

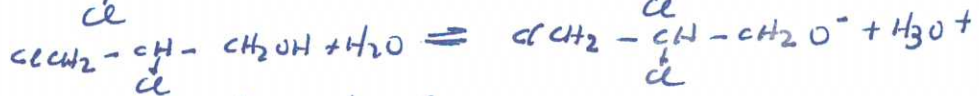
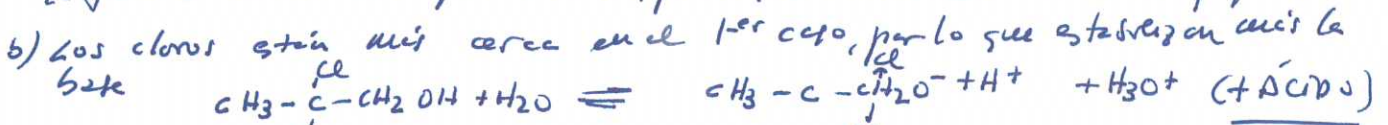
TEMA 16

1.- Indicar cuál es el ácido más fuerte de las siguientes parejas:

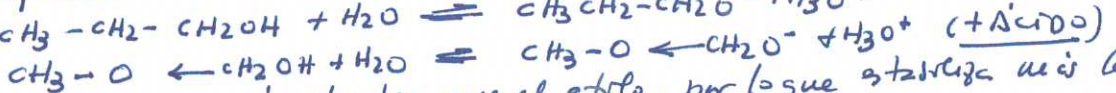
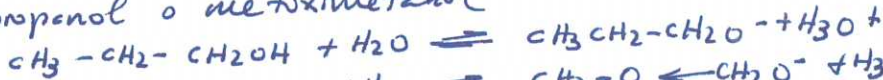
- a) 2-fluoropropan-1-ol o 2-bromopropan-1-ol
- b) 2,2-dicloropropan-1-ol o 2,3-dicloropropan-1-ol
- c) 1-propanol o metoximetanol
- d) hidroxiacetona o ácido propanoico
- e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ o $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$



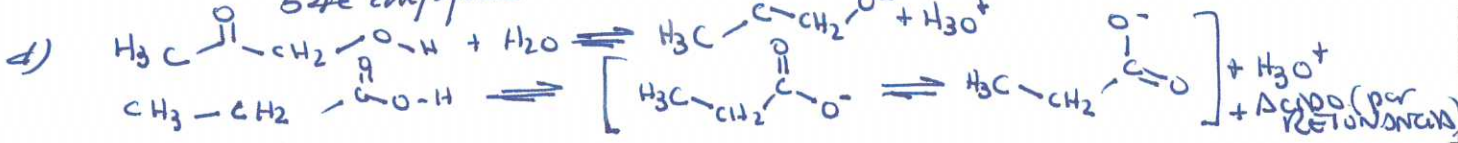
A fluor es más electronegativo que el bromo, por lo que estabiliza \ominus la base conjugada



c) 1-propanol o metoximetanol



El metoxi es más electronegativo que el etilo, por lo que estabiliza más la base conjugada



En el propilamato, el grupo CO está conjugado con el OH, lo que permite la aparición de formas resonantes. Por lo tanto, es más ácido el ácido propilámico.



El O suporta peor la carga positiva que el N.
Et así surge la forma predominante del etanol.

2.- Dados los siguientes datos:

Compuesto	K_a
ácido benzoico	$6,3 \times 10^{-5}$
ácido <i>p</i> -clorobenzoico	10×10^{-5}
ácido <i>p</i> -nitrobenzoico	36×10^{-5}
ácido <i>p</i> -metilbenzoico	$4,2 \times 10^{-5}$

a) Explica las diferencias de acidez de los distintos ácidos.

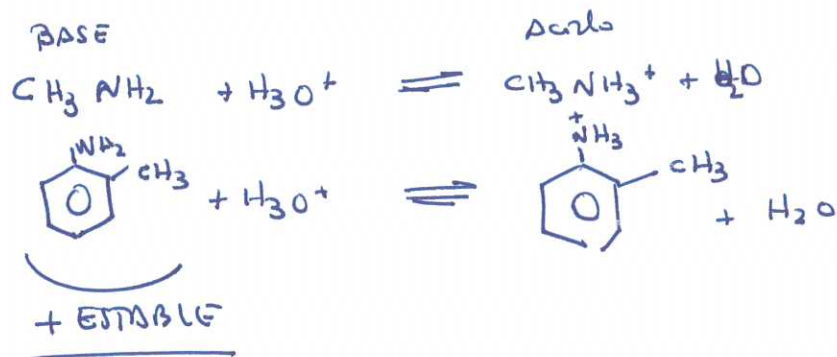
b) ¿Qué se puede concluir acerca de los diferentes sustituyentes estudiados: Cl, H, CH₃, NO₂?

a) La variación de acidez puede atribuirse al efecto atractor
 $NO_2 > Cl > H > CH_3$

