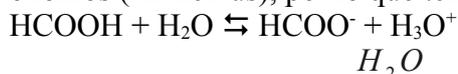
b)  $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (0,2 \cdot 0,0016) = 3,5$

$[OH^-] = K_w / [H_3O^+] = 10^{-14} / (0,2 \cdot 0,0016) = 3,1 \cdot 10^{-11} \text{ M}$

### **2010-Junio-Coincidentes**

#### **Cuestión 2A.-**

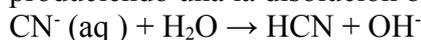
a) **Ácido metanoico:** se trata de un ácido que en disolución aumentará la concentración de protones/oxonios (Arrhenius), por lo que tendrá carácter ácido,  $\text{pH} < 7$ .



El catión sodio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, hidróxido de sodio, por lo tanto no se hidroliza. El anión cloruro es una base conjugada muy débil porque procede de un ácido muy fuerte, ácido clorhídrico, tampoco se hidroliza. Al no hidrolizarse ningún ion de la sal, la disolución es neutra,  $\text{pH} = 7$ .



El catión sodio es un ácido conjugado muy débil porque procede de una base muy fuerte, el hidróxido de sodio, por lo tanto no se hidroliza. El anión cianuro es una base conjugada muy fuerte porque procede de un ácido muy débil, el ácido cianhídrico ( $K_a$  muy pequeña), se hidroliza produciendo una la disolución básica,  $\text{pH} > 7$ .



El catión amonio es un ácido conjugado “fuerte” porque procede de una base “débil”, el amoniaco, por lo tanto se hidroliza. El anión nitrato es una base conjugada muy débil porque procede de un ácido muy fuerte, el ácido nítrico, por lo que no hidroliza. Al hidrolizarse el ácido conjugado tenemos una disolución ácida,  $\text{pH} < 7$



b) Las afirmaciones “la disolución del ácido más fuerte” y “la disolución de la base más fuerte” hay que entenderlas no solamente como ácidos y bases explícitamente dados en el enunciado o en datos (por ejemplo solamente se menciona como base amoniaco al dar su  $K_b$ ), sino los ácidos y bases que aparecen en las disoluciones de los compuestos.

-Ácidos: Ácido metanoico, ácido cianhídrico, ácido clorhídrico, catión sodio y catión amonio. El catión sodio lo descartamos pues sabemos que es muy débil, para los dos primeros nos dan la  $K_a$ , y para el catión amonio lo podemos obtener  $K_a = K_w / K_b = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$ . Por lo tanto el ácido más fuerte, el de mayor  $K_a$ , es el ácido metanoico.

-Bases: anión metanoato (o formiato), anión cloruro, anión cianuro y anión nitrato. Los aniones cloruro y nitrato los descartamos ya que sabemos que son bases muy débiles al provenir de ácidos muy fuertes. Para el anión metanoato  $K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10}$ , y para el anión cianuro  $K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 10^{-11} = 10^{-3}$ , luego la base más fuerte es el anión cianuro.



El carácter básico de la base más fuerte es mayor que el carácter ácido del ácido más fuerte  $K_b > K_a$ .

#### **Problema 2B.-**

a) Si se neutraliza es porque el número de moles de  $\text{H}^+$  provenientes del  $\text{HCl}$  es igual al número de moles de  $\text{OH}^-$  provenientes del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . El  $\text{HCl}$  es un ácido muy fuerte y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es una base muy fuerte por lo que los consideramos totalmente disociados.

$$n(\text{H}^+) = n(\text{HCl}) = n(\text{OH}^-) = 2 \cdot n(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

$$\text{Masa molar } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 40 + 2 \cdot (16 + 1) = 74$$





En 1,48 g tenemos  $n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1,48/74 = 0,02 \text{ mol}$

$n(\text{HCl}) = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ mol}$

b)  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0,04/1) = 1,4$

c)  $n(\text{OH}^-) = 2 \cdot n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ mol}$

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,01/1) = 2$ ;  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$

### 2010-Junio-Fase General

#### Cuestión 2A.-

a) La acidez de una disolución es función de la concentración de protones/oxonios  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , a mayor concentración de protones mayor acidez. La concentración de protones de un ácido débil esta relacionada con la constante de acidez, a mayor valor de la constante de acidez, mayor grado de disociación del ácido y por tanto mayor concentración de protones. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede concluir que a mayor valor de la constante, mayor acidez.

Acidez: úrico ( $K_a = 5,1 \cdot 10^{-6}$ ) < butanoico ( $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ) < benzoico ( $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$ ) < láctico ( $K_a = 1,4 \cdot 10^{-4}$ )

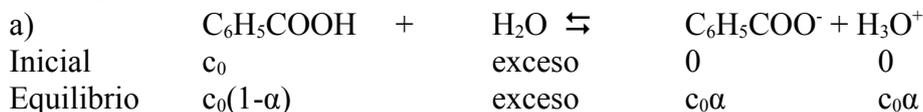
b) La fortaleza de un ácido y de su base conjugada son inversamente proporcionales. A mayor constante de un ácido, menor constante de su base conjugada.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

La base conjugada con menor constante será la del ácido de mayor constante: la base conjugada del ácido láctico.

c) Por el mismo razonamiento que en b, será la del ácido más débil, la del ácido úrico.

#### Problema 2B.-



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

Masa molar  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 7 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 6 \cdot 1 = 122$

$c_0 = (0,61 \text{ g} / 122 \text{ g/mol}) / 0,5 \text{ L} = 0,01 \text{ M}$

$c_0\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$\alpha = 7,9 \cdot 10^{-4} / 0,01 = 0,079 = 7,9\%$

b) 
$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{(7,9 \cdot 10^{-4})^2}{0,01(1-0,079)} = 6,78 \cdot 10^{-5}$$

c) 
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,78 \cdot 10^{-5}} = 1,47 \cdot 10^{-9}$$

d) Como el hidróxido de sodio es una base muy fuerte, se disociará completamente, y como la proporción entre hidróxido de sodio y ácido es uno a uno, se necesitarán tantos moles de NaOH como moles de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Se podría pensar en el número de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que hay en la disolución, ya que el ácido no es fuerte y no está totalmente disociado, pero a medida que la base va neutralizando el equilibrio se desplazará a la derecha y se consumirá todo el ácido.

La reacción de neutralización es



En 50 mL de ácido tenemos:  $0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$

El volumen de NaOH 0,1 M necesario será  $5 \cdot 10^{-4} / 0,1 \text{ mol/L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL}$

Nota: En la neutralización nos queda la sal ionizada, en la que el ácido conjugado será muy débil al provenir de una base muy fuerte, pero la base conjugada será “fuerte” al ser el ácido “débil”, por lo que que hidrolizará el agua y el pH será básico.

### 2010-Junio-Fase Específica

#### Cuestión 2A.-

a) Verdadero. En la neutralización se forma la correspondiente sal totalmente ionizada. Si la base que se emplea es fuerte, el catión de la sal, ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte, no





sufre hidrólisis, mientras que el anión de la sal, base conjugada muy fuerte del ácido débil sufre hidrólisis con producción de iones hidróxidos, OH<sup>-</sup>, por lo que el pH de la disolución resultante es básico, superior a 7.

Nota: no pensar que tras la neutralización es “una disolución neutra que tiene pH=7” ni que “experimentalmente al realizar la neutralización con base en el punto de viraje habrá un ligero exceso de base y pH>7.”

b) Falso. Si  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $\text{pH}' = -\log 2[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} - \log 2 \neq 2\text{pH}$

c) Falso.  $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$   $K_a > K_b$

d) Falso. Siendo  $\alpha$  el grado de disociación, su valor se obtiene (despreciando  $\alpha$  frente al valor de la concentración), hallando la raíz cuadrada al cociente entre el valor de la constante de acidez y el de

la concentración, es decir,  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[\text{HA}]}}$ , y se deduce fácilmente que al disminuir el valor de [HA],

el cociente aumenta su valor y la raíz cuadrada del mismo también.

### Problema 1B.-

a) Como el hidróxido de potasio es una base muy fuerte, se disocia completamente y el número de moles de OH<sup>-</sup> es el mismo que de KOH.

Masa molar KOH = 39+16+1=56

[KOH]=[OH<sup>-</sup>]=(1,68 g/ 56 g/mol)/0,1 L = 0,3 M

pH = 14 – pOH = 14 – (-log0,3)=14-0,52=13,48

b) En 50 mL de disolución tendremos 0,3 mol/L·0,05 L = 0,015 mol de KOH y de OH<sup>-</sup>

Como la proporción entre ácido y base es 1 a 1, necesitaremos

0,015 mol / 0,6 mol/L = 0,025 L = 25 mL

Tras la neutralización el pH es neutro, pH=7

c) [KOH]=[OH<sup>-</sup>]=(0,015 mol)/(0,05+0,25) L = 0,05 M

pH = 14 – pOH = 14 – (-log0,05)=14-1,3=12,7

### 2010-Modelo

### Problema 2A.-

a)	CHOOH	+	H <sub>2</sub> O	⇌	CHOO <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Inicial	c <sub>0</sub>		exceso		0	0
Equilibrio	c <sub>0</sub> (1-α)		exceso		c <sub>0</sub> α	c <sub>0</sub> α

Llamamos c<sub>0</sub> a la concentración inicial y α al tanto por uno de disociación.

