

AB5

81. El ácido sulfúrico es un ácido diprótico. En su primera disociación es un ácido fuerte pero la segunda su constante ácida vale $1,2 \cdot 10^{-2}$. Por lo tanto la concentración de hidrógeno sulfato presente en una disolución 0,1M del ácido, será aproximadamente en mol.L⁻¹:

- a) 0,09 b) 0,10 c) 0,11 d) 0,08

mientras que el pH de la misma será:

- a) 1 b) 0,98 c) 0,96 d) 0,94

Solución

Primera disociación. No hay equilibrio : $H_2SO_4 \Rightarrow HSO_4^- + H^+$, $[H^+] = [HSO_4^-]$ concentración del ácido = $M = 0,1$

Segunda disociación: $HSO_4^- \Leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$

$$K_a = 1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{M\alpha \cdot (M\alpha + M)}{M(1-\alpha)} = \frac{M\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha} \text{ Resolviendo la ecuación de segundo grado, } \alpha = 0,086$$

La concentración de hidrógeno sulfato es $M(1-\alpha) = 0,1(1-0,086) = 0,0914 \text{ mol.L}^{-1}$

y el $pH = -\log(M+M\alpha) = 0,96$ como se indica en c. Si se despreciara la segunda disociación el $pH = 1$

Se puede observar que para concentraciones pequeñas (ácido diluido), prácticamente la segunda disociación es despreciable, y el pH se modifica muy poco.

82. Ácido selénico puro es un sólido que forma cristales hexagonales y funde a 58°C, y es todavía más higroscópico que el ácido sulfúrico, aunque se comporte con éste en sus disociaciones. La primera, prácticamente completa y la segunda con una $K_2 = 8,9 \cdot 10^{-3}$. Si consideras como especies en una disolución acuosa 0,01M



Dirás que las concentraciones finales de estas 5 especies están en este orden

- a) $1 > 2 > 3 > 4 > 5$ b) $5 > 3 > 2 > 1 > 4$ c) $3 > 2 > 5 > 4 > 1$ d) $3 = 2 > 1 > 5 > 4$

Solución

Primera disociación. No hay equilibrio : $H_2SeO_4 \Rightarrow HSeO_4^- + H^+$, $[H^+] = [HSeO_4^-]$ concentración del ácido = $M = 0,01M$

Segunda disociación, lo que reacciona es $M\alpha$ $HSeO_4^- \Leftrightarrow SeO_4^{2-} + H^+$

$$K_a = 8,9 \cdot 10^{-3} = \frac{M\alpha \cdot (M\alpha + M)}{M(1-\alpha)} = \frac{M\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha} \text{ Resolviendo la ecuación de segundo grado, } \alpha = 0,39$$

Por lo tanto las concentraciones de las especies pedidas serán:

La de $H_2SeO_4 = 0$, ya que se disocia totalmente.

$$HSeO_4^- = M(1-\alpha) = 0,01(1-0,39) = 0,0061 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$SeO_4^{2-} = M\alpha = 0,01(0,39) = 0,0039 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$H_3O^+ = M(1+\alpha) = 0,01(1+0,39) = 0,0139 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$OH^- = 10^{-14} / M(1+\alpha) = \frac{10^{-14}}{0,0139} = 7,19 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

Por lo que $3 > 2 > 5 > 4 > 1$. Como se propone en c

83. Si se dispone de una disolución de hidrógenosulfato sódico 0,01M, sal ácida muy característica, si segunda constante de disociación del ácido sulfúrico es $1,02 \cdot 10^{-2}$, dirás que el pH de dicha disolución es :

- a) 2 b) 1,8 c) 2,1 d) 2,2

Solución

Dado que es una sal completamente disociada $HSO_4^- \Rightarrow SO_4^{2-} + H^+$. Si partimos de una concentración inicial $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, se disociará x , quedando $0,01-x$, y formándose $x \text{ mol.L}^{-1}$ de productos. Al aplicar la K , y resolver la ecuación $x = 6,23 \cdot 10^{-3}$, y el pH será 2,2 como se indica en d.

84. El ácido selenioso se encuentra en estado sólido formando cristales hexagonales, muy soluble en agua, presenta dos constantes de disociación, K_1 y K_2 , respectivamente $3 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-8}$. Si consideramos las especies procedentes del propio ácido:

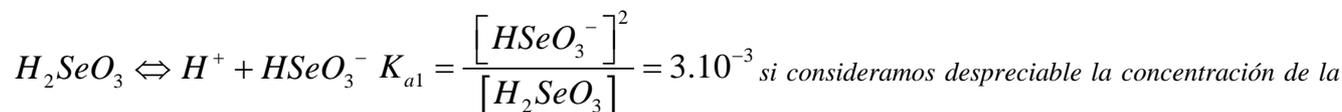


podrás asegurar que las concentraciones finales cuando se disuelve 1 mol de ácido carbónico en 10L de agua se encuentran en la relación:



