### Ácido base

### ♦ PROBLEMAS

### Ácido ou base débil

- 1. Unha disolución acuosa contén 0,1 moles por litro de ácido acético (ácido etanoico).
  - a) Escribe a reacción de disociación e calcula a concentración molar de cada unha das especies existentes na disolución unha vez alcanzado o equilibrio.
  - b) Calcula o pH da disolución e o grao de ionización do ácido.

Dato:  $K_a(C_2H_4O_2) = 1.8 \cdot 10^{-5}$ .

(P.A.U. set. 15, set. 08)

**Rta.**: a)  $[CH_3COO^-] = [H^+] = 0,00133 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[CH_3COOH] = 0,099 \text{ mol/dm}^3$ ; b) pH = 2,88;  $\alpha = 1,33 \%$ .

Datos Cifras significativas: 3

Concentración de ácido acético [CH<sub>3</sub>-COOH]<sub>0</sub> = 0,100 mol/dm<sup>3</sup>

Constante de acidez  $K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}$ 

Incógnitas

Concentración de ión acetato [CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup>]<sub>e</sub>

pH da disolución pH

Grao de disociación lpha

Outros símbolos

Concentración (mol/dm $^3$ ) de ácido débil que se disocia x

Cantidade de substancia disociada  $n_{
m d}$ 

Cantidade inicial  $n_0$ 

Concentración da substancia X [X]

Ecuacións

Constante de acidez do ácido:  $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$   $K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[H A]_e}$ 

 $pH = -log[H^{+}]$ 

 $pOH = -log[OH^-]$ 

Grao de disociación  $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_{\rm o}}$ 

#### Solución:

a) O ácido acético é un ácido débil, e disóciase en auga segundo a ecuación:

$$CH_3$$
- $COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3-COO^-(aq)$ 

Chamando *x* á concentración de ácido que se disocia, pódese escribir:

		CH <sub>3</sub> -COOH	$\rightleftharpoons$	H⁺	CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	
$[X]_0$	Concentración inicial	0,100		0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada ou formada	x	$\rightarrow$	x	x	mol/dm³
$[X]_{e}$	Concentración no equilibrio	0,100 - x		х	x	mol/dm³

A constante de equilibrio K<sub>a</sub> é:

$$K_{a} = \frac{\left[\text{CH}_{3} - \text{COO}^{-}\right]_{e} \cdot \left[\text{H}^{+}\right]_{e}}{\left[\text{CH}_{3} - \text{COOH}\right]_{e}}$$

Substituíndo as concentracións no equilibrio:

$$1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,100 - x}$$

Nunha primeira aproximación pódese supoñer que x é desprezable fronte a 0,100 e resolver a ecuación:

$$1,80 \cdot 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,100}$$

que dá:

$$x \approx \sqrt{0,100 \cdot 1,80 \cdot 10^{-5}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Ao calcular o grao de disociación:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,100 \text{ mol/dm}^3} = 0,013 \ \ \text{$\approx$} 1,33 \ \%$$

vese que é desprezable polo que a solución é aceptable.

$$[H^+]_e = [CH_3 - COO^-]_e = x = 0,00133 \text{ mol/dm}^3$$
  
 $[CH_3COOH]_e = 0,100 - 0,00133 = 0,099 \text{ mol/dm}^3$ 

b) Calcúlase o pH:

$$pH = -log[H^+] = -log(1,33 \cdot 10^{-3}) = 2,88$$

- 2. A anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) é unha base de carácter débil cunha  $K_b=4,1\cdot10^{-10}$ . Calcula:
  - a) O pH dunha disolución acuosa de concentración 0,10 mol/dm³ de anilina.
  - b) O valor da constante de acidez do ácido conxugado da anilina.

Dato: 
$$K_{\rm w} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$
. (P.A.U. xuño 15)  
**Rta.**: a) pH = 8,81; b)  $K_{\rm a} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ .

, <b>.</b>	
Datos	Cifras significativas: 3
Concentración da disolución de anilina	$[C_6H_5NH_2]_0 = 0,100 \text{ mol/dm}^3$
Constante de basicidade da anilina	$K_{\rm b} = 4.10 \cdot 10^{-10}$
Produto iónico da auga	$K_{ m w} = 1{,}00{\cdot}10^{-14}$
Incógnitas	
pH da disolución	pН
Constante de acidez do ácido conxugado da anilina	$K_{ m a}$

Outros símbolos	
Disolución	D
Concentración (mol/dm³) de base débil que se disocia	x
Cantidade da substancia X	n(X)
Cantidade disociada	$n_{ m d}$

Cantidade inicial  $n_0$ 

Concentración da substancia X [X]

#### **Ecuacións**

Constante de basicidade da base:  $B(OH)_b(aq) \rightleftharpoons B^{b+}(aq) + b OH^-(aq)$   $K_b = \frac{[B^{b+}]_e \cdot [OH^-]_e^b}{[B(OH)_b]_e}$ 

#### **Ecuacións**

pH =  $-\log[H^+]$ pOH =  $-\log[OH^-]$ 

Produto iónico da auga  $K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$   $pK_{\rm w} = p{\rm H} + p{\rm OH} = 14,00$ 

#### Solución:

a) Como a anilina é unha base débil, disociarse en auga segundo a ecuación:

$$C_6H_5NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	$C_6H_5NH_3^+$	OH-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	0,100		0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	x		х	х	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	0,100 - x		x	х	mol/dm³

A constante de basicidade  $K_b$  é:

$$K_{b} = \frac{\left[C_{6}H_{5}NH_{3}^{+}\right]_{e}\cdot\left[OH'\right]_{e}}{\left[C_{6}H_{5}NH_{2}\right]_{e}} = \frac{x\cdot x}{\left(0,100-x\right)} = 4,10\cdot10^{-10}$$

Se, en primeira aproximación, consideérase desprezable x fronte a 0,100, a ecuación redúcese a:

$$x = \sqrt{0,100 \cdot 4,10 \cdot 10^{-10}} = 6,40 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

que, comparada con 0,100 é desprezable.

$$[OH^{-}]_{e} = x = 6.40 \cdot 10^{-6} \text{ mol OH}^{-} / \text{dm}^{3}$$

Aínda que se pode calcular a [H<sup>+</sup>] a partir do equilibrio de ionización da auga:

$$H_2O(1) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$
  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

resulta máis sinxelo calcular o pH da relación:

$$pK_w = pH + pOH = 14,00$$

que se obtén da anterior sen máis que aplicar logaritmos e usar as definicións de pH e pOH.

pOH = 
$$-\log[OH^{-}] = -\log(6,40\cdot10^{-6}) = 5,19$$
  
pH =  $14,00 - 5,19 = 8,81$ 

Análise: Este pH é consistente co esperado. Se a anilina fose unha base forte, o pH dunha disolución de concentración  $0,1 \mod/\dim^3$  sería pH  $\approx 14 + \log 0,1 = 13$ . Unha base débil terá un pH menos básico, máis próximo a 7.

b) O ácido conxugado da anilina é un ácido porque en disolución acuosa cedería hidroxenións á auga:

$$C_6H_5NH_3^+(aq) \rightleftharpoons C_6H_5NH_2(aq) + H^+(aq)$$

A expresión da constante de acidez do ácido conxugado da anilina é:

$$K_{a} = \frac{\left[C_{6}H_{5}NH_{2}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[C_{6}H_{5}NH_{3}^{+}\right]_{e}}$$

Se se multiplica a constante de basicidade da anilina pola constante de acidez do seu ácido conxugado obtense:

$$K_{b} \cdot K_{a} = \frac{\left[C_{6} H_{5} N H_{3}^{+}\right]_{e} \cdot \left[O H^{-}\right]_{e}}{\left[C_{6} H_{5} N H_{2}\right]_{e}} \cdot \frac{\left[C_{6} H_{5} N H_{2}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[C_{6} H_{5} N H_{3}^{+}\right]_{e}} = \left[O H^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e} = K_{w}$$

A constante de ionización da auga que vale  $K_{\rm w}$  =  $1\cdot10^{-14}$ .

$$K_{\rm a} = \frac{K_{\rm w}}{K_{\rm b}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,10 \cdot 10^{-10}} = 2,44 \cdot 10^{-5}$$

3. a) Que concentración debe ter unha disolución de amoníaco para que o seu pH sexa de 10,35?

b) Cal será o grao de disociación do amoníaco na disolución?

Dato:  $K_b(NH_3) = 1.78 \cdot 10^{-5}$ . **Rta.**: a)  $[NH_3]_0 = 3.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $\alpha = 7.37 \%$ . (P.A.U. set. 13)

Datos Cifras significativas: 3

pH da disolución de amoníaco pH = 10,35Constante de basicidade do NH<sub>3</sub>  $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$ 

Produto iónico da auga  $K_{\rm w} = [{\rm H}^+] \cdot [{\rm OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

Incógnitas

Concentración da disolución de amoníaco  ${
m [NH_3]_0}$ 

Grao de disociación do  $NH_3$  na disolución  $\alpha$ 

Outros símbolos

Disolución D

Concentración (mol/dm $^3$ ) de base débil que se disocia x

Cantidade da substancia X n(X)

Cantidade disociada  $n_{\rm d}$ 

Cantidade inicial  $n_0$ 

Concentración da substancia X [X]

Ecuacións

Constante de basicidade da base:  $B(OH)_b(aq) \rightleftharpoons B^{b+}(aq) + b OH^-(aq)$   $K_b = \frac{[B^{b+}]_e \cdot [OH^-]_e^b}{[B(OH)_e]}$ 

 $pH = -log[H^*]$ 

 $pOH = -log[OH^{-}]$ 

Produto iónico da auga $K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$   $pK_{\rm w} = p{\rm H} + p{\rm OH} = 14,00$ 

Grao de disociación  $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_{\rm o}}$ 

#### Solución:

a) A partir do pH podemos calcular o pOH:

$$pOH = 14,00 - pH = 14,00 - 10,35 = 3,65$$

e de aquí, a concentración de ións hidróxido no equilibrio.

$$[OH^{-}]_{e} = 10^{-pOH} = 10^{-3.65} = 2.24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^{3}$$

Como o amoníaco é unha base débil, disociarase en auga segundo a ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Se se chama  $c_0$  á concentración de amoníaco antes de disociarse, e x á concentración de amoníaco que se disocia

		NH <sub>3</sub>	$\Rightarrow$	NH <sub>4</sub>	OH-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	$c_{0}$		0	0	mol/dm³

		NH <sub>3</sub>	=	NH <sub>4</sub>	OH-	
$[X]_d$	Concentración disociada ou formada	x		x	x	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	$c_0 - x$		x	$2,24\cdot10^{-4}$	mol/dm³

queda que:

$$x = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

A constante de equilibrio  $K_b$  é:

$$K_{\rm b} = \frac{[{\rm NH_4^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e}}{[{\rm NH_3}]_{\rm e}} = \frac{(2.24 \cdot 10^{-4})^2}{(c_0 - 2.24 \cdot 10^{-4})} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

Despexando  $c_0$ :

$$c_0 = \frac{(2,24 \cdot 10^{-4})^2}{1,78 \cdot 10^{-5}} + 2,24 \cdot 10^{-4} = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

b) O grao de disociación  $\alpha$  é:

$$\alpha = \frac{[NH_3]_d}{[NH_3]_0} = \frac{2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{3,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3} = 0,073 \neq 7,37 \%$$

Análise: O amoníaco é unha base débil e está só parcialmente disociada.

- 4. Unha disolución acuosa de ácido fluorhídrico de concentración 2,5·10<sup>-3</sup> mol/dm³ está disociada nun 40 %. Calcula:
  - a) A constante de acidez.
  - b) O pH e a concentración de ións hidróxido [OH-] da disolución.

