

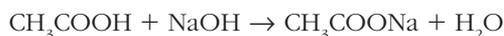
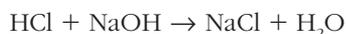
9

REACCIONES ÁCIDO-BASE

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. Tenemos dos disoluciones, una contiene un mol de ácido clorhídrico, HCl (ácido fuerte), y la otra, un mol de ácido acético, CH₃COOH (ácido débil). ¿Cuál de las dos gastará más hidróxido sódico, NaOH, en su neutralización?

Igual cantidad. El proceso de neutralización transcurre mol a mol, independientemente de que un ácido, HCl, sea fuerte, y el otro, CH₃COOH, débil. Los procesos de neutralización son:



2. ¿Es cierto que el cloruro amónico, como cualquier sal inorgánica, al disolverse en agua pura no produce ninguna variación en el pH? Justifica la respuesta.

Falso. Ciertas sales experimentan reacciones ácido-base con el agua, denominadas genéricamente reacciones de hidrólisis, que conllevan una variación en el pH.

3. Señalar cuáles de los siguientes enunciados son falsos todos ellos referidos al punto de equivalencia de una valoración ácido-base: *a)* el pH siempre es 7; *b)* en ese momento el número de moles de ácido y base que han reaccionado es el mismo; *c)* existe un indicador universal válido para cualquier valoración que es el tornasol (viraje 6-8); *d)* todas las anteriores son falsas.

a) Falso. Algunas sales experimentan reacciones de hidrólisis.

b) Falso. Solo es cierto en el caso de que ácido y base reaccionen mol a mol.

c) Falso. En función del pH existente en el punto de equivalencia, que puede ser mayor, menor o igual a 7, es necesario elegir el indicador adecuado, ya que estos tienen un intervalo de viraje característico (función del pH).

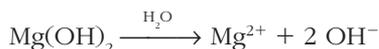
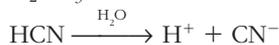
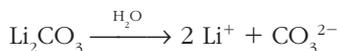
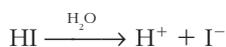
d) Verdadero.

9

REACCIONES ÁCIDO-BASE

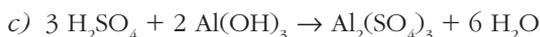
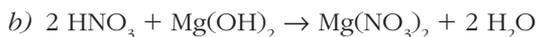
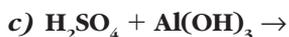
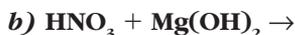
SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS
EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

1. Escribe las reacciones de disociación de las siguientes sustancias, indicando cuál o cuáles de ellas son ácidos o bases de Arrhenius: HI; Li₂CO₃; HCN; Mg(OH)₂.

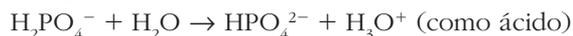
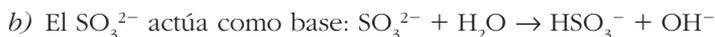
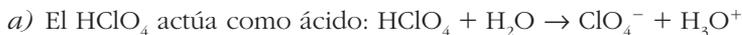


Según el criterio de Arrhenius, son ácidos el HI y el HCN; y bases, el Mg(OH)₂.

2. Completa y ajusta las siguientes reacciones de neutralización:

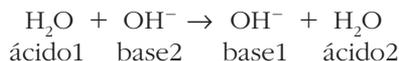


3. Utilizando la teoría de Brönsted-Lowry, clasifica como ácidos y/o bases las siguientes especies: a) HClO₄; b) SO₃²⁻; c) H₂PO₄⁻; d) NH₃.

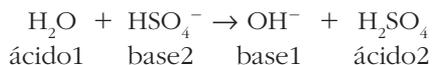


4. Indica, con nombres y fórmulas, cuáles son los ácidos conjugados de las siguientes bases: a) OH⁻; b) HSO₄⁻; c) CO₃²⁻; d) NH₃.

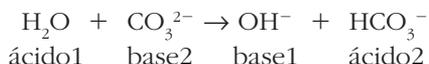
a) El ácido conjugado del hidróxido es el agua:



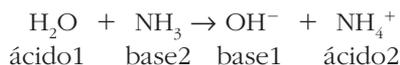
b) El ácido conjugado del hidrogenosulfato es el ácido sulfúrico:



c) El ácido conjugado del ion carbonato es el ion hidrogenocarbonato:



d) El ácido conjugado del amoníaco es el catión amonio:



5. ¿Es siempre: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$?

No. Siempre se cumple $\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w$, y K_w varía con la temperatura.

6. A 37 °C, ¿cuánto valdrá la concentración de iones hidronio en una disolución neutra? Utiliza los valores de la tabla 2.

Según la tabla 2 mostrada en la unidad, a 37 °C, una disolución neutra tiene $\text{pH} = 6,81$; por tanto: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,81} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. En algunas zonas industriales se ha medido un pH de 2 en el agua de lluvia. ¿Cuántas veces es mayor la concentración de iones hidronio en esta agua que en el agua de lluvia normal (pH = 5,8)?

Si $\text{pH} = 2$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M} = 0,01 \text{ M}$

Si $\text{pH} = 5,8$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,8} \text{ M} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

El agua de $\text{pH} = 2$ tiene una concentración de hidronio $\frac{0,01}{1,58 \cdot 10^{-6}} = 6309$ veces superior a la del agua de $\text{pH} = 5,8$.

8. Utilizando los datos necesarios de la tabla 4, calcula la constante de basicidad de las siguientes especies: CN^- ; CH_3COO^- ; OH^- .

