

Ácido base

◊ PROBLEMAS

● Ácido o base débil

1. Una disolución de amoníaco de concentración $0,03 \text{ mol/dm}^3$ está disociada en un 2,42 %. Calcula:

- a) El valor de la constante K_b del amoníaco.
b) El pH de la disolución y el valor de la constante K_a del ácido conjugado.

Dato: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

(A.B.A.U. ord. 23)

Rta.: a) $K_b = 1,80 \cdot 10^{-5}$; b) $\text{pH} = 10,86$; $K_a = 5,55 \cdot 10^{-10}$

Datos

Concentración de la disolución de amoníaco

Grado de ionización del NH_3 en la disolución

Producto iónico del agua

Cifras significativas: 3

$[\text{NH}_3]_0 = 0,0300 \text{ mol/dm}^3$

$\alpha = 2,42 \% = 0,0242$

$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$

Incógnitas

Constante de basicidad del NH_3

pH de la disolución

Constante del ácido conjugado

K_b

pH

K_a

Otros símbolos

Disolución

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

Cantidad de la sustancia X

Cantidad disociada

Cantidad inicial

Concentración de la sustancia X

D

x

$n(X)$

n_d

n_0

$[X]$

Ecuaciones

Constante de basicidad de la base: $\text{B(OH)}_b(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{B}^{b+}(\text{aq}) + b \text{OH}^-(\text{aq})$

pH

pOH

Producto iónico del agua

Grado de disociación

$$K_b = \frac{[\text{B}^{b+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^b}{[\text{B(OH)}_b]_e}$$

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

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

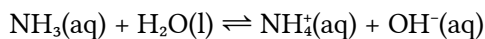
$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Solución:

- a) Como el amoníaco es una base débil, disociarse en agua segundo la ecuación:



El grado de disociación α es:

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]_d}{[\text{NH}_3]_0}$$

Del grado de ionización se calcula la concentración de amoniaco disociado:

$$[\text{NH}_3]_d = \alpha \cdot [\text{NH}_3]_0 = 0,0242 \cdot 0,0300 \text{ mol/dm}^3 = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

La concentración del amoniaco en el equilibrio es:

$$[\text{NH}_3]_e = [\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]_d = 0,0300 \text{ mol/dm}^3 - 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 0,0293 \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio K_b es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e} = \frac{7,26 \cdot 10^{-4} \cdot 7,26 \cdot 10^{-4}}{0,0293} = 1,80 \cdot 10^{-5}$$

b) De la estequiometría de la reacción, se puede calcular la concentración de iones amonio e hidróxido.

$$[\text{OH}^-]_e = [\text{NH}_4^+]_e = [\text{NH}_3]_d = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

La concentración de iones hidrógeno se calcula del producto iónico del agua:

$$[\text{H}^+]_e = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{7,26 \cdot 10^{-4}} = 1,38 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

El pH valdrá:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1,38 \cdot 10^{-11}) = 10,86$$

Análisis: Este pH es consistente con el esperado. Si el amoniaco fuera una base fuerte, el pH de una disolución de concentración 0,03 mol/dm³ sería pH $\approx 14 + \log 0,03 = 12,5$. Una base débil tendrá un pH menos básico, más próximo a 7.

b) El ácido conjugado del amoniaco es el ión amonio, que es un ácido porque en disolución acuosa cedería hidrogeniones al agua:



La expresión de la constante de acidez del ácido conjugado del amoniaco es:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{NH}_4^+]_e}$$

Si se multiplica la constante de basicidad del amoniaco por la constante de acidez de su ácido conjugado se obtiene la constante de ionización del agua que vale $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

$$K_b \cdot K_a = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e} \cdot \frac{[\text{NH}_3]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{NH}_4^+]_e} = [\text{OH}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e = K_w$$

Despejando la constante de acidez, se obtiene su valor:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,80 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

2. Se disuelven 46 g de ácido metanoico, HCOOH, en 10 dm³ de agua, obteniendo una disolución de pH igual a 2,52.

a) Calcula el grado de disociación del ácido.

b) Determina la constante K_a del ácido y la constante K_b de su base conjugada.

Datos: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

(A.B.A.U. ord. 22)

Rta.: a) $\alpha = 3,02 \%$; b) $K_a = 9,4 \cdot 10^{-5}$; $K_b = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Datos

Masa de ácido metanoico

Volumen de disolución

Cifras significativas: 3

$m(\text{HCOOH}) = 46,0 \text{ g}$

$V = 10,0 \text{ dm}^3$

Datos

pH de la disolución

Masa molar del ácido metanoico

Cifras significativas: 3

pH = 2,52

 $M(\text{HCOOH}) = 46,0 \text{ g/mol}$ **Incógnitas**

Grado de disociación

 α

Constante de acidez del ácido metanoico

 K_a

Constante de basicidad dsu base conjugada.

 K_b **Otros símbolos**

Concentración de la sustancia X

 $[X]$ **Ecuaciones**

Constante de acidez del ácido metanoico: $\text{HCOOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$ $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HCOOH}]_e}$

pH

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

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Relación entre la constante de acidez y la de basicidad

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Solución:a) Como $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$,

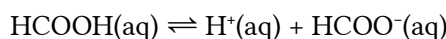
$$2,52 = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]_e = 10^{-2,52} = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

La concentración inicial (antes de disociarse) de ácido metanoico es:

$$[\text{HCOOH}]_0 = \frac{n(\text{HCOOH})}{V} = \frac{46,0 \text{ g HCOOH}}{10,0 \text{ dm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCOOH}}{46,0 \text{ g HCOOH}} = 0,100 \text{ mol HCOOH/dm}^3 \text{ D}$$

De la estequiometría de la reacción de disociación



se deduce que la concentración de ácido metanoico disociado $[\text{HCOOH}]_d$ es la misma que a de los iones hidrógeno producidos $[\text{H}^+]_e$ y a de los iones metanoato $[\text{HCOO}^-]_e$

$$[\text{HCOOH}]_d = [\text{H}^+]_e = [\text{HCOO}^-]_e = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

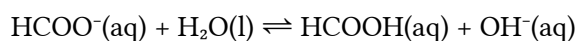
Escribiendo en una tabla las concentraciones de cada especie:

		HCOOH	\rightleftharpoons	H^+	HCOO^-	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	0,100		≈ 0	0	mol/dm ³
$[\text{X}]_d$	Concentración disociada o formada	$3,02 \cdot 10^{-3}$	\rightarrow	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$	mol/dm ³
$[\text{X}]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,100 - 3,02 \cdot 10^{-3} = 0,097$		$3,02 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$	mol/dm ³

La constante de acidez K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HCOOH}]_e} = \frac{3,02 \cdot 10^{-3} \cdot 3,02 \cdot 10^{-3}}{0,097} = 9,4 \cdot 10^{-5}$$

Su base conjugada reacciona con el agua según el siguiente equilibrio:



La constante de basicidad de su base conjugada es:

$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{HCOO}^-]_e}$$

que puede calcularse a partir de la constante de acidez porque:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{HCOO}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HCOOH}]_e} \cdot \frac{[\text{HCOOH}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{HCOO}^-]_e} = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{9,4 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

b) El grado de disociación es

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,100 \text{ mol/dm}^3} = 0,0302 = 3,02 \%$$

3. Una disolución acuosa de concentración $0,03 \text{ mol/dm}^3$ de un ácido monoprótico (HA) tiene un pH de 3,98. Calcula:

- La concentración molar de A^- en la disolución y el grado de disociación del ácido.
- El valor de la constante del ácido (K_a) y el valor de la constante de su base conjugada (K_b).

(A.B.A.U. extr. 21)

Rta.: a) $[A^-] = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $\alpha = 0,349 \%$; b) $K_a = 3,67 \cdot 10^{-7}$; $K_b = 2,73 \cdot 10^{-8}$.