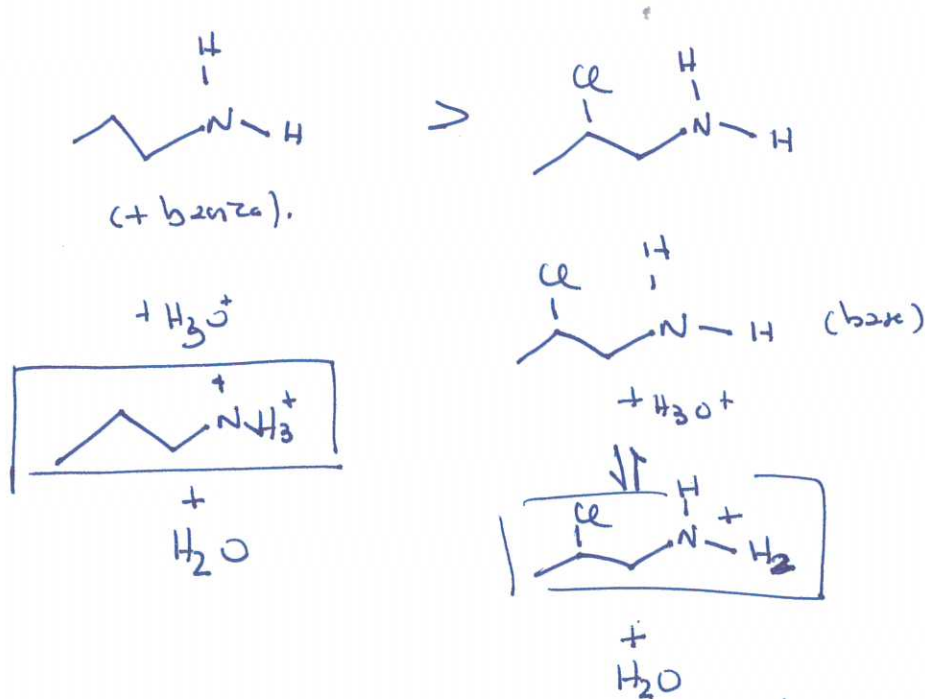
b) Actúan como sustituyentes atractores los grupos Cl y NO₂
 Actúa como dador el grupo CH₃.

3.- Justifica si es verdadera o falsa la siguiente afirmación: "La *o*-metilanilina es más básica que la metilamina".

NO. La *o*-metilanilina está estabilizada por resonancia, por lo que el equilibrio ácido-base está más desplazado hacia la izquierda y, por tanto, es menos básica.



4.- Ordena estos compuestos según su basicidad. Justifica brevemente tu respuesta.



Cl es un atractor de electrones, por lo que desestabiliza el correspondiente ión amonio.

5.- ¿Cuántos mililitros de HCl (ac) concentrado del 36%, en masa, ($d = 1,18\text{g/mL}$), se necesitan para obtener 12,5 litros de una disolución de pH 2,10?

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.1} = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

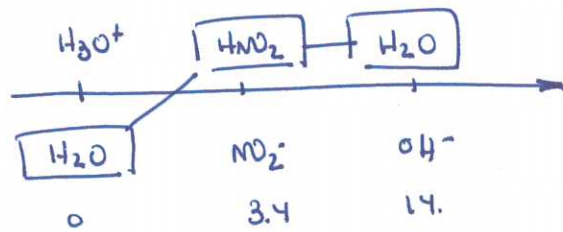
$$7,94 \cdot 10^{-3} \cdot 12,5 = 0,0993 \text{ moles de HCl}$$

$$0,0993 \text{ mol} \cdot \frac{36,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 3,623 \text{ g}$$

$$\left. \begin{array}{l} 100 - 36 \\ x - 3,623 \end{array} \right\} x = 10,06 \text{ g}$$

$$d = m/v. \rightarrow v = \frac{m}{d} = \frac{10,06}{1,18} = \underline{\underline{8,52 \text{ mL}}}$$

6.- ¿Cuáles son $[H_3O^+]$ y el pH de una disolución de HNO_2 0,143M?



$$pH = \frac{1}{2} (\sum pK + \Delta pC) = \frac{1}{2} (0 + 3.4 + 0.845 - 0) = 2,12$$

donde

$$C_{HNO_2} = 0,143 M$$

$$pC_{HNO_2} = 0,845$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2,12} = 0,0075 M$$

7.- Indique si una disolución de cada una de las siguientes sales es ácida, básica o neutra: a) KCl; b) KF; c) $NaNO_3$; d) $Ca(OCl)_2$; e) NH_4NO_2 . Justifique la respuesta

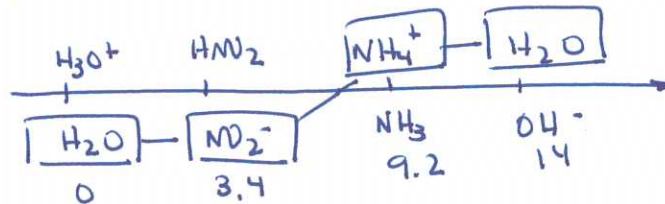
a) KCl : neutro

b) KF básica. El F^- actúa como base.

c) $NaNO_3$: neutro

d) $Ca(OCl)_2$: básica. El OCl^- actúa como base

e) NH_4NO_2



$$pH = \frac{1}{n} (\sum pK + \Delta pC)$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{NH_4^+} + pK_{HNO_2} + pC_{NH_4^+} - pC_{NO_2^-}) = 6,3$$