Masa molar CHOOH = 12 + 2·16 + 2·1 = 46

c<sub>0</sub> = (2,3 g / 46 g/mol)/0,25 L = 0,2 M

$$K_a = \frac{[\text{CHOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CHOOH}]} = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; 1,8 \cdot 10^{-4} = 0,2 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$-\alpha^2 - 0,0009 \alpha + 0,0009 = 0$$

$$\alpha = \frac{0,0009 \pm \sqrt{(-0,0009)^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 0,0009}}{2 \cdot (-1)} = \frac{0,0009 \pm 0,06}{-2}$$

Dos soluciones, una negativa – 0,03 que descartamos y otra positiva α = 0,03

El grado de disociación es el 3%

c<sub>0</sub>α = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 0,2·0,03 = 0,006 M

pH = -log[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 2,2

b) La neutralización es en la proporción 1 a 1

En 50 cm<sup>3</sup> de disolución de ácido metanoico 0,2 M tenemos 0,2 mol/L · 0,05 L = 0,01 mol

Para tener 0,01 mol de hidróxido de potasio 0,5 M necesitaremos 0,01 mol / 0,5 mol/L = 0,02 L = 20 mL

### Cuestión 2B.-

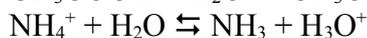
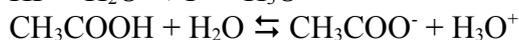
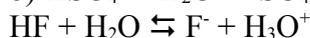
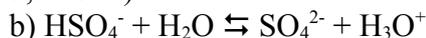
a) La acidez de una disolución es función de la concentración de protones/oxonios (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), a mayor





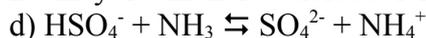
concentración de protones mayor acidez. La concentración de protones de un ácido débil esta relacionada con la constante de acidez, a mayor valor de la constante de acidez, mayor grado de disociación del ácido y por tanto mayor concentración de protones. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede concluir que a mayor valor de la constante, mayor acidez.

Acidez:  $\text{HSO}_4^-$  ( $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ) >  $\text{HF}$  ( $K_a = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ) >  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) >  $\text{NH}_4^+$  ( $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$ )



c) La fortaleza de un ácido y de su base conjugada son inversamente proporcionales. A mayor constante de un ácido, menor constante de su base conjugada.

De mayor a menor basicidad:  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$



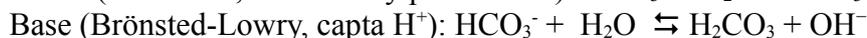
### 2009-Septiembre

#### Cuestión 4.-

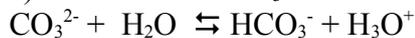
a) Amoníaco  $\text{NH}_3$ . Base de Brönsted-Lowry.



b) Ion bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  Anfótero.



c) Ion carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  Base de Brönsted-Lowry.



d) Ion bisulfuro  $\text{HS}^-$  Anfótero.



#### Problema 1B.-

a) La neutralización es en una proporción 1:1, luego necesitaremos el mismo número de moles.

Si  $\text{pH}=0,3$ ,  $[\text{HCl}]=10^{-0,3}=0,5 \text{ M}$

En 200 mL de  $\text{HCl}$  0,5 M tendremos  $0,5 \text{ mol/L} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$

Masa molar  $\text{NaOH} = 23 + 16 + 1 = 40$

Para tener 0,1 mol de  $\text{NaOH}$  necesitaremos  $40 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol} = 4 \text{ g}$

b) En 10 mL de  $\text{HCl}$  0,5 M tendremos  $0,5 \text{ mol/L} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$

$[\text{HCl}] = 0,005 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,01 \text{ M}$

Como es un ácido fuerte  $[\text{HCl}]=[\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2$

c) En 160 mL de  $\text{HNO}_3$  0,005 M tendremos  $0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,16 \text{ L} = 0,0008 \text{ mol}$

En 240 mL de  $\text{HCl}$  0,01 M tendremos  $0,01 \text{ mol/L} \cdot 0,24 \text{ L} = 0,0024 \text{ mol}$

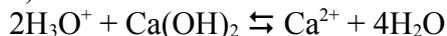
Como es una mezcla de ácidos muy fuertes, su disociación no varía, ambos están completamente disociados.

El número de moles total de  $\text{H}_3\text{O}^+$  será  $0,0024 + 0,0008 = 0,0032 \text{ mol}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0032 \text{ mol} / (0,24 + 0,16) = 0,0008 \text{ M}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,1$

d) La reacción de neutralización es



La proporción es que necesitamos 1 mol de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por cada 2 moles de cationes oxonio.

Necesitaremos  $1/2 \cdot 0,0032 = 0,0016 \text{ mol}$  de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

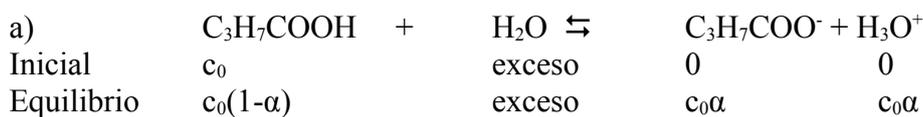
Masa molar  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 40 + 2 \cdot (16 + 1) = 74$

Número de gramos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74 \text{ g/mol} \cdot 0,0016 \text{ mol} = 0,1184 \text{ g}$

### 2009-Junio

#### Problema 1B.-





Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, 0,05 M, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

$$K_a = \frac{[C_3H_7COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_3H_7COOH]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; 1,5 \cdot 10^{-5} = 0,05 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$-\alpha^2 - 0,0003\alpha + 0,0003 = 0$$

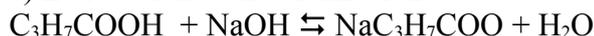
$$\alpha = \frac{0,0003 \pm \sqrt{(-0,0003)^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 0,0003}}{2 \cdot (-1)} = \frac{0,0003 \pm 0,0346}{-2}$$

Dos soluciones, una negativa  $-0,017$  que descartamos y otra positiva  $\alpha = 0,017$

b)  $c_0\alpha = [H_3O^+] = 0,05 \cdot 0,017 = 0,00085$  M

pH =  $-\log[H_3O^+] = 3,1$

c) La reacción de neutralización es



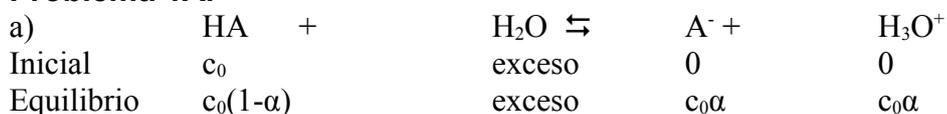
La proporción es que necesitamos 1 mol de NaOH por cada mol de  $C_3H_7COOH$

En 100 mL de una disolución 0,05 M de ácido butanoico tenemos  $0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$

Para tener 0,005 mol de NaOH en una disolución 0,025 M necesitamos  $0,005 \text{ mol} / 0,025 \text{ mol/L} = 0,2 \text{ L} = 200 \text{ mL}$

### 2009-Modelo

#### Problema 1A.-



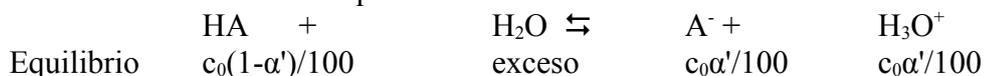
Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial,  $10^{-2}$  M, y a  $\alpha$  al tanto por uno de disociación, 0,01

$c_0\alpha = [H_3O^+] = 10^{-2} \cdot 0,01 = 10^{-4}$  M

pH =  $-\log[H_3O^+] = 4$

b)  $K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; K_a = \frac{10^{-2} \cdot 0,01^2}{(1-0,01)} = 1,01 \cdot 10^{-6}$

c) La constante de acidez no varía por añadir disolvente, pero sí las concentraciones y el grado de disociación. En el nuevo equilibrio



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(c_0\alpha'/100)^2}{c_0(1-\alpha')/100}; 1,01 \cdot 10^{-6} = 10^{-2}/100 \cdot \frac{(\alpha')^2}{(1-\alpha')}$$

$$-(\alpha')^2 - 1,01 \cdot 10^{-2}\alpha' + 1,01 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$\alpha' = \frac{1,01 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(-1,01 \cdot 10^{-2})^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 1,01 \cdot 10^{-2}}}{-2} = \frac{1,01 \cdot 10^{-2} \pm 0,20125}{-2}$$

Dos soluciones, una negativa que ignoramos y otra positiva  $\alpha' = 0,0956$

d)  $c_0\alpha'/100 = [H_3O^+] = 10^{-2} \cdot 0,0956/100 = 9,56 \cdot 10^{-6}$  M

pH =  $-\log[H_3O^+] = 5,02$

### 2008-Septiembre

#### Problema 2A.-

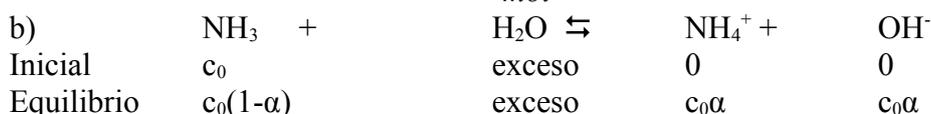
a)  $Concentración\ molar = \frac{moles_{NH_3}}{L_{disolución}} = \frac{\frac{masa_{NH_3}}{M(NH_3)}}{\frac{masa_{disolución}}{\rho_{disolución}}} = \frac{masa_{NH_3}}{masa_{disolución}} \cdot \frac{\rho_{disolución}}{M(NH_3)}$

Masa molar (NH<sub>3</sub>) = 14 + 3 = 17





$$\text{Concentración molar} = \frac{0,065 \cdot 0,962 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{L}}}{17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,68 \text{ M}$$



Llamamos c<sub>0</sub> a la concentración inicial, 3,68, y α al tanto por uno de disociación

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = c_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}; \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{3,68} (1-\alpha) = \alpha^2$$

$$-\alpha^2 - 4,89 \cdot 10^{-6} \alpha + 4,89 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$\alpha = \frac{4,89 \cdot 10^{-6} \pm \sqrt{(-4,89 \cdot 10^{-6})^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 4,89 \cdot 10^{-6}}}{-2} = \frac{4,89 \cdot 10^{-6} \pm 4,42 \cdot 10^{-3}}{-2}$$

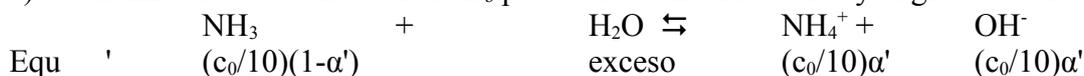
*Dos soluciones, una negativa que descartamos y la otra α = 0,0022*

(como α ≪ 1 podríamos haber aproximado 1 - α ≈ 1 ⇒ α = √(1,8 · 10<sup>-5</sup> / 3,68) ≈ 0,0022)

c<sub>0</sub>α = [OH<sup>-</sup>] = 3,68 · 0,0022 = 0,0081 M

pH = 14 - pOH = 14 - log[OH<sup>-</sup>] = 14 - 2,1 = 11,9

c) Si diluimos 10 veces no varía la K<sub>b</sub> pero sí las concentraciones y el grado de disociación.