Datos

Concentración de ácido monoprótico

pH de la disolución

Incógnitas

Concentración del anión

Grado de disociación

Constante de acidez del ácido

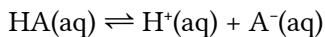
Constante de basicidad da base conjugada

Otros símbolos

Concentración de la sustancia X

Ecuaciones

Constante de acidez de un ácido monoprótico:



pH

Producto iónico del agua

Grado de disociación

Relación entre la constante de acidez y la de basicidad de la base conjugada

Cifras significativas: 3

$$[\text{HA}]_0 = 0,0300 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = 3,98$$

$$[A^-]$$

$$\alpha$$

$$K_a$$

$$K_b$$

$$[X]$$

$$K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e}$$

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

$$K_w = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

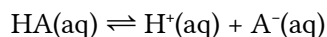
Solución:

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

$$3,98 = -\log[H^+]$$

$$[H^+]_e = 10^{-3,98} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

De la estequiometría de la reacción de disociación



se deduce que la concentración de ácido disociado $[HA]_d$ es la misma que la de los iones hidrógeno producidos $[H^+]_e$ y la de los aniones $[A^-]_e$

$$[HA]_d = [H^+]_e = [A^-]_e = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Escribiendo en una tabla las concentraciones de cada especie:

		HA	\rightleftharpoons	H^+	A^-	
$[X]_0$	Concentración inicial	0,0300		≈ 0	0	mol/dm ³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	$1,05 \cdot 10^{-4}$	\rightarrow	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	mol/dm ³
$[X]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,0300 - 1,05 \cdot 10^{-4} = 0,0299$		$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	mol/dm ³

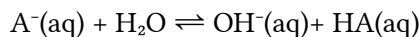
El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{0,0300 \text{ mol/dm}^3} = 0,00349 = 0,349 \%$$

b) La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} = \frac{1,05 \cdot 10^{-4} \cdot 1,05 \cdot 10^{-4}}{0,0299} = 3,67 \cdot 10^{-7}$$

La base A^- conjugada del ácido, puede reaccionar con el agua hasta conseguir el equilibrio:



La constante K_b de este equilibrio es:

$$K_b = \frac{[OH^-]_e \cdot [AH]_e}{[A^-]_e}$$

Multiplicando esta expresión por la de la constante de acidez, obtenemos la relación entre ambas.

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} \cdot \frac{[OH^-]_e \cdot [AH]_e}{[A^-]_e} = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,67 \cdot 10^{-7}} = 2,73 \cdot 10^{-8}$$

4. Una disolución de concentración $0,064 \text{ mol/dm}^3$ de un ácido monoprótico (HA) tiene un pH de 3,86. Calcula:

a) La concentración de todas las especies presentes en la disolución y el grado de ionización del ácido.

b) El valor de la constante K_a del ácido y de la constante K_b de su base conjugada.

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

(A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) $[HA] = 0,0639 \text{ mol/dm}^3$; $[A^-] = [H^+] = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[OH^-] = 7,24 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$;

$\alpha = 0,216 \%$; b) $K_a = 2,98 \cdot 10^{-7}$; $K_b = 3,35 \cdot 10^{-8}$.

Datos

Concentración de ácido monoprótico

Cifras significativas: 3

$[HA]_0 = 0,064 \text{ mol/dm}^3$

Datos

pH de la disolución

Cifras significativas: 3

pH = 3,86

Incógnitas

Concentración de todas las especies presentes en la disolución

[HA], [H⁺], [A⁻], [OH⁻]

Grado de disociación

 α

Constante de acidez del ácido

 K_a

Constante de basicidad de la base conjugada

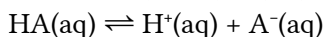
 K_b **Otros símbolos**

Concentración de la sustancia X

[X]

Ecuaciones

Constante de acidez de un ácido monoprótico:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HA}]_e}$$

pH

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

Producto iónico del agua

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e$$

Grado de disociación

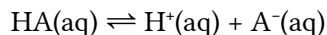
$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Relación entre las constantes de acidez y de basicidad de la base conjugada $K_a \cdot K_b = K_w$ **Solución:**a) Como $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$,

$$3,86 = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]_e = 10^{-3,86} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

De la estequiometría de la reacción de disociación

se deduce que la concentración de ácido disociado $[\text{HA}]_d$ es la misma que la de los iones hidrógeno producidos $[\text{H}^+]_e$ y a de los aniones $[\text{A}^-]_e$

$$[\text{HA}]_d = [\text{H}^+]_e = [\text{A}^-]_e = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Escribiendo en una tabla las concentraciones de cada especie:

		HA	\rightleftharpoons	H ⁺	A ⁻	
[X] ₀	Concentración inicial	0,064		≈ 0	0	mol/dm ³
[X] _d	Concentración disociada o formada	$1,38 \cdot 10^{-4}$	\rightarrow	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	mol/dm ³
[X] _e	Concentración en el equilibrio	$0,064 - 1,38 \cdot 10^{-4} = 0,0639$		$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	mol/dm ³

La concentración de iones hidróxido se calcula de la constante de equilibrio del agua:

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e \Rightarrow [\text{OH}^-]_e = \frac{K_w}{[\text{H}^+]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-4}} = 7,24 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

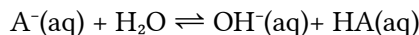
El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{0,064 \text{ mol/dm}^3} = 0,00216 = 0,216 \%$$

b) La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} = \frac{1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 1,38 \cdot 10^{-4}}{0,0639} = 2,98 \cdot 10^{-7}$$

La base A^- , conjugada del ácido, puede reaccionar con el agua hasta conseguir el equilibrio:



La constante de este equilibrio K_b es:

$$K_b = \frac{[OH^-]_e \cdot [AH]_e}{[A^-]_e}$$

Multiplicando esta expresión por la de la constante de acidez, obtenemos la relación entre ambas.

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} \cdot \frac{[OH^-]_e \cdot [AH]_e}{[A^-]_e} = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{2,98 \cdot 10^{-7}} = 3,35 \cdot 10^{-8}$$

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

- La concentración que debe tener una disolución de amoníaco para que su pH sea 10,6.
- El grado de disociación del amoníaco en la disolución.

(A.B.A.U. ord. 20)

Rta.: a) $[NH_3]_0 = 0,00930 \text{ mol/dm}^3$; b) $\alpha = 4,28 \%$.

Datos

pH de la disolución de amoníaco

Constante de basicidad del NH_3

Producto iónico del agua

Incógnitas

Concentración de la disolución de amoníaco

Grado de disociación del NH_3 en la disolución

Otros símbolos

Disolución

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

Cantidad de la sustancia X

Cantidad disociada

Cantidad inicial

Concentración de la sustancia X

Ecuaciones

Constante de basicidad de la base: $B(OH)_b(aq) \rightleftharpoons B^{b+}(aq) + b OH^-(aq)$

pH

pOH

Producto iónico del agua

Grado de disociación

Cifras significativas: 3

pH = 10,60

$K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$

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

$[NH_3]_0$

α

D

x

$n(X)$

n_d

n_0

$[X]$

$$K_b = \frac{[B^{b+}]_e \cdot [OH^-]_e^b}{[B(OH)_b]_e}$$

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

$pOH = -\log[OH^-]$

$K_w = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$

$pK_w = pH + pOH = 14,00$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Solución:

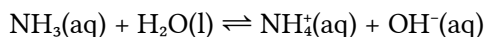
a) A partir del pH podemos calcular el pOH

$$\text{pOH} = 14,00 - \text{pH} = 14,00 - 10,60 = 3,40$$

y de aquí la concentración de iones hidróxido en el equilibrio.

$$[\text{OH}^-]_e = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3,40} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Como el amoníaco es una base débil, se disociará en agua según la ecuación:



Si llamamos c_0 a la concentración de amoníaco antes de disociarse, y x a la concentración de amoníaco que se disocia

		NH_3	\rightleftharpoons	NH_4^+	OH^-	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	c_0		0	0	mol/dm ³
$[\text{X}]_d$	Concentración disociada o formada	x		x	x	mol/dm ³
$[\text{X}]_e$	Concentración en el equilibrio	$c_0 - x$		x	$3,98 \cdot 10^{-4}$	mol/dm ³

queda que:

$$x = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio K_b es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e} = \frac{(3,98 \cdot 10^{-4})^2}{(c_0 - 3,98 \cdot 10^{-4})} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Despejando c_0

$$c_0 = \frac{(3,98 \cdot 10^{-4})^2}{1,78 \cdot 10^{-5}} + 3,98 \cdot 10^{-4} = 0,00930 \text{ mol/dm}^3$$

b) El grado de disociación α es:

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]_d}{[\text{NH}_3]_0} = \frac{3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{0,00930 \text{ mol/dm}^3} = 0,0428 = 4,28 \%$$

Análisis: El amoníaco es una base débil y está solo parcialmente disociada.

6. 1,12 dm³ de HCN gas, medidos a 0 °C y 1 atm, se disuelven en agua obteniéndose 2 dm³ de disolución. Calcula:

a) La concentración de todas las especies presentes en la disolución.

b) El valor del pH de la disolución y el grado de ionización del ácido.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; $K_a(\text{HCN}) = 5,8 \cdot 10^{-10}$.

(A.B.A.U. extr. 19)

Rta.: a) $[\text{HCN}] = 0,025 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{CN}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; b) pH = 5,43; $\alpha = 0,015 \%$.