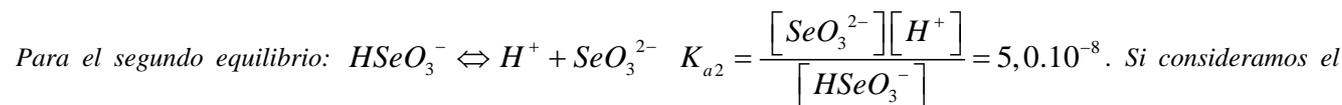
Solución

Primer equilibrio:

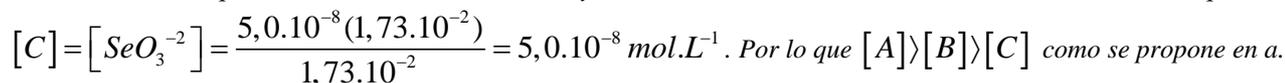


forma disociada, frente a la sin disociar; $[B] = [HSeO_3^-] = \sqrt{(3 \cdot 10^{-3})(0,1)} = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

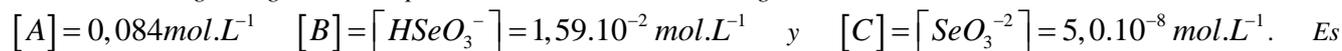
Por lo que $[A] = 0,1 - 0,0173 = 0,0827 \text{ mol.L}^{-1}$



valor tan pequeño de la segunda constante de equilibrio lo que presupone que la concentración de la forma disociada es mucho menor que la de $HSeO_3^-$, y si sustituimos el valor anterior, nos queda que

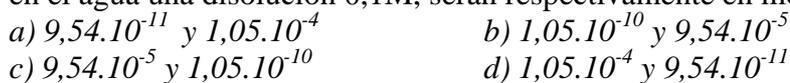


Si en el primer equilibrio no se hubiera despreciado dado que la constante no es muy pequeña, y se hubiera desarrollado la ecuación de segundo grado correspondiente, tal como en los test siguientes, las concentraciones hubieran sido



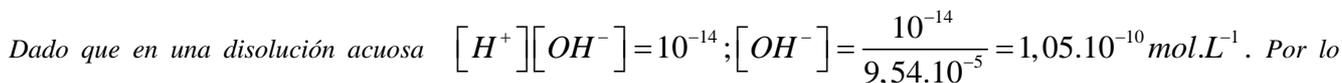
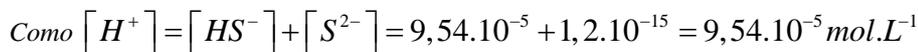
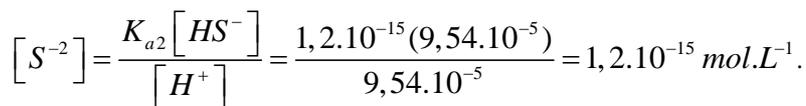
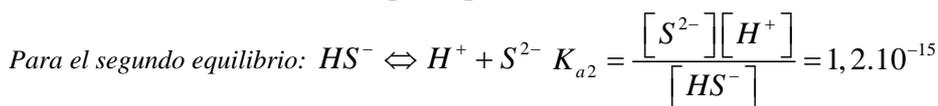
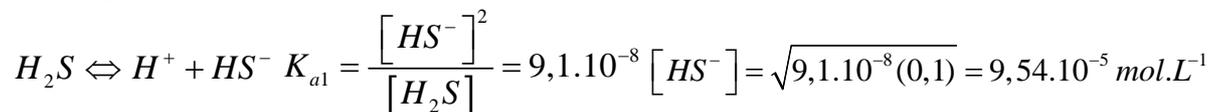
correcta la propuesta a.

85. Cuando en tu casa cuecen repollo, enseguida notas un cierto olor desagradable a "huevos podridos", debido al desprendimiento de sulfuro de hidrógenos en la calefacción, tal como en los huevos deteriorados debido a la descomposición de la albúmina. El sulfuro de hidrógeno, fue llamado por ello, por Scheele, en 1780, gas hepático (así olía el aliento de los enfermos del hígado), y gas hediondo del azufre. Al disolverse en el agua, produce un ácido diprótico: el sulfhídrico, cuyas constantes respectivos son $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-8}$ y $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$. Según eso las concentraciones de H^+ y OH^- , al disolverse en el agua una disolución 0,1M, serán respectivamente en mol.L^{-1} :



Solución

Dado que las constantes son mucho más pequeñas que la concentración, se puede resolver como en el test 83. Así en el primer equilibrio, despreciando la parte disociada frente a la no disociada:



tanto es correcta la propuesta c

86. En el 2011, se produjo la formación de un volcán submarino al sur de la isla canaria de Hierro. Este hecho provocó la desaparición de la pesca en sus inmediaciones, pues el pH del agua se volvió ácido, debido a la formación de ácido sulfuroso, por el desprendimiento de SO_2 . Las disoluciones de ácido sulfuroso, son muy inestables, no sólo porque tienden a desprender dióxido de azufre, sino porque que se oxidan por el oxígeno disuelto en el agua a ácido sulfúrico. El ácido sulfuroso tiene 2 constantes $K_1=1,3 \cdot 10^{-2}$ y $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$. Si consideras como especies en una disolución 0,02M