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{c_0}{10} \frac{(\alpha')^2}{(1-\alpha')} \cdot \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10}{3,68} (1-\alpha') = (\alpha')^2$$

$$-(\alpha')^2 - 4,89 \cdot 10^{-5} \alpha' + 4,89 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha' = \frac{4,89 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(-4,89 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 4,89 \cdot 10^{-5}}}{-2} = \frac{4,89 \cdot 10^{-5} \pm 1,4 \cdot 10^{-2}}{-2}$$

*Dos soluciones, una negativa que descartamos y la otra α' = 0,007*

(como α' ≪ 1 podríamos haber aproximado 1 - α' ≈ 1 ⇒ α' = √(1,8 · 10<sup>-5</sup> / 0,368) = 0,007)

c<sub>0</sub>α'/100 = [OH<sup>-</sup>] = (3,68/10) · 0,007 = 0,00258 M

pH = 14 - pOH = 14 - log[OH<sup>-</sup>] = 14 - 2,6 = 11,4

## 2008-Junio

### Cuestión 4.-

- Mayor pH implica la más básica, que será la de NaOH que es una base muy fuerte.
- Menor pH implica la más ácida, que será la de HCl que es un ácido muy fuerte.
- Neutra implica pH=7, será la de NaCl que es una sal de ácido muy fuerte HCl (base conjugada Cl<sup>-</sup> será muy débil) y base muy fuerte NaOH (ácido conjugado Na<sup>+</sup> será muy débil), luego no se hidrolizarán y la disolución tendrá pH=7
- La disolución de NaCl ya que es neutra y no varía la concentración de H<sup>+</sup>. Las otras tres disoluciones producen iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, cuya concentración varía al diluirlas.

Nota: no se usa el dato proporcionado. NH<sub>4</sub>Cl al disociarse produce Cl<sup>-</sup> que es una base muy débil (base conjugada de ácido muy fuerte HCl) que no se disociará, y catión amonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que es un ácido conjugado “fuerte” porque procede de una base “débil”, el amoniaco (aunque según la K<sub>a</sub> proporcionada como dato es pequeña y sería “débil”, K<sub>b</sub> = K<sub>w</sub>/K<sub>a</sub> = 10<sup>-5</sup>, la clave es que K<sub>b</sub> > K<sub>a</sub> y el equilibrio está más desplazado hacia el comportamiento como base, por lo que es una base, pero como no es muy grande, se dice que es base débil.)

### Problema 2B.-





b) Como es un ácido fuerte, está totalmente disociado

	$\text{HNO}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_3^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$		exceso		0		0
Equilibrio	-		exceso		$c_0$		$c_0$

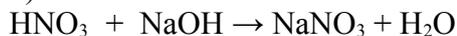
Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 0,005 \text{ M} = c_0$$

La concentración de moles de ion nitrato es la misma que el iones oxonio,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,005 \text{ M}$

El número de moles será  $0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,25 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

b) La reacción de neutralización



La proporción entre moles de hidróxido de sodio y de ácido nítrico es 1 a 1.

Masa molar NaOH = 23 + 16 + 1 = 40

En 25 mL de disolución 0,005 M de  $\text{HNO}_3$  tendremos  $0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Para tener  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de NaOH necesitaremos  $40 \text{ g/mol} \cdot 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,005 \text{ g}$

c) En 25 mL de disolución 0,005 M tenemos  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de protones.

En 25 mL de disolución 0,001 M de NaOH tenemos  $0,001 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  de NaOH, que al ser una base fuerte genera al mismo número de moles de aniones hidroxilo.

Tras la neutralización parcial, tendremos  $1,25 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-5} = 10^{-4} \text{ mol}$  de protones.

La concentración variará porque ha variado el volumen  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol} / (0,025 + 0,025) \text{ L} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,7$$

### 2008-Modelo

#### Cuestión 4.-

a) Falso. El pH de una disolución de un ácido es menor que 7. Un pH mayor que 7 es de una disolución básica.

b) Falso. Si es un ácido débil su grado de disociación será mucho menor de 0,5 que sería un 50%.

Si el ácido es monoprótico y débil, su grado de disociación depende de  $K_a$

	HA	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{A}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$		exceso		0		0
Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$		exceso		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, 1 M, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; 10^{-5} = 1 \cdot \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}; \alpha^2 + 10^{-5}\alpha - 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-10^{-5} \pm \sqrt{(10^{-5})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-10^{-5})}}{2} = \frac{-10^{-5} \pm 0,00632}{2}$$

*Dos soluciones, una negativa que ignoramos, y la otra  $\alpha = 0,0032$*

*(Se podría haber aproximado  $\alpha \ll 1 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$ )*

$$c_0\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 0,0032 = 0,0032 \text{ M}$$

c) Verdadero. Como  $K_a$  depende de la temperatura y no varía si se diluye, se tendrá que

$$\frac{K_a}{c_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

*Si aproximamos  $\alpha \ll 1 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$  y entonces  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$*

Si se diluye disminuye la concentración en el denominador y aumenta el cociente, lo que implica  $\alpha$  mayor.

d) Verdadero. Aumentar el pH implica que la disolución es menos ácida, y al diluirla estamos disminuyendo la concentración de protones;  $c_0$  disminuye mucho más que aumenta  $\alpha$ .

#### Problema 2A.-

a)	HA	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{A}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$		exceso		0		0





Equilibrio  $c_0(1-\alpha)$  exceso  $c_0\alpha$   $c_0\alpha$   
 Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, 0,1 M, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación

$$c_0\alpha = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,8} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 0,1 \text{ M} = 1,58 \cdot 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = [A^-] = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[HA] = c_0(1-\alpha) = 0,1(1 - 1,58 \cdot 10^{-4}) = 0,0999842 \text{ M} \approx 0,1 \text{ M}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-(14-4,8)} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{También } [OH^-] = K_w/[H_3O^+] = 10^{-14} / 1,58 \cdot 10^{-5} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

b)  $\alpha$  ya calculado en apartado anterior. (Se podría haber planteado como incógnita " $x=c_0\alpha$ " y no distinguirlo antes, con lo que habría que hacerlo ahora)

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(1,58 \cdot 10^{-5})^2}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

## 2007-Septiembre

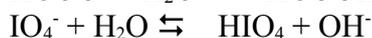
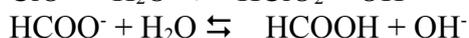
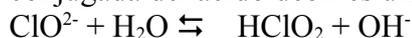
### Cuestión 2.-

a) La disolución de KCl es neutra porque es una sal de ácido muy fuerte (HCl) y base muy fuerte (KOH)

Como HNO<sub>3</sub> es un ácido muy fuerte y HF es un ácido débil según la  $K_a$  proporcionada, en orden de menor a mayor pH, que implica ordenar en orden de acidez decreciente, tenemos:

$$pH(HNO_3) < pH(HF) < pH(KCl)$$

b) En los tres casos son sales de un ácido débil y de una base muy fuerte (NaOH). La base conjugada del ácido débil es una base fuerte e hidroliza el agua, por lo que el pH será básico  $> 7$ .



Como  $K_b = K_w/K_a$ ,  $K_b$  será mayor y el equilibrio estará más desplazado hacia la derecha y será más básico, y tendrá pH mayor, cuanto menor sea la  $K_a$ , por lo que

$$K_b(ClO_2^-) = 10^{-12}; K_b(HCOO^-) = 10^{-10}; K_b(IO_4^-) = 10^{-6}$$

$$pH(NaClO_2) < pH(HCOONa) < pH(NaIO_4)$$

### Problema 1A.-



$$\text{Inicial} \quad c_0 \quad \text{exceso} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Equilibrio} \quad c_0(1-\alpha) \quad \text{exceso} \quad c_0\alpha \quad c_0\alpha$$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación, 0,02

$$c_0\alpha = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_0 = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 0,02 = 0,0199 \approx 0,02 \text{ M}$$

b) La concentración de la base conjugada  $[A^-] = [H_3O^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

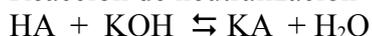
$$[HA] = c_0(1-\alpha) = 0,02(1 - 0,02) = 0,0196 \text{ M}$$

$$c) \quad K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(3,98 \cdot 10^{-4})^2}{0,0196} = 8,08 \cdot 10^{-6}$$

d) En 50 mL de ácido 0,02 M tendremos 0,02 mol/L · 0,05 L = 0,001 mol

$$\text{Masa molar KOH} = 39 + 16 + 1 = 56$$

Reacción de neutralización



Como la reacción de neutralización es en una proporción 1 a 1, necesitaremos 0,001 mol de KOH, que suponen 0,001 mol · 56 g/mol = 0,056 g

## 2007-Junio

### Problema 1A.-

a) Al ser la constante de acidez baja, es un ácido débil que no se disocia completamente



$$c_0 \quad \text{exceso} \quad 0 \quad 0$$





Equilibrio  $c_0-x$  exceso  $x$   $x$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, y  $x$  a la concentración de protones en equilibrio (no nos interesa en este caso desglosar el tanto por uno de disociación)

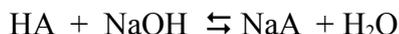
$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_0 - x}; 7,4 \cdot 10^{-4} = \frac{(3,98 \cdot 10^{-4})^2}{c_0 - 3,98 \cdot 10^{-4}}; 7,4 \cdot 10^{-4} c_0 - 2,945 \cdot 10^{-7} = 1,584 \cdot 10^{-7}$$

$$c_0 = \frac{1,584 \cdot 10^{-7} + 2,945 \cdot 10^{-7}}{7,4 \cdot 10^{-4}} = 6,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

b) En 100 mL de zumo de limón tendríamos  $6,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 6,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  de protones.