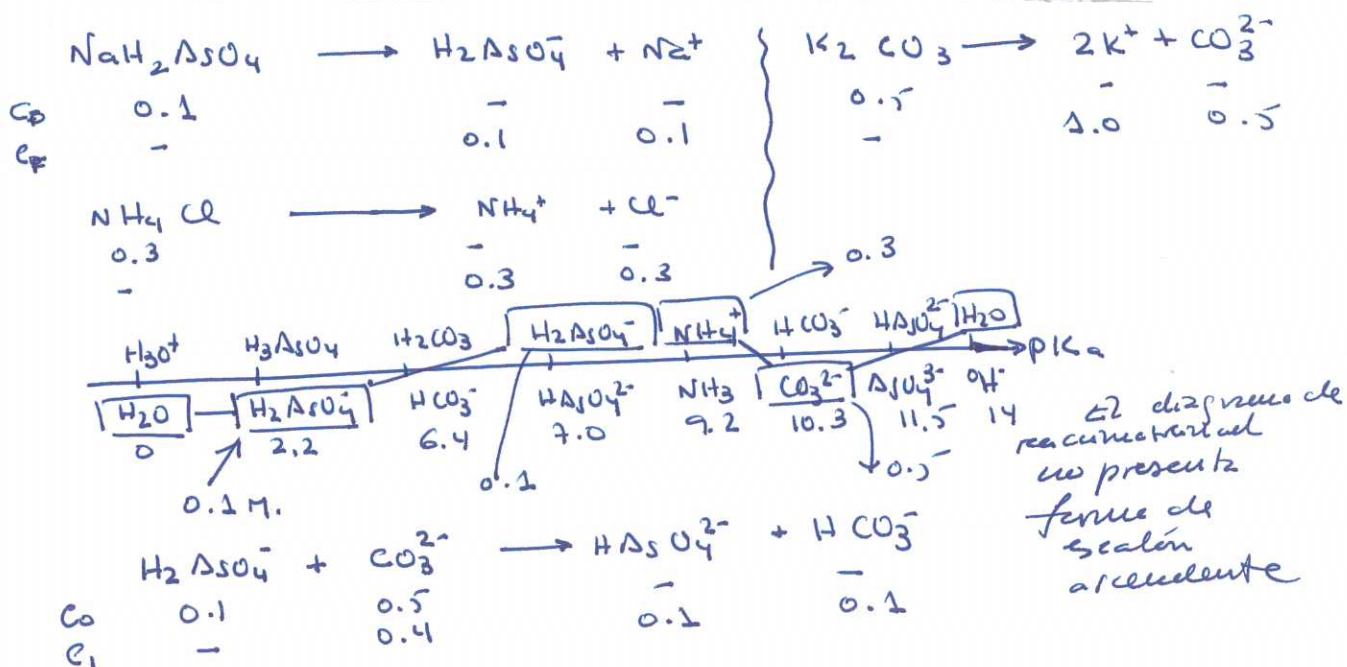
8.- Indique cuál es el ácido más fuerte a) HClO_2 o HClO_3 ; b) HF o HCl . Justifique la respuesta.

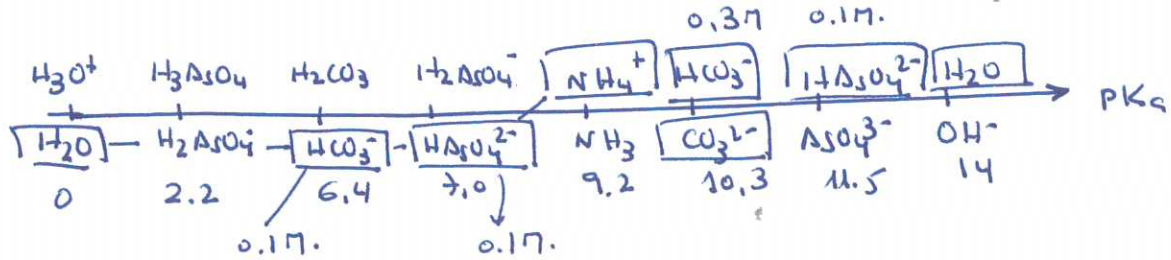
a) $\text{HClO}_2 < \text{HClO}_3$. Hay mayor n.º de oxígenos atráctores de densidad electrónica.

b) $\text{HF} < \text{HCl}$. El F es más pequeño, por lo que el enlace F-H es más fuerte al poder acercarse más.

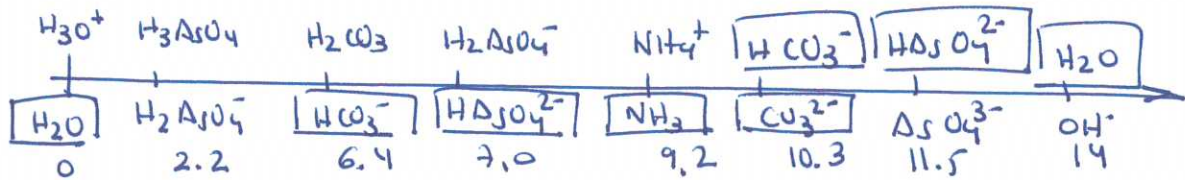
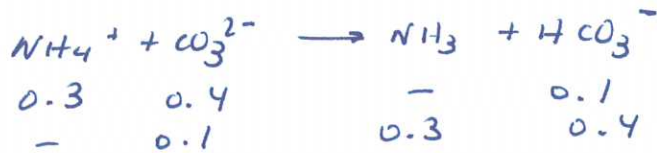
9.- Indica si el siguiente sistema está en equilibrio. En caso contrario estabilízalo, indicando la concentración de las especies mayoritarias que sea posible conocer.

- Disolución obtenida al mezclar 0,1M de NaH_2AsO_4 , 0,3M de NH_4Cl y 0,5M de K_2CO_3 .





nu lungi forme de esalon ascendent \rightarrow nu HA7 EQUILIBRIU TERMODINAMIC



Dispozitie de reacomandare in forme de esalon ascendent
(Situatii de echilibru termodinamic)

$[Na^+] = 0.1M$	$[HCO_3^-] = 0.4M$	$[CO_3^{2-}] = 0.1M$
$[K^+] = 1M$	$[HAsO_4^{2-}] = 0.1M$	
$[Cl^-] = 0.3M$	$[NH_3] = 0.3M$	

Putem calcula las concentratii de las specii prezentate.