1- H_2SO_3 2- HSO_3^- 3- H_3O^+ 4- OH^- 5- SO_3^{2-}

Dirás que las concentraciones finales de estas 5 especies están en este orden

- a) $1>2>3>4>5$ b) $5>3>2>1>4$ c) $3>2>1>5>4$ d) $3=2>1>5>4$

Mientras que el pH de la disolución será aproximadamente:

- a) 1,95 b) 1,96 c) 2,00 d) 2,20

Solución

En este problema hay que tener en cuenta que muchas simplificaciones que se han hecho en los anteriores no se pueden efectuar dado que la constante de equilibrio primera es del mismo orden que la concentración de ácido. Por lo tanto es conveniente emplear otro procedimiento, que implica la resolución de una ecuación de segundo grado

1°	$\text{AH}_2 \rightleftharpoons \text{AH}^- + \text{H}^+$			$K_{a1} = \frac{M\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)}$
	i	M		
	R	$M\alpha_1$		
	f	$M(1-\alpha_1)$	$M\alpha_1$	
2°	$\text{AH}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$			$K_{a2} = \frac{M\alpha_2\alpha_1(1+\alpha_2)}{(1-\alpha_2)} = \frac{M\alpha_2\alpha_1}{(1-\alpha_2)}$ $K_{a2} = M\alpha_2\alpha_1$
	i	$M\alpha_1$	$M\alpha_1$	
	R	$M\alpha_1\alpha_2$		
	f	$M\alpha_1(1-\alpha_2)$	$M\alpha_1\alpha_2$	

Dado que $M=0,02$, y $K_{a1}=0,013$, resolviendo la ecuación de segundo grado para calcular "1", da que "1"=0,544, por lo que sustituyendo los valores tendremos que $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,02(1 - 0,544) = 0,00582 \text{ mol.L}^{-1}$. En el segundo equilibrio, despreciando los productos que contengan α_2^2 , y α_2 frente a 1, se calcula α_2 , $\alpha_2 = 5,79 \cdot 10^{-6}$, y con este valor se calculan las concentraciones finales de las diferentes especies

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,02(0,544) = 0,0109 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{SO}_3^{2-}] = 0,02(0,544)(5,79 \cdot 10^{-6}) = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 0,02(0,544) = 0,0109 \text{ mol.L}^{-1} > [\text{HSO}_3^-], \text{ y dado que } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{1,09 \cdot 10^{-2}} = 9,19 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ por lo que } 3>2>1>5>4, \text{ tal como se expone en c y el}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 1,96, \text{ como se propone en c}$$

87. El ácido ortofosforoso o fosforoso, ya que el prefijo orto fue aplicado con posterioridad por ser el más normal, tiene 3 hidrógenos, como debes saber. Sin embargo sólo 2 se pueden separar por disociación en el agua. Ello dio lugar a que su estructura se representara por un enlace H-P, muy diferente de los ácidos normales, y por ese motivo se le debe llamar fosfónico y no fosforoso. Si sus respectivas pK_1 y pK_2 son 1,3 y 6,7, dirás que el pH de una disolución 0,1M del mismo será:

- a) 1,4 b) 1,1 c) 1,2 d) 1,3

Solución

Operando como en el caso anterior, se calculan las constantes respectivas

Dado que $M=0,1$, y $K_{a1}=0,05$, resolviendo la ecuación de segundo grado para calcular α_1 , da que $\alpha_1=0,5$ por lo que sustituyendo los valores tendremos que $[H_3PO_3] = 0,1(1-0,5) = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. En el segundo equilibrio, despreciando los productos que contengan α_2^2 , y α_2 frente a 1, se calcula α_2 , $\alpha_2 = 4,0 \cdot 10^{-6}$, y con este valor se calculan las concentraciones finales de H^+

$[H^+] = 0,1(0,5) = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, y el $pH = -\log[H^+] = 1,3$. Es correcta la propuesta d.