Reacción de neutralización



Como la reacción de neutralización es en proporción 1 a 1, necesitaríamos el mismo número de moles de hidróxido de sodio, para lo que necesitaremos  $6,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,005 \text{ mol/L} = 0,0122 \text{ L} = 12,2 \text{ mL}$  de disolución  $0,005 \text{ M}$  de NaOH.

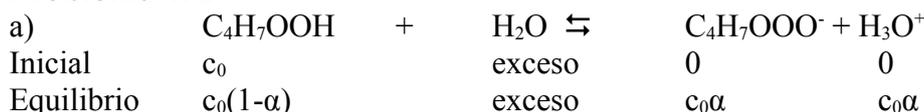
### 2007-Modelo

#### Cuestión 4.-

a) Como  $K_b = K_w / K_a$ , el orden de la fuerza de las bases conjugadas será el inverso al orden de fuerza los ácidos. Para el ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  no se proporciona  $K_a$  ya que es un ácido muy fuerte; su base conjugada  $\text{NO}_3^-$  será la más débil y prácticamente neutro. Podemos ordenar de mayor a menor basicidad las bases conjugadas  $(\text{CN}^-) K_b = 10^{-5} > \text{ClO}^- (K_b = 10^{-7}) > \text{F}^- (K_b = 10^{-11}) > \text{NO}_3^-$

b) Para ordenar de mayor a menor acidez utilizamos  $K_a$ , salvo para NaOH que es una base muy fuerte, por lo que su ácido conjugado  $\text{Na}^+$  es muy débil y prácticamente neutro. Podemos ordenar de mayor a menor acidez los ácidos conjugados  $\text{HNO}_2 (K_a = 10^{-3}) > \text{CH}_3\text{-COOH} (K_a = 10^{-5}) > \text{NH}_4^+ (K_a = 10^{-9}) > \text{Na}^+$

#### Problema 1A.-



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial,  $0,02 \text{ M}$ , y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

$$K_a = \frac{[\text{C}_4\text{H}_7\text{OO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_4\text{H}_7\text{OOH}]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,02 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$-\alpha^2 - 0,0009\alpha + 0,0009 = 0$$

$$\alpha = \frac{0,0009 \pm \sqrt{(-0,0009)^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 0,0009}}{2 \cdot (-1)} = \frac{0,0009 \pm 0,06}{-2}$$

Dos soluciones, una negativa que descartamos y otra positiva  $\alpha = 0,02955$

(Podíamos haber aproximado  $\alpha \ll 1$  y  $(1-\alpha) \approx 1$ )

b)  $c_0\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,02 \cdot 0,02955 = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,23$

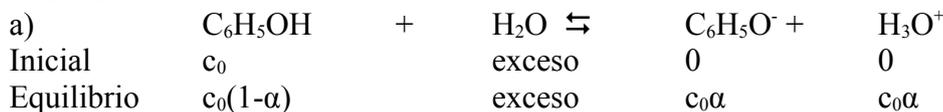
c) Como el HCl es un ácido muy fuerte, se disociará completamente, por lo que tendremos tantos moles de cationes oxonio como moles de HCl tengamos, que son  $0,05 \text{ mol}$ . El ácido débil reduce su disociación, hasta poder desprejarse su aporte de protones.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,2 \text{ M}$

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,7$

### 2006-Septiembre

#### Problema 2.-



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.





Masa molar fenol ( $C_6H_5OH$ ) =  $6 \cdot 12 + 16 + 6 \cdot 1 = 94$

Concentración inicial de  $C_6H_5OH = c_0 = (0,376 \text{ g} / 94 \text{ g/mol}) / 0,1 \text{ L} = 0,04 \text{ M}$

$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5OH]} = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; 10^{-10} = 0,04 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$-\alpha^2 - 2,5 \cdot 10^{-9} \alpha + 2,5 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$\alpha = \frac{2,5 \cdot 10^{-9} \pm \sqrt{(-2,5 \cdot 10^{-9})^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 2,5 \cdot 10^{-9}}}{2 \cdot (-1)} = \frac{2,5 \cdot 10^{-9} \pm 1 \cdot 10^{-4}}{-2}$$

Dos soluciones, una negativa que descartamos y otra positiva  $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$

(Podíamos haber aproximado  $\alpha \ll 1$  y  $(1-\alpha) \approx 1$ )

$c_0 \alpha = [H_3O^+] = [C_6H_5O^-] = 0,04 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Se pide también la de fenol  $[C_6H_5OH] = 0,04 \cdot (1 - 5 \cdot 10^{-5}) = 0,039998 \text{ M}$

$pH = -\log[H_3O^+] = 5,7$

El tanto por ciento de ionización es 0,005%

b) Reacción de neutralización  $C_6H_5OH + NaOH \rightleftharpoons NaC_6H_5O + H_2O$

En 25 mL de disolución de fenol 0,04 M tendremos  $0,04 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,001 \text{ mol}$

Como en la reacción de neutralización la proporción es 1 a 1, necesitaremos  $0,001 \text{ mol} / 0,2 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ L} = 5 \text{ mL}$  de hidróxido de sodio 0,2 M

## 2006-Junio

### Cuestión 4.-

a)  $HNO_3$  es un ácido muy fuerte, que se disociará completamente,  $pH < 7$

$NH_4Cl$  es una sal de ácido muy fuerte ( $HCl$ ) y base "débil" ( $NH_3$ ), que tiene como ácido conjugado el catión amonio que es un ácido "fuerte" ( $K_a = K_w / K_b = 5,5 \cdot 10^{-10}$ ) e hidrolizará el agua, generando una disolución ácida,  $pH < 7$ .

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$NaCl$  es una sal de ácido muy fuerte ( $HCl$ ) y base muy fuerte ( $NaOH$ ), por lo que sus base y ácido conjugados serán muy débiles y no se hidrolizarán, por lo que la disolución será neutra  $pH = 7$ .

$KF$  es una sal de ácido débil ( $HF$ ) y base fuerte ( $KOH$ ), por lo que la base conjugada del ácido será fuerte e hidrolizará el agua, generando una disolución básica  $pH > 7$

$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$

b) De acuerdo a lo indicado en el apartado anterior donde se ha indicado rango de pH, tan sólo es necesario ordenar las dos disoluciones ácidas. La disolución de  $HNO_3$  tendrá un pH mucho menor (más ácido) que la de  $NH_4Cl$  ya que es un ácido muy fuerte mientras que el catión amonio es un ácido "débil". Por lo tanto

$pH(HNO_3) < pH(NH_4Cl) < pH(NaCl) < pH(KF)$

### Problema 1A.-

a)	$HCOOH$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	+	$H_3O^+$
Inicial	$c_0$		exceso		0		0
Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$		exceso		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

Masa molar ácido metanoico ( $HCOOH$ ) =  $12 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 46$

Concentración inicial de  $HCOOH = c_0 = (1,61 \text{ g} / 46 \text{ g/mol}) / 0,1 \text{ L} = 0,35 \text{ M}$

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; 1,8 \cdot 10^{-4} = 0,35 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$-\alpha^2 - 5,1 \cdot 10^{-4} \alpha + 5,1 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$\alpha = \frac{5,1 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(-5,1 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}}}{2 \cdot (-1)} = \frac{5,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,045}{-2}$$

Dos soluciones, una negativa que descartamos y otra positiva  $\alpha = 0,022$

El tanto por ciento de disociación es del 2,2%





b) Para HCOOH,  $c_0\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,35 \cdot 0,022 = 0,0077 \text{ M}$  y  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,1$

Para HCl, como es un ácido muy fuerte, está totalmente disociado. Si la concentración de ácido es 0,35 M, entonces  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,35 \text{ M}$  y  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,46$

c) La reacción de neutralización es  $\text{HCOOH} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KHCOO} + \text{H}_2\text{O}$

Para cada mol de ácido metanoico necesitamos un mol de hidróxido de potasio.

En 0,1 L de disolución 0,35 M de ácido metanoico tenemos  $0,35 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,035 \text{ mol}$

Para tener 0,035 mol de NaOH de una disolución 0,15 M necesitaremos  $0,035 \text{ mol} / 0,15 \text{ mol/L} = 0,233 \text{ L} = 233 \text{ mL}$

d) Como NaOH es una base muy fuerte, se disociará completamente en aniones hidroxilo que neutralizarán cationes oxonio.

Si el pH final es 1, la concentración de iones oxonio será  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} = 0,1 \text{ M}$ .

Si el volumen no varía, en 0,1 L de disolución 0,1 M de HCl tendremos  $0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$

Como inicialmente teníamos en la disolución de HCl una concentración de 0,35 M, teníamos  $0,35 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,035 \text{ mol}$ . Si queremos que tras la neutralización queden 0,01, habremos  $0,035 - 0,01 = 0,025 \text{ mol}$  de NaOH.