$$pH = \frac{1}{n} (\sum pK + n pC) = \frac{1}{7} (10.3 + 5 \cdot 0.4 + 5 \cdot 0.1) = 9.7$$

$$[H_3O^+] = 10^{-9.7} = 2.0 \cdot 10^{-10} M$$

$$K = 10^{-9.2} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \rightarrow [NH_4^+] = \frac{0.3 \cdot 10^{-10}}{10^{-9.2}} = 0.095 M$$

$$K_a (H_2AsO_4^-) = 10^{-7.0} = \frac{[HAsO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2AsO_4^-]} \rightarrow [H_2AsO_4^-] = \frac{0.1 \cdot 2.0 \cdot 10^{-10}}{10^{-7.0}} = 2.0 \cdot 10^{-4} M$$

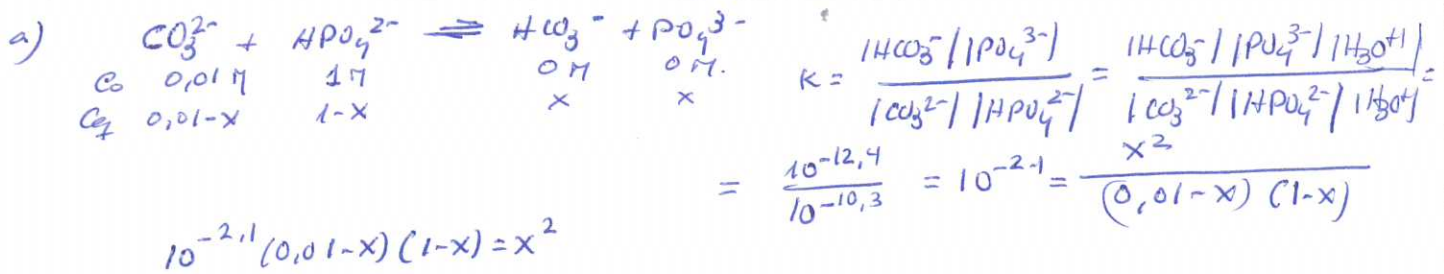
$$K_a (H_2CO_3) = 10^{-6.4} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \rightarrow [H_2CO_3] = \frac{0.4 \cdot 10^{-10}}{10^{-6.4}} = 2.0 \cdot 10^{-4} M$$

$$K_a (H_3AsO_4) = 10^{-2.2} = \frac{[H_2AsO_4^-][H_3O^+]}{[H_3AsO_4]} \rightarrow [H_3AsO_4] = \frac{2.0 \cdot 10^{-4} \cdot 2.0 \cdot 10^{-10}}{10^{-2.2}} = 6.3 \cdot 10^{-2} M$$

$$K_a (HAsO_4^{2-}) = 10^{-11.5} = \frac{[AsO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HAsO_4^{2-}]} \rightarrow [AsO_4^{3-}] = \frac{10^{-11.5} \cdot 0.1}{2 \cdot 10^{-10}} = 0.006 M$$

10.- Sobre una disolución de CO_3^{2-} 0,01M se añade HPO_4^{2-} . Determina, de forma aproximada, el porcentaje de CO_3^{2-} que se transforma en HCO_3^- para las siguientes concentraciones añadidas de HPO_4^{2-} :

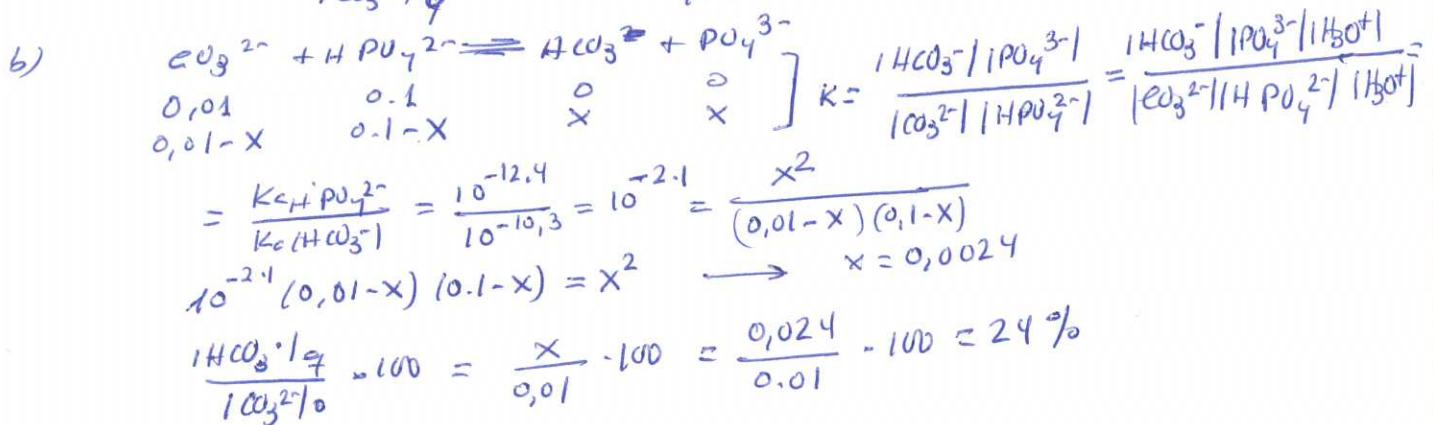
a) 1M, b) 0,1M y c) 0,01M

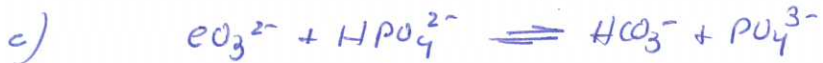


$x = 0,0058$

porcentaje que se transforma de CO_3^{2-} en HCO_3^- es

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_t}{[\text{CO}_3^{2-}]_0} \cdot 100 = \frac{x}{0,01} \cdot 100 = \frac{0,0058}{0,01} \cdot 100 = 58\%$$





$$\begin{array}{l} e_0 \\ c_{\text{eq}} \end{array} \quad \begin{array}{cc} 0,01 & 0,01 \\ 0,01-x & 0,01-x \end{array} \quad \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ x & x \end{array}$$

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]} =$$

$$= \frac{K_a(\text{HPO}_4^{2-})}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{10^{-12,4}}{10^{-10,3}} = 10^{-2,1} = \frac{x^2}{1-x^2}$$

$$7,94 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{(0,01-x)^2} \rightarrow \sqrt{7,94 \cdot 10^{-3}} = \sqrt{\frac{x^2}{(0,01-x)^2}}$$

$$\rightarrow 0,089 = \frac{x}{0,01-x} \rightarrow x = 0,00082$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot 100 = \frac{x}{0,01} \cdot 100 = \frac{0,00082}{0,01} \cdot 100 = 8,2\%$$

11.- ¿Puede tener una disolución un pH negativo? Justifica la respuesta.