Datos

Gas: Volumen

Presión

Temperatura

Volumen de la disolución

Constante de acidez del HCN

Constante de los gases ideales

Producto iónico del agua

Cifras significativas: 3

$$V = 1,12 \text{ dm}^3 = 0,00112 \text{ m}^3$$

$$p = 1,00 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = 0 \text{ °C} = 273 \text{ K}$$

$$V_D = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$K_a = 5,80 \cdot 10^{-10}$$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Incógnitas

Concentración de todas las especies en el equilibrio



Grado de disociación del HCN en la disolución

 α

pH de la disolución

pH

Otros símbolos

Disolución

D

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

Cantidad de la sustancia X

 $n(\text{X})$

Cantidad disociada

 n_d

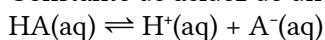
Cantidad inicial

 n_0

Concentración de la sustancia X

 $[\text{X}]$ **Ecuaciones**

Constante de acidez de un ácido monoprótico:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HA}]_e}$$

pH

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

pOH

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

Producto iónico del agua

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

De estado de los gases ideales

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[\text{s}]_d}{[\text{s}]_0}$$

Solución:

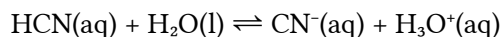
a) Suponiendo comportamiento ideal para el cianuro de hidrógeno gas

$$n(\text{HCN}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,00112 \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 0,0500 \text{ mol HCN(g)}$$

La concentración de la disolución será:

$$[\text{HCN}]_0 = \frac{n(\text{HCN})}{V_D} = \frac{0,0500 \text{ mol HCN}}{2,00 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 0,0250 \text{ mol/dm}^3$$

Como el cianuro de hidrógeno es un ácido débil, se disociará en agua según la ecuación:



		HCN	\rightleftharpoons	CN ⁻	H ₃ O ⁺	
[X] ₀	Concentración inicial	0,0250		0	≈ 0	mol/dm ³
[X] _d	Concentración disociada o formada	x	→	x	x	mol/dm ³
[X] _e	Concentración en el equilibrio	$0,0250 - x$		x	x	mol/dm ³

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{HCN}]_e} = \frac{x \cdot x}{(0,0250 - x)} = 5,80 \cdot 10^{-10}$$

Si, en primera aproximación, consideramos despreciable x frente a 0,025, la ecuación se reduce a:

$$x = \sqrt{0,0250 \cdot 5,80 \cdot 10^{-10}} = 3,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

que, comparada con 0,025 es despreciable.

Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio son:

$$[\text{CN}^-]_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_e = x = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{HCN}]_e = 0,025 - x = 0,025 \text{ mol/dm}^3$$

La concentración de iones hidróxido se calcula a partir de la constante de equilibrio del agua:

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e \Rightarrow [\text{OH}^-]_e = \frac{K_w}{[\text{H}^+]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,81 \cdot 10^{-6}} = 2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

También puede calcularse a partir del pH cómo se muestra más adelante.

b) El pH es:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3,86 \cdot 10^{-6}) = 5,42$$

Análisis: Este pH es consistente con el esperado. Si el cianuro de hidrógeno fuera un ácido fuerte, el pH de una disolución $\approx 0,025 \text{ mol/dm}^3$ sería $\text{pH} \approx 14,00 + \log 0,025 \approx 1,6$. Uno ácido débil tendrá un pH menos ácido, más próximo a 7.

Conocido el pH, puede calcularse la concentración de iones hidróxido a partir del pOH:

$$\text{pOH} = 14,00 - 5,42 = 8,58$$

$$[\text{OH}^-]_e = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-8,58} = 2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{[\text{HCN}]_d}{[\text{HCN}]_0} = \frac{3,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}{0,0250 \text{ mol/dm}^3} = 1,52 \cdot 10^{-4} = 0,0152 \%$$

Análisis: El grado de disociación es muy pequeño, por lo que la aproximación hecha para calcular la concentración disociada es aceptable. También es compatible con el dato de que el cianuro de hidrógeno es un ácido débil y, por tanto, poco disociado.

7. Una disolución acuosa contiene $5,0 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido cloroetanoico ($\text{ClCH}_2\text{-COOH}$) por cada 100 cm^3 de disolución. Si el porcentaje de ionización es del 15 %, calcula:

a) La concentración de todas las especies presentes en la disolución.

b) El pH de la disolución y el valor de la constante K_a del ácido.

(A.B.A.U. extr. 18)

Rta.: a) $[\text{ClCH}_2\text{-COOH}]_e = 0,0425 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_e = [\text{ClCH}_2\text{-COO}^-]_e = 0,00750 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$; b) $\text{pH} = 2,12$; $K_a = 1,32 \cdot 10^{-3}$.

Datos

Cantidad de ácido cloroetanoico

Volumen de la disolución de ácido cloroetanoico

Grado de disociación del ácido cloroetanoico

Cifras significativas: 3

$$n(\text{ClCH}_2\text{-COOH}) = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V = 100 \text{ cm}^3 = 0,100 \text{ dm}^3$$

$$\alpha = 15,0 \% = 0,150$$

Incógnitas

Concentraciones de todas las especies

$$[\text{ClCH}_2\text{-COOH}]_e$$

$$[\text{ClCH}_2\text{-COO}^-]_e, [\text{H}^+]_e, [\text{OH}^-]_e$$

pH de la disolución

pH

Constante de acidez

K_a

Otros símbolos

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

x

Cantidad de sustancia disociada

n_d

Otros símbolos

Cantidad inicial

 n_0

Concentración de la sustancia X

 $[X]$ **Ecuaciones**Constante de acidez del ácido: $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$

$$K_a = \frac{[H^+]_e^a \cdot [A^{a-}]_e}{[H_aA]_e}$$

pH

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

pOH

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Producto iónico del agua

$$pH + pOH = 14$$

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Solución:

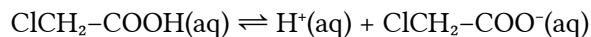
a) y b) La concentración inicial de ácido cloroetanoico era:

$$[ClCH_2-COOH]_0 = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol } ClCH_2-COOH}{0,100 \text{ dm}^3 \text{ disolución}} = 0,0500 \text{ mol/dm}^3$$

La concentración del ácido cloroetanoico disociado es:

$$[ClCH_2-COOH]_d = \alpha \cdot [ClCH_2-COOH]_0 = 0,150 \frac{\text{mol } CH_2Cl-COOH \text{ disoc.}}{\text{mol } CH_2Cl-COOH \text{ inic.}} \cdot 0,0500 \frac{\text{mol } CH_2Cl-COOH \text{ inic.}}{\text{dm}^3 \text{ disolución}} = 7,50 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol } CH_2Cl-COOH \text{ disoc.}}{\text{dm}^3 \text{ disolución}}$$

Como el ácido cloroetanoico es un ácido débil, se disocia en agua segundo la ecuación:



		$ClCH_2-COOH$	\rightleftharpoons	H^+	$ClCH_2-COO^-$	
$[X]_0$	Concentración inicial	0,0500		0	0	mol/dm ³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	$7,5 \cdot 10^{-3}$	\rightarrow	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	mol/dm ³
$[X]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,0500 - 7,5 \cdot 10^{-3} = 0,0425$		$7,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	mol/dm ³

Las concentraciones de ácido cloroetanoico y los iones cloroacetato e hidrogeniones se deducen de la tabla:

$$[ClCH_2-COOH]_e = 0,0425 \text{ mol/dm}^3$$

$$[ClCH_2-COO^-]_e = [H^+]_e = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

La concentración de iones hidróxido se deducen de la constante del producto iónico del agua:

$$pH + pOH = 14$$

Primero se calcula el pH:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(7,5 \cdot 10^{-3}) = 2,12$$

$$pOH = 14,00 - 2,12 = 11,88$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-11,88} = 1,33 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[CH_2Cl-COO^-]_e \cdot [H^+]_e}{[CH_2Cl-COOH]_e} = \frac{7,50 \cdot 10^{-3} \cdot 7,50 \cdot 10^{-3}}{0,0500} = 1,32 \cdot 10^{-3}$$

Análisis: El ácido cloroacético es un ácido débil, pero más fuerte que el ácido acético por el efecto inductivo que ejerce el cloro sobre lo enlace OH. Sabiendo que la K_a del ácido acético es $1,8 \cdot 10^{-5}$, se ve que el valor de la cons-

tante es mayor que eso y está de acuerdo con esta predicción.

8. Al disolver 0,23 g de HCOOH en 50 cm³ de agua se obtiene una disolución de pH igual a 2,3. Calcula:
- La constante de acidez (K_a) del ácido.
 - El grado de ionización del mismo.

(A.B.A.U. extr. 17)

Rta.: a) $K_a = 2,6 \cdot 10^{-4}$; b) $\alpha = 5,0 \%$.