Masa molar NaOH =  $23 + 16 + 1 = 40$

Para tener 0,025 mol de NaOH necesitaremos  $40 \text{ g/mol} \cdot 0,025 \text{ mol} = 1 \text{ g}$  de NaOH

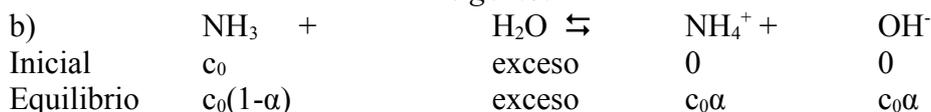
## 2006-Modelo

### Problema 1A.-

a) Masa molar  $\text{NH}_3 = 14 + 3 = 17$ .  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol}$

$$\text{Concentración molar} = \frac{\text{moles}_{\text{NH}_3}}{L_{\text{disolución}}} = \frac{\frac{\text{masa}_{\text{NH}_3}}{M(\text{NH}_3)}}{\frac{\text{masa}_{\text{disolución}}}{\rho_{\text{disolución}}}} = \frac{\text{masa}_{\text{NH}_3}}{\text{masa}_{\text{disolución}}} \cdot \frac{\rho_{\text{disolución}}}{M(\text{NH}_3)}$$

$$\text{Concentración molar} = \frac{0,08 \cdot 0,85 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{L}}}{17 \text{ g/mol}} = 4 \text{ mol/L} = 4 \text{ M}$$



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial ya diluida 10 veces,  $4/10 = 0,4 \text{ M}$  y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación. Al diluir varían concentraciones, pero no la constante de basicidad.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = c_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}; \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,4} (1-\alpha) = \alpha^2$$

$$-\alpha^2 - 4,5 \cdot 10^{-5} \alpha + 4,5 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{4,5 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(-4,5 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 4,5 \cdot 10^{-5}}}{-2} = \frac{4,5 \cdot 10^{-5} \pm 0,013416}{-2}$$

Dos soluciones, una negativa que descartamos y la otra  $\alpha = 0,0067$   
 (como  $\alpha \ll 1$  podríamos haber aproximado  $1 - \alpha \approx 1$ )

$c_0\alpha = [\text{OH}^-] = 0,4 \cdot 0,0067 = 0,00268 \text{ M}$

$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log[\text{OH}^-] = 14 - 2,57 = 11,43$

c)  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,00268 \text{ M}$

$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,43} = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

$[\text{NH}_3] = c_0(1-\alpha) = 0,4 \cdot (1 - 0,0067) = 0,39732 \text{ M}$

## 2005-Septiembre

### Cuestión 3.-

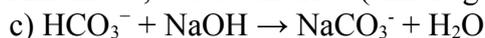
a)  $2\text{HNO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Ácido nítrico (hidrogeno(trioxidonitrato)), hidróxido de magnesio, nitrato de magnesio (trioxidonitrato de magnesio), agua.





Amoníaco, ácido sulfúrico (dihidrogeno(tetraoxidosulfato)), sulfato de amonio



Ión hidrógeno carbonato, hidróxido de sodio, ion carbonato de sodio, agua



Ácido etanoico o acético, hidróxido de potasio, etanoato (o acetato) de potasio, agua

**Problema 1B.-**

a)	HA	+	H <sub>2</sub> O	⇌	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Inicial	c <sub>0</sub>		exceso		0		0
Equilibrio	c <sub>0</sub> (1-α)		exceso		c <sub>0</sub> α		c <sub>0</sub> α

Llamamos c<sub>0</sub> a la concentración inicial, 0,2 M, y α al tanto por uno de disociación, 0,02

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(c_0 \alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; K_a = 0,2 \cdot \frac{0,02^2}{(1-0,02)} = 8,16 \cdot 10^{-5}$$

b)  $c_0 \alpha = [H_3O^+] = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ M}$

pH = -log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 2,4

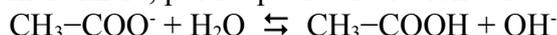
c)  $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-(14-pH)} = 10^{-(14-2,4)} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

**2005-Junio**

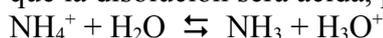
**Cuestión 2.-**

a) KNO<sub>3</sub> es una sal de ácido muy fuerte (HNO<sub>3</sub>) y de base muy fuerte (KOH), por lo que sus base y ácido conjugados serán muy débiles, no se hidrolizarán y la disolución será neutra, pH=7

b) NaAc ó (NaCH<sub>3</sub>-COO) es una sal de ácido débil y de base muy fuerte (NaOH), por lo que el ácido conjugado será muy débil y no se hidrolizará, pero la base conjugada será fuerte y se hidrolizará, por lo que la disolución será básica, pH > 7



c) NH<sub>4</sub>Cl es una sal de ácido muy fuerte (HCl) y base “débil”, por lo que la base conjugada será muy débil y no se hidrolizará, pero el ácido conjugado será ácido “fuerte” y se hidrolizará, por lo que la disolución será ácida, pH < 7



d) NaNO<sub>2</sub> es una sal de base muy fuerte (NaOH) y ácido “débil”, por lo que el ácido conjugado será muy débil y no se hidrolizará, pero la base conjugada será “fuerte” y se hidrolizará, por lo que la disolución será básica, pH > 7



**Problema 1A.-**

a)	HF	+	H <sub>2</sub> O	⇌	F <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Inicial	c <sub>0</sub>		exceso		0		0
Equilibrio	c <sub>0</sub> -x		exceso		x		x

Llamamos c<sub>0</sub> a la concentración inicial, 0,0025 M, y x a la concentración de protones en equilibrio (En este caso no desglosamos inicialmente el tanto por uno de disociación)

$$K_a = \frac{[F^-] \cdot [H_3O^+]}{[HF]} = \frac{x^2}{c_0 - x}; 6,66 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0025 - 6,66 \cdot 10^{-4} \cdot x = x^2$$

$$-x^2 - 6,66 \cdot 10^{-4} x + 1,665 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = \frac{6,66 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(-6,66 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 1,665 \cdot 10^{-6}}}{-2} = \frac{6,66 \cdot 10^{-4} \pm 0,002665}{-2}$$

*Dos soluciones, una negativa que descartamos y la otra x = 0,001 M  
 (En este caso no podemos aproximar c<sub>0</sub> - x ≈ c<sub>0</sub>)*

[F<sup>-</sup>] = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 0,001 M

[HF] = c<sub>0</sub> - x = 0,0025 - 0,001 = 0,0015 M

b) pH = -log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 3

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = c<sub>0</sub> α; α = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] / c<sub>0</sub> = 0,001 / 0,0025 = 0,4





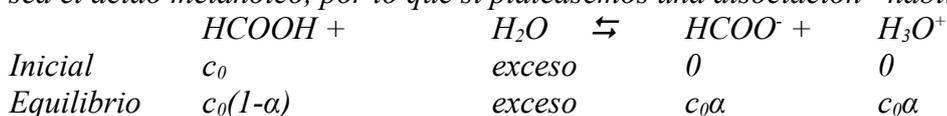
## 2005-Modelo

### Problema 2A.-

a) Por la definición de  $K_a$  y los datos proporcionados:

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]}; 2 \cdot 10^{-3} = \frac{[HCOO^-] \cdot 10^{-3}}{0,2}; \text{Despejando } [HCOO^-] = 0,4 \text{ M}$$

**Nota importante.** Prestar atención al enunciado, que indica “Se dispone de una disolución acuosa que en el equilibrio tiene 0,2 M de ácido fórmico (ácido metanoico), cuya concentración en protones es  $10^{-3}$  M.”. En ningún momento se ha indicado que el único componente de la disolución sea el ácido metanoico, por lo que si plateásemos una disociación “habitual”



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

Llegaríamos a una inconsistencia con el resultado anterior, ya que en equilibrio tendríamos  $[HCOOH] = c_0(1-\alpha) = 0,2$  M y que  $[H_3O^+] = c_0\alpha = 10^{-3}$  M, pero al mismo tiempo según la reacción de disociación, la concentración de ion formiato será la misma que la de protones  $[HCOO^-] = [H_3O^+] = c_0\alpha = 10^{-3}$  M. Nos da un resultado totalmente distinto a 0,4 M. Se trata del enunciado, ya que, de manera consistente con el enunciado propuesto, podemos tener una disolución reguladora/tampón con ácido metanoico y metanoato de sodio y las concentraciones de ion metanoato y cationes oxonio no coincidirían, como es el caso.

b)  $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/(2 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-12}$  Es muy baja y será una base débil

c) El pH de la disolución 0,2 M de ácido fórmico es  $\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 3$

El ácido clorhídrico es una base muy fuerte y se disociará completamente, luego la concentración de protones será la misma que la de ácido.

El número de moles de protones en una disolución de 100 mL de HCl  $10^{-3}$  M es de  $10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 10^{-4} \text{ mol}$ . Para tomar esos moles de una disolución de HCl 0,1 M necesitaremos  $10^{-4} \text{ mol} / 0,1 \text{ mol/L} = 10^{-3} \text{ L} = 1 \text{ mL}$

## 2004-Junio

### Problema 1A.-

a) Tanto el hidróxido sodio como el ácido clorhídrico son respectivamente base y ácido muy fuertes y se disociarán completamente.

Tras la neutralización, el número de moles en los 20 mL de HCl 1M será igual a la suma de número de moles en los 10 mL de NaOH de concentración desconocida y los 15 mL de NaOH 0,5 M.