88. El ácido sulfhídrico es un ácido diprótico muy empleado en el análisis químico, pues permite separar por su solubilidad numerosos cationes, precipitando sus sulfuros. Si tenemos una disolución de ácido sulfhídrico 0,1M, de $pH=3$, la concentración de ion sulfuro en dicha disolución será en mol.L^{-1} del orden de:

- a) 10^{-19} b) 10^{-20} c) 10^{-18} d) 10^{-17}

Datos: $K_1=9,1 \cdot 10^{-8}$ y $K_2=1,2 \cdot 10^{-15}$

Solución

Como piden la concentración de ion sulfuro, lo que sólo ocurre en la segunda disociación, para no tener que partir de la primera, se puede emplear la constante media esto es el producto de K_1 y K_2

$K_1 = \frac{[SH^-][H^+]}{[SH_2]}$ $K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[SH^-]}$ $K_1 K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[SH_2]}$ Si el $pH=3$, $[H^+] = 10^{-3}$. Sustituyendo en la

expresión y teniendo en cuenta de las K son muy pequeñas (se puede despreciar la parte disociada frente a la sin disociar),

tendremos que $K_1 K_2 = 1,09 \cdot 10^{-22} = \frac{[S^{2-}][10^{-3}]^2}{[0,1]}$; $[S^{2-}] = 1,09 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$. Es correcta la propuesta d.

89. Mientras que el ácido selénico es más débil que el sulfúrico, el telurhídrico es más fuerte que el sulfhídrico TeH_2 . Es otro ácido diprótico cuyas constantes están muy separadas y son $K_1=2,3 \cdot 10^{-3}$ y $K_2=1 \cdot 10^{-11}$. Por todo ello dirás que el pH de una disolución 0,1M de esta disolución será aproximadamente:

- a) 1,80 b) 2,00 c) 1,85 d) 1,88

mientras que la concentración de ion Te^{2-} será en mol.L^{-1} :

- a) $1,1 \cdot 10^{-17}$ b) $1,1 \cdot 10^{-12}$ c) $1,1 \cdot 10^{-13}$ d) $1,1 \cdot 10^{-10}$

Solución

Dado que K_1 no son mucho más pequeña que la concentración, no se puede aproximar si $[H^+] = [HTe^-] = x$

$H_2Te \Leftrightarrow H^+ + HTe^-$ $K_{a1} = \frac{[HTe^-]^2}{[H_2Te]} = \frac{x^2}{0,1-x} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ $[HS^-] = x = 0,014 \text{ mol.L}^{-1}$

Para el segundo equilibrio: $HTe^- \Leftrightarrow H^+ + Te^{2-}$ $K_{a2} = \frac{[Te^{2-}][H^+]}{[HTe^-]} = 1 \cdot 10^{-11}$ Aquí se puede despreciar

$[Te^{2-}] = \frac{K_{a2}[HS^-]}{[H^+]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}(0,014)}{0,014} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$, como se propone en a.

Como $[H^+] = [HTe^-] + [Te^{2-}] = 0,014 + 1 \cdot 10^{-11} = 0,014 \text{ mol.L}^{-1}$ y el $pH=1,85$, como se propone en c.

90. Mientras que el ácido sulfhídrico se caracteriza por su mal olor, el selenhídrico que también huele mal, es un veneno peligroso. Como hidruro de selenio es una molécula gaseosa que a diferencia del sulfuro de hidrógeno forma un ángulo de 90°, que se disuelve fácilmente en el agua formando un ácido diprótico cuyas constantes, como en todos los hidrácidos del grupo, están muy diferenciadas y son $K_1=1,88 \cdot 10^{-4}$ y $K_2=1 \cdot 10^{-14}$. Si se disuelven 2 litros de seleniuro de hidrógeno a 15°C y 750mmHg de presión en 10 L de agua, dirás que la concentración de iones OH^- en la disolución final será en $mol.L^{-1}$:

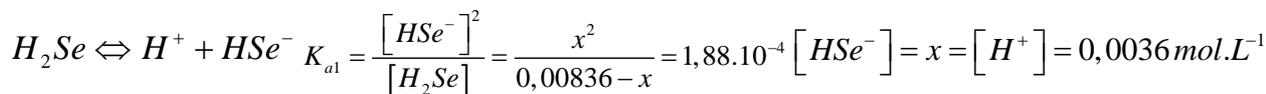
- a) 0 b) $8,6 \cdot 10^{-12}$ c) $8,0 \cdot 10^{-12}$ d) $7,5 \cdot 10^{-12}$

DATOS: $R=0,082 \text{ atm.L } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $K_w=10^{-14}$

Solución

Se operará como en el caso anterior pero antes se averiguará la concentración de ácido selenhídrico

$$n_{\text{gas}} = \frac{750 \text{ mmHg} \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm.L}}{K \cdot \text{mol}} \cdot (273 + 15) K} = 0,0836 \text{ mol} ; [SeH_{2(ac)}] = \frac{0,0836 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,00836 \text{ mol.L}^{-1}$$



Despreciando la segunda disociación. $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{3,6 \cdot 10^{-3}} = 8,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, tal como se expone en b.