(P.A.U. xuño 13)

 $K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H A\right]_{e}}$ 

 $pH = -log[H^+]$ 

**Rta.**: a)  $K_a = 6.67 \cdot 10^{-4}$ ; b) pH = 3.0;  $[OH^-]_e = 1.00 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$ .

Constante de acidez do ácido:  $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$ 

pН

Datos	Cifras significativas: 3			
Concentración da disolución de ácido fluorhídrico	$[HF]_0 = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$			
Grao de ionización do HF na disolución	$\alpha$ = 40,0 % = 0,400			
Produto iónico da auga	$K_{\rm w} = 1,00 \cdot 10^{-14}$			
Incógnitas				
Constante de acidez do HF	$K_{a}$			
pH da disolución	pН			
Concentración dos ións hidróxido no equilibrio	$[OH^-]_e$			
Outros símbolos				
Disolución	D			
Concentración (mol/dm³) de ácido débil que se disocia	x			
Cantidade da substancia X	n(X)			
Cantidade disociada	$n_{ m d}$			
Cantidade inicial	$n_0$			
Concentración da substancia X	[X]			
Ecuacións				

### Ecuacións

pOH

Produto iónico da auga

Grao de disociación

pOH = 
$$-\log[OH^{-}]$$
  
 $K_{\rm w} = [H^{+}]_{\rm e} \cdot [OH^{-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$   
p $K_{\rm w} = \rm pH + pOH = 14,00$   
 $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_{\rm o}}$ 

#### Solución:

a) Como o ácido fluorhídrico é un ácido débil, disóciase parcialmente en auga segundo a ecuación:

$$HF(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq)$$

O grao de disociación  $\alpha$  é:

$$\alpha = \frac{[HF]_d}{[HF]_0}$$

Do grao de ionización calcúlase a concentración de ácido fluorhídrico disociado:

$$[HF]_d = \alpha \cdot [HF]_0 = 0,400 \cdot 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

polo que a concentración do ácido fluorhídrico no equilibrio é:

$$[HF]_e = [HF]_0 - [HF]_d = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 - 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Da estequiometría da disociación, a concentración de ións hidróxeno e a de ións fluoruro é igual á de ácido fluorhídrico disociado.

$$[H^+]_e = [F^-]_e = [HF]_d = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

A constante de equilibrio  $K_a$  é:

$$K_{a} = \frac{[H^{+}]_{e} \cdot [F^{-}]_{e}}{[HF]_{e}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}}{1.50 \cdot 10^{-3}} = 6,67 \cdot 10^{-4}$$

b) O pH valerá:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1,00\cdot10^{-3}) = 3.0$$

A concentración de ións hidróxido calcúlase do produto iónico da auga:

$$[OH^{-}]_{e} = \frac{K_{w}}{[H^{+}]_{e}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,00 \cdot 10^{-3}} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^{3}$$

Análise: Este pH é consistente co esperado. Se o ácido fluorhídrico fose un ácido forte, o pH dunha disolución  $2.5\cdot10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  sería pH  $\approx$  -log  $2.5\cdot10^{-3} = 2.6$ . Un ácido débil terá un pH menos ácido, máis próximo a 7.

- 5. Considera unha disolución de amoníaco en auga de concentración 6,50·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>.
  - a) Calcula o pH desta disolución.
  - b) Calcula o grao de disociación do amoníaco na disolución.

Dato: 
$$K_b(NH_3) = 1,78 \cdot 10^{-5}$$
.

(P.A.U. set. 11)

**Rta.**: a) pH = 11,03; b)  $\alpha$  = 1,65 %.

Datos

Concentración da disolución de amoníaco

Constante de basicidade do NH<sub>3</sub>

Produto iónico da auga

Cifras significativas: 3

 $[NH_3]_0 = 6.50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 

 $K_{\rm h} = 1.78 \cdot 10^{-5}$ 

 $K_{\rm w} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

_			
In	cóg	ni	tae
IΙΙ	LUE	ııı	ıus

pH da disolución	pН
Grao de disociación do NH₃ na disolución	α
Outros símbolos	

Disolución D

Concentración (mol/dm $^3$ ) de base débil que se disocia x

Cantidade da substancia X n(X)

Cantidade disociada  $n_{\rm d}$ 

Cantidade inicial  $n_0$ 

Concentración da substancia X [X]

#### Ecuacións

Constante de basicidade da base: $B(OH)_b(aq) \rightleftharpoons B^{b+}(aq) + b OH^-(aq)$	$K_{b} = \frac{\left[B^{b+}\right]_{e} \cdot \left[OH^{-}\right]_{e}^{b}}{\left[B\left(OH\right)_{b}\right]_{e}}$
pH	$pH = -log[H^+]$
pOH	$pOH = -log[OH^{-}]$
Produto iónico da auga	$K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ ${\rm p}K_{\rm w} = {\rm pH} + {\rm pOH} = 14,00$
Grao de disociación	$\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_0} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_0}$

#### Solución:

a) Como o amoníaco é unha base débil, disociarase en auga segundo a ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

		NH <sub>3</sub>	$\rightleftharpoons$	NH <sub>4</sub>	OH-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	$6,50 \cdot 10^{-2}$		0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada ou formada	x		x	x	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	$6,50\cdot10^{-2}-x$		х	х	mol/dm³

A constante de equilibrio  $K_b$  é:

$$K_{\rm b} = \frac{\left[ \text{NH}_{4}^{+} \right]_{\rm e} \cdot \left[ \text{OH}^{-} \right]_{\rm e}}{\left[ \text{NH}_{3} \right]_{\rm e}} = \frac{x \cdot x}{\left( 6,50 \cdot 10^{-2} - x \right)} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Se, en primeira aproximación, considerase desprezable x fronte a 6,50·10<sup>-2</sup>, a ecuación redúcese a:

$$x = \sqrt{6,50 \cdot 10^{-2} \cdot 1,78 \cdot 10^{-5}} = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

que, comparada con 6,50·10<sup>-2</sup> é desprezable.

Erro (= grao de disociación) = 
$$1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 / 6,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 = 0,0165 = 1,65 \% < 5 \%$$

$$[OH^{-}]_{e} = x = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol OH}^{-} / \text{dm}^{3}$$

Aínda que se pode calcular a [H<sup>+</sup>] a partir do equilibrio de ionización da auga:

$$H_2O(1) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$
  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

resulta máis sinxelo calcular o pH da relación:

$$pK_{w} = pH + pOH = 14,00$$

que se obtén da anterior sen máis que aplicar logaritmos e usar as definicións de pH e pOH.

pOH = 
$$-\log[OH^{-}] = -\log(1,08 \cdot 10^{-3}) = 2,97$$
  
pH =  $14,00 - 2,97 = 11,03$ 

Análise: Este pH é consistente co esperado. Se o amoníaco fose unha base forte, o pH dunha disolución 6,50·10<sup>-2</sup>  $mol/dm^3$  sería pH  $\approx 14,00 + log 6,50 \cdot 10^{-2} = 12,8$ . Unha base débil terá un pH menos básico, máis próximo a 7.

b) O grao de disociación  $\alpha$  é:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3} = 0,016 = 1,65 \%$$

- Unha disolución de amoníaco de concentración 0,01 mol/dm³ está ionizada nun 4,2 %.
  - a) Escribe a reacción de disociación e calcula a concentración molar de cada unha das especies existentes na disolución unha vez alcanzado o equilibrio.
  - b) Calcula o pH e a K<sub>b</sub> do amoníaco.

(P.A.U. xuño 11)

**Rta.**: a)  $[NH_3]_e = 0.0096 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[OH^-]_e = [NH_4^+]_e = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ; b) pH = 10.6;  $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$ .

Datos	Cifras significativas: 3					
Concentración da disolución de amoníaco	$[NH_3]_0 = 0.0100 \text{ mol/dm}^3$					
Grao de ionización do NH₃ na disolución	$\alpha$ = 4,20 % = 0,0420					
Produto iónico da auga	$K_{\rm w} = 1,00 \cdot 10^{-14}$					
Incógnitas						
Concentración de cada unha das especies presentes na disolución	$[\mathrm{NH_3}]_\mathrm{e}, [\mathrm{OH^-}]_\mathrm{e}, [\mathrm{NH_4^+}]_\mathrm{e}, [\mathrm{H^+}]_\mathrm{e}$					
pH da disolución	pH					
Constante de basicidade do NH₃	$K_{ t b}$					
Outros símbolos						
Disolución	D					
Concentración (mol/dm³) de base débil que se disocia	x					
Cantidade da substancia X	n(X)					
Cantidade disociada	$n_{ m d}$					
Cantidade inicial	$n_{ m o}$					
Concentración da substancia X	[X]					
Ecuacións						
Constants de hasiaidade de hase $P(OH)$ (as) $\rightarrow P^{b+}(as) + hOH^{-}(as)$	$_{\nu}$ $[B^{b+}]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e}^{b}$					

Constante de basicidade da base: B(OH) <sub>b</sub> (aq) $\rightleftharpoons$ B <sup>b+</sup> (aq) + $b$ OH <sup>-</sup> (aq)	$K_{b} = \frac{\left[B^{b+}\right]_{e} \cdot \left[OH^{-}\right]_{e}^{b}}{\left[B\left(OH\right)_{b}\right]_{e}}$
pH	$pH = -log[H^+]$
рОН	$pOH = -log[OH^{-}]$
Produto iónico da auga	$K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ ${\rm p}K_{\rm w} = {\rm pH} + {\rm pOH} = 14,00$
Grao de disociación	$\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}} = \frac{\left[s\right]_{\rm d}}{\left[s\right]_{\rm o}}$

### Solución:

a) Como o amoníaco é unha base débil, disociarase en auga segundo a ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

O grao de disociación  $\alpha$  é:

$$\alpha = \frac{[NH_3]_d}{[NH_3]_0}$$

Do grao de ionización calcúlase a concentración de amoníaco disociado:

$$[NH_3]_d = \alpha \cdot [NH_3]_0 = 0.0420 \cdot 0.0100 \text{ mol/dm}^3 = 4.20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

polo que a concentración do amoníaco no equilibrio é:

$$[NH_3]_e = [NH_3]_0 - [NH_3]_d = 0.0100 \text{ mol/dm}^3 - 4.20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 0.0096 \text{ mol/dm}^3$$

Da estequiometría da reacción, pódese calcular a concentración de ións amonio e hidróxido.

$$[OH^{-}]_{e} = [NH_{4}^{+}]_{e} = [NH_{3}]_{d} = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^{3}$$

A concentración de ións hidróxeno calcúlase do produto iónico da auga:

$$[H^+]_e = \frac{K_w}{[OH^-]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,20 \cdot 10^{-4}} = 2,38 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

b) O pH valerá:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(2,38\cdot10^{-11}) = 10,6$$

A constante de equilibrio  $K_b$  é:

$$K_{\rm b} = \frac{\left[ \text{NH}_{4}^{+} \right]_{\rm e} \cdot \left[ \text{OH}^{-} \right]_{\rm e}}{\left[ \text{NH}_{3} \right]_{\rm e}} = \frac{4,20 \cdot 10^{-4} \cdot 4,20 \cdot 10^{-4}}{0,009 \text{ 6}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Análise: Este pH é consistente co esperado. Se o amoníaco fose unha base forte, o pH dunha disolución 0,01 mol/dm³ sería pH  $\approx 14 + \log 0,01 = 12$ . Unha base débil terá un pH menos básico, máis próximo a 7.

- 7. Disólvense 20 dm³ de NH₃(g), medidos a 10 °C e 2 atm (202,6 kPa) de presión, nunha cantidade de auga suficiente para alcanzar 4,5 dm³ de disolución. Calcula:
  - a) O grao de disociación do amoníaco na disolución.

Concentración (mol/dm³) de base débil que se disocia

Cantidade da substancia X

b) O pH da devandita disolución.