Si, $[H_3O^+] > 1$

12.- Calcula el pH de las siguientes disoluciones.

- a) 1 M en $H_2C_2O_4$ b) 0,1M en Na_3PO_4 y 0,5M en NH_4Cl
 c) 0,1M en H_3AsO_4 y 0,5M en CH_3COONa
 d) 0,1M en NaF y 0,1M en NH_3 e) 0,1M en $NaHCO_3$ y 0,01M en Na_2CO_3
 f) 1M en $(NH_4)_2S$

a) 1 M en $H_2C_2O_4$

H_3O^+	$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4$	H_2O
	$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4^-$	
	$H_2C_2O_4^-$	$H_2C_2O_4^{2-}$	OH^-
0	1,3	4,3	14

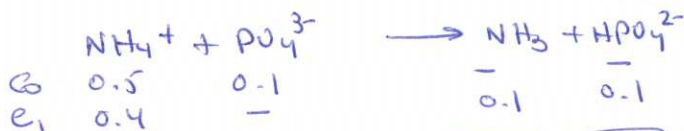
Equilibrio transferido

$$pH = \frac{1}{n} (\sum pK + \Delta pC) = \frac{1}{2} (0 + 1,3 + 0 - 0) = 0,65$$

b) 0,5M NH_4Cl and 0,1M Na_3PO_4

H_3O^+	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	NH_4^+	HPO_4^{2-}	H_2O
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	NH_3	PO_4^{3-}	OH^-
0	2,2	7,2	9,2	12,4	14

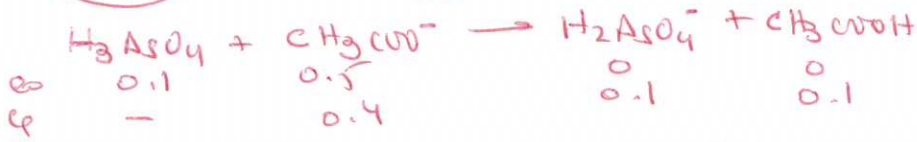
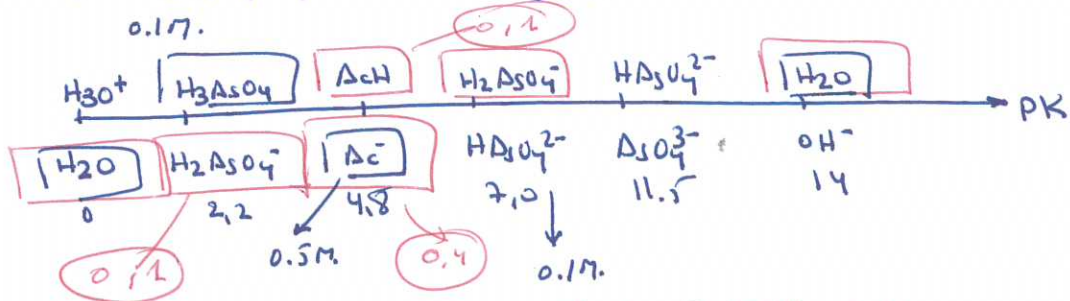
0,5M NH_4^+ and 0,1M PO_4^{3-} are highlighted.



H_3O^+	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	NH_4^+	HPO_4^{2-}	H_2O
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	NH_3	PO_4^{3-}	OH^-
0	2,2	7,2	9,2	12,4	14

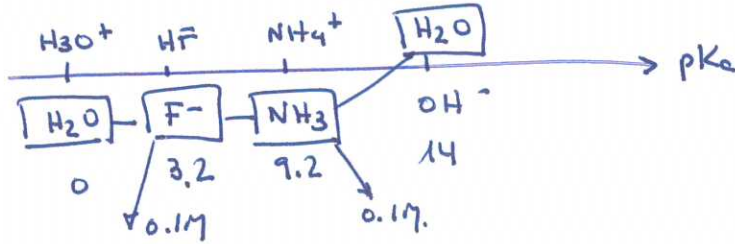
$$pH = \frac{1}{n} (\sum pK + \Delta pC) = \frac{1}{1} (9,2 - \lg 0,4 + \lg 0,1) = 8,6$$

c) 0.1 M en H_3AsO_4 y 0.5 M en CH_3COONa



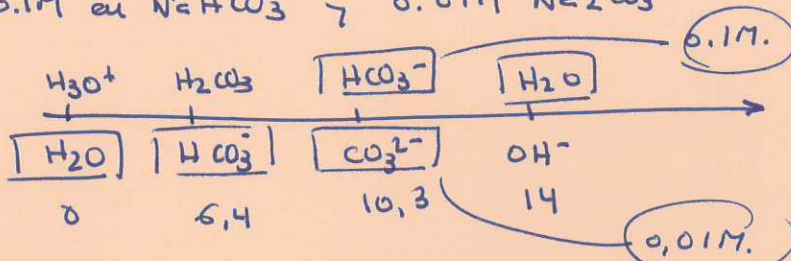
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4.8 - \lg 0.1 + \lg 0.4) = 5.4$$

d)