Datos

Masa de ácido metanoico

Volumen de disolución

pH de la disolución

Masa molar del ácido metanoico

Cifras significativas: 3

$m(\text{HCOOH}) = 0,230 \text{ g}$

$V = 50 \text{ cm}^3 = 0,0500 \text{ dm}^3$

$\text{pH} = 2,30$

$M(\text{HCOOH}) = 46,0 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Constante de acidez del ácido metanoico

K_a

Grado de disociación

α

Otros símbolos

Concentración de la sustancia X

$[X]$

Ecuaciones

Constante de acidez del ácido metanoico:

$\text{HCOOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$

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

pH

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

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Solución:

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

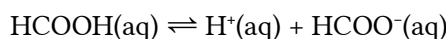
$$2,30 = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]_e = 10^{-2,30} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

La concentración inicial (antes de disociarse) de ácido metanoico es:

$$[\text{HCOOH}]_0 = \frac{n(\text{HCOOH})}{V} = \frac{0,230 \text{ g HCOOH}}{0,0500 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol HCOOH}}{46,0 \text{ g HCOOH}} = 0,100 \text{ mol HCOOH/dm}^3$$

De la estequiometría de la reacción de disociación



se deduce que la concentración de ácido metanoico disociado $[\text{HCOOH}]_d$ es la misma que la de los iones hidrógeno producidos $[\text{H}^+]_e$ y la de los iones metanoato $[\text{HCOO}^-]_e$

$$[\text{HCOOH}]_d = [\text{H}^+]_e = [\text{HCOO}^-]_e = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Escribiendo en una tabla las concentraciones de cada especie:

		HCOOH	\rightleftharpoons	H ⁺	HCOO ⁻	
$[X]_0$	Concentración inicial	0,100		≈ 0	0	mol/dm ³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	$5,00 \cdot 10^{-3}$	\rightarrow	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	mol/dm ³
$[X]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,100 - 5,00 \cdot 10^{-3} = 0,095$		$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	mol/dm ³

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HCOOH}]_e} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 5,00 \cdot 10^{-3}}{0,095} = 2,6 \cdot 10^{-4}$$

b) El grado de disociación es

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,100 \text{ mol/dm}^3} = 0,050 = 5,0 \%$$

9. Para una disolución acuosa de concentración $0,200 \text{ mol/dm}^3$ de ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico), calcula:

a) El grado de ionización del ácido en disolución y el pH de la misma.

b) ¿Qué concentración debe tener una disolución de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) para dar un pH igual al de la disolución de ácido láctico de concentración $0,200 \text{ mol/dm}^3$?

$$K_a(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}) = 3,2 \cdot 10^{-4}; K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,42 \cdot 10^{-5}.$$

(A.B.A.U. ord. 17)

Rta.: a) $\alpha = 3,92 \%$; pH = 2,11; b) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_0 = 0,965 \text{ mol/dm}^3$.

Datos

Concentración de ácido láctico

Constante de acidez del ácido láctico

Constante de acidez del ácido benzoico

Cifras significativas: 3

$$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_0 = 0,200 \text{ mol/dm}^3$$

$$K_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 3,20 \cdot 10^{-4}$$

$$K_a(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = 6,42 \cdot 10^{-5}$$

Incógnitas

pH de la disolución de ácido láctico

Grado de disociación del ácido láctico

Concentración de la disolución de ácido benzoico del incluso pH

pH

α

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$

Otros símbolos

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

Cantidad de sustancia disociada

Cantidad inicial

Concentración de la sustancia X

Concentración inicial de ácido benzoico

x

n_d

n_0

$[\text{X}]$

c_0

Ecuaciones

Constante de acidez del ácido: $\text{H}_a\text{A}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$

pH

pOH

Grado de disociación

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{H A}]_e}$$

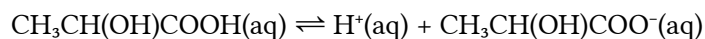
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

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

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Solución:

a) El ácido láctico es un ácido débil, y se disocia en agua según la ecuación:



Llamando x a la concentración de ácido que se disocia, se puede escribir:

		$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	\rightleftharpoons	H^+	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	0,200		0	0	mol/dm^3
$[\text{X}]_d$	Concentración disociada o formada	x	\rightarrow	x	x	mol/dm^3
$[\text{X}]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,200 - x$		x	x	mol/dm^3

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]_e}$$

Sustituyendo las concentraciones en el equilibrio

$$3,20 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,200 - x}$$

En una primera aproximación se puede suponer que x es despreciable frente a 0,200 y resolver la ecuación

$$3,20 \cdot 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,200}$$

que da:

$$x \approx \sqrt{0,200 \cdot 3,20 \cdot 10^{-4}} = 0,00800 \text{ mol/dm}^3$$

Al calcular el grado de ionización

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{0,00800 \text{ mol/dm}^3}{0,200 \text{ mol/dm}^3} = 0,0400 = 4,00 \%$$

No es despreciable, por lo que habría que resolver la ecuación

$$x^2 + 3,20 \cdot 10^{-4} \cdot x - 6,4 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-3,20 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(3,20 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 6,40 \cdot 10^{-5}}}{2}$$

La solución positiva es:

$$x = 0,00784$$

El grado de ionización vale:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{0,00784 \text{ mol/dm}^3}{0,200 \text{ mol/dm}^3} = 0,039 \approx 3,92 \%$$

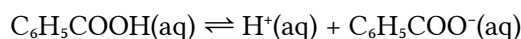
La concentración de iones hidrógeno es:

$$[\text{H}^+]_e = x = 0,00784 \text{ mol/dm}^3$$

El pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0,00784) = 2,11$$

b) La disolución de ácido benzoico que tiene el mismo pH tendrá la misma concentración de ion hidrógeno, y también de ion benzoato, por ser un ácido monoprótico.



$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_e = [\text{H}^+]_e = 0,00784 \text{ mol/dm}^3$$

Llamando c_0 a la concentración inicial de ácido benzoico, se puede escribir:

		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	\rightleftharpoons	H^+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	c_0		0	0	mol/dm^3
$[\text{X}]_d$	Concentración disociada o formada	x	\rightarrow	x	x	mol/dm^3
$[\text{X}]_e$	Concentración en el equilibrio	$c_0 - x$		0,00784	0,00784	mol/dm^3

Se ve que

$$x = 0,00784 \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]_e \cdot [H^+]_e}{[C_6H_5COOH]_e}$$

Sustituyendo el valor de la constante y las concentraciones en el equilibrio, queda

$$6,42 \cdot 10^{-5} = \frac{0,00784 \cdot 0,00784}{c_0 - 0,00784}$$

Despejando

$$[C_6H_5COOH]_0 = c_0 = 0,965 \text{ mol/dm}^3$$

Análisis: El resultado tiene sentido, porque como el ácido benzoico es más débil que el ácido láctico ($K_a(C_6H_5COOH) = 6,42 \cdot 10^{-5} < 3,2 \cdot 10^{-4} = K_a(CH_3CH(OH)COOH)$), su concentración tiene que ser mayor que $0,200 \text{ mol/dm}^3$ para dar el mismo pH.

● Mezclas ácido base

1. Calcula:

- El pH de una disolución de hidróxido de sodio de concentración $0,010 \text{ mol/dm}^3$.
- El pH de una disolución de ácido clorhídrico de concentración $0,020 \text{ mol/dm}^3$.
- El pH de la disolución obtenida al mezclar 100 cm^3 de la disolución de hidróxido de sodio de concentración $0,010 \text{ mol/dm}^3$ con 25 cm^3 de la disolución de ácido clorhídrico de concentración $0,020 \text{ mol/dm}^3$.

Dato: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

(A.B.A.U. ord. 18)

Rta.: a) pH = 12; b) pH = 1,7; c) pH = 11,6.

Datos

Concentración de la disolución de NaOH

Volumen que se mezcla de la disolución de NaOH

Concentración de la disolución de HCl

Volumen que se mezcla de la disolución de HCl

Cifras significativas: 3

$$[NaOH] = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$$

$$V_b = 100 \text{ cm}^3 = 0,100 \text{ dm}^3$$

$$[HCl] = 0,0200 \text{ mol/dm}^3$$

$$V_a = 25,0 \text{ cm}^3 = 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

Incógnitas

pH de la disolución de NaOH

pH_b

pH de la disolución de HCl

pH_a

pH de la mezcla

pH₃

Ecuaciones

pH

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

pOH

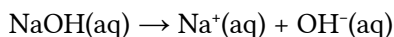
$$pOH = -\log[OH^-]$$

Producto iónico del agua

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}; pH + pOH = 14$$

Solución:

a) El hidróxido de sodio es una base fuerte que se disocia totalmente:



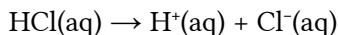
El pOH de la disolución de NaOH valdrá:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[NaOH] = -\log(0,0100) = 2,000$$

Por tanto, su pH será:

$$\text{pH} = 14,000 - \text{pOH} = 14,000 - 2,000 = 12,000$$

b) El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que se disocia totalmente:



El pH de la disolución de HCl valdrá:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{HCl}] = -\log(0,0200) = 1,700$$

c) Se estudia la reacción entre el HCl y el NaOH para ver qué reactivo está en exceso,