En 15 ml de NaOH 0,5 M tenemos  $0,5 \text{ mol/L} \cdot 0,015 \text{ L} = 0,0075 \text{ mol}$  de  $\text{OH}^-$

En 20 mL de disolución de HCl 1 M tenemos  $1 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,02 \text{ mol}$  de  $\text{H}^+$

En 10 mL de NaOH de concentración desconocida  $x$  tenemos  $x \text{ mol/L} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,01x \text{ mol}$  de  $\text{OH}^-$

Igualando y despejando:  $0,02 = 0,0075 + 0,01x$ ;  $x = (0,02 - 0,0075)/0,01 = 1,25 \text{ M}$

Como se nos pide la concentración en g/L; Masa molar NaOH =  $23 + 16 + 1 = 40$

$1,25 \text{ mol/L} \cdot 40 \text{ g NaOH/mol} = 50 \text{ g/L}$

b) En la mezcla inicial de 10 mL de NaOH 1,25 M y 20 mL de HCl 1 M, tenemos  $0,02 - 0,0125 = 0,0075 \text{ mol}$  de  $\text{H}^+$  (es el número de moles que añadimos con los 15 mL de NaOH 0,5 M)

$[H^+] = 0,0075 / (0,01 + 0,02) = 0,25 \text{ M}$

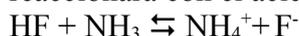
$\text{pH} = -\log[H^+] = 0,6$

## 2004-Modelo

### Cuestión 3.-

El HF es un ácido débil por la  $K_a$  proporcionada. Al estar en disolución acuosa siempre estarán los iones disociados.

a)  $\text{NO}_3^-$  es la base conjugada de un ácido muy fuerte ( $\text{HNO}_3$ ), por lo que será muy débil y no reaccionará con el ácido débil.  $\text{NH}_3$  es una base débil, por lo que sí reaccionará.

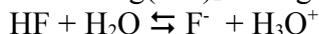
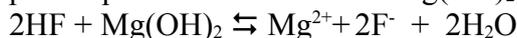




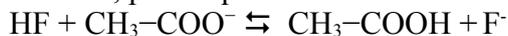
b)  $\text{Cl}^-$  es la base conjugada de un ácido muy fuerte ( $\text{HCl}$ ), por lo que será muy débil y no reaccionará con el ácido débil.  $\text{NaOH}$  es una base muy fuerte, por lo que sí reaccionará.



c)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es una base muy fuerte, mientras que  $\text{H}_2\text{O}$  es un anfótero que es un ácido y base débil, por lo que reacciona más con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , aunque también con el  $\text{H}_2\text{O}$



d)  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  es ácido débil, mientras que  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  es su base conjugada y será una base “fuerte”, por lo que reaccionará con el ion acetato.



### Problema 1A.-

a)	$\text{NH}_3 +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+ +$	$\text{OH}^-$
Inicial	$c_0$	Exceso	0	0
Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$	Exceso	$c_0\alpha$	$c_0\alpha$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial de amoníaco, 0,2 M, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)}; \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,2} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$\alpha^2 + 9 \cdot 10^{-5}\alpha + 9 \cdot 10^{-5} = 0;$$

$$\alpha = \frac{-9 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(9 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot (-9 \cdot 10^{-5})}}{2} = \frac{9 \cdot 10^{-5} \pm 0,01897}{2}$$

Dos soluciones, una negativa que descartamos y  $\alpha = 0,0094$

$$(\text{si hacemos aproximación } 1-\alpha \ll 1, \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 0,0095)$$

$$[\text{OH}^-] = c_0\alpha = 0,2 \cdot 0,0094 = 0,0188 \text{ M}$$

$$\text{b) pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log(0,0188)) = 14 - 1,73 = 12,27$$

c) Ya calculado en apartado a, el grado de disociación es del 0,94% (Si se hubiera calculado  $x = c_0\alpha$  en apartado a habría que calcularlo ahora por separado)

d) La constante de basicidad indica cómo de desplazado está el equilibrio hacia su forma disociada, por lo que cuanto más grande sea, más básica será la base.  $\text{p}K_b$  es  $-\log(K_b)$ , por lo que

$$\text{Metilamina: } K_b = 10^{-3,30} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Dimetilamina: } K_b = 10^{-3,13} = 7,4 \cdot 10^{-4}$$

Formulamos: Metilamina;  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Dimetilamina:  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

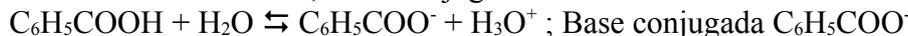
Por lo tanto, en orden creciente de basicidad será  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

### 2003-Septiembre

#### Cuestión 4.-

a) La acidez de una disolución es función de la concentración de protones/oxonios  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , a mayor concentración de protones mayor acidez. Como  $K_a$ , mide lo desplazado que está el equilibrio hacia la forma disociada en base conjugada y protones, el orden de acidez decreciente que es el orden de  $K_a$  decreciente  $\text{HClO}_2 > \text{HF} > \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} > \text{HCN}$

b) Por la definición de  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ , el menor pH le corresponde a la mayor concentración, que corresponde al ácido más fuerte. El menor pH estará asociado a  $\text{HClO}_2$



d) Como  $K_b = K_w/K_a$ , a los ácidos más débiles les corresponden las bases “más fuertes”/“menos débiles” (pueden no llegar a ser fuertes si la  $K_a$  no es muy baja según datos el enunciado). Orden de basicidad decreciente  $\text{CN}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{ClO}_2^-$

### Problema 2A.-





a)	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	0,01	exceso 0 0
Equilibrio	$0,01(1-\alpha)$	exceso $0,01\alpha$ $0,01\alpha$
Llamamos $\alpha$ al tanto por uno de disociación, $\alpha=0,042$		
Equilibrio	0,00958	exceso 0,00042 0,00042

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,00042^2}{0,00958} = 1,84 \cdot 10^{-5}$$

b) El ácido clorhídrico es un ácido muy fuerte y se disocia completamente, luego  
 $[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 0,00042 \text{ M}$

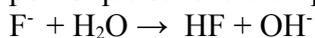
### 2003-Junio

#### Cuestión 2.-

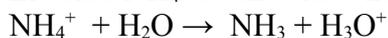


$\text{Na}^+$  es un ácido conjugado de una base muy fuerte (NaOH), por lo que será muy débil y no hidrolizará el agua

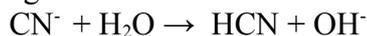
$\text{F}^-$  es la base conjugada de un ácido “débil” por lo que será “no muy fuerte” e hidrolizará el agua, por lo que se tendrá un pH básico.



El ácido  $\text{NH}_4^+$  es un ácido “no muy fuerte” que hidrolizará el agua



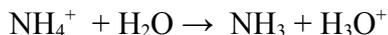
La base  $\text{CN}^-$  es la conjugada de un ácido “débil”, por lo que será “no muy fuerte” e hidrolizará el agua



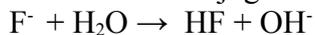
Como  $K_b(\text{HCN}) = K_w/K_a = 10^{-14}/6,7 \cdot 10^{-10} = 1,5 \cdot 10^{-5} > K_a(\text{NH}_4^+)$  (“la base es más fuerte que el ácido”) predomina la hidrolización de  $\text{CN}^-$  y el pH será básico.



El ácido  $\text{NH}_4^+$  es un ácido “no muy fuerte” que hidrolizará el agua



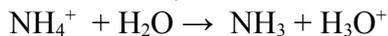
$\text{F}^-$  es la base conjugada de un ácido “débil” por lo que será “no muy fuerte” e hidrolizará el agua



Como  $K_b(\text{HF}) = K_w/K_a = 10^{-14}/6,7 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-11} < K_a(\text{NH}_4^+)$  (“la base es más débil que el ácido”) predomina la hidrolización de  $\text{NH}_4^+$  y el pH será ácido.



El ácido  $\text{NH}_4^+$  es un ácido “no muy fuerte” que hidrolizará el agua



$\text{Cl}^-$  es la base conjugada de un ácido muy fuerte, por lo que será muy débil y no hidrolizará el agua  
 Por lo tanto el pH será ácido.

#### Problema 1A.-

a)	$\text{AH} +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{A}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	0,3	exceso	0	0
Equilibrio	$0,3(1-\alpha)$	exceso	$0,3\alpha$	$0,3\alpha$
Llamamos $\alpha$ al tanto por uno de disociación, $\alpha=0,005$				
Equilibrio	0,2985	exceso	0,0015	0,0015

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{0,0015^2}{0,2985} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$





- b)  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,0015) = 2,82$   
 c)  $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 0,0015 = 6,67 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

### 2003-Modelo

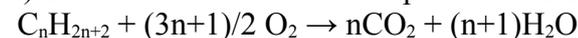
#### Cuestión 3.-

- a) El ácido más débil es el de menor  $K_a$  que estará menos disociado: HC  
 b) La base conjugada más débil le corresponde al ácido más fuerte de mayor  $K_a$ , será B<sup>-</sup>  
 c) Sí se podría establecer un equilibrio  $\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}$   
 d) A<sup>-</sup> es la base conjugada de un ácido “débil”/”no muy fuerte”, que tendrá  $K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 3,6 \cdot 10^{-6} = 2,8 \cdot 10^{-9}$  que es una base “débil”/”no muy fuerte”

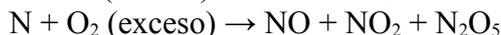
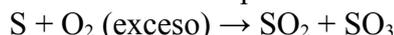
### 2002-Septiembre

#### Cuestión 2.-

- a) Combustión hidrocarburos: productos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$



El petróleo puede ir acompañado de impurezas que contengan nitrógeno y azufre, las cuales, también sufren el proceso de combustión;



produciendo ambas reacciones una mezcla de óxidos de azufre y nitrógeno.

- b) Excepto el  $\text{H}_2\text{O}$ , todos los productos de la combustión del petróleo ó combustibles fósiles son perjudiciales para el medio ambiente de alguna manera.