Datos:  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1.78 \cdot 10^{-5}$ . (P.A.U. xuño 10) **Rta.**: a)  $\alpha = 0.68 \%$ ; b) pH = 11.42.

Datos Cifras significativas: 3  $V = 20.0 \text{ dm}^3 = 0.0200 \text{ m}^3$ Gas: Volume  $p = 202,6 \text{ Pa} = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ Presión  $T = 10 \,^{\circ}\text{C} = 283 \,^{\circ}\text{K}$ **Temperatura**  $V_{\rm D} = 4,50 \; {\rm dm^3}$ Volume da disolución Constante de basicidade do NH<sub>3</sub>  $K_{\rm b} = 1.78 \cdot 10^{-5}$ Constante dos gases ideais  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  $K_{\rm w} = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ Produto iónico da auga Incógnitas Grao de disociación do NH3 na disolución  $\alpha$ pH da disolución pН Outros símbolos D Disolución

x

n(X)

### Outros símbolos

Cantidade disociada  $n_{
m d}$ Cantidade inicial  $n_0$ Concentración da substancia X [X]

#### **Ecuacións**

Constante de basicidade da base:  $B(OH)_b(aq) \rightleftharpoons B^{b+}(aq) + b OH^-(aq)$   $K_b = \frac{[B^{b+}]_e \cdot [OH^-]_e^b}{[B(OH)_b]_e}$   $pH = -log[H^+]$   $pOH = -log[OH^-]$   $K_w = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$   $pK_w = pH + pOH = 14,00$   $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ Grao de disociación  $\alpha = \frac{n_d}{n_o} = \frac{[s]_d}{[s]_o}$ 

### Solución:

a) Supoñendo comportamento ideal para o gas amoníaco:

$$n(NH_3) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,020 \text{ 0m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 283 \text{ K}} = 1,72 \text{ mol } NH_3(g)$$

A concentración da disolución será:

$$[NH_3] = \frac{n(NH_3)}{V_D} = \frac{1,72 \text{ mol } NH_3}{4,50 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 0,382 \text{ mol/dm}^3$$

Como o amoníaco é unha base débil, disociarase en auga segundo a ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

		NH <sub>3</sub>	$\Rightarrow$	NH <sub>4</sub>	OH-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	0,382		0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	x	$\rightarrow$	х	х	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	0,382 - x		х	х	mol/dm³

A constante de equilibrio  $K_b$  é:

$$K_{\rm b} = \frac{[{\rm NH_4^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e}}{[{\rm NH_3}]_{\rm e}} = \frac{x \cdot x}{(0.382 - x)} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

Se, en primeira aproximación, consideramos desprezable x fronte a 0,382, a ecuación redúcese a:

$$x = \sqrt{0.382 \cdot 1.78 \cdot 10^{-5}} = 2.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

que, comparada con 0,382 é desprezable.

O grao de disociación é:

$$\alpha = \frac{[NH_3]_d}{[NH_3]_0} = \frac{2,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,382 \text{ mol/dm}^3} = 6,82 \cdot 10^{-3} = 0,68 \%$$

Análise: O grao de disociación é moi pequeno, polo que a aproximación feita para calcular a concentración disociada é aceptable. Tamén é compatible co dato de que o amoníaco é unha base débil e, por tanto, debilmente disociada.

b)

$$[OH^{-}]_{e} = x = 2.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol OH}^{-} / \text{dm}^{3}$$

Aínda que se pode calcular a [H<sup>+</sup>] a partir do equilibrio de ionización da auga:

$$H_2O(1) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$
  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

resulta máis sinxelo calcular o pH da relación:

$$pK_{w} = pH + pOH = 14,00$$

que se obtén da anterior sen máis que aplicar logaritmos e usar as definicións de pH e pOH.

pOH = 
$$-\log[OH^{-}] = -\log(2.61 \cdot 10^{-3}) = 2.58$$
  
pH = 14.00 - 2.58 = 11.42

Análise: Este pH é consistente co esperado. Se o amoníaco fose unha base forte, o pH dunha disolución  $\approx$  0,5 mol/dm³ sería pH  $\approx$  14,00 + log 0,5  $\approx$  13,3. Unha base débil terá un pH menos básico, máis próximo a 7.

- 8. Se se disolven 0,650 g dun ácido orgánico monoprótico de carácter débil de fórmula HC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub> nun vaso con auga ata completar 250 cm³ de disolución, indica:
  - a) O pH desta disolución.
  - b) O grao de disociación do ácido.

Dato:  $K_a = 3.27 \cdot 10^{-4}$ **Rta.**: a) pH = 2.7; b)  $\alpha = 14 \%$ . (P.A.U. xuño 08)

Datos Cifras significativas: 3

Masa de ácido  $HC_9H_7O_4$  m = 0,650 g

Volume de disolución  $V = 250 \text{ cm}^3 = 0,250 \text{ dm}^3$ 

Constante de acidez  $K_a = 3,27 \cdot 10^{-4}$ 

Masa molar do ácido  $HC_9H_7O_4$   $M(HC_9H_7O_4) = 180 \text{ g/mol}$ 

Incógnitas

pH da disolución pH Grao de disociación  $\alpha$ 

Outros símbolos

Concentración (mol/dm³) de ácido débil que se disocia xCantidade de substancia disociada  $n_d$ Cantidade inicial  $n_0$ Concentración da substancia X [X]

Ecuacións

Constante de acidez do ácido:  $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$   $K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[H A]_e}$ 

 $pH = -log[H^+]$ 

 $pOH = -log[OH^{-}]$ 

Grao de disociación  $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_{\rm o}}$ 

#### Solución:

a) A cantidade de ácido que hai en 250 cm³ de disolución é:

$$n_0(HC_9H_7O_4)=0,650 \text{ g } HC_9H_7O_4 \frac{1 \text{ mol } HC_9H_7O_4}{180 \text{ g } HC_9H_7O_4}=3,61\cdot10^{-3} \text{ mol } HC_9H_7O_4$$

polo que a concentración da disolución é:

$$[HC_9H_7O_4]_0 = \frac{3,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol } HC_9H_7O_4}{0,250 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 0,014 \text{ 4mol/dm}^3$$

Como é un ácido débil monoprótico, disóciase en auga segundo a ecuación:

$$HC_9H_7O_4(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_9H_7O_4^-(aq)$$

Chamando *x* á concentración de ácido que se disocia, pódese escribir:

		HC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	$\Rightarrow$	H <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	0,0144		0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	х	$\rightarrow$	x	х	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	0,0144 - x		x	х	mol/dm³

A constante de equilibrio  $K_a$  é:

$$K_{a} = \frac{\left[C_{9} H_{7} O_{4}^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H C_{9} H_{7} O_{4}\right]_{e}}$$

Substituíndo as concentracións no equilibrio:

$$3,27 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,014 + x}$$

Nunha primeira aproximación pódese supoñer que x é desprezable fronte a 0,0144 e resolver a ecuación:

$$3,27 \cdot 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,014}$$

que dá:

$$x \approx \sqrt{0.014 \ 43.27 \cdot 10^{-4}} = 2.17 \cdot 10^{-3} \ \text{mol/dm}^3$$

Pero ao calcular o grao de disociación:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,014 \text{ 4mol/dm}^3} = 0,15 = 15 \%$$

vese que non é desprezable, polo que hai que resolver a ecuación de segundo grao:

$$x^2 + 3.27 \cdot 10^{-4} x - 4.72 \cdot 10^{-6} = 0$$
  
 $x = 2.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 

Calcúlase o pH:

$$pH = -log[H^+] = -log(2.02 \cdot 10^{-3}) = 2.70$$

b) O grao de disociación, corrixida a concentración, é:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,144 \text{ mol/dm}^3} = 0,140 = 14,0 \%$$

- 9. Prepárase unha disolución dun ácido monoprótico débil de fórmula HA, do seguinte xeito: 0,10 moles do ácido en 250 cm³ de auga. Se esta disolución ionízase ao 1,5 %, calcula:
  - a) A constante de ionización do ácido.
  - b) O pH da disolución.

(P.A.U. set. 06)

**Rta.**: a)  $K_a = 9.1 \cdot 10^{-5}$ ; b) pH = 2.2.

Datos

Cantidade (moles) de ácido monoprótico

Volume da disolución

Grao de disociación do ácido

Cifras significativas: 3

 $n(HA)_0 = 0.100 \text{ mol/dm}^3$ 

 $V = 250 \text{ cm}^3 = 0.250 \text{ dm}^3$ 

 $\alpha = 1,50 \% = 1,50 \cdot 10^{-2}$ 

 $n_{\rm d}$ 

### Incógnitas

Constante de ionización do ácido	$K_{\rm a}$
pH da disolución	pН
Outros símbolos	
Concentración (mol/dm³) de ácido débil que se disocia	x

Cantidade inicial  $n_0$ 

Concentración da substancia X [X]

#### **Ecuacións**

Cantidade de substancia disociada

Constante de acidez do ácido: $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$	$K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H A\right]_{e}}$
pH	$pH = -log[H^+]$
рОН	$pOH = -log[OH^-]$
Produto iónico da auga	$K_{\rm w} = [{\rm H}^+]_{\rm e} \cdot [{\rm OH}^-]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ ${\rm p}K_{\rm w} = {\rm pH} + {\rm pOH} = 14,00$
Grao de disociación	$\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_{\rm o}}$

#### Solución:

a) A concentración molar inicial do ácido é, supoñendo que o volume de disolución é o mesmo que o de auga:

$$[HA]_0 = \frac{0,100 \text{ mol } HA}{0.250 \text{ dm}^3} = 0,400 \text{ mol } AH/dm^3 D$$

O grao de disociación  $\alpha$  é:  $\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$ 

Do grao de ionización calcúlase a cantidade de ácido disociado:

$$n_{\rm d}({\rm HA}) = \alpha \cdot n_0({\rm HA}) = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol HA disoc.}}{1 \text{ mol HA inic.}} \cdot 0,100 \text{ mol HA inic.} = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol HA disoc.}$$

cunha concentración:

$$[HA]_{d} = \frac{1,50 \cdot 10^{3} \text{ mol } HA}{0,250 \text{ dm}^{3}} = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^{3}$$

A ecuación é:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

		HA	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup>	A -	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	0,400		0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	6,00·10 <sup>-3</sup>	$\rightarrow$	6,00.10-3	6,00.10-3	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	$0,400 - 6,00 \cdot 10^{-3} = 0,394$		6,00.10-3	6,00.10-3	mol/dm³

$$K_{a} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[H A]_{e}} = \frac{6,00 \cdot 10^{-3} \cdot 6,00 \cdot 10^{-3}}{0,394} = 9,14 \cdot 10^{-5}$$

b) 
$$pH = -\log[H^+] = -\log(6.00 \cdot 10^{-3}) = 2.22$$

- 10. Prepárase unha disolución dun ácido débil como o ácido acético [ácido etanoico] disolvendo 0,3 moles deste ácido en auga, o volume total da disolución é de 0,05 dm³.
  - a) Se a disolución resultante ten un pH = 2, cal é a concentración molar dos ións hidróxeno (ión oxonio)?
  - b) Calcula a constante de acidez, Ka, do ácido acético.