En 25 cm³ de la disolución de HCl hay: $n = 0,0250 \text{ dm}^3 \cdot 0,0200 \text{ mol/dm}^3 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl}$

En 100 cm³ de la disolución de NaOH hay: $n' = 0,100 \text{ dm}^3 \cdot 0,0100 \text{ mol/dm}^3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$

Suponiendo volúmenes aditivos

$$V_t = 25,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} + 100 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH} = 125 \text{ cm}^3 = 0,125 \text{ dm}^3 \text{ de mezcla.}$$

		HCl	NaOH	→	Na ⁺	Cl ⁻	H ₂ O	
n_0	Cantidad inicial	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$		0	0		mol
n_r	Cantidad que reacciona o se forma	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$		$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	mol
n_f	Cantidad al final de la reacción	0	$5,0 \cdot 10^{-4}$		$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$		mol

La concentración final de hidróxido de sodio es:

$$[\text{NaOH}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH} / 0,125 \text{ dm}^3 \text{ D} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

El pOH de la disolución final valdrá:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log[\text{NaOH}] = -\log(4,0 \cdot 10^{-3}) = 2,40$$

Por tanto, su pH será:

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,000 - 2,40 = 11,60$$

◇ CUESTIONES

1. Dadas dos disoluciones, una de ácido nítrico y otra de HNO_2 ($K_a(\text{HNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$), razone cuál de ellas tendrá un pH menor si ambas tienen la misma concentración inicial.

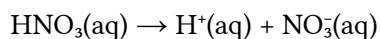
(A.B.A.U. extr. 23)

Solución:

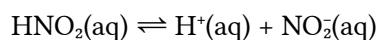
El pH da disolución del ácido fuerte es menor.

Un pH ácido es menor que 7. Cuanto más alejado de 7 esté, más ácido será.

El ácido nítrico es un ácido fuerte y está totalmente disociado.



El HNO_2 , ácido nitroso, es un ácido débil y está solo parcialmente disociado.



Cuanto más débil sea el ácido, menor serán su constante de acidez, su grado de disociación y la concentración de iones H^+ .

Se comparan los pH de disoluciones de concentración 1 mol/dm³ de los dos ácidos.

El ácido nítrico está totalmente disociado. La concentración de iones hidrógeno, en la disolución de concentración 1 mol/dm³ de ácido nítrico valdrá:

$$[\text{H}^+]_1 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Si llamamos c_0 a la concentración de la disolución de ácido nitroso, la concentración (c) de ácido disociado se puede expresar en función del grado (α) de disociación como, $c = \alpha \cdot c_0$, y las concentraciones en el equilibrio serían:

		HNO_2	\rightleftharpoons	H^+	NO_2^-	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	c_0		≈ 0	0	mol/dm ³
$[\text{X}]_d$	Concentración disociada o formada	$\alpha \cdot c_0$	\rightarrow	$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm ³
$[\text{X}]_e$	Concentración en el equilibrio	$c_0 (1 - \alpha)$		$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm ³

El grado de disociación (α) puede calcularse a partir de la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HA}]_e} = \frac{(c_0 \cdot \alpha)^2}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si el grado de disociación α es suficientemente pequeño, $\alpha < 0,05 = 5 \%$, queda:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{1}} = 0,027$$

La concentración de iones hidrógeno, en la disolución de concentración 1 mol/dm³ de ácido nitroso valdrá:

$$[\text{H}^+]_2 = \alpha \cdot c_0 = 0,027 \cdot 1 = 0,027 \text{ mol/dm}^3$$

Los pH de las dos disoluciones valdrían:

$$\text{HNO}_3 \quad \text{pH}_1 = -\log[\text{H}^+]_1 = -\log(1) = 0$$

$$\text{HNO}_2 \quad \text{pH}_2 = -\log[\text{H}^+]_2 = -\log(1 \cdot 0,027) = 1,6$$

El pH del ácido débil está más cerca de 7, es mayor que el del ácido fuerte.

2. Razona mediante las reacciones correspondientes el pH que tendrán las disoluciones acuosas de las siguientes especies químicas: NaNO_3 y NH_4NO_3 .

(A.B.A.U. extr. 22)

Solución:

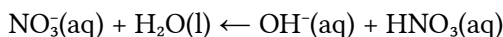
El nitrato de sodio tendrá pH neutro. Tanto el ion nitrato como el ion sodio vienen de especies fuertes (el Na^+ de la base fuerte hidróxido de sodio y el NO_3^- del ácido fuerte HNO_3), y no reaccionan con el agua.

El nitrato de amonio tendrá carácter ácido.

Al disolverse el nitrato de amonio, (compuesto iónico), sus iones se solvatarán y se separarán.

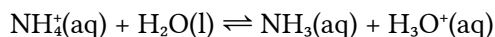


El ion nitrato proviene de un ácido fuerte (el ácido nítrico), y el posible equilibrio está totalmente desplazado hacia la izquierda.



No se hidroliza.

Pero el ion amonio proviene de una base débil (el amoníaco), y se hidroliza.



Este equilibrio produce exceso de iones oxonio, lo que confiere a la disolución un carácter ácido.

3. De las siguientes sustancias: PO_4^{3-} , HNO_2 y HCO_3^- , una es ácida, otra básica y otra anfótera según la teoría de Brönsted-Lowry. Razona cuál es cada una, escribiendo los equilibrios que así lo demuestren.

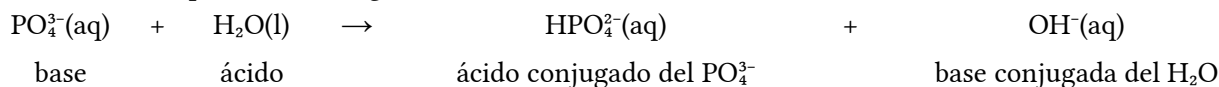
(A.B.A.U. ord. 21)

Solución:

En la definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido es la sustancia que cede un ion hidrógeno a una base siendo los productos de la reacción sus especies conjugadas. Un proceso ácido-base es solo un intercambio de iones hidrógeno.

Su reacción con una sustancia anfótera como el agua sería:

PO_4^{3-} : básica. Acepta iones hidrógeno.



4. Justifica si la siguiente afirmación es verdadera o falsa:

En el equilibrio: $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ la especie HSO_4^- actúa como una base y la molécula de agua como un ácido de Brönsted-Lowry.

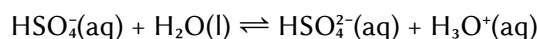
(A.B.A.U. extr. 20)

Solución:

Falsa.

En la definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido es la sustancia que cede un ion hidrógeno a una base siendo los productos de la reacción sus especies conjugadas. Un proceso ácido-base es solo un intercambio de iones hidrógeno.

En el equilibrio:



El ion HSO_4^- cede un ion hidrógeno a la molécula de agua. Actúa como ácido.

La molécula de agua acepta el ion hidrógeno actuando como base.

5. b) Indica si el pH de una disolución de NH_4Cl será ácido, básico o neutro.

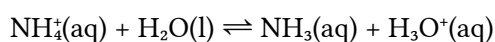
(A.B.A.U. ord. 20)

Solución:

b) Al disolverse en agua el cloruro de amonio produce:



Como el ion NH_4^+ procede del hidróxido de amonio NH_4OH que es una base débil, se comporta como un ácido relativamente fuerte frente al agua



La concentración de iones oxonio en la disolución aumenta y el pH de la disolución será ácido.

6. Para las sales NaCl y NH_4NO_3 :

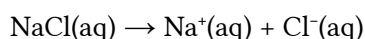
a) Escribe las ecuaciones químicas de su disociación en agua.

b) Razona si las disoluciones obtenidas serán ácidas, básicas o neutras.

(A.B.A.U. extr. 19)

Solución:

a) Para el cloruro de sodio:



El nitrato de amonio



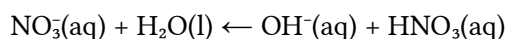
b) El cloruro de sodio tendrá pH neutro. Tanto el ion cloruro como el ion sodio vienen de especies fuertes (el Na^+ de la base fuerte hidróxido de sodio y el Cl^- del ácido fuerte HCl), y no reaccionan con el agua.

El nitrato de amonio tendrá carácter ácido.

Al disolverse el nitrato de amonio, (compuesto iónico), sus iones se solvatarán y se separarán.

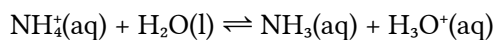


El ion nitrato proviene de un ácido fuerte (el ácido nítrico), y el posible equilibrio



está totalmente desplazado hacia la izquierda. No se hidroliza.

Pero el ion amonio proviene de una base débil (el amoniaco), y se hidroliza.



Este equilibrio produce exceso de iones oxonio, lo que confiere a la disolución un carácter ácido.

7. b) Razona si la siguiente afirmación es correcta: a igual concentración molar, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de su disolución acuosa.