91. Uno de los gases más nombrados de la química es el CO_2 , por ser producido por los seres vivos. Fue gas silvestre, gas salvaje, aire fijo de Black, gas aéreo, hasta gas ácido carbónico. Se disuelve en el agua produciendo ácido carbónico que presenta doble disociación con constantes ácidas K_{a1} y K_{a2} respectivas de $4,2 \cdot 10^{-7}$ y $4,8 \cdot 10^{-11}$. Si disuelves 1 litro de dióxido de carbono en 1 litro de agua, a 750mmHg de presión y 10°C, dirás que el pH producido será aproximadamente de:

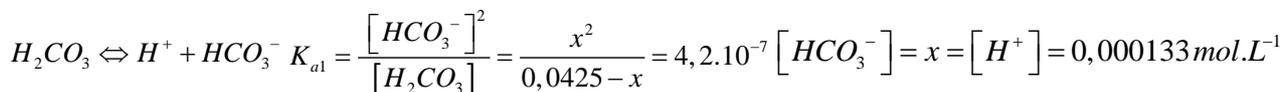
- a) 3,0 b) 3,5 c) 3,3 d) 3,8

DATOS: $R=0,082 \text{ atm.L } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $K_w=10^{-14}$

Solución

Se operará como en el caso anterior pero antes se averiguará la concentración de ácido carbónico

$$n_{\text{gas}} = \frac{750 \text{ mmHg} \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm.L}}{K \cdot \text{mol}} \cdot (273 + 10) K} = 0,0425 \text{ mol} ; [H_2CO_3] = \frac{0,0425 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,0425 \text{ mol.L}^{-1}$$



Operando como en el caso anterior $pH = -\log[H^+] = 3,84$, como se propone en d

92. Hemos visto que el ácido sulfuroso es un ácido diprótico débil, que se puede producir tratando una sal de dicho ácido con otro ácido más fuerte. Así si hacemos reaccionar 0,5L de HCl 0,1M, con 0,5L de Na₂SO₃ 0,2M, el pH final de la disolución será aproximadamente:

- a) 7 b) 7,1 c) 7,2 d) 7,3

Datos: $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$

Solución

Suponemos que están completamente disociadas las dos especies, y que se puede recombinar el SO_3^{2-} con el H^+ , para producir HSO_3^- , y que por lo tanto habrá que ver el equilibrio de disociación de éste

moles de HCl = moles de H^+ = moles de Cl⁻ = 0,5L * 0,1mol/L = 0,05mol

moles de Na₂SO₃ = moles de SO_3^{2-} = 0,5L * 0,2 mol/L = 0,1 mol

Al recombinarse se formarán de HSO_3^- = 0,05mol, quedando 0 mol/L de H^+ y 0,1-0,05 mol/L de SO_3^{2-}

$HSO_3^- \Leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$. Si llamamos x a la cantidad que reacciona, y partimos de las concentraciones iniciales

obtenidas, tenemos $K_{a2} = \frac{[SO_3^{2-}][H^+]}{[HSO_3^-]} = \frac{(0,05 - x)x}{0,05 + x} = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Resolviendo la ecuación de segundo grado (se

puede simplificar) $x = 6,3 \cdot 10^{-8}$ mol/L que corresponde la concentración de H^+ , $pH = -\log[H^+] = 7,2$, como se indica en c

93. El ácido clorhídrico, antes ácido muriático, y todavía antes ácido de sal marina, es un ácido fuerte que desplaza a otros ácidos que forman sales, como la de oxalato sódico, produciendo ácido oxálico, que es un ácido diprótico de fórmula HOOC-COOH, cuya segunda $K_a = 6,48 \cdot 10^{-5}$. Si hacemos reaccionar 0,5L de ácido clorhídrico 0,1M con 0,3L de oxalato sódico 0,5M, el pH final en la disolución será aproximadamente:

- a) 3,5 b) 4,5 c) 4 d) 3

Solución

Operamos como en el caso anterior. Suponemos que están completamente disociadas las dos especies, el HCl y el Na₂C₂O₄ y que se puede recombinar el $C_2O_4^{2-}$ con el H^+ , para producir $HC_2O_4^-$, y que por lo tanto habrá que ver el equilibrio de disociación de éste:

moles de HCl = moles de H^+ = moles de Cl⁻ = 0,5L * 0,1mol/L = 0,05mol

moles de Na₂C₂O₄ = moles de $C_2O_4^{2-}$ = 0,3L * 0,5 mol/L = 0,15 mol

Al recombinarse se formarán de $HC_2O_4^-$ = 0,05mol, quedando 0 mol/L de H^+ y 0,15-0,05 = 0,10 mol/L de $C_2O_4^{2-}$

$HC_2O_4^- \Leftrightarrow H^+ + C_2O_4^{2-}$. Si llamamos x a la cantidad que reacciona, y partimos de las concentraciones iniciales

obtenidas, tenemos $K_{a2} = \frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]}{[HC_2O_4^-]} = \frac{(0,1 - x)x}{0,05 + x} = 6,48 \cdot 10^{-5}$. Resolviendo la ecuación de segundo grado

(se puede simplificar) $x = 3,23 \cdot 10^{-5}$ mol/L que corresponde a la concentración de H^+ , $pH = -\log[H^+] = 4,49$