(P.A.U. xuño 06)

**Rta.**: a)  $[H^+]_e = 0.01 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_a = 1.7 \cdot 10^{-5}$ .

Datos	Cifras significativas: 2
Cantidade de ácido acético	$n(CH_3-COOH) = 0.30 \text{ mol}$
Volume de disolución	$V = 0.050 \text{ dm}^3 = 0.050 \text{ dm}^3$
pH da disolución	pH = 2,00

### Incógnitas

Concentración de ións hidróxeno  $[H^+]_e$ Constante de acidez do ácido acético  $K_a$ 

#### Outros símbolos

Concentración da substancia X [X]

#### Ecuacións

Constante de acidez do ácido acético: CH₃–COOH(aq) ⇌ H⁺(aq) + CH₃–COO⁻(aq)	$K_{a} = \frac{\left[\text{CH}_{3} - \text{COO}^{-}\right]_{e} \cdot \left[\text{H}^{+}\right]_{e}}{\left[\text{CH}_{3} - \text{COOH}\right]_{e}}$
pH	$pH = -log[H^{+}]$

### Solución:

a) Como pH =  $-\log[H^+]$ ,

$$2,00 = -log[H^{+}]$$
 
$$[H^{+}]_{e} = 10^{-2,00} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^{3} = 0,010 \text{ mol/dm}^{3}$$

b) A concentración inicial (antes de disociarse) de ácido acético é:

$$[CH_3 - COOH]_0 = \frac{n(CH_3COOH)}{V} = \frac{0,30 \text{ mol } CH_3 - COOH}{0.050 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 6,0 \text{ mol } CH_3COOH/dm^3 \text{ D}$$

Da estequiometría da reacción de disociación:

$$CH_3$$
- $COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3-COO^-(aq)$ 

dedúcese que a concentración de ácido acético disociado  $[CH_3-COOH]_d$  é a mesma que a de ións hidróxeno producidos  $[H^+]_e$  e a de ións acetato  $[CH_3-COO^-]_e$ .

$$[CH_3-COOH]_d = [H^+]_e = [CH_3-COO^-]_e = 0,010 \text{ mol/dm}^3$$

Escribindo nunha táboa as concentracións de cada especie:

		CH₃−COOH	=	H⁺	CH <sub>3</sub> -COO	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	6,0		≈ 0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada ou formada	0,010	$\rightarrow$	0,010	0,010	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	6,0-0,010=6,0		0,010	0,010	mol/dm³

A constante de equilibrio  $K_a$  é:

$$K_{a} = \frac{[\text{CH}_{3} - \text{COO}^{-}]_{e} \cdot [\text{H}^{+}]_{e}}{[\text{CH}_{3} - \text{COOH}]_{e}} = \frac{0.010 \cdot 0.010}{6.0} = 1.7 \cdot 10^{-5}$$

- 11. A 25 °C o grao de disociación dunha disolución de concentración 0,2 mol/dm³ de ácido acético [ácido etanoico] vale 0,0095. Calcula:
  - a) A concentración de ións acetato [ións etanoato], hidroxenións e ións hidroxilo no equilibrio.
  - b) OpH.
  - c) A constante de disociación do ácido acético.

(P.A.U. set. 05)

**Rta.**: a)  $[H^+]_e = [CH_3 - COO^-]_e = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; [OH^-]_e = 5,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3; b) \text{ pH} = 2,7;$  c)  $K_a = 2,0 \cdot 10^{-5}$ .

Datos Cifras significativas: 2

Temperatura  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$ 

Concentración de ácido etanoico  $[CH_3-COOH]_0 = 0,20 \text{ mol/dm}^3$ 

Grao de disociación do ácido etanoico  $\alpha = 0,0095 = 9,5\cdot 10^{-3}$ 

Incógnitas

Concentracións dos ións  $[CH_3-COO^-]_e, [H^+]_e, [OH^-]_e$ 

pH da disolución pH Constante de acidez  $K_{\rm a}$ 

Outros símbolos

Concentración (mol/dm³) de ácido débil que se disocia x

Cantidade de substancia disociada  $n_d$ 

Cantidade inicial  $n_0$ 

Concentración da substancia X [X]

Ecuacións

Constante de acidez do ácido:  $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$   $K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[H A]_a}$ 

 $pH = -log[H^{+}]$ 

 $pOH = -log[OH^-]$ 

Produto iónico da auga  $K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

 $pK_{w} = pH + pOH = 14,00$ 

Grao de disociación  $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_{\rm o}}$ 

#### Solución:

a) e b) Disociáronse:

$$[CH_3-COOH]_d = \alpha \cdot [CH_3-COOH]_0 = \\ = 9.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol CH}_3 - \text{COOH disoc.}}{\text{mol CH}_3 - \text{COOH inic.}} \cdot 0.20 \frac{\text{mol CH}_3 - \text{COOH inic.}}{\text{dm}^3 \text{ disolución}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol CH}_3 - \text{COOH disoc.}}{\text{dm}^3 \text{ disolución}}$$

Como o ácido etanoico é un ácido débil, disociarase en auga segundo a ecuación:

$$CH_3$$
- $COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3-COO^-(aq)$ 

		CH <sub>3</sub> -COOH	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> -COO	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	0,20		0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	2,0·10 <sup>-3</sup>	$\rightarrow$	2,0.10-3	$2,0\cdot 10^{-3}$	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	$0,20 - 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,20$		2,0.10-3	$2,0\cdot 10^{-3}$	mol/dm³

As concentracións de ións acetato e hidroxenións sácanse da táboa:

$$[CH_3-COO^-]_e = 2,0\cdot10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$
  
 $[H^+]_e = 2,0\cdot10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 

A concentración de ións hidróxido dedúcense da constante do produto iónico da auga:

$$pH + pOH = 14,00$$

Primeiro calcúlase o pH:

$$pH = -log[H^+] = -log(2,0\cdot10^{-3}) = 2,72$$
 
$$pOH = 14,00 - 2,72 = 11,28$$
 
$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-11,28} = 5,3\cdot10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

c) A constante de equilibrio  $K_a$  é:

$$K_{a} = \frac{\left[\text{CH}_{3} - \text{COO}^{-}\right]_{e} \cdot \left[\text{H}^{+}\right]_{e}}{\left[\text{CH}_{3} - \text{COOH}\right]_{e}} = \frac{2.0 \cdot 10^{-3} \cdot 2.0 \cdot 10^{-3}}{0.20} = 2.0 \cdot 10^{-5}$$

Análise: No caso de empregarse máis cifras significativas, o valor da constante sería 1,82·10-5 máis semellante ao valor tabulado.

### Mesturas ácido base

- Dado un ácido débil monoprótico de concentración 0,01 mol/dm³ e sabendo que se ioniza nun 13 %, calcula:
  - a) A constante de ionización.
  - b) O pH da disolución.
  - c) Que volume de disolución de concentración 0,02 mol/dm³ de hidróxido de sodio serán necesarios para neutralizar completamente 10 cm³ da disolución do ácido anterior?

(P.A.U. xuño 04)

**Rta.**: a)  $K_a = 1.9 \cdot 10^{-4}$ ; b) pH = 2.9; c) V = 5 cm<sup>3</sup> D NaOH.

Datos	Cifras significativas: 3
Concentración de ácido débil monoprótico HA	$[HA]_0 = 0.0100 \text{ mol/dm}^3$
Grao de ionización do ácido	$\alpha = 13,0 \% = 0,130$
Concentración do hidróxido de sodio	$[NaOH] = 0.0200 \text{ mol/dm}^3$
Volume de ácido que se debe neutralizar	$V_{\rm a}=10.0~{\rm cm^3}$
Incógnitas	
pH da disolución	pН
Constante de acidez	$K_{\mathrm{a}}$
Volume de NaOH que neutralizan 10 cm³ da disolución do ácido	V
Outros símbolos	
Concentración (mol/dm³) de ácido débil que se disocia	x
Cantidade de ácido disociado	$n_{d}$
Cantidade inicial	$n_0$
Concentración da substancia X	[X]
Ecuacións	
Constante de acidez do ácido: $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$	$K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H A\right]_{e}}$

#### **Ecuacións**

pH  $pH = -\log[H^+]$   $pOH = -\log[OH^-]$   $Froduto iónico da auga <math display="block">K_w = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$   $pK_w = pH + pOH = 14,00$   $\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$ 

#### Solución:

a) Disociáronse:

$$[HA]_d = \alpha \cdot [HA]_0 = 0,130 \frac{\text{mol HA disoc.}}{\text{mol HA inic.}} \cdot 0,010 \quad \frac{\text{mol HA inic.}}{\text{dm}^3 \text{ disolución}} = 1,30 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol HA disoc.}}{\text{dm}^3 \text{ disolución}}$$

Un ácido débil monoprótico disociarase en auga segundo a ecuación:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

		НА	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup>	A-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	0,0100		0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	1,30·10 <sup>-3</sup>		1,30.10-3	1,30.10-3	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	$0,0100 - 1,30 \cdot 10^{-3} = 0,0087$		1,30·10 <sup>-3</sup>	1,30·10 <sup>-3</sup>	mol/dm³

A constante de equilibrio  $K_a$  é:

$$K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H A\right]_{e}} = \frac{1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 1,30 \cdot 10^{-3}}{0,008 \ 7} = 1,9 \cdot 10^{-4}$$
b)
$$pH = -\log[H^{+}] = -\log(1,30 \cdot 10^{-3}) = 2,89$$

c) A reacción de neutralización entre o ácido monoprótico HA e o hidróxido de sodio NaOH é:

$$HA(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaA(aq) + H_2O(aq)$$

O volume de disolución de concentración 0,0200 mol/dm³ de NaOH necesario para neutralizar 10,0 cm³ de disolución de HA é:

$$V = 10.0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^{3} \text{ D HA} \cdot \frac{0.010 \text{ 0mol HA}}{1 \text{ dm}^{3} \text{ D HA}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HA}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^{3} \text{ D NaOH}}{0.020 \text{ 0mol NaOH}} = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^{3} \text{ D NaOH}$$

$$V = 5.0 \text{ cm}^{3} \text{ D NaOH } 0.0200 \text{ mol/dm}^{3}$$

### CUESTIÓNS

No laboratorio disponse de tres vasos de precipitados (A B e C) que conteñen 50 cm³ de disolucións acuosas da mesma concentración, a unha temperatura de 25 °C. Un dos vasos contén unha disolución de HCl, outro contén unha disolución de KCl e o terceiro contén unha disolución de CH₃CCOOH. Coa información que se indica na táboa identifique o contido de cada vaso e xustifique a resposta.

## Solución:

(P.A.U. set. 16)

HCl: O ácido clorhídrico é un ácido forte e está totalmente disociado. O seu pH será ácido (<7).

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH: O ácido propanoico tamén ten un pH ácido, pero como é un ácido débil, o seu pH será menos ácido que o do HCl.

KCl: O cloruro de potasio é un sal neutro, que procede dun ácido forte e dunha base forte. O seu pH será neutro (7).

b) Utilizando a teoría de Brönsted e Lowry, xustifica o carácter ácido, básico ou neutro das disolucións acuosas das seguintes especies: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; HCl e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, identificando os pares conxugados ácido-base.
 (P.A.U. xuño 16)

#### Solución:

b) Na definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido é a substancia que cede un ión hidróxeno a unha base sendo os produtos da reacción as súas especies conxugadas. Un proceso ácido-base é só un intercambio de ións hidróxeno.

A súa reacción cunha substancia anfótera como a auga sería:

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: básica. Acepta ións hidróxeno.

HCl e NH4: ácidos. Ceden ións hidróxeno.

3. b) A metilamina en disolución acuosa compórtase como unha base débil, de forma similar ao amoníaco. Escribe a reacción e indica os pares ácido/base conxugados.

(P.A.U. xuño 15)

#### Solución:

$$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^*(aq) + OH^-(aq)$$
 base ácido ácido conxugado da metilamina base conxugada da  $H_2O$ 

- 4. Razoa que tipo de pH (ácido, neutro o básico) presentarán as seguintes disolucións acuosas de:
  - a) Acetato de sodio [etanoato de sodio]
  - b) Nitrato de amonio.

(P.A.U. xuño 15, set. 10)

#### Solución:

O nitrato de amonio terá carácter ácido.

Ao disolverse o nitrato de amonio, (composto iónico), os seus ións solvataranse e separaranse.