(A.B.A.U. extr. 18)

Solución:

b) No.

Un pH ácido es menor que 7. Cuanto más alejado de 7 esté, más ácido será.

Cuanto más débil sea el ácido, menor serán su constante de acidez, su grado de disociación y la concentración de iones H^+ .

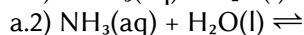
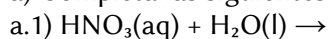
Comparando los pH de disoluciones de concentración $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de dos ácidos, uno de ellos disociado un 1 % y el otro más débil disociado un 0,1 %, queda:

$$\text{pH}_1 = -\log[\text{H}^+]_1 = -\log(0,1 \cdot 0,01) = 3$$

$$\text{pH}_2 = -\log[\text{H}^+]_2 = -\log(0,1 \cdot 0,001) = 4$$

El pH del más débil estará más cerca de 7 y será mayor que el pH del más fuerte.

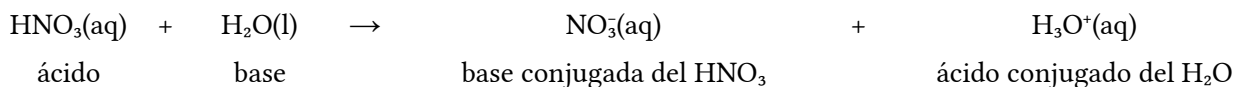
8. a) Completa las siguientes reacciones e identifica los pares conjugados ácido-base.



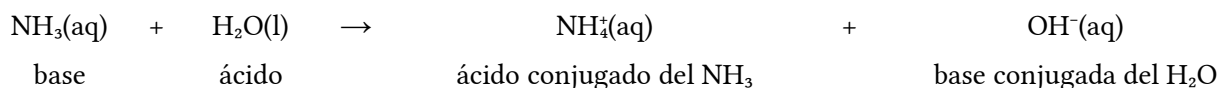
(A.B.A.U. ord. 18)

Solución:

a.1)



a.2)



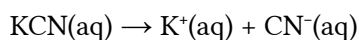
9. c) Justifica el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de KCN.

(A.B.A.U. extr. 17)

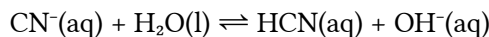
Solución:

c) Básico

El cianuro de potasio es una sal que procede de una base fuerte (KOH) y un ácido débil (HCN). Se disocia totalmente en agua.



Pero el ion cianuro (base conjugada del ácido cianhídrico) es lo suficientemente fuerte como para romper las moléculas de agua.



10. b) Justifica si la disolución obtenida al disolver NaNO_2 en agua será ácida, neutra o básica.

(A.B.A.U. ord. 17)

Solución:

b) El nitrito de sodio tendrá carácter básico.

Al disolverse el nitrito de sodio (compuesto iónico), sus iones se separarán y se solvatarán:

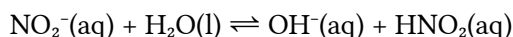


El ion sodio proviene de una base fuerte (el hidróxido de sodio), y el posible equilibrio.



está totalmente desplazado hacia la izquierda. No se hidroliza.

Pero el ion nitrito proviene de uno ácido débil (el ácido nitroso), y se hidroliza



Este equilibrio produce exceso de iones hidróxido, lo que da a la disolución un carácter básico.

♦ **LABORATORIO**

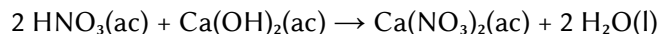
- Para neutralizar 150 cm^3 de una disolución de ácido nítrico de concentración $0,010 \text{ mol/dm}^3$ se gastaron 15 cm^3 de una disolución de hidróxido de calcio de concentración desconocida.
 - Escribe la reacción que tiene lugar y calcule la concentración molar de la disolución del hidróxido de calcio.
 - Indica el material que emplearía y explica el procedimiento experimental para realizar la valoración.

(A.B.A.U. ord. 23)

Rta.: $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0,050 \text{ mol/dm}^3$ (D).

Solución:

a) La reacción ajustada es:



Cálculos previos a la valoración: Los moles de hidróxido de calcio necesarios para neutralizar 150 cm^3 de ácido nítrico de concentración $0,010 \text{ mol/dm}^3$ son:

$$n = 150 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,010 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ dm}^3 \text{ D HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol HNO}_3} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol D Ca}(\text{OH})_2$$

La concentración molar de la disolución del hidróxido de calcio será:

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol D Ca}(\text{OH})_2}{15 \text{ cm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,050 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2/\text{cm}^3 \text{ D}$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta se miden 150 cm^3 de disolución de ácido nítrico y se vierten en un matraz erlenmeyer de 250 cm^3 . Se añaden dos gotas de fenoltaleína y la disolución permanecerá incolora. Se llena una bureta de 25 cm^3 con disolución de hidróxido de calcio, de concentración desconocida, por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer unos 12 cm^3 sobre el erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de hidróxido de calcio en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta

que el contenido del erlenmeyer adquiere un color rosado. Se anota el volumen de hidróxido de calcio gastado (p. ej. 15,2 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con hidróxido de calcio hasta el cero. Se miden otros 150 cm³ de ácido nítrico con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 14,5 cm³). Ahora se deja caer la disolución de hidróxido de calcio gota a gota mientras se hace rotar el erlenmeyer, hasta que la fenolftaleína cambie de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma cómo volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

Material: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 200 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 250 cm³, disolución de fenolftaleína.

2. Se emplea una disolución de ácido nítrico de riqueza 2 % en masa y densidad 1,009 g/cm³ para neutralizar 50 cm³ de una disolución de concentración 0,25 mol/dm³ de hidróxido de bario.
 - a) Escribe la reacción química que tiene lugar y calcula el volumen de la disolución de ácido nítrico gastado.
 - b) Describe el procedimiento experimental y nombra el material necesario para realizar la valoración. (A.B.A.U. extr. 22)

Rta.: a) $V = 78 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$.

Solución:

a) Se calcula primero la concentración de la disolución de ácido nítrico.

Tomando cómo base de cálculo un volumen de 1 dm³ de disolución de ácido nítrico del 2 % de riqueza en masa y densidad 1,009 g/cm³, se calcula primero la masa de la disolución:

$$m = 1000 \text{ m}^3 \cdot 1,009 \text{ g/cm}^3 = 1009 \text{ g D}$$

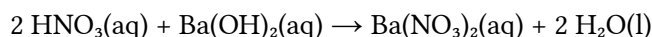
La masa de ácido nítrico contenido en ella es, suponiendo 2 cifras significativas:

$$m' = 2,0 \% \cdot 1009 \text{ g} = 20 \text{ g HNO}_3$$

La concentración de la disolución es:

$$[\text{HNO}_3] = \frac{20 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 0,32 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{dm}^3 \text{ D}}$$

La reacción de neutralización es:



El volumen de disolución de ácido nítrico de concentración 0,32 mol/dm³ gastado en la neutralización de 50 cm³ de la disolución de hidróxido de bario de concentración 0,25 mol/dm³ es:

$$V = 50,0 \text{ cm}^3 \text{ D Ba}(\text{OH})_2 \cdot \frac{0,25 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D Ba}(\text{OH})_2} \cdot \frac{2 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3}{0,32 \text{ mol HNO}_3} = 78 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$$

b) **Procedimiento de valoración:** Con una pipeta se miden 50 cm³ de la disolución de Ba(OH)₂ y se vierten en un matraz erlenmeyer de 250 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y el color de la disolución girará a rosa fucsia. Se llena una bureta de 100 cm³ con disolución de HNO₃ de concentración 0,32 mol/dm³ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer hasta un 75 cm³ sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de HNO₃ en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el contenido del erlenmeyer pierda el color rosado. Se anota el volumen de HNO₃ gastado (p. ej. 78,2 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con HNO₃ hasta el cero. Se miden otros 50 cm³ de Ba(OH)₂ con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 77,5 cm³). Ahora se deja caer el HNO₃ gota a gota mientras se hace rotar el erlenmeyer, hasta que la fenolftaleína cambie de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma cómo volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

Material: Bureta (1) de 100 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 50 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 250 cm³, disolución de fenolftaleína.

3. Se toman 30,0 cm³ de una disolución de HCl de concentración 6,0 mol/dm³ y se diluyen con agua hasta un volumen final de 250 cm³. 25,0 cm³ de esta disolución diluida necesitaron 20,0 cm³ de una disolución de hidróxido de calcio para su neutralización.
- a) Escribe la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar de la disolución de la base.
- b) Nombra y dibuja el material necesario e indica el procedimiento empleado para la valoración.

(A.B.A.U. ord. 22)

Rta.: a) [Ca(OH)₂] = 0,45 mol/dm³.