94. En las "Mémoires de l'Academie des Sciences" francesa, de 1688, aparece con autoría de un médico francés, Duclos, la primera referencia a un ácido extraído del jugo de la acedera, cuando se exprime Precisamente el nombre de esa planta va ligado a las características ácidas de dicho jugo, por eso a dicho ácido que sería poco mas tarde descrito y estudiado por Boerhave, se le denominó oxálico, con el prefijo ox, tal como la planta, oxalis (obsérvese la raíz indoeuropea ak=ox). Es un ácido dicarboxílico C₂O₄H₂, y por lo tanto con dos constantes de disociación con $pK_1 = 1,23$ y $pK_2 = 4,19$. Si preparas una disolución 0,1M de la misma dirás que su pH será aproximadamente:

- a) 1 b) 1,3 c) 1,5 d) 2

Solución

Se calculan las K, y se opera sin simplificación, como en los test 90 y 91

$H_2C_2O_4 \Leftrightarrow H^+ + HC_2O_4^-$ $K_{a1} = \frac{[H_2C_2O_4^-]^2}{[H_2C_2O_4]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 5,89 \cdot 10^{-2}$

$[H_2C_2O_4^-] = x = [H^+] = 0,0527 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Despreciando la segunda disociación: $pH = -\log[H^+] = 1,28$

Si no se despreciara, y se operara en la segunda disociación a través de la ecuación de segundo grado correspondiente

$K_{a2} = \frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]}{[HC_2O_4^-]} = \frac{x(0,0527 + x)}{0,0527 - x} = 6,48 \cdot 10^{-5}$; $x = [H^+] = 0,0528 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, y el pH prácticamente no

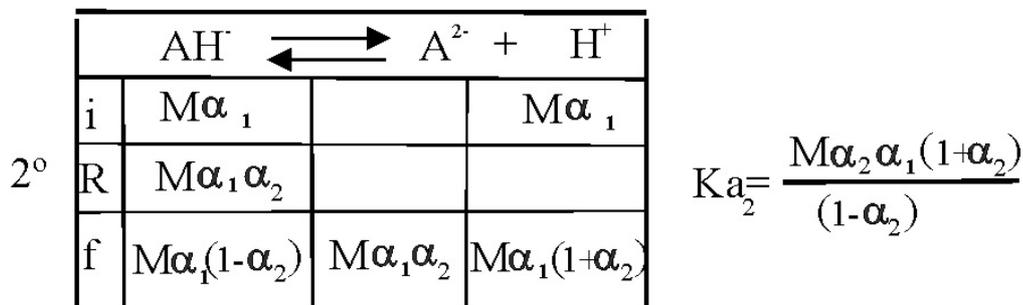
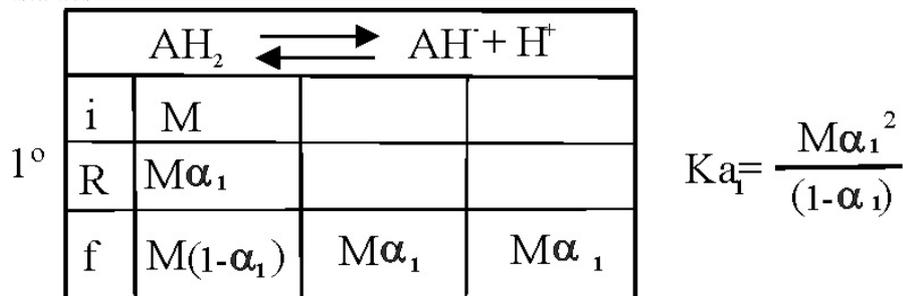
variaría. La propuesta correcta es la b.

95.El ácido succínico $C_4H_8O_4$, descubierto por Livabius y Croll, a principios del siglo XVII, que lo extrajo del succino o ámbar amarillo (una resina fósil), de ahí su nombre, es un ácido diprótico, el butanodioico en la nomenclatura moderna. Sus dos constantes de disociación con valores anómalos por lo próximos, son respectivamente $k_1=6,2 \cdot 10^{-5}$ y $k_2=2,3 \cdot 10^{-6}$, lo cual ocurre al separarse los grupos ácidos y actuar independientemente. La relación en que están sus dos grados de disociación en este caso no es excesivamente grande y valdrá para una disolución 0,01M:

- a) 22 b) 20 c) 21 d) 23

Solución

Se operaría como en el test 86, sin despreciar el término cuadrático de la segunda disociación dado que están muy próximas las constantes



Dado que $M=0,01$, y $K_{a1}=6,2 \cdot 10^{-5}$, resolviendo la ecuación de segundo grado para calcular α_1 , da que $\alpha_1=0,078$, por lo que sustituyendo los valores en el segundo equilibrio, y resolviendo la ecuación de segundo grado sin despreciar nada, porque las constantes están muy próximas, se calcula $\alpha_2, \alpha_2=0,0036$, Dividiendo ambas se halla la relación:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{0,078}{0,0036} = 21,7. \text{ Si se hubiera aproximado llegando a dicha relación, dividiendo las constantes, obtendríamos una}$$

relación de 23,57.