El  $\text{CO}_2$  es uno de los responsables del efecto invernadero impidiendo la salida de la radiación infrarroja que emite la superficie terrestre produciendo el calentamiento de la atmósfera.

Los óxidos de azufre y nitrógeno son los responsables principales de la lluvia ácida, al introducirse en los procesos meteorológicos y en el ciclo del agua acidificándola.

#### Problema 1B.-

a)	$\text{BrCH}_2\text{COOH} +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{BrCH}_2\text{COO}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$	exceso	0	0
Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$	exceso	$c_0\alpha$	$c_0\alpha$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación

Masa molar  $\text{BrCH}_2\text{COOH} = 2 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 3 + 79,9 = 138,9 \text{ g/mol}$

El número de moles de  $\text{BrCH}_2\text{COOH} = 5 \text{ g} / 138,9 \text{ g/mol} = 0,036 \text{ mol}$

$c_0 = 0,036 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,144 \text{ M}$

$$K_a = \frac{[\text{BrCH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BrCH}_2\text{COOH}]} = \frac{(c_0 \cdot \alpha)^2}{(c_0 \cdot (1-\alpha))} = c_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{0,144} \cdot (1-\alpha) = \alpha^2; \alpha^2 + 0,0087\alpha - 0,0087 = 0$$

$$\alpha = \frac{-0,0087 \pm \sqrt{0,0087^2 - 4 \cdot (-0,0087)}}{2} = \frac{-0,0087 \pm 0,1868}{2}$$

Dos soluciones, una negativa y  $\alpha = 0,089 = 8,9\%$

Se pide  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,144 \cdot 0,089) = 1,1$

- b) Reacción de neutralización



KOH es una base fuerte, luego se disociará completamente y hará reaccionar todo el ácido.

Necesitaremos tantos moles de KOH como moles de  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$ , que son 0,036 mol

La masa molar KOH =  $39,1 + 16 + 1 = 56,1 \text{ g/mol}$

Necesitaremos  $0,036 \text{ mol} \cdot 56,1 \text{ g/mol} = 2,02 \text{ g}$

### 2002-Junio

#### Problema 2A.-

a)	$\text{AH} +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{A}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$	exceso	0	0





Equilibrio  $c_0(1-\alpha)$  exceso  $c_0\alpha$   $c_0\alpha$   
 Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación

$$c_0 = 0,2 \text{ mol}/0,5 \text{ L} = 0,4 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,7} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M} = c_0\alpha$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{(c_0 - c_0\alpha)} = \frac{(0,4 \cdot 2 \cdot 10^{-6})^2}{0,4 - 2 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{b) } \alpha = c_0\alpha/c_0 = 2 \cdot 10^{-6}/0,4 = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{c) } K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/1,6 \cdot 10^{-12} = 0,00625$$

### 2002-Modelo

#### Problema 1A.-

a) Ácido fuerte, se disocia completamente y  $[\text{HClO}_4] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ M}$

En 1,5 mL de ácido comercial tendremos  $1,6 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 1,5 \text{ mL} = 2,4 \text{ g}$  de ácido comercial.

Como la riqueza es del 65% en peso, la masa de ácido puro será  $2,4 \cdot 0,65 = 1,56 \text{ g}$

La masa molar de  $\text{HClO}_4 = 1 + 35,5 + 4 \cdot 16 = 100,5 \text{ g/mol}$

Tendremos en 1,5 mL de ácido comercial  $1,56 \text{ g}/100,5 \text{ g/mol} = 0,01555 \text{ mol}$

Si queremos que la concentración sea 0,1 M,  $V = 0,01555 \text{ mol} / 0,1 \text{ mol/L} = 0,1555 \text{ L} = 156 \text{ mL}$

b) KOH es una base fuerte y tendremos que añadir el mismo número de moles

En 50 mL de disolución 0,1 M tendremos  $0,05 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol}$

Para tener 0,005 mol en una disolución de 0,2 M supone  $0,005 \text{ mol}/0,2 \text{ mol/L} = 0,025 \text{ L} = 25 \text{ mL}$

### 2001-Septiembre

#### Cuestión 3.-

a) La  $K_a$  es la constante de equilibrio de la disociación del ácido frente al agua, por lo que a menor constante de acidez (con la misma concentración inicial) el ácido estará menos disociado y el ácido será más débil. El ácido más débil es el ácido benzoico.

b) Con la misma argumentación del apartado a, el grado de disociación mayor es para el ácido salicílico al tener mayor  $K_a$ .

c) Al ser iguales las concentraciones de partida y estar más disociado el ácido salicílico, la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  será mayor en el ácido salicílico. Por la definición de  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  el pH será menor cuanto menor sea esta concentración, por lo que el pH será mayor en el ácido benzoico.

d) Una base conjugada es más débil (menos tendencia a captar protones) cuanto más fuerte es su ácido conjugado (mayor tendencia a ceder el protón), por lo que será más débil la base conjugada del ácido más fuerte:  $\text{A}^-$  que es el base conjugada del ácido salicílico.

Numéricamente la fortaleza de una base conjugada se obtiene a partir de la expresión  $K_b = K_w/K_a$ , luego para el ácido salicílico  $K_b = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ , y el benzoico  $K_b = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10}$ , luego la menor  $K_b$  es para el ácido salicílico.

#### Problema 1A.-

a)		$\text{AH} +$	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{A}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicial	$c_0$		exceso		0	0
Equilibrio	$c_0(1-\alpha)$		exceso		$c_0\alpha$	$c_0\alpha$

Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial,  $c_0 = 0,01$ , y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación,  $\alpha = 0,25$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{(0,01 \cdot 0,25)^2}{0,01 \cdot 0,75} = 1,6 \cdot 10^{-12} = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{b) } \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,01 \cdot 0,25) = 2,6$$

$$\text{c) } K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/8,3 \cdot 10^{-4} = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

### 2001-Junio

#### Cuestión 2.-

b) La  $K_a$  es la constante de equilibrio de la disociación del ácido frente al agua, por lo que a mayor constante de acidez (con la misma concentración inicial) el ácido estará más disociado y el ácido será más fuerte. El ácido más disociado es el ácido 2-cloroetanoico.

c) En el punto de equivalencia de su valoración con NaOH, que es una base muy fuerte, se habrán



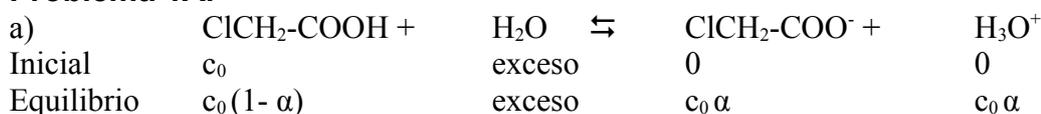


neutralizado todos los  $H_3O^+$  del ácido, y quedará el ion asociado a la base conjugada, que producirá hidrólisis. Un pH mayor de 7 es básico, y en todos los casos el pH será básico producido por la base conjugada. No se piden ordenar en función de ese pH básico, pero el pH será mayor cuanto más débil sea el ácido, menor sea la  $K_a$ .

benzoico.

b) Con la misma argumentación del apartado a, el grado de disociación mayor es para el ácido salicílico al tener mayor  $K_a$ .

### Problema 1A.-



Llamamos  $c_0$  a la concentración inicial,  $c_0 = 0,001$ , y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación

$$K_a = \frac{[ClCH_2COO^-][H_3O^+]}{[ClCH_2COOH]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{(0,001 \cdot \alpha)^2}{0,001 \cdot (1-\alpha)}; \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,001} (1-\alpha) = \alpha^2$$

$$\alpha^2 + 1,3\alpha - 1,3 = 0; \alpha = \frac{-1,3 \pm \sqrt{1,3^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-1,3)}}{2} = \frac{-1,3 \pm 2,62}{2} = 0,66$$

b)  $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(0,001 \cdot 0,66) = 3,18$

c) Para preparar 2 L de concentración 0,001 M necesitaremos  $2L \cdot 0,001 \text{ mol/L} = 0,002 \text{ mol}$

La masa molar de  $ClCH_2-COOH$  es  $35,5 + 2 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 3 = 94,5 \text{ g/mol}$

Necesitaremos  $0,002 \text{ mol} \cdot 94,5 \text{ g/mol} = 0,189 \text{ g}$

### 2001-Modelo

#### Cuestión 3.-

b) Los dos compuestos más oxidados son  $CO_2$  y  $SO_3$ .

El  $CO_2$  se puede combinar con agua produciendo  $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$  pero este tiene una constante de disociación total (constante de acidez) muy baja, lo que quiere decir que estará muy poco disociado y contribuirá muy poco a la acidez del agua de lluvia.

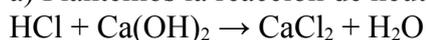
El  $SO_3$  se puede combinar con agua produciendo  $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$  que tiene una constante de disociación total (constante de acidez) alta (para la disociación parcial del primer protón tiene una  $K_a$  prácticamente infinita por lo que se disocia totalmente), lo que quiere decir que estará muy disociado y contribuirá mucho a la acidez del agua de lluvia.

c) El  $CO_2$  no es deseable porque aunque no es tóxico pero produce efecto invernadero. Los gases de efecto invernadero absorben la radiación infrarroja que emite el suelo impidiendo que se emita al espacio con lo que aumenta la temperatura de la atmósfera, siendo la principal causa del cambio climático.

El CO no es deseable porque es muy tóxico.

### Problema 1B-

a) Plantemos la reacción de neutralización



Si el pH final es 7, es porque la neutralización ha sido completa, luego el número de moles de  $OH^-$  provenientes del hidróxido de calcio es igual al de  $H^+$  provenientes de HCl, y como ambos son base y ácido muy fuertes, su disociación y completa y coincide con el número de moles de  $Ca(OH)_2$  y HCl.