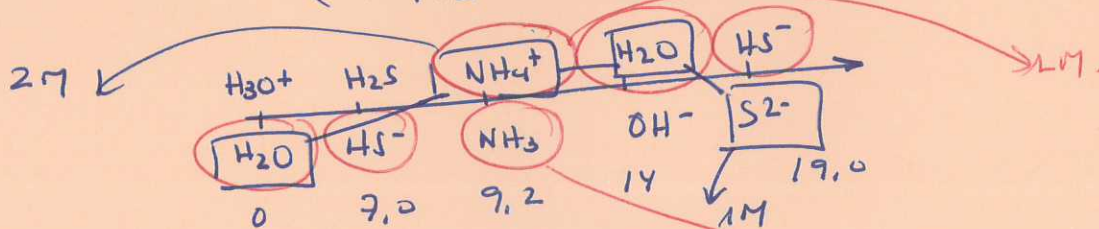
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9.2 + 14 + 0 - 1) = 11.1$$

e) 0.1 M en NaHCO_3 y 0.01 M en Na_2CO_3



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (10.3 - \lg 0.1 + \lg 0.01) = 9.3$$

f) 1 M en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$



$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 - \text{pKa}_3 = 9.2 - \lg 2 + \lg 1 = 9.2$$

13.- Calcula el pH de las siguientes disoluciones.

a) 0,01M en NaHCrO_4

b) 10^{-8} M en NaOH

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

16
15
14
13
12
11
10
9
8
7

a) 0,01 M en NaHCrO_4

$$\text{NaHCrO}_4 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{HCrO}_4^-$$

0,01 M.

∴ pH = ?

H_2O HCrO_4^- H_2O → pH

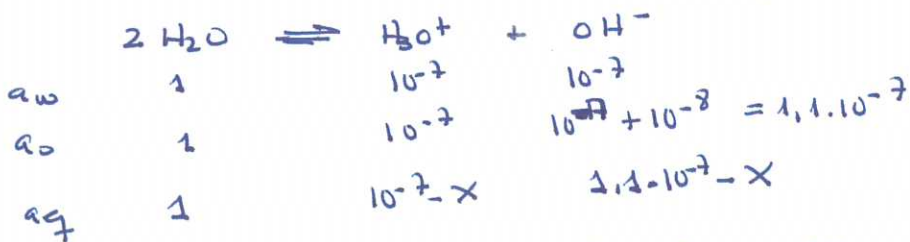
0 6.5 14

H_2O CrO_4^{2-} OH^-

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6.5 + 0 + \lg 0.01 + 0) =$$
$$= \frac{1}{2} (6.5 + 2) = \frac{1}{2} (8.5) = \underline{\underline{4.25}}$$

$10^{-8} M$ en $NaOH$

→ $pH = 6$ → IMPOSIBLE, una base débil no puede dar un pH ácido



$$(1,0 \cdot 10^{-7} - x) (1,1 \cdot 10^{-7} - x) = 10^{-14}$$

$$1,1 \cdot 10^{-14} - 2,1 \cdot 10^{-7} x + x^2 = 10^{-14}$$

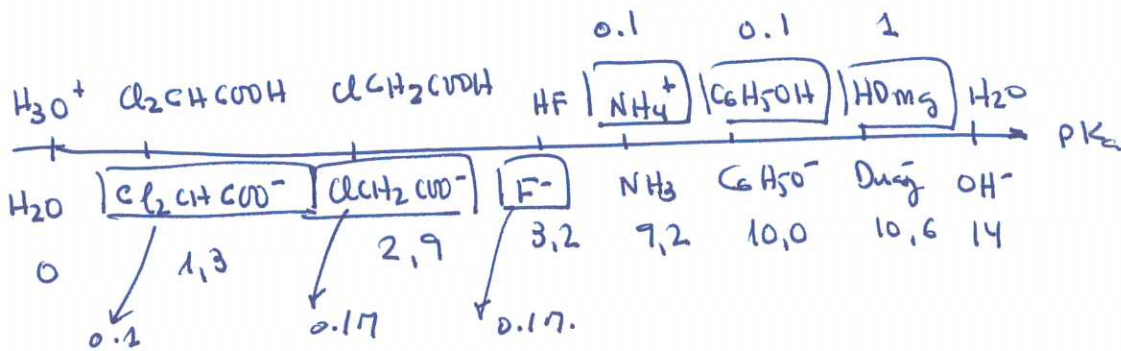
$$x^2 - 2,1 \cdot 10^{-7} x + 1,0 \cdot 10^{-15} = 0$$

$$x = \frac{2,1 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(2,1 \cdot 10^{-7})^2 - 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-15}}}{2}$$

$$x = 4,88 \cdot 10^{-9} M \rightarrow x \approx |H_3O^+| = 10^{-7} - x = 10^{-7} - 4,88 \cdot 10^{-9} = 9,51 \cdot 10^{-8} M$$

pH = 7,02

14.- Calcula el pH de una disolución que es 1M en dimetilglioxima (HDmg), 0,1M en $CH_2ClCOONa$ (monocloroacetato de sodio), 0,1M en NH_4Cl , 0,1M en $CHCl_2COONa$ (dicloroacetato de sodio), 0,1M en fenol (forma ácida) y 0,1M en NaF.