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

O ión nitrato provén dun ácido forte (o ácido nítrico), e o posible equilibrio

$$NO_3^-(aq) + H_2O(l) \leftarrow OH^-(aq) + HNO_3(aq)$$

está totalmente desprazado cara á esquerda. Non se hidroliza.

Pero o ión amonio provén dunha base débil (o amoníaco), e hidrolízase.

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Este equilibrio produce exceso de ións oxonio, o que confire á disolución un carácter ácido.

O acetato de sodio terá carácter básico.

Ao disolverse o acetato de sodio (composto iónico), os seus ións solvataranse e separaranse:

$$NaCH_3-COO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3-COO^-(aq)$$

O ión sodio provén dunha base forte (o hidróxido de sodio), e o posible equilibrio.

$$Na^{+}(aq) + H_2O(l) \leftarrow NaOH(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

está totalmente desprazado cara á esquerda. Non se hidroliza.

Pero o ión acetato provén dun ácido débil (o ácido acético), e hidrolízase:

$$CH_3-COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + CH_3-COOH(aq)$$

Este equilibrio produce exceso de ións hidróxido, o que dá á disolución un carácter básico. Por que o ácido nítrico é forte, mentres o ácido acético é débil? Os hidróxenos dos ácidos están unidos aos osíxenos mediante un enlace covalente O−H, polarizado O⁻⁶←H⁺⁶. Os outros osíxenos unidos ao átomo central (no caso dos ácidos nítrico) exercen un efecto indutivo que debilita o enlace OH, facendo que rompa máis facilmente, e a disociación é practicamente completa mentres que no caso do ácido acético é moito máis débil, posto que só ten un osíxeno máis, e o seu efecto indutivo repártese entre os dous carbonos. Por que o hidróxido de sodio é unha base forte, mentres que o amoníaco é unha base débil? O hidróxido de sodio é un composto iónico, que, ao disolverse en auga, libera ións hidróxido, que, en disolución acuosa, é a base máis forte. O amoníaco é un composto cun par de electróns non enlazantes sobre o nitróxeno, que compite coa auga os polos átomos de hidróxeno: só unha pequena parte das moléculas de amoníaco conseguen captar este hidróxeno:

$$:NH_3 + H_2O \rightleftharpoons [H:NH_3]^+ + [OH]^-$$

5. b) Indica se o pH dunha disolución de NH₄Cl será ácido, básico ou neutro.

(P.A.U. set. 14)

#### Solución:

b) Ao disolverse en auga o cloruro de amonio produce:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como o ión NH₄ procede do hidróxido de amonio NH₄OH que é unha base débil, compórtase como un ácido relativamente forte fronte ao auga

$$NH_4^+(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

A concentración de ións oxonio na disolución aumenta e o pH da disolución será ácido.

6. a) Os valores de  $K_a$  de dous ácidos monopróticos HA e HB son 1,2·10<sup>-6</sup> e 7,9·10<sup>-9</sup>, respectivamente. Razoa cal dos dous ácidos é o máis forte.

(P.A.U. set. 14)

#### Solución:

a) O ácido máis forte é HA.

A forza dun ácido mídese polo seu grao de disociación  $\alpha$  que depende da constante de acidez. Así, para un ácido HA que se disocia:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^{+}(aq) + A^{-}(aq)$$

a constante de acidez é:

$$K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H A\right]_{e}}$$

O grao de disociación  $\alpha$  é a fracción de ácido que se disociou:

$$\alpha = \frac{[HA]_d}{[HA]_0} = \frac{[H^+]_e}{[HA]_0}$$

Se supoñemos que a concentración inicial de ácido é  $c_0$ , pódese escribir:

		НА	$\rightleftharpoons$	H⁺	A-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	$c_{0}$		≈ 0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	$\alpha \cdot c_0$	$\rightarrow$	$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	$c_0 (1-\alpha)$		$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm³

$$K_{\mathbf{a}} = \frac{\left[\mathbf{A}^{-}\right]_{\mathbf{e}} \cdot \left[\mathbf{H}^{+}\right]_{\mathbf{e}}}{\left[\mathbf{H} \mathbf{A}\right]_{\mathbf{e}}} = \frac{\left(c_{0} \cdot \alpha\right)^{2}}{c_{0}\left(1 - \alpha\right)} = \frac{c_{0} \cdot \alpha^{2}}{1 - \alpha}$$

Vese que a maior valor da constante de acidez  $K_a$ , maior será o grao de disociación  $\alpha$ .

- 7. Xustifica se esta afirmación é correcta:
  - a) O produto da constante de ionización dun ácido e a constante de ionización da súa base conxugada é igual á constante do produto iónico da auga.

(P.A.U. xuño 14)

#### Solución:

a) Verdadeira. Cando un ácido HA débil disólvese en auga, ionízase parcialmente en ións A⁻ e H⁺. O ión hidróxeno únese a unha molécula de auga para formar o ión oxonio H₃O⁺.

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

A constante de acidez do ácido AH débil, en función das concentracións, é:

$$K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H A\right]_{e}}$$

A base conxugada, segundo a teoría de Brönsted e Lowry, é o ión A-. En disolucións dos sales do ácido HA, o ión A atópase en equilibrio que se pode expresar por:

$$A^{-}(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^{-}(aq)$$

A constante de basicidade desta base é

$$K_{b} = \frac{[\mathrm{HA}]_{\mathrm{e}} \cdot [\mathrm{OH}^{-}]_{\mathrm{e}}}{[\mathrm{A}^{-}]_{\mathrm{e}}}$$

Se multiplicamos ambas as constantes, obtemos

$$K_{a} \cdot K_{b} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[HA]_{e}} \cdot \frac{[HA]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e}}{[A^{-}]_{e}} = [H^{+}]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e} = K_{w}$$

a constante de ionización da auga que vale  $K_{\rm w} = 1.10^{-14}$ 

- 8. Completa as seguintes reaccións ácido-base e identifica os pares conxugados ácido-base:
  - a)  $HCl(aq) + OH^{-}(aq) \rightleftharpoons$
- c)  $HNO_3(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons$
- b)  $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons$
- d)  $NH_3(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons$

(P.A.U. set. 13)

### Solución:

- a)  $HCl(aq) + OH^{-}(aq) \rightleftharpoons Cl^{-}(aq) + H_2O(l)$
- O ión cloruro Cl<sup>-</sup> é a base conxugada do ácido clorhídrico HCl.

- O H<sub>2</sub>O é o ácido conxugado da base OH- (ión hidróxido).
- b)  $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$
- O ión hidroxenocarbonato HCO<sub>3</sub> é o ácido conxugado da base CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ión carbonato).
- O ión hidróxido (OH-) é a base conxugada do ácido H<sub>2</sub>O (auga).
- c)  $HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NO_3(aq) + H_3O^+(aq)$
- O ión nitrato NO<sub>3</sub> é a base conxugada do ácido nítrico HNO<sub>3</sub>.
- O ión oxonio H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> é o ácido conxugado da base H<sub>2</sub>O (auga).
- d)  $NH_3(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$
- O ión amonio NH<sub>4</sub> é o ácido conxugado da base NH<sub>3</sub> (amoníaco).
- O ión hidróxido (OH-) é a base conxugada do ácido H<sub>2</sub>O (auga).
- 9. Para unha disolución acuosa dun ácido HA de  $K_a = 1 \cdot 10^{-5}$ , xustifica se son verdadeiras ou falsas as seguintes afirmacións:
  - a) A constante de acidez de HA é menor que a constante de basicidade da súa base conxugada.
  - b) Se se dilúe a disolución do ácido, o seu grao de disociación permanece constante.

(P.A.U. set. 12)

#### Solución:

a) Falsa. Cando un ácido HA débil disólvese en auga, ionízase parcialmente en ións  $A^-$  e  $H^+$ . O ión hidróxeno únese a unha molécula de auga para formar o ión oxonio  $H_3O^+$ .

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

A constante de acidez do ácido AH débil, en función das concentracións, é:

$$K_{a} = \frac{\left[A^{-}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[H A\right]_{e}}$$

A base conxugada, segundo a teoría de Brönsted e Lowry, é o ión A⁻. En disolucións dos sales do ácido HA, o ión A atópase en equilibrio que se pode expresar por:

$$A^{-}(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^{-}(aq)$$

A constante de basicidade desta base é

$$K_{b} = \frac{[\mathrm{HA}]_{e} \cdot [\mathrm{OH}^{-}]_{e}}{[\mathrm{A}^{-}]_{e}}$$

Se multiplicamos ambas as constantes, obtemos

$$K_{a} \cdot K_{b} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[HA]_{e}} \cdot \frac{[HA]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e}}{[A^{-}]_{e}} = [H^{+}]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e} = K_{w}$$

a constante de ionización da auga que vale  $K_{\rm w}=1\cdot10^{-14}$ . Como a constante de acidez do ácido vale  $1\cdot10^{-5}$ , a da súa base conxugada vale:

$$K_{\rm b} = \frac{K_{\rm w}}{K_{\rm a}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1 \cdot 10^{-9} < K_{\rm a}$$

que é menor.

b) Falsa. O grao de disociación  $\alpha$  do ácido AH é o cociente entre a concentración de ácido disociado e a concentración inicial:

$$\alpha = \frac{[AH]_d}{[AH]_0} = \frac{[H^+]_d}{[AH]_0}$$

Se supoñemos unha concentración de ácido [HA] = 0,1 mol/dm³, a concentración de ións hidróxeno no equilibrio pódese calcular da estequiometría da reacción.

		НА	=	H⁺	A-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	0,1		≈ 0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada ou formada	х	$\rightarrow$	x	х	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	0,1 - x		x	x	mol/dm³

A concentración (x) de ácido débil disociado pode calcularse a partir da constante de acidez:

$$K_{a} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[HA]_{e}} = \frac{x \cdot x}{0,1-x} = \frac{x^{2}}{0,1-x} = 1 \cdot 10^{-5}$$

A concentración (x) de ácido débil disociado é desprezable fronte á concentración  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $x \ll 0,1$ .

$$x \approx \sqrt{1.10^{-5} \cdot 0.1} = 1.10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \ll 0.1 \text{ mol/dm}^3$$

O grao de disociación valería:

$$\alpha = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0.1} = 0.01 = 1 \%$$

Se se dilúe á cuarta parte,  $[HA]_0' = 0,1/4 = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ . A nova concentración (x') de ácido débil disociado sería:

$$x' \approx \sqrt{1.10^{-5} \cdot 0.025} = 5.10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \ll 0.025 \text{ mol/dm}^3$$

O novo grao de disociación sería:

$$\alpha' = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{0.025} = 0.05 = 5 \%$$

Canto máis diluída é a disolución, maior é o grao de disociación.

Pódese demostrar no caso xeral.

Se chamamos  $c_0$  á concentración da disolución de ácido HA, a concentración (c) de ácido disociado pódese expresar en función do grao ( $\alpha$ ) de disociación como,  $c = \alpha \cdot c_0$ , e as concentracións no equilibrio serían

		HA	$\rightleftharpoons$	H⁺	A-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	$c_{0}$		≈ 0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada ou formada	$\alpha \cdot c_o$	$\rightarrow$	$\alpha \cdot c_o$	$\alpha \cdot c_o$	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	$c_0 (1 - \alpha)$		$\alpha \cdot c_o$	$\alpha \cdot c_o$	mol/dm³

O grao de disociación ( $\alpha$ ) pode calcularse a partir da constante de acidez:

$$K_{a} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[H A]_{e}} = \frac{(c_{0} \cdot \alpha)^{2}}{c_{0}(1-\alpha)} = \frac{c_{0} \cdot \alpha^{2}}{1-\alpha}$$

Se o grao de disociación  $\alpha$  é suficientemente pequeno,  $\alpha$  < 0,05 = 5 %, queda:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

Vese que o grao de disociación aumenta canto menor sexa a concentración inicial do ácido.