96.De las manzanas, extrajo Scheele en 1785 el ácido denominado por él, málico, de malus, manzana. También fue llamado, como constata Lavoisier, vinagre imperfecto, por el procedimiento como fue obtenido Es un ácido alcohol dicarboxílico saturado con 4 carbonos; $C_4H_6O_5$. Como la mayoría de los ácidos orgánicos es un ácido débil cuyos pK_1 y pK_2 , están próximos al aumentar la separación entre los grupos carboxilos y son respectivamente 3,4 y 5,11. El pH de una disolución 0,2M de este ácido será aproximadamente:

- a) 1,5 b) 2 c) 2,5 d) 3

Solución

Se puede hacer como en el caso anterior calculando los correspondientes grados de disociación resolviendo las ecuaciones de segundo grado en ambos casos (son muy próximas las constantes), y sustituyendo; $pH = -\log(M\alpha_1(1+\alpha_2))$. Dado que $M=0,2$, y $K_{a1}=3,98 \cdot 10^{-4}$, resolviendo la ecuación de segundo grado para calcular α_1 , da que $\alpha_1=0,0436$, por lo que sustituyendo los valores en el segundo equilibrio, y resolviendo la ecuación de segundo grado sin despreciar nada, porque las constantes están muy próximas, se calcula $\alpha_2; \alpha_2=0,00089$,

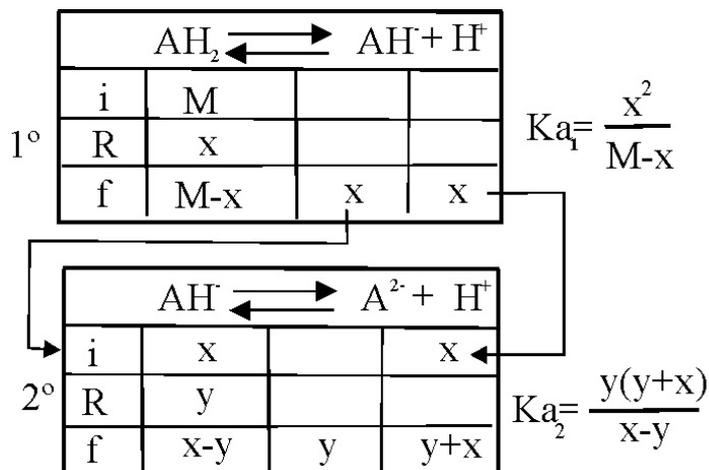
$$[H^+] = (M\alpha_1(1+\alpha_2)) = 8,73 \cdot 10^{-3}, \text{ pH} = -\log[H^+] = 2,06$$

97. El ácido malónico $C_3H_4O_4$, es descubierto en 1858 por el químico francés Victor Dessaignes, por oxidación del ácido málico, e identificado como “un isómero del ácido nicótico del señor Barral”, aunque después sería nominado como ácido malónico por su origen. Es un ácido dicarboxílico con constantes $k_1=1,48 \cdot 10^{-3}$ y $k_2=2,04 \cdot 10^{-6}$, muy importante desde el punto de vista bioquímico. Si se prepara una disolución 0,05M de dicho ácido, dirás que el pH de la misma será aproximadamente :

- a) 2 b) 2,5
c) 3 d) 3,5

Solución

Se puede hacer como en casos anteriores o a través del cuadro de la derecha, contemplando ambos equilibrios. Dado que $M=0,05$ sustituyendo K_{a1} , y resolviendo la ecuación de segundo grado $x=0,00789 \text{ mol.L}^{-1}$. Llevando este valor al segundo equilibrio, sustituyendo los valores, y resolviendo la ecuación de segundo grado, daría : $y=2,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, quiere decir que en este caso podría despreciarse frente a x , con lo que el $pH=-\log x = 2,1$, como se propone en a.