Equilibrio \rightarrow formado

15.- Calcular lo que se indica para los casos siguientes:

a) Disolución 0,1M de Na_2SO_3 y $\text{pH}=9,0$, Calcular $[\text{H}_2\text{SO}_3]$, $[\text{HSO}_3^-]$ y $[\text{SO}_3^{2-}]$.

b) Disolución 0,03M de Na_2SO_3 , 0,05M de K_2SO_3 , 0,02M de H_2SO_3 y $\text{pH}=9,0$, Calcular $[\text{H}_2\text{SO}_3]$, $[\text{HSO}_3^-]$ y $[\text{SO}_3^{2-}]$.

c) Disolución 0,1M de Na_2SO_3 y $\text{pH}=7,2$. Calcular $[\text{H}_2\text{SO}_3]$, $[\text{HSO}_3^-]$ y $[\text{SO}_3^{2-}]$.

d) Disolución 0,1M de Na_2SO_3 . ¿Para qué valor de pH se cumple que $[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_3^-]$?

e) pH para que la $[\text{H}_2\text{SO}_3]=10^{-5}\text{M}$ cuando la concentración total capaz de intercambiar protones $C_{S(\text{IV})}=10^{-2}\text{M} = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$

ZONAS de predominio

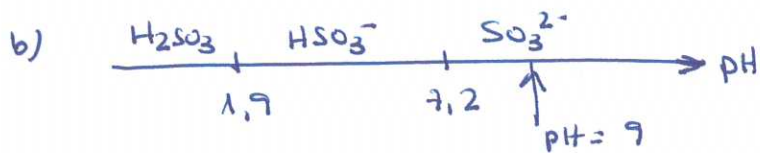
a)

a pH^{a} predominante SO_3^{2-}
 $[\text{SO}_3^{2-}] = 0,1\text{M}$

$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} = \frac{0,1 \cdot 10^{-9}}{[\text{HSO}_3^-]} \rightarrow [\text{HSO}_3^-] = \frac{0,1 \cdot 10^{-9}}{6,2 \cdot 10^{-8}} =$$

$$= 1,6 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-9}}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_3] = \underline{1,5 \cdot 10^{-10}\text{M}}$$



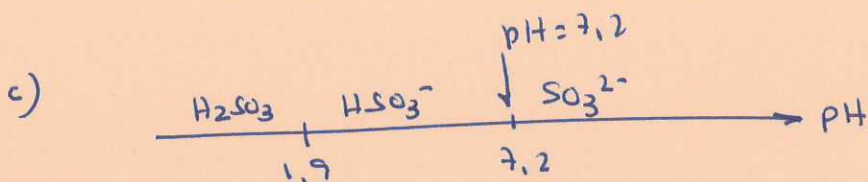
$$c_{\text{SO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}} = 0.1 \text{ M}$$

La concentración total de los sulfitos en el equilibrio es $0.03 \text{ M} + 0.05 \text{ M} + 0.02 \text{ M} = 0.1 \text{ M}$.

Por lo tanto, los resultados son los mismos que en el apartado a

$$|\text{H}_2\text{SO}_3| = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ M} / |\text{HSO}_3^-| = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M} /$$

$$|\text{SO}_3^{2-}| = 0.1 \text{ M}$$

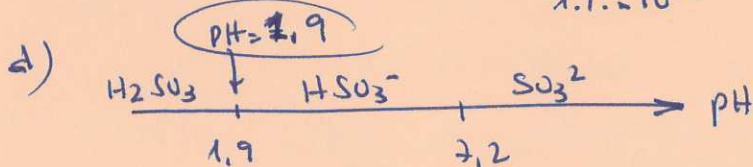


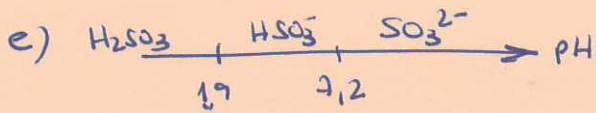
$$\text{pH} = 7.2 \rightarrow |\text{HSO}_3^-| = |\text{SO}_3^{2-}|$$

$$|\text{HSO}_3^-| = |\text{SO}_3^{2-}| = \frac{1}{2} 0.1 \text{ M} = 0.05 \text{ M}$$

$$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-2} = \frac{|\text{HSO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{SO}_3|} = \frac{0.05 \cdot 10^{-7.2}}{|\text{H}_2\text{SO}_3|}$$

$$|\text{H}_2\text{SO}_3| = \frac{0.05 \cdot 10^{-7.2}}{1.1 \cdot 10^{-2}} = \underline{\underline{2.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}}}$$





Para hacer los cálculos, debemos hacer alguna suposición sobre las zonas de predominio en la que está el pH.

$C_{S(\text{IV})} = 10^{-2} \text{M}$.

1) no puede predominar H_2SO_3 ya que $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 10^{-5} \text{M} < C_{S(\text{IV})}$

2) Predomina $[\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-2} \text{M}$.

$K_1 K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \rightarrow \text{pH} = \frac{6,1}{7,010}$

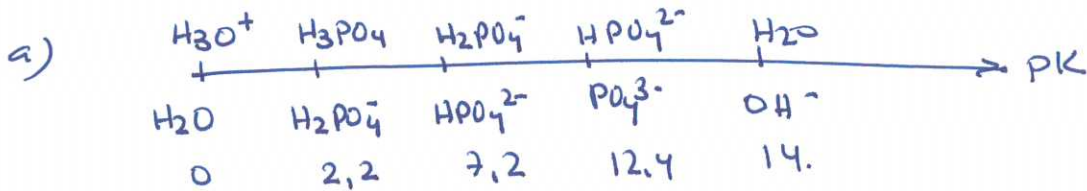
3) Predomina $(\text{HSO}_3^-) \rightarrow [\text{HSO}_3^-] = 0,01 \text{M}$.