- 10. Razoa se as seguintes afirmacións, referidas a unha disolución de concentración 0,1 mol/dm³ dun ácido débil HA, son correctas.
  - a) As concentracións no equilibrio das especies A- e H<sub>3</sub>O+ son iguais.
  - b) O pH da disolución é 1.

#### Solución:

a) Aproximadamente correcta. Cando un ácido HA débil disólvese en auga, ionízase parcialmente en ións  $A^-$  e  $H^+$ . O ión hidróxeno únese a unha molécula de auga para formar o ión oxonio  $H_3O^+$ .

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Da estequiometría da reacción vese que as cantidades dos ións A<sup>-</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> no equilibrio son as mesmas. Pero ademais deste proceso de disociación tamén ocorre a disociación da auga:

$$2 H_2O(1) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

que tamén produce ións oxonio, aínda que en moita menor cantidade. A constante de ionización da auga vale  $K_{\rm w} = 1 \cdot 10^{-14}$  mentres que a constante de acidez dun ácido como o acético é da orde de  $10^{-5}$ . A concentración de ións oxonio achegados pola auga no medio ácido é desprezable fronte aos que produce o ácido débil. A afirmación é aproximadamente correcta pero non o é estritamente.

b) Incorrecta. Unha disolución de ácido forte de concentración 0,1 mol/dm³ produciría unha concentración de ións oxonio tamén 0,1 mol/dm³, ao estar totalmente disociado,

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightarrow A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

polo que o pH sería 1.

$$pH = -log[H^+] = -log[H_3O^+] = -log 0,1 = 1$$

Pero un ácido débil está parcialmente ionizado, a concentración de ións oxonio sería menor que 0,1 mol/dm³, e o pH maior que 1.

		HA	$\rightleftharpoons$	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	A-	
$[X]_0$	Concentración inicial	0,1		≈ 0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada ou formada	х	$\rightarrow$	х	x	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración no equilibrio	0,1-x		х	x	mol/dm³

Se a constante de acidez do ácido débil é  $K_a$ , a concentración (x) de ións oxonio no equilibrio obtense:

$$K_{a} = \frac{[A^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[H A]_{e}} = \frac{x \cdot x}{0, 1 - x} = \frac{x^{2}}{0, 1 - x}$$

Se a concentración (x) de ácido débil disociado fose desprezable fronte á concentración 0,1 mol/dm³.

$$x \approx \sqrt{K_a \cdot 0.1}$$

Un valor da constante de acidez como a do ácido acético,  $K_{\rm a} \approx 10^{-5}$  daría unha concentración

$$x \approx 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

e un pH ≈ 3.

11. Indica, segundo a teoría de Brönsted-Lowry, cal ou cales das seguintes especies poden actuar só como ácido, só como base e como ácido e base. Escribe as correspondentes reaccións ácido-base.

a)  $CO_3^{2-}$ 

b) HPO<sub>4</sub>-

c) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

d) NH<sub>4</sub>

(P.A.U. set. 11)

### Solución:

Na definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido é a substancia que cede un ión hidróxeno a unha base sendo os produtos da reacción as súas especies conxugadas. Un proceso ácido-base é só un intercambio de ións hidróxeno.

Substancia	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub>
Ácido			$\sqrt{}$	$\sqrt{}$

	Base	$\sqrt{}$					
С	$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$						
Н	$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq)$						
$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$							
$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \Longrightarrow H_2O(l) + H_2O(l)$							
N	$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$						

Outra reacción ácido-base do ión oxonio (H₃O⁺) sería a cesión do ión hidróxeno H⁺ a outra molécula de auga, pero como os produtos da reacción son os mesmos que os reactivos, non é unha reacción química: nada cambia.

a) Escribe as reaccións de disociación en auga, segundo o modelo de Brönsted-Lowry, das seguintes especies químicas: CH<sub>3</sub>COOH NH<sub>3</sub> NH<sub>4</sub> CN<sup>-</sup>
 b) Indica os pares ácido/base conxugados.

(P.A.U. xuño 11)

#### Solución:

a)

$$\begin{split} CH_3COOH(aq) + H_2O(l) &\rightleftharpoons CH_3COO^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq) \\ NH_3(aq) + H_2O(l) &\rightleftharpoons NH_4^{+}(aq) + OH^{-}(aq) \\ NH_4^{+}(aq) + H_2O(l) &\rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^{+}(aq) \\ CN^{-}(aq) + H_2O(l) &\rightleftharpoons HCN(aq) + OH^{-}(aq) \end{split}$$

Na definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido é a substancia que cede un ión hidróxeno a unha base sendo os produtos da reacción as súas especies conxugadas. Un proceso ácido-base é só un intercambio de ións hidróxeno.

b)

Substancia	Ácido	Base conxugada	Base	Ácido conxugado
CH₃COOH	CH₃COOH	CH₃COO⁻	$H_2O$	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	OH-	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>
NH <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
CN-	H <sub>2</sub> O	OH-	CN-	HCN

- 13. Se queremos impedir a hidrólise que sofre o NH<sub>4</sub>Cl en disolución acuosa indica, razoadamente, cal dos seguintes métodos será o máis eficaz:
  - a) Engadir NaCl á disolución.
  - b) Engadir NH<sub>3</sub> á disolución.

(P.A.U. xuño 08)

### Solución: b

O cloruro de amonio é un sal, electrólito, que está totalmente ionizado disolto en auga.

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

O ión amonio é o ácido conxugado do amoníaco, que é unha base débil. Por tanto o ión amonio reacciona coa auga segundo o equilibrio de hidrólise:

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

A adición do ión cloruro non afecta a este equilibrio, pero si a de amoníaco, que despraza o equilibrio cara á formación de ión amonio. A constante de acidez do equilibrio só depende da temperatura e, se esta non

varía, é constante:

$$K_{a} = \frac{\left[\mathrm{NH_{3}}\right]_{\mathrm{e}} \cdot \left[\mathrm{H}^{+}\right]_{\mathrm{e}}}{\left[\mathrm{NH_{4}^{+}}\right]_{\mathrm{e}}}$$

Se engadimos amoníaco, para que  $K_a$  manteña o seu valor, ten que diminuír a concentración de ións hidróxeno e aumentar a de ións amonio. O grao de hidrólise diminúe.

14. Ordena de maior a menor acidez as seguintes disolucións acuosas da mesma concentración: acetato de sodio [etanoato de sodio], ácido nítrico e cloruro de potasio. Formula as ecuacións iónicas que xustifiquen a resposta.

(P.A.U. set. 06)

#### Solución:

O ácido nítrico é un ácido forte e está totalmente disociado.

$$HNO_3(aq) \rightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

O cloruro de potasio é un sal neutro que procede dun ácido forte (HCl) e unha base forte (KOH). Os ións cloruro (Cl $^-$ ) e potasio (K $^+$ ) son especies débiles que non poden hidrolizar a auga.

O acetato de sodio é un sal que procede dunha base forte (NaOH) e un ácido débil (CH₃–COOH). Disóciase totalmente en auga,

$$NaCH_3-COO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3-COO^-(aq)$$

pero o ión acetato (base conxugada do ácido acético) é o suficientemente forte como para romper as moléculas de auga.

$$CH_3-COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3-COOH(aq) + OH^-(aq)$$

dando un pH básico.

#### **♦ LABORATORIO**

- 1. a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula o volume de disolución de hidróxido de sodio de concentración 2,00 mol/dm³ que se gastará na valoración de 10,0 cm³ da disolución de ácido sulfúrico de concentración 1,08 mol/dm³.
  - b) Nomea o material e describe o procedemento experimental para levar a cabo a valoración anterior. (P.A.U. set. 14)

**Rta.**: a)  $V = 10.8 \text{ cm}^3 \text{ D}$ .

#### Solución:

a) A reacción axustada é:

$$H_2SO_4(aq) + 2 NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2 H_2O(l)$$

<u>Cálculos previos á valoración:</u> Para neutralizar 10,0 cm³ de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentración 1,08 mol/dm³ necesitaranse:

$$V = 10.0 \text{ cm}^{3} \text{ D H}_{2} \text{SO}_{4} \frac{1,08 \text{ mol H}_{2} \text{SO}_{4}}{1000 \text{ cm}^{3} \text{ D H}_{2} \text{SO}_{4}} \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_{2} \text{SO}_{4}} \frac{1000 \text{ cm}^{3} \text{ D NaOH}}{2,00 \text{ mol NaOH}} = 10.8 \text{ cm}^{3} \text{ D NaOH}$$

<u>Procedemento de valoración</u>: Cunha pipeta mídense 10 cm³ de disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de fenolftaleína e a disolución permanecerá incolora. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH de concentración 2,00 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 9 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de NaOH en pequenos chorros

mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que o contido do erlenmeyer adquira unha cor rosada. Anótase o volume de NaOH gastado (p. ex. 11,2 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con NaOH ata o cero. Mídense outros 10 cm³ de H₂SO₄ coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de fenolftaleína. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 10,5 cm³). Agora déixase caer o NaOH pinga a pinga mentres se fai rotar o erlenmeyer, ata que a fenolftaleína cambie de cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

Material: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 10 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de fenolftaleína.

- 2. a) Cantos cm³ dunha disolución de NaOH de concentración 0,610 mol/dm³ necesítanse para neutralizar 20,0 cm³ dunha disolución de H₂SO₄ de concentración 0,245 mol/dm³? Indica a reacción que ten lugar e xustifica o pH no punto de equivalencia.
  - b) Nomea o material necesario e describe o procedemento experimental para levase cabo a valoración. (P.A.U. xuño 14)

**Rta.**: a)  $V = 16,1 \text{ cm}^3 \text{ D}$ .

#### Solución:

a) A reacción axustada é

$$H_2SO_4(aq) + 2 NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2 H_2O(l)$$

Cálculos: Para neutralizar 20,0 cm³ de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentración 0,245 mol/dm³ necesitaranse:

$$V = 20.0 \text{ cm}^3 \text{ D H}_2 \text{SO}_4 \frac{0.245 \text{ mol H}_2 \text{SO}_4}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D H}_2 \text{SO}_4} \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2 \text{SO}_4} \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}}{0.610 \text{ mol NaOH}} = 16.1 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$$

O pH no punto de equivalencia será 7, xa que teoricamente\* todo o ácido foi neutralizado e só haberá sulfato de sodio disolto e auga. O produto iónico da auga é:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$
  
 $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

Cando non hai exceso de ácido nin de base, as concentracións dos ións hidróxeno e hidróxido son iguais

$$[H^{+}] = [OH^{-}]$$

e a concentración de ións hidróxeno é:

$$[H^{+}] = \sqrt{K_{w}} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^{3}$$

polo que o pH =  $-\log[H^{+}] = 7.0$ 

(\* Na práctica o indicador ácido-base vira ao redor do punto de equivalencia cunha marxe de 1 unidade de pH, polo que se usamos o indicador adecuado, azul de bromotimol, só podemos dicir que o pH estará comprendido entre 6 e 8)

Procedemento de valoración: Cunha pipeta mídense 20,0 cm³ de disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de azul de bromotimol e a disolución volverase de cor amarela. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH de concentración 0,610 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 15 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de NaOH en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que a cor do contido do erlenmeyer pase a azul. Anótase o volume de NaOH gastado (p. ex. 16,9 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con NaOH ata o cero. Mídense outros 20,0 cm³ de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de azul de bromotimol. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 16,5 cm³). Agora déixase caer o NaOH pinga a pinga mentres se fai rotar ao erlenmeyer, ata que o indicador vire de cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

<u>Material:</u> Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 20 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de azul de bromotimol.