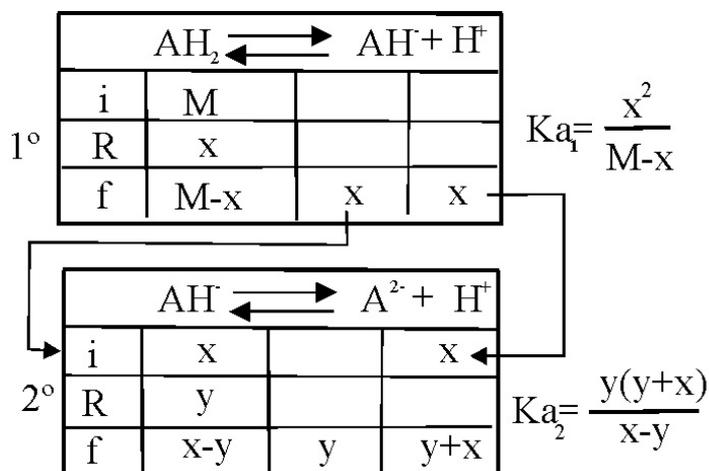


98. Del ácido málico, Braconnot, obtuvo en 1818, los ácidos maleico $C_4H_4O_4$ y fumárico, que son los isómeros cis y trans 2-butenodioico. Las constantes 1 y 2 de la disociación de ambos ácidos isómeros, son respectivamente y por este orden $1,48 \cdot 10^{-2}$ y $8,5 \cdot 10^{-7}$ y para el fumárico 10^{-3} y $3 \cdot 10^{-5}$. Como se observa mientras que en el primero se puede despreciar el segundo equilibrio dada la diferencia de las constantes, al estar en posición cis los grupos carboxílicos, no así en el segundo caso, y por ello tienen que resolverse de forma diferente. El pH de una disolución 0,01M del ácido maleico será aproximadamente :

- a) 1,5 b) 2
c) 2,5 d) 1

Solución

La K_{a1} es del mismo orden que la concentración de la disolución por lo cual se debe resolver la ecuación de segundo grado. En este caso $M=0,01$, $K_{a1}=1,5 \cdot 10^{-2}$ con lo que $x=0,00684 \text{ mol.L}^{-1}$. Despreciando y frente a x , y por lo tanto no considerando el segundo equilibrio, puesto que $K_1 > 10^4 K_2$, el $pH=-\log x = 2,16$, como se propone en b.



99. El trans-butenodioico, o fumárico, tiene unas constantes muy parecidas, pues al ser un isómero trans, los grupos carboxilo están muy separados, como ocurre en los ácidos dicarboxílicos con 4 o más carbonos, pero por otra parte, el doble enlace hace que no sean tan pequeñas las dos. Tenemos un caso en el cual no se puede despreciar el segundo equilibrio. Por eso la concentración de iones hidróxido, en una disolución acuosa 0,005M del mismo será aproximadamente en mol.L^{-1}

- a) $5,0 \cdot 10^{-3}$ b) $5,5 \cdot 10^{-12}$ c) $6,5 \cdot 10^{-12}$ d) $6,0 \cdot 10^{-3}$

DATOS: $K_w=10^{-14}$

Solución

Se puede hacer a través del cuadro anterior, contemplando ambos equilibrios. Dado que $M=0,005$ sustituyendo K_{a1} , y resolviendo la ecuación de segundo grado $x=0,00179 \text{ mol.L}^{-1}$. Llevando este valor al segundo equilibrio, sustituyendo los valores, y resolviendo la ecuación de segundo grado, daría :

$y=2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, quiere decir que en este caso no debería despreciarse frente a x , con lo que $[H^+] = x + y = 1,82 \cdot 10^{-3}$,

Si se despreciara daría $0,00179 \text{ mol.L}^{-1}$. Y $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,82 \cdot 10^{-3}} = 5,49 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, como se indica en b.

100. La primera referencia sobre el tártaro aparece en el tratado “Extractos hechos para un filósofo cristiano anónimo”, de Myriam la judía, de la escuela de Alejandría, en una relación de sustancias empleadas en la obra alquímica, junto con el aceite ricino, el agua del acetum, el ácido de sal marina etc. También aparece en los escritos de Geber con el nombre del *sal tartari*. Lo obtiene de la destilación del vino, como un residuo final que provocaba dolores de estómago (ardores del infierno), a los que lo tomaban, de ahí su nombre (el tártaro es el infierno de los clásicos). Es el ácido butanodioldioico, $C_4H_6O_6$ y por lo tanto tiene 2 constantes $K_{a1}=1,05 \cdot 10^{-3}$ y $K_{a2}=4,57 \cdot 10^{-5}$. Si preparas una disolución de dicho ácido disolviendo 1g del mismo, hasta completar un litro de disolución, dirás que el pH de la misma será aproximadamente :

a) 2,65 b) 2,66 c) 2,64 d) 2,67

DATOS. Masas atómicas C=12, H=1, O=16

Solución

Operando como en test anteriores, y teniendo en cuenta que no se debe ni aproximar ni despreciar ningún término pues la diferencia entre constantes y con la concentración es muy pequeña. Primero se calcula masa molar (150g/mol) y la concentración de la disolución:

$$M = \frac{1g}{150 \frac{g}{mol}} = 0,00667 mol.L^{-1}$$

Dado que $M=0,0067$ sustituyendo K_{a1} , y resolviendo la ecuación de segundo grado

$x=0,00217 mol.L^{-1}$. Llevando este valor al segundo equilibrio, sustituyendo los valores, y resolviendo la ecuación de segundo grado, daría :

$$y=4,39 \cdot 10^{-5} mol.L^{-1}, [H^+] = x + y = 2,21 \cdot 10^{-3}, \text{ y el } pH = -\log[H^+] = 2,65$$

Si se despreciara daría $0,00217 mol.L^{-1}$ y el $pH=2,66$