$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{10^{-2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-5}} \rightarrow [\text{H}^+] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

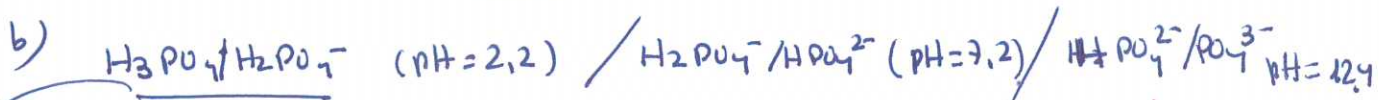
$\text{pH} = 4,9$ O.K. (es coherente).
(entre 1,9 y 7,2)

16.- a) En un sistema en equilibrio, ¿qué par de los siguientes compuestos deberían estar presentes para obtener un tampón de pH 7,45: H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 ?

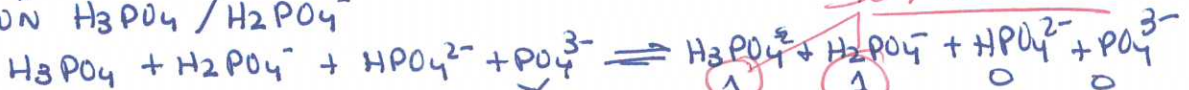
b) ¿Cuántas disoluciones amortiguadoras de diferente rango de pH se pueden preparar utilizando solamente disoluciones de H_3PO_4 y Na_3PO_4 ? Si la concentración de ambas disoluciones es la misma, indica la proporción de la mezcla para obtener las diferentes disoluciones reguladoras.



El pH de una disolución tampón es próximo al pK_2 del equilibrio del par ácido-base. En este caso sería una mezcla $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

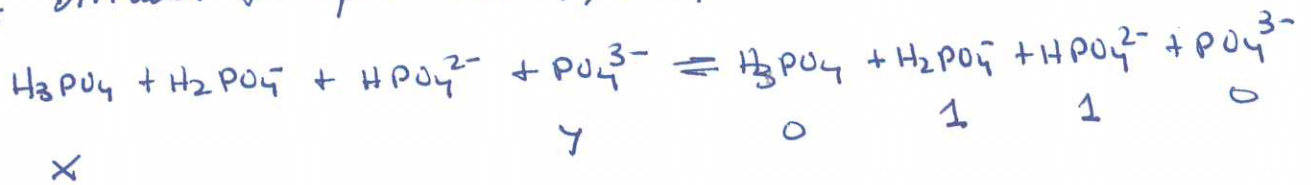


b-1 / TAMPÓN $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$



$3x + 0 = 3 + 2 \rightarrow x = 5/3$
 $x + 7 = 1 + 1 \rightarrow 7 = 1/3$
 $x/y = 5/3 : 1/3 = 5$

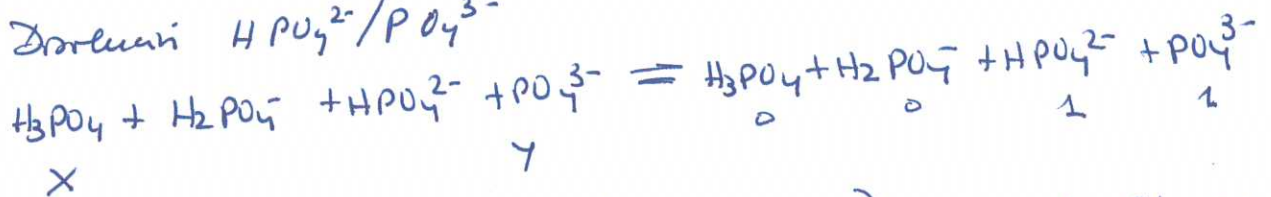
b-2 Dada la reacción $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$



$$\begin{array}{l} \text{H}^+ : \quad 3x = 2 + 1 \quad \rightarrow x = 1 \\ \text{PO}_4^{3-} : \quad x + \gamma = 1 + 1 \quad \rightarrow \gamma = 1 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \text{PO}_4^{3-} \end{array}} \right\} x/\gamma = 1$$

Proporción $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{PO}_4^{3-}] = 1/1 = 1$

b-3/ Dada la reacción $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$



$$\begin{array}{l} \text{H}^+ \quad 3x = 1 + 0 \quad x = 1/3 \\ \text{PO}_4^{3-} \quad x + \gamma = 1 + 1 \quad \gamma = 2 - 1/3 = 5/3 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \text{PO}_4^{3-} \end{array}} \right\} x/\gamma = \frac{1/3}{5/3} = 1/5$$

Proporción $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{PO}_4^{3-}] = 1/5$

5.- 8,5 mL

SOLUCIONES

TEMA 16

6.- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.9 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH=2,05

7.- a) neutra; b) básica; c) neutra; d) básica; e) ácida

9.- Inestable; $[\text{Na}^+] = 0,1\text{M}$, $[\text{K}^+] = 1\text{M}$, $[\text{Cl}^-] = 0,3\text{M}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1\text{M}$, $[\text{HCO}_3^-] = 0,4\text{M}$,
 $[\text{HAsO}_4^{2-}] = 0,1\text{M}$, $[\text{NH}_3] = 0,3\text{M}$

10.- a) 57% b) 24% c) 8%

11.- Si, siempre que $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1\text{M}$

12.- a) 0,63 simplificando y 0,68 sin simplificar b) 8,6 c) 5,4 d) 11,1 e) 9,3
 f) 9,2

13.- a) 4,2 b) 7,0

14.- Sistema estable. El pH=6,2.

15.- a) $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 10^{-9,9}$, $[\text{HSO}_3^-] = 10^{-2,8}$ y $[\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-1}$; b) igual que a;
 c) $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 10^{-6,6}$, $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-1,3}$; d) pH = pK₁ = 1,9;
 e) pH=4,9

16.- a) NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4
 b) Si la proporción es 1:1 el pH ronda 7,2
 Si la proporción es 1:5, el pH ronda 12,4
 Si la proporción es 5:1, el pH ronda 2,2