- 3. Na valoración de 20,0 cm³ dunha disolución de ácido clorhídrico gastáronse 18,1 cm³ dunha disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,125 mol/dm³.
  - a) Calcula a concentración da disolución do ácido indicando a reacción que ten lugar.
  - b) Indica o material e reactivos necesarios, así como o procedemento para levar a cabo a valoración.

(P.A.U. set. 13)

**Rta.**: a) [HCl] =  $0.0013 \text{ mol/dm}^3$ .

#### Solución:

a) A reacción axustada é

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

<u>Cálculos</u>: Se se gastaron 18,1 cm³ de disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,125 mol/dm³ a cantidade de hidróxido de sodio que reacciona é:

$$n(\text{NaOH}) = 18.1 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH} \frac{0.125 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}} = 2.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

A cantidade de ácido clorhídrico que reacciona é:

$$n(\text{HCl}) = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

E a concentración da disolución de HCl é:

[HCl] = 
$$\frac{2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{20.0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,113 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

Procedemento de valoración: Cunha pipeta de 20 cm³ mídense 20,0 cm³ de disolución de HCl e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de azul de bromotimol e a disolución volverase de cor amarela. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH de concentración 0,125 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 17 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de NaOH en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que a cor do contido do erlenmeyer pase a azul. Anótase o volume de NaOH gastado (p. ex. 18,5 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con NaOH ata o cero. Mídense outros 20 cm³ de HCl coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de azul de bromotimol. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 18,0 cm³). Agora déixase caer o NaOH pinga a pinga mentres se fai rotar ao erlenmeyer, ata que o indicador vire de cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

<u>Material</u>: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 20 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de azul de bromotimol.

A bureta é un tubo estreito graduado cunha boca superior algo máis ancha para enchelo e unha chave de paso na parte inferior para poder baleirala.

A pipeta é tamén un tubo estreito que pode ser graduado ou ter unha marca de aforo. Énchese ao aspirar cunha especie de xiringa cando a boca inferior máis estreita está mergullada na disolución.

O matraz erlenmeyer é un recipiente con forma de tronco de cono, coa boca máis estreita que o fondo, para non salpicar ao removelo cun movemento circular.

a) Que volume de disolución NaOH de concentración 0,1 mol/dm³ necesítase para neutralizar 10 cm³ de disolución de HCl e concentración 0,2 mol/dm³? Xustifica cal será o pH no punto de equivalencia.
 b) Describe o procedemento experimental e nomea o material necesario para levar a cabo a valoración.

(P.A.U. set. 12)

#### Solución:

a) A reacción axustada é

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Cálculos: Para neutralizar 10 cm³ de HCl 0,20 mol/dm³ necesitaranse:

$$V = 10 \text{ cm}^{3} \text{ D HCl} \quad \frac{0,20 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ cm}^{3} \text{ D HCl}} \quad \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} \quad \frac{1000 \text{ cm}^{3} \text{ D NaOH}}{0,10 \text{ mol NaOH}} = 20 \text{ cm}^{3} \text{ D NaOH}$$

O pH no punto de equivalencia será 7, xa que teoricamente\* todo o ácido foi neutralizado e só haberá cloruro de sodio disolto e auga. O produto iónico da auga é:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_{\rm w} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Cando non hai exceso de ácido nin de base, as concentracións dos ións hidróxeno e hidróxido son iguais

$$[H^+] = [OH^-]$$

e a concentración de ións hidróxeno é:

$$[H^{+}] = \sqrt{K_{w}} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^{3}$$

polo que o pH =  $-\log[H^+]$  = 7,0

(\* Na práctica o indicador ácido-base vira ao redor do punto de equivalencia cunha marxe de 1 unidade de pH, polo que se usamos o indicador adecuado, azul de bromotimol, só podemos dicir que o pH estará comprendido entre 6 e 8)

Procedemento de valoración: Cunha pipeta mídense 10 cm³ de disolución de HCl e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de azul de bromotimol e a disolución volverase de cor amarela. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH de concentración 0,10 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 19 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de NaOH en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que a cor do contido do erlenmeyer pase a azul. Anótase o volume de NaOH gastado (p. ex. 20,2 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con NaOH ata o cero. Mídense outros 10 cm³ de HCl coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de azul de bromotimol. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 19,7 cm³). Agora déixase caer o NaOH pinga a pinga mentres se fai rotar ao erlenmeyer, ata que o indicador vire de cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

<u>Material</u>: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 10 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de azul de bromotimol.

- 5. a) Para a valoración de 10,0 cm³ de disolución de hidróxido de sodio realizáronse tres experiencias nas que os volumes gastados dunha disolución de HCl de concentración 0,1 mol/dm³ foron de 9,8; 9,7 e 9,9 cm³, respectivamente, que concentración ten a disolución da base?
  - b) Indica o procedemento seguido e describe o material utilizado na devandita valoración.

(P.A.U. set. 10)

**Rta.**: a) [NaOH] =  $0.098 \text{ mol/dm}^3$ .

### Solución:

### Cálculo da concentración da disolución de NaOH:

Se os volumes medidos da disolución de HCl foron: 9,8; 9,7 e 9,9 cm³, o valor correcto será a media:

$$V = 9.8 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}$$

A concentración da disolución de NaOH calcúlase da estequiometría da reacción:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

A cantidade de ácido clorhídrico que reacciona é:

$$n(\text{HCl}) = 9.8 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \frac{0.10 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl}$$

A cantidade de hidróxido de sodio que reacciona é:

$$n(\text{NaOH}) = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH}$$

E a concentración da disolución de hidróxido de sodio é:

$$[\text{NaOH}] = \frac{9.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH}}{10.0 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0.098 \text{ mol NaOH/dm}^3 \text{ D}$$

Procedemento de valoración: Cunha pipeta mídense 10 cm³ de disolución de NaOH e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de fenolftaleína e a disolución volverase de cor rosa fucsia. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de HCl 0,100 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 9 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de HCl en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que a cor do contido do erlenmeyer desapareza. Anótase o volume de HCl gastado (p. ex. 10,2 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con HCl ata o cero. Mídense outros 10 cm³ de NaOH coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de fenolftaleína. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 9,7 cm³). Agora déixase caer o HCl pinga a pinga mentres se fai rotar ao erlenmeyer, ata que a fenolftaleína perda a cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

<u>Material</u>: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 10 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de fenolftaleína.

A bureta é un tubo estreito graduado cunha boca superior algo máis ancha para enchelo e unha chave de paso na parte inferior para poder baleirala.

A pipeta é tamén un tubo estreito que pode ser graduado ou ter unha marca de aforo. Énchese ao aspirar cunha especie de xiringa cando a boca inferior máis estreita está mergullada na disolución.

O matraz erlenmeyer é un recipiente con forma de tronco de cono, coa boca máis estreita que o fondo, para non salpicar ao removelo cun movemento circular.

- 6. No laboratorio realízase a valoración de 50,0 cm³ dunha disolución de NaOH e gastáronse 20,0 cm³ de HCl de concentración 0,10 mol/dm³
  - a) Debuxa a montaxe experimental indicando no mesmo as substancias e o nome do material empregado.
  - b) Escribe a reacción química que ten lugar e calcula a concentración molar da base.

(P.A.U. set. 09)

**Rta.**: b)  $[NaOH] = 0.0400 \text{ mol/dm}^3$ .

#### Solución:

a) Mídense cunha pipeta de 20 cm³, 20 cm³ da disolución de NaOH e baléiranse nun matraz erlenmeyer de 250 cm³. Bótanselle dúas pingas de disolución de fenolftaleína.

Énchese a bureta de 50 cm³ coa disolución de HCl por encima do 0 e ábrese a chave ata que o pico da bureta quede cheo e o nivel do HCl estea en 0.

b) 
$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

#### Cálculos:

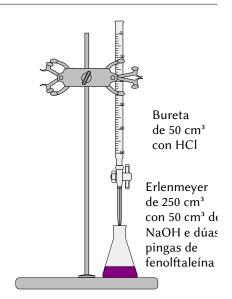
A molaridade (nome desaconsellado pola IUPAC) é a concentración do soluto en mol/dm³.

Cantidade de HCl

$$n(HCl) = 20 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ D} \cdot 0{,}10 \text{ mol HCl} / \text{dm}^3 \text{ D} = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Cada mol de HCl reacciona cun mol de NaOH, polo que a cantidade de NaOH contida nos 50 cm³ de disolución é a mesma, e a concentración de NaOH é:

$$[NaOH] = \frac{2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.040 \text{ mol NaOH/dm}^3$$



7. Explica como determinaría no laboratorio a concentración dunha disolución de ácido clorhídrico utilizando unha disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,01 mol/dm³. Indica o material, procedemento e formulación dos cálculos.

(P.A.U. xuño 07)

#### Solución:

Énchese unha bureta de 25 cm³ coa disolución de HCl por encima do cero e ábrese a chave ata que a disolución alcance o cero.

Mídense con outra pipeta 10,00 cm³ de disolución de NaOH 0,01 mol/dm³. Pásanse a un matraz erlenmeyer e engádenselle dúas pingas de disolución de fenolftaleína. A disolución debe tomar unha cor rosa.

Colócase o erlenmeyer sobre un papel branco que resalte a cor rosa da disolución e colócase debaixo da bureta que contén o HCl. Ábrese a chave deixando caer o HCl no erlenmeyer en chorros e axítase ata que a cor rosa desapareza. Anótase o valor do volume de HCl gastado.

Tírase o contido do erlenmeyer e lávase. Vólvense a medir coa pipeta 10,00 cm³ do NaOH e vértense no erlenmeyer, engadíndolle dúas pingas de fenolftaleína. Vólvese a encher a bureta con HCl diluído e ponse a cero.

Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata un cm $^3$  menos que o volume gastado a primeira vez. Axítase o erlenmeyer e déixase gotear o clorhídrico, removendo continuamente, ata que a cor rosa desapareza. Anótase este valor como  $V_1$ .

Repítese o proceso outras dúas veces tomando volumes  $V_2$  e  $V_3$ . Se os tres valores son o suficientemente próximos ( $\pm 0,2$  cm³) áchase o valor medio. Se non, desprézase o máis afastado e tómase a media dos outros dous.

A concentración do HCl calcúlase por estequiometría. Ao reaccionar o clorhídrico co hidróxido de sodio, mol a mol, a cantidade de clorhídrico que reacciona é a mesma que a do hidróxido de sodio.

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$[\text{HCl}] = \frac{n \, (\text{HCl})}{V \, (\text{D HCl})} = \frac{n \, (\text{NaOH})}{V \, (\text{D HCl})} = \frac{V_{\text{m}} \cdot [\text{NaOH}]}{V \, (\text{D HCl})} = \frac{V_{\text{m}} \, \text{dm}^3 \cdot 0,01000 \, \, \text{mol/dm}^3}{0,01000 \, \, \text{dm}^3} = V_{\text{m}} \, \, \text{mol HCl/dm}^3 \, \, \text{D}$$

onde  $V_{\rm m}$  é o volume medio gastado de clorhídrico en dm<sup>3</sup>.

- 8. Explica detalladamente:
  - a) Como prepararía no laboratorio unha disolución de ácido clorhídrico de concentración 1 mol/dm³ a partir de ácido clorhídrico de 38 % en peso e densidade = 1,19 g/cm³
  - b) Como valoraría esta disolución? Describe o material empregado e realice os correspondentes cálculos.