Solución:

Cálculo de dilución:

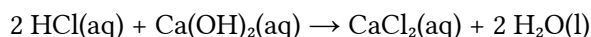
En 30,0 cm³ de disolución de HCl de concentración 6,0 mol/dm³ hay:

$$n(\text{HCl}) = \frac{30,0 \text{ cm}^3 \cdot 6,0 \text{ mol HCl}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} = 0,18 \text{ mol HCl}$$

Al disolverse en agua hasta 250 cm³ (=0,250 dm³) la concentración de la disolución obtenida será:

$$[\text{HCl}] = 0,18 \text{ mol HCl} / 0,250 \text{ dm}^3 = 0,72 \text{ mol/dm}^3$$

a) La reacción ajustada es



Cálculos: Si se gastaron 25,0 cm³ de disolución de ácido clorhídrico de concentración 0,72 mol/dm³, la cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(\text{HCl}) = 25,0 \text{ cm}^3 \cdot 0,72 \text{ mol HCl} / 1000 \text{ cm}^3 = 0,018 \text{ mol HCl}$$

La cantidad de hidróxido de calcio que reacciona es:

$$n(\text{Ca(OH)}_2) = 0,018 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ mol HCl}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ca(OH)}_2$$

Y la concentración de la disolución de Ca(OH)₂ es:

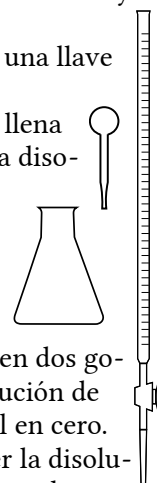
$$[\text{Ca(OH)}_2] = \frac{9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ca(OH)}_2}{20,0 \text{ cm}^3} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,45 \text{ mol Ca(OH)}_2 / \text{dm}^3$$

Material: 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 fenolftaleína.

La bureta es un tubo estrecho graduado con una boca superior algo más ancha para llenarlo y una llave de paso en la parte inferior para poder vaciarla.

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser graduado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución.

El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.



Procedimiento de valoración: Con una pipeta de 25 cm³ se miden 25,0 cm³ de disolución de HCl de concentración 0,72 mol/dm³ y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución no cambia de color. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de Ca(OH)₂ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer 19 cm³ sobre el erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de Ca(OH)₂ en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer pase a rosa fucsia. Se anota el volumen de Ca(OH)₂ gastado (p. ej. 20,5 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con Ca(OH)₂ hasta el cero. Se miden otros 25 cm³ de HCl con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo la bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 19,8 cm³). Ahora se deja caer el Ca(OH)₂ go-

ta a gota mientras se hace rotar al erlenmeyer, hasta que el indicador vire de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

4. Al valorar 20,0 cm³ de una disolución de Ca(OH)₂ se gastan 18,1 cm³ de una disolución de HCl de concentración 0,250 mol/dm³.

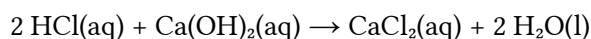
- a) Escribe la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar de la disolución de la base.
b) Indica el material y reactivos necesarios, dibuja el montaje y explica el procedimiento realizado.

(A.B.A.U. extr. 21)

Rta.: a) [Ca(OH)₂] = 0,113 mol/dm³ (D)

Solución:

- a) La reacción ajustada es



Cálculos: Si se gastaron 18,1 cm³ de disolución de ácido clorhídrico de concentración 0,250 mol/dm³ la cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(\text{HCl}) = 18,1 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \frac{0,250 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}} = 4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

La cantidad de hidróxido de calcio que reacciona es:

$$n(\text{Ca(OH)}_2) = 4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ mol HCl}} = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ca(OH)}_2$$

Y la concentración de la disolución de HCl es

$$[\text{HCl}] = \frac{2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{20,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,113 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta de 20 cm³ se miden 20,0 cm³ de disolución de Ca(OH)₂ y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución se volverá de color rosa fucsia. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de HCl de concentración 0,250 mol/dm³ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer 17 cm³ sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de HCl en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer desaparezca. Se anota el volumen de HCl gastado (p. ej. 18,5 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con HCl hasta el cero. Se miden otros 20 cm³ de Ca(OH)₂ con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 18,0 cm³). Ahora se deja caer HCl gota a gota mientras se hace rotar al erlenmeyer, hasta que el indicador gire de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

Material: Bureta (1) de 25 cm³ (escalonada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 20 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de fenolftaleína.

La bureta es un tubo estrecho graduado con una boca superior algo más ancha para llenarlo y una llave de paso en la parte inferior para poder vaciarla.

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser escalonado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución.

El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.

5. Se preparan 100 cm³ de una disolución de HCl disolviendo, en agua, 10 cm³ de un HCl comercial de densidad 1,19 g·cm⁻³ y riqueza 36 % en peso. 20 cm³ de la disolución de ácido preparada se valoran con una disolución de NaOH de concentración 0,8 mol/dm³.

- Calcula la concentración molar de la disolución de ácido valorada, escribe la reacción que tiene lugar en la valoración y calcula el volumen gastado de la disolución de NaOH.
- Indica el procedimiento a seguir en el laboratorio para la valoración del ácido indicando el material y reactivos.

(A.B.A.U. ord. 21)

Rta.: a) $[HCl] = 1,2 \text{ mol/dm}^3$; $V = 29 \text{ cm}^3$ D NaOH

Solución:

Cálculo de dilución:

En 10 cm^3 de disolución comercial de HCl de densidad $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y riqueza 36 % en masa hay:

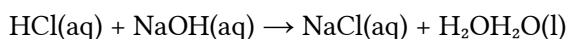
$$n(HCl) = 10 \text{ cm}^3 \cdot 1,19 \text{ g/cm}^3 \cdot \frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g D}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,12 \text{ mol HCl}$$

Al disolverse en agua hasta 100 cm^3 ($= 0,100 \text{ dm}^3$) la concentración de la disolución obtenida será:

$$[HCl] = 0,12 \text{ mol HCl} / 0,100 \text{ dm}^3 = 1,2 \text{ mol/dm}^3$$

Cálculo de la valoración:

La ecuación de la reacción de valoración es:



Para neutralizar 20 cm^3 de HCl de concentración $1,2 \text{ mol/dm}^3$ con NaOH de concentración $0,8 \text{ mol/dm}^3$ se necesitarán:

$$V = 20,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \cdot \frac{1,2 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}}{0,8 \text{ mol NaOH}} = 29 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta se miden 20 cm^3 de disolución de HCl y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm^3 . Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución permanecerá incolora. Se llena una bureta de 25 cm^3 con disolución de NaOH $0,8 \text{ mol/dm}^3$ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer 2 cm^3 sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de NaOH en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el contenido del erlenmeyer adquiera un color rosado. Se anota el volumen de NaOH gastado (p. ej. $3,2 \text{ cm}^3$) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con NaOH hasta el cero. Se miden otros 20 cm^3 de HCl con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. $2,9 \text{ cm}^3$). Ahora se deja caer el HCl gota a gota mientras se hace rotar el erlenmeyer, hasta que la fenolftaleína cambie de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

Material: Bureta (1) de 25 cm^3 (escalonada en $0,1 \text{ cm}^3$), pipeta (1) de 20 cm^3 con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm^3 , disolución de fenolftaleína.

La bureta es un tubo estrecho graduado con una boca superior algo más ancha para llenarlo y una llave de paso en la parte inferior para poder vaciarla.

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser escalonado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución.

El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.

- $2,0 \text{ cm}^3$ de un ácido nítrico del 58 % de riqueza en masa y densidad $1,36 \text{ g/cm}^3$ se diluyen en agua hasta completar 250 cm^3 de disolución.

- Calcula el volumen de disolución de hidróxido de sodio de concentración $0,10 \text{ mol/dm}^3$ necesario para neutralizar 10 cm^3 de la disolución preparada de ácido nítrico, escribiendo la reacción que tiene lugar.
- Describe el procedimiento experimental y nombre el material necesario para realizar la valoración

(A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: $V = 10 \text{ cm}^3$ D NaOH

Solución:

a) Se calcula primero la concentración de la disolución diluida de ácido nítrico.