La masa molar de  $Ca(OH)_2$  es  $40 + 2 \cdot (16 + 1) = 74 \text{ g/mol}$

En 0,74 g de  $Ca(OH)_2$  tendremos  $0,74 \text{ g} / 74 \text{ g/mol} = 0,01 \text{ mol}$  de  $Ca(OH)_2$

Por cada mol de  $Ca(OH)_2$  son necesarios 2 moles de HCl para su neutralización, luego el número de moles de HCl son 0,02, y su concentración molar  $M = 0,02 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,02 \text{ M}$

Como en la reacción de neutralización la estequiometría indica que el número de moles de

b) El HCl es un ácido muy fuerte que está totalmente disociado, luego  $[HCl] = [H^+]$

$pH = -\log([H^+]) = -\log(0,02) = 1,7$

c) En este caso no se produciría una neutralización completa, sino que habría un exceso de base y el





pH sería básica. Si se añadieran 0,02 mol de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , con 0,01 mol se produciría la neutralización de los 0,02 mol de  $\text{HCl}$ , y quedaría un exceso de 0,01 mol de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que al estar totalmente disociado generaría 0,02 mol de  $\text{OH}^-$ .

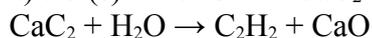
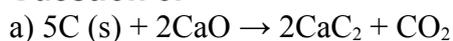
$$\text{pH} = 15 - \text{pOH} = 14 - \log([\text{OH}^-]) = 14 - (-\log(0,02)) = 12,3$$

### **2000-Septiembre**

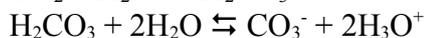
#### **Cuestión 4.-**

- a) Cierto. El hidróxido de sodio es una base muy fuerte ( $K_b \approx \infty$ ) y está totalmente disociado.  
b) Cierto. El amoníaco no es una base muy fuerte ( $K_b \neq \infty$ ) y no está totalmente disociado.  
c) Falso. En disoluciones separadas  $\text{NaOH}$  es una base muy fuerte totalmente disociada y  $\text{NH}_4\text{OH}$  es una base débil no totalmente disociada. Si se mezclan las disoluciones la disociación disminuirá si existe un ion común, en este caso  $\text{OH}^-$ , para la base más débil, pero no disminuirá para la base fuerte que seguirá totalmente disociada. Como se dice “grado de disociación de los dos hidróxidos es menor” es falso.  
d) Falso de manera general. Se indica un ácido fuerte pero no se indica si es monoprótico o no. Si fuera monoprótico (por ejemplo  $\text{HCl}$ ), sí neutralizaría la base fuerte  $\text{NaOH}$  y quedaría la base débil del apartado b, que produciría hidrólisis y cierto pH.

#### **Cuestión 5.-**

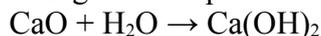


b) El primer subproducto es  $\text{CO}_2$



Disolución ácida,  $\text{pH} < 7$

El segundo subproducto es  $\text{CaO}$



Disolución básica,  $\text{pH} > 7$

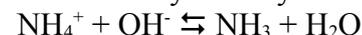
### **2000-Junio**

#### **Cuestión 5.-**

- a) Correcto. Según la reacción mostrada se forman  $\text{H}^+$  por lo que el pH es ácido (se indica que el hidróxido es estable).  
b) Correcto. La adición de un ácido fuerte, que se disociaría completamente, añadiría  $\text{H}^+$ , y según Le Châtelier, el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, reactivos, destruyendo el hidróxido formado en la derecha, productos.  
c) No correcto. Al añadir  $\text{NaOH}$  que es una base muy fuerte y se disociaría completamente, liberaría  $\text{OH}^-$  que reaccionarían con los  $\text{H}^+$ , por lo que según Le Châtelier el equilibrio se desplazaría hacia la derecha.  
d) No correcto. Si es una base fuerte se disociará completamente, y la concentración de  $\text{OH}^-$  será dos veces la concentración de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , es decir  $2 \cdot 0,01 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,02 \text{ M}$ . El pH sería  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log([\text{OH}^-])) = 14 - 1,7 = 12,3$

#### **Problema 2A.-**

a) Una vez que se ha disociado el sulfato de amonio en iones amonio y sulfato, como se indica que el ion sulfato no influye en el pH, la reacción de neutralización, dado que el hidróxido de sodio es una base muy fuerte y está totalmente disociada es



Utilizando la ley de los gases ideales el número de moles de amoníaco es

$$n = PV/RT = (748/760) \cdot 0,24 / (0,082 \cdot (273 + 15)) = 0,01 \text{ mol}$$

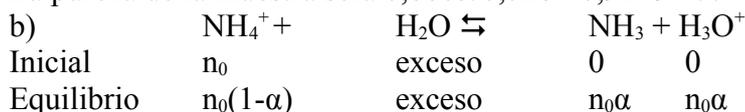
Según la estequiometría de la reacción de neutralización el número de moles de amoníaco y amonio coinciden, por lo que, dado que cada mol de sulfato de amonio se disocia dando lugar a dos moles de amonio, podemos concluir que el número de moles de sulfato de amonio es la mitad que el número de moles de amoníaco,  $0,01/2 = 0,005 \text{ mol}$





La masa molar de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  es  $2 \cdot (14+4) + 32,1 + 4 \cdot 16 = 132,1$  g/mol, por lo que 0,005 mol de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  tienen una masa de  $0,005 \text{ mol} \cdot 132,1 \text{ g/mol} = 0,6605 \text{ g}$

La pureza de la muestra será  $0,6605/0,726 = 0,91 = 91 \%$



En la muestra teniendo en cuenta la pureza tenemos  $n_0 = 0,005$  mol de sulfato de amonio.

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{\left(\frac{n_0\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}}; \text{ Si } \alpha \ll 1 \text{ y } (1-\alpha) \approx 1; 10^{-9} = \frac{0,005}{0,1} \alpha^2; \alpha = \sqrt{\frac{10^{-9}}{0,05}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,005 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4} / 0,1) = 5,15$$

## 2000-Modelo

### Cuestión 5.-

a) Según los datos de la tabla el combustible que más contamina es el carbón, ya que es el que más  $\text{SO}_2$  emite para la misma producción de energía (1000 MW). El  $\text{SO}_2$  además de ser un gas venenoso, contamina al generar lluvia ácida.

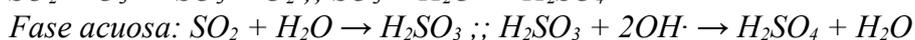
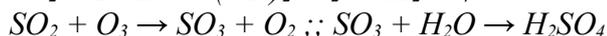
b) La acidificación de los suelos se produce por la lluvia ácida derivada de las emisiones de  $\text{SO}_2$ , por lo que el que menos acidificará el suelo será el gas que es el que menos  $\text{SO}_2$  emite para la misma producción de energía (1000 MW).

*Nota: La lluvia ácida se produce con luz solar, humedad aire, en las capas altas de la atmósfera, donde se transforma  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (también  $\text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3$ )*

*Intervienen radicales  $\text{OH}\cdot$  originados por ozono*



*Fase gaseosa:*



c) La combustión también libera  $\text{CO}_2$  que también se considera contaminante: no es tóxico pero produce efecto invernadero. Los gases de efecto invernadero absorben la radiación infrarroja que emite el suelo impidiendo que se emita al espacio con lo que aumenta la temperatura de la atmósfera, siendo la principal causa del cambio climático.

d) Porque el carbón es el combustible más contaminante, y se puede conseguir reducir la contaminación cambiando las calderas para utilizar combustibles menos contaminantes como el gas.

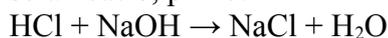
### Problema 2A.-

a) Tanto HCl como NaOH son muy fuertes y están totalmente disociados

10 ml de HCl 1 M suponen  $0,01 \text{ L} \cdot 1 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mol}$  de HCl y mol de  $\text{H}^+$

100 ml de NaOH 0,1 M suponen  $0,1 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mol}$  de NaOH y mol de  $\text{OH}^-$

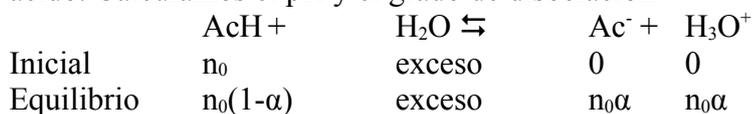
Por lo tanto se produce una neutralización completa de un ácido fuerte y una base fuerte y el pH será neutro,  $\text{pH} = 7$ .



b y c) Se produce una reacción de neutralización  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{-COONa} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{-COOH}$

100 ml de NaAc 0,1 M suponen  $0,1 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mol}$  de  $\text{Ac}^-$ , que neutraliza los 0,01 mol de  $\text{H}^+$  provenientes del HCl formando 0,01 mol de AcH.

Se forma una sal neutra NaCl que proviene de ácido y base fuertes y un ácido, por lo que el pH será ácido. Calculamos el pH y el grado de disociación



Siendo  $n_0$  el número de moles iniciales de AcH,  $n_0 = 0,01 \text{ mol}$





Si asumimos volúmenes aditivos  $V=0,1 + 0,01 = 0,11$  L

$$K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = \frac{\left(\frac{n_0\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}}; K_a = n_0 \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} \quad \text{No podemos aproximar } \alpha \ll 1$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,11 / 0,01 (1-\alpha) = \alpha^2; \alpha^2 + 1,98 \cdot 10^{-4} \alpha - 1,98 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$\alpha = \frac{-1,98 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,98 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-1,98 \cdot 10^{-4})}}{2} = \frac{-1,98 \cdot 10^{-4} \pm 0,02814}{2} = 0,014 = 1,4\%$$