(P.A.U. set. 06)

**Rta.**: a)  $V = 40 \text{ cm}^3 \text{ D comercial} / 500 \text{ cm}^3 \text{ D preparada. b) } V' = 10 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} / 10 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}.$ 

### Solución:

Cálculos: Para preparar por exemplo 500 cm³ (= 0,500 dm³) de disolución 1 mol/dm³ de HCl que contén:

$$n(HCl) = 1 [mol HCl / dm^3 D] \cdot 0,500 [dm^3 D] = 0,5 mol HCl$$

Esa cantidade de ácido clorhídrico debe esta contida no volume V de clorhídrico comercial que hai que medir.

$$V=0.5 \text{ mol HCl} \frac{36.5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g D}}{38 \text{ g HCl}} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D}}{1,19 \text{ g D}} = 40 \text{ cm}^3 \text{ D} \text{ (disolución de HCl comercial)}$$

Se aceptamos as cifras significativas do dato, a concentración da disolución é aproximada (1 mol/dm $^3$  enténdese que é 1  $\pm$  1 mol/dm $^3$ ), e utilizaríase material de medida non demasiado preciso.

Procedemento para concentración aproximada: Mídense 40 cm³ de disolución de clorhídrico comercial nunha probeta de 50 cm³, vértense noutra probeta de 500 cm³ e complétase con auga ata os 500 cm³, procurando que o menisco do líquido en ambos os casos estea rasado coa liña de medición. O contido pásase a un frasco con tapa, tápase, voltéase varias veces e etiquétase: HCl 1 mol/dm³ e a data) Material: Probetas de 50 cm³ (1) e de 500 cm³ (1), frasco con tapa e etiquetas.

Se, doutra banda, supoñemos que os datos son máis precisos do que parecen, para preparar unha disolución 1,00 mol/dm³, o material sería de máis precisión e o procedemento sería outro.

Procedemento para concentración exacta: Énchese unha bureta de 50 cm³ con HCl comercial, por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 40,4 cm³ sobre un matraz aforado de 500 cm³ que contén auga ata a metade, e énchese o matraz aforado con auga ata preto do aforo. As últimas pingas engádense cun contagotas ata que a parte inferior do menisco estea á altura da liña de aforo. Tápase o matraz aforado e voltéase varias veces para homoxeneizar. O contido pásase a un frasco e etiquétase: HCl 1,00 mol/dm³ e a data)

Material: Bureta de 50 cm³ (1), matraz aforado de 500 cm³ (1), contagotas, frasco con tapa e etiquetas.

Para valorar a disolución 1 mol/dm³ de HCl empregaría unha disolución 1,00 mol/dm³ de NaOH. A reacción axustada sería:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Cálculos previos á valoración: Para neutralizar 10,0 cm³ de HCl 1 mol/dm³ necesitaranse:

$$V = 10,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \quad \frac{1 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \quad \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} \quad \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}}{1,00 \text{ mol NaOH}} = 10 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$$

Procedemento de valoración: Cunha pipeta mídense 10 cm³ de disolución de HCl e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de fenolftaleína e a disolución permanecerá incolora. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH 0,100 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 9 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de NaOH en pequenos chorros mentres se imprime un movemento circular ao erlenmeyer ata que o contido do erlenmeyer adquira unha cor rosada. Anótase o volume de NaOH gastado (p. ex. 10,2 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con NaOH ata o cero. Mídense outros 10 cm³ de HCl coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de fenolftaleína. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave ata deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 9,7 cm³). Agora déixase caer o HCl pinga a pinga mentres se fai rotar o erlenmeyer, ata que a fenolftaleína cambie de cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

<u>Material:</u> Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 10 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de fenolftaleína.

A bureta é un tubo estreito graduado cunha boca superior algo máis ancha para enchelo e unha chave de paso na parte inferior para poder baleirala.

A pipeta é tamén un tubo estreito que pode ser graduado ou ter unha marca de aforo. Énchese ao aspirar cunha especie de xiringa cando a boca inferior máis estreita está mergullada na disolución.

O matraz erlenmeyer é un recipiente con forma de tronco de cono, coa boca máis estreita que o fondo, para non salpicar ao removelo cun movemento circular.

#### Cálculo da concentración da disolución de HCl:

Se os volumes medidos foron: 9,8; 9,9 e 10,0 cm³, o valor correcto será a media:

$$V = 9.9 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$$

A concentración da disolución de HCl calcúlase da estequiometría da reacción:

$$[HCl] = \frac{9.9 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}}{10.0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \quad \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1.00 \text{ dm}^3 \text{ D NaOH}} \quad \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0.99 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

 Indica os procedementos que utilizou no laboratorio para medir o pH das disolucións, sinalando as características de cada un. Cita algún exemplo do emprego de indicadores explicando o por que do seu cambio de cor.

(P.A.U. xuño 05)

#### Solución:

Con indicadores ácido-base como a fenolftaleína ou o tornasol ou o alaranxado de metilo, que adoptan distinta cor segundo o pH. Por exemplo a fenolftaleína é incolora a pH < 8 pero toma unha cor rosa intensa se o pH > 10

Con papel indicador universal, que vai dunha cor vermella intensa a pH =1 ata cor azul escura para pH > 11

Cun pHmetro, que consta dunha sonda que se introduce na disolución conectada a un indicador cunha pantalla dixital na que aparece o valor do pH. O pHmetro calíbrase previamente en disolucións reguladoras de pH constante 4 e 7.

Un indicador é unha especie ácida ou base débil na que a forma ionizada ten distinta cor que a forma neutra.

Supoñendo un indicador ácido, o equilibrio será:

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$
 incoloro rosa

Nun medio ácido, con altas concentracións de ións H<sup>+</sup>, o equilibrio desprázase cara á forma molecular incolora, pero no medio básico o equilibrio desprázase cara á forma coloreada disociada.

Adóitase notar diferenza de cor cando a concentración dunha das formas é unhas 10 veces maior que a outra, polo que o cambio de cor non é brusco senón que ocorre nun intervalo de viraxe que adoita ser de 2 unidades de pH.

10. Explica detalladamente (material e procedemento) como se poden recoñecer ácidos e bases no laboratorio.

(P.A.U. set. 04)

#### Solución:

Material: pousatubos con tubos de ensaio, vareta de vidro, vaso de precipitados.

- 1. Mediante papel indicador de pH universal. Disólvese a substancia en auga e, cunha vareta de vidro tómase unha pinga e tócase un anaco de papel indicador de pH universal. Se o pH é inferior a 7 o pH será ácido. Se o pH é superior a 7 o pH será básico.
- 2. Con tintura de tornasol. Disólvese a substancia en auga e ponse unha mostra duns 5 cm $^3$  nun tubo de ensaio. Engádense dúas pingas de tintura de tornasol. Se toma cor vermella (pH < 6) a substancia é ácida e se é azul (pH > 8) a substancia é básica.

Para preparar a disolución, vértese a substancia nun vaso de precipitados que conteña auga e revólvese cunha vareta de vidro.

11. Dispoñemos de 20 cm³ dunha disolución de ácido clorhídrico de concentración 0,1 mol/dm³, que se neutralizan exactamente con 10 cm³ de hidróxido de sodio de concentración descoñecida. Determina a concentración da base describindo con detalle, o material, indicador e as operacións a realizar no laboratorio.

(P.A.U. xuño 04)

**Rta.**:  $[NaOH] = 0.2 \text{ mol/dm}^3$ .

#### Solución:

a) A reacción axustada é

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

#### Cálculos:

Calcúlase a concentración da disolución de hidróxido de sodio da que 10 cm³ neutralizan 20 cm³ da disolución de HCl de concentración 0,1 mol/dm³:

[NaOH]=20 cm<sup>3</sup> D HCl 
$$\frac{0.1 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} = \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} = \frac{1}{10 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}} = \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0.2 \text{ mol NaOH/dm}^3$$

<u>Material:</u> Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 20 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de azul de bromotimol.

A bureta é un tubo estreito graduado cunha boca superior algo máis ancha para enchelo e unha chave de paso na parte inferior para poder baleirala.

A pipeta é tamén un tubo estreito que pode ser graduado ou ter unha marca de aforamento. Énchese ao aspirar cunha especie de xiringa cando a boca inferior máis estreita está mergullada na disolución.

O matraz erlenmeyer é un recipiente con forma de tronco de cono, coa boca máis estreita que o fondo, para non salpicar ao removelo cun movemento circular.

<u>Indicador</u>: Como o pH teórico do punto de equivalencia é 7, xa que o ácido clorhídrico é un ácido forte e o hidróxido de sodio unha base forte, o indicador que vira nese entorne de pH é o azul de bromotimol. Tamén podería usarse disolución de fenolftaleína, que, aínda que vira na contorna de pH 9, ten unha diferenza de cor máis rechamante entre as formas ácidas e básica do indicador.

Procedemento de valoración: Cunha pipeta mídense 20 cm³ de disolución de HCl e vértense nun matraz erlenmeyer de 100 cm³. Engádense dúas pingas de azul de bromotimol e a disolución volverase de cor amarela. Énchese unha bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH de concentración 0,20 mol/dm³ por encima do cero. Ábrese a chave ata que o pico da bureta estea cheo e o nivel en cero. Déixanse caer 9 cm³ sobre o erlenmeyer e axítase. Ábrese a chave da bureta para deixar caer a disolución de NaOH en pequenos chorros mentres se fai rotar ao erlenmeyer ata que a cor do contido do erlenmeyer pase a azul. Anótase o volume de NaOH gastado (p. ex. 10,2 cm³) e tírase o contido do erlenmeyer e lávase o matraz. Vólvese a encher a bureta con NaOH até o cero. Mídense outros 20 cm³ de HCl coa pipeta, vértense no erlenmeyer (lavado pero non necesariamente seco) e engádense dúas pingas de azul de bromotimol. Colócase o erlenmeyer baixo a bureta e ábrese a chave até deixar caer case todo o volume medido antes (p. ex. 9,7 cm³). Agora déixase caer o NaOH pinga a pinga mentres se imprime ao erlenmeyer un movemento de rotación, ata que o indicador vire de cor. Anótase este valor. Repítese outras dúas veces e tómase como volume correcto o valor medio das medidas que máis se aproximan.

### **ACLARACIÓNS**

Os datos dos enunciados dos problemas non adoitan ter un número adecuado de cifras significativas. Por iso supuxen que os datos teñen un número de cifras significativas razoables, case sempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en certos casos, con ampla marxe de incerteza. Así que cando tomo un dato como  $V=1~{\rm dm^3}$  e reescríboo como:

Cifras significativas: 3

o que quero indicar é que supoño que o dato orixinal ten tres cifras significativas (non que as teña en realidade) para poder realizar os cálculos cunha marxe de incerteza máis pequena que a que tería se o tomase tal como o dan. (1 dm³ ten unha soa cifra significativa, e unha incerteza relativa do ¡100 %! Como as incertezas acumúlanse ao longo do cálculo, a incerteza final sería inadmisible. Entón, para que realizar os cálculos? Abondaría cunha estimación).

Cuestións e problemas das <u>Probas de avaliación de Bacharelato para o acceso á Universidade</u> (A.B.A.U. e P.A.U.) en Galiza.

Respostas e composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.

Algúns cálculos fixéronse cunha folla de cálculo de LibreOffice do mesmo autor.

Algunhas ecuacións e as fórmulas orgánicas construíronse coa extensión CLC09 de Charles Lalanne-Cassou.

A tradución ao/desde o galego realizouse coa axuda de traducindote, de Óscar Hermida López.

Procurouse seguir as recomendacións do Centro Español de Metrología (CEM).

Consultouse ao Copilot de Microsoft Edge e tivéronse en conta algunhas das súas respostas nas cuestións.

# Sumario

ÁCIDO BASE	
PROBLEMAS	1
CUESTIÓNS	
LABORATORIO	
Índice de probas P.A.U	
2004	
2005	
	32
2006	
	12, 25, 30
2007	
1. (xuño)	30
2008	
1. (xuño)	11, 24
2. (set.)	1
2009	
2. (set.)	
2010	
` '	
2011	
,	
	6, 23
2012	
	21, 27
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4 20 25
2. (set.)	4, 20, 27
	20, 26
,	
2015	•
2016	
	18