La masa de los 2,0 cm³ de la disolución de ácido nítrico del 58 % de riqueza en masa y densidad 1,36 g/cm³ es:

$$m = 2,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,36 \text{ g/cm}^3 = 2,7 \text{ g D}$$

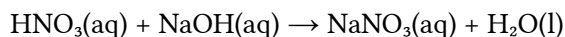
La masa de ácido nítrico contenido en ella es:

$$m' = 58 \% \cdot 2,7 \text{ g} = 1,6 \text{ g HNO}_3$$

La concentración de los 250 cm³ de la disolución diluida es:

$$[\text{HNO}_3] = \frac{1,6 \text{ g HNO}_3}{250 \text{ cm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D}}{10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,10 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{dm}^3 \text{ D}}$$

La reacción de neutralización es:



El volumen de disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,10 mol/dm³ necesario para neutralizar 10 cm³ de la disolución preparada de ácido nítrico es:

$$V = 10,0 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3 \cdot \frac{0,10 \text{ mol HNO}_3}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}}{0,10 \text{ mol NaOH}} = 10 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$$

b) Procedimiento de valoración: Con una pipeta se miden 10 cm³ de disolución de HNO₃ y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución permanecerá incolora. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH 0,10 mol/dm³ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer 9 cm³ sobre el erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de NaOH en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el contenido del erlenmeyer adquiera un color rosado. Se anota el volumen de NaOH gastado (p. ej. 10,2 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con NaOH hasta el cero. Se miden otros 10 cm³ de HNO₃ con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo la bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 9,7 cm³). Ahora se deja caer el HNO₃ gota a gota mientras se hace rotar el erlenmeyer, hasta que la fenolftaleína cambie de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

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

7. 15,0 cm³ de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida se neutralizan con 20,0 cm³ de una disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,10 mol/dm³:

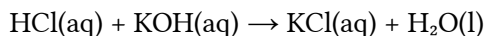
- Escribe la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar de la disolución del ácido.
- Describe los pasos a seguir en el laboratorio para realizar la valoración anterior, nombrando el material y el indicador empleados.

(A.B.A.U. extr. 19)

Rta.: [HCl] = 0,13 mol/dm³

Solución:

a) La reacción ajustada es



Cálculos: Si se gastaron 20,0 cm³ de disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,100 mol/dm³, la cantidad de hidróxido de potasio que reacciona es:

$$n(\text{KOH}) = 20,0 \text{ cm}^3 \text{ D KOH} \cdot \frac{0,100 \text{ mol KOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D KOH}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH}$$

La cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(\text{HCl}) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol KOH}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Y la concentración de la disolución de HCl es

$$[\text{HCl}] = \frac{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{15,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,133 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta de 25 cm³ se miden 15,0 cm³ de disolución de HCl y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de azul de bromotimol y la disolución se volverá de color amarillo. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de KOH de concentración 0,100 mol/dm³ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer 15 cm³ sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de KOH en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer pase a azul. Se anota el volumen de KOH gastado (p. ej. 20,5 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con KOH hasta el cero. Se miden otros 15,0 cm³ de HCl con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de azul de bromotimol. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 19,5 cm³). Ahora se deja caer el KOH gota a gota mientras se hace rotar al erlenmeyer, hasta que el indicador gire de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

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

La bureta es un tubo estrecho graduado con una boca superior algo más ancha para llenarlo y una llave de paso en la parte inferior para poder vaciarla.

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser graduado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución.

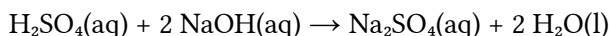
El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.

8. En la valoración de 20,0 cm³ de una disolución de ácido sulfúrico se gastan 30,0 cm³ de una disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,50 mol/dm³.

- Escribe la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar del ácido.
- Describe el procedimiento experimental y nombra el material necesario para realizar la valoración. (A.B.A.U. ord. 18)

Solución:

- a) La reacción ajustada es:



Cálculos: Si para neutralizar 30,0 cm³ de NaOH de concentración 0,50 mol/dm³ se necesitan 20,0 cm³ de disolución de ácido sulfúrico, la concentración del ácido es:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 30,0 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH} \frac{0,50 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NaOH}} \frac{1}{20,0 \text{ cm}^3 \text{ D H}_2\text{SO}_4} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,375 \text{ mol/dm}^3$$

Procedimiento de valoración: Se llena una bureta de 50 cm³ con la disolución de NaOH de concentración 0,50 mol/dm³ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel se encuentre en el cero. Se vierten 30,0 cm³ en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución tomará un color violeta. Se llena otra bureta de 25 cm³ con la disolución de H₂SO₄. Se dejan caer 15 cm³ sobre el erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de H₂SO₄ en pequeños chorros mientras se hace rotar al erlenmeyer hasta que el contenido del erlenmeyer quede incoloro. Se anota el volumen de H₂SO₄ gastado (p. ej. 20,6 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelven a llenar las buretas de 50 cm³ con la disolución de NaOH y la de 25 cm³ con H₂SO₄ hasta el cero. Se vierten otros 30,0 cm³ de NaOH en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo la bureta de 25 cm³ y

se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 19,5 cm³). Ahora se deja caer el H₂SO₄ gota a gota mientras se rota el erlenmeyer, hasta que la fenolftaleína pierda el color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

Material: Buretas (2) de 25 cm³ y 50 cm³ (graduadas en 0,1 cm³), matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de fenolftaleína.

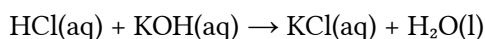
9. En la valoración de 25,0 cm³ de una disolución de ácido clorhídrico se gastan 22,1 cm³ de una disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,100 mol/dm³.

- Indica la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar de la disolución del ácido.
- Detalla el material y los reactivos necesarios, así como el procedimiento para llevar a cabo a valoración en el laboratorio.

(A.B.A.U. ord. 17)

Solución:

a) La reacción ajustada es



Cálculos: Si se gastaron 22,1 cm³ de disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,100 mol/dm³, la cantidad de hidróxido de potasio que reacciona es:

$$n(\text{KOH}) = 22,1 \text{ cm}^3 \text{ D KOH} \frac{0,100 \text{ mol KOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D KOH}} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH}$$

La cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(\text{HCl}) = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Y la concentración de la disolución de HCl es

$$[\text{HCl}] = \frac{2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{25,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,0884 \text{ mol HCl/dm}^3$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta de 25 cm³ se miden 25,0 cm³ de disolución de HCl y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de azul de bromotimol y la disolución se volverá de color amarillo. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de KOH de concentración 0,100 mol/dm³ por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer 20 cm³ sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de KOH en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer pase a azul. Se anota el volumen de KOH gastado (p. ej. 22,5 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con KOH hasta el cero. Se miden otros 25,0 cm³ de HCl con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de azul de bromotimol. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 22,0 cm³). Ahora se deja caer el KOH gota a gota mientras se hace rotar al erlenmeyer, hasta que el indicador cambie de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

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

La bureta es un tubo estrecho graduado con una boca superior algo más ancha para llenarlo y una llave de paso en la parte inferior para poder vaciarla.

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser graduado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución.

El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.

ACLARACIONES

Los datos de los enunciados de los problemas no suelen tener un número adecuado de cifras significativas. Por eso he supuesto que los datos tienen un número de cifras significativas razonables, casi siempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en ciertos casos, con amplio margen de incertidumbre. Así que cuando tomo un dato como $V = 1 \text{ dm}^3$ y lo reescribo como:

Cifras significativas: 3

$$V = 1,00 \text{ dm}^3$$

lo que quiero indicar es que supongo que el dato original tiene tres cifras significativas (no que las tenga en realidad) para poder realizar los cálculos con un margen de incertidumbre más pequeño que el que tendría si lo tomara tal como lo dan. (1 dm^3 tiene una sola cifra significativa, y una incertidumbre relativa del ¡100 %! Como las incertidumbres se acumulan a lo largo del cálculo, la incertidumbre final sería inadmisiblemente. Entonces, ¿para qué realizar los cálculos? Con una estimación sería suficiente).

Cuestiones y problemas de las [Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad](#) (A.B.A.U. y P.A.U.) en Galicia.

[Respuestas](#) y composición de [Alfonso J. Barbadillo Marán](#).

Algunos cálculos se hicieron con una [hoja de cálculo](#) de [LibreOffice](#) u [OpenOffice](#) del mismo autor.

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión [CLC09](#) de Charles Lalanne-Cassou.

La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de [traducindote](#), de Óscar Hermida López.

Se procuró seguir las [recomendaciones](#) del Centro Español de Metrología (CEM)

Se consultó el chat de BING y se usaron algunas respuestas en las cuestiones.

Actualizado: 17/08/23

Sumario

ÁCIDO BASE

PROBLEMAS.....	1
<i>Ácido o base débil</i>	1
<i>Mezclas ácido base</i>	15
CUESTIONES.....	16
LABORATORIO.....	20

Índice de pruebas A.B.A.U.

2017.....	
1. (ord.).....	13, 20, 27
2. (extr.).....	12, 19
2018.....	
1. (ord.).....	15, 19, 26
2. (extr.).....	10, 19
2019.....	
1. (ord.).....	5
2. (extr.).....	8, 18, 25
2020.....	
1. (ord.).....	7, 18
2. (extr.).....	18, 24
2021.....	
1. (ord.).....	17, 24
2. (extr.).....	4, 23
2022.....	
1. (ord.).....	2, 22
2. (extr.).....	17, 21
2023.....	
1. (ord.).....	1, 20
2. (extr.).....	16