Como hemos visto, $K_a \cdot K_b = K_w$

Así, es fácil deducir que:

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2,04 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1$$

9. A la vista de la estructura molecular del HNO_2 y del HNO_3 , justifica la mayor fuerza relativa del ácido nítrico.

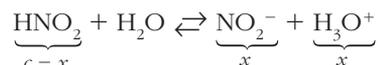
En el ácido nítrico, el nitrógeno tiene un número de oxidación mayor y, por ello, polarizará más el enlace $\text{O}-\text{H}$: será más ácido.

10. Calcula el pH y el grado de ionización de las siguientes disoluciones acuosas:
a) HNO₃ 0,05 M; b) HNO₂ 0,05 M; c) C₆H₅NH₂ 0,05 M.

Datos: $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$; $K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4,2 \cdot 10^{-10}$

a) El ácido nítrico es un ácido fuerte. Por tanto, estará completamente disociado. La concentración de cationes hidronio será la del ácido. Así, $\text{pH} = -\log(0,05) = 1,3$.

b) Hay que tener en cuenta el equilibrio de disociación del ácido nitroso:



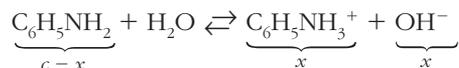
Se cumple que $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x}$, y la solución es $x = 0,0045$ M, luego $\text{pH} = -\log(x) = 2,35$

El grado de ionización se calcula:

$$4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{0,05\alpha}{1 - \alpha}$$

y resolviendo la ecuación: $\alpha = 9,04 \cdot 10^{-2} = 9\%$

c) El equilibrio de disociación de la base es:



Se cumple que $K_b = 4,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x}$, y la solución es $x = 4,6 \cdot 10^{-6}$ M. Esta será la concentración de OH⁻.

El grado de ionización será: $x = C_0\alpha$; $4,6 \cdot 10^{-6} = 0,05 \cdot \alpha$

$\alpha = 9,1 \cdot 10^{-5} = 0,009\%$

La concentración de hidronio será: $\frac{10^{-14}}{4,6 \cdot 10^{-6}} = 2,17 \cdot 10^{-9}$ M, y el $\text{pH} = 8,66$

11. Calcula el pH de una disolución 0,250 M de amoníaco sabiendo que está ionizada un 0,84%. ¿Qué volumen de ácido clorhídrico 0,125 M se necesitaría para neutralizar 50 mL de la disolución anterior?

El equilibrio de ionización es: $\underbrace{\text{NH}_3}_{0,25-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_4^+}_x + \underbrace{\text{OH}^-}_x$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,25 - x}$

Si el grado de disociación es 0,0084, entonces $\frac{x}{0,25 - x} = 0,0084$, y $x = 2,08 \cdot 10^{-3}$ M

Así, el pH será $\text{pH} = 11,32$

Para neutralizar 50 mL de la disolución, hace falta añadir $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25$ moles de ácido. Como el ácido clorhídrico que usaremos para ello es 0,125 M, debemos tomar x mL, de forma que $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = x \cdot 10^{-3} \cdot 0,125$, es decir, 100 mL de ácido.

12. Calcula la constante de ionización de un ácido débil monoprotico ionizado un 2,5%, en disolución acuosa 0,2 M.

El equilibrio de disociación es el siguiente: $\underbrace{\text{HA}}_{0,2-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{A}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$. Si el grado de

disociación es del 2,5%, entonces $\frac{x}{0,2} = 0,025$, luego $x = 0,005$

$$\text{Así, } K_a = \frac{x \cdot x}{0,2 - x} = 1,28 \cdot 10^{-4}$$

13. Justifica cómo será el pH de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: NaCN; NH₄Br; NaF.

¿Cuál de todas ellas tendrá el mayor valor del pH? Utiliza los datos necesarios de la tabla 4.

a) El cianuro experimenta hidrólisis básica, por ser la base conjugada de un ácido débil: pH > 7.

b) El amonio experimenta hidrólisis ácida, por ser el ácido conjugado de una base débil: pH < 7.

c) El fluoruro es la base conjugada de un ácido relativamente débil: pH > 7.

Entre dos disoluciones de igual concentración de NaCN y de NaF, la primera tendrá un pH más alto, porque el cianuro es una base más fuerte que el fluoruro, porque de sus ácidos conjugados, el cianhídrico es más débil que el fluorhídrico.

14. Una disolución acuosa de cloruro de estaño (IV), ¿será ácida, básica o neutra?

Los cationes se comportan como ácidos: la disolución de SnCl₄ será ácida.

15. Calcula el pH y el grado de hidrólisis de una disolución acuosa 0,50 M de NH₄Cl.

El amonio experimenta hidrólisis ácida: $\underbrace{\text{NH}_4^+}_{0,5-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_3}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$, donde

$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x}, x = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M, y pH} = 4,78. \text{ El grado de hidrólisis se-}$$

rá $x/0,5 = 3,34 \cdot 10^{-5} = 0,003\%$.

16. Explica, con las correspondientes ecuaciones, cómo funcionaría una disolución reguladora formada por amoníaco y cloruro amónico.

En el caso de, por ejemplo, un litro de disolución 0,5 M en amoníaco y 0,5 M en cloruro

de amonio, tendríamos un pH de $\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,5}{0,5} \right) = 9,25$

Para comprobar su poder regulador, suponemos que añadimos a la disolución 0,05 moles de ácido fuerte, sin alterar el volumen.

(Si hiciésemos esto en una disolución neutra, el pH variaría desde 7 hasta 1,3).

En ese caso, los 0,05 moles de ácido reaccionarían con el mismo número de moles de NH_3 , formando ese número adicional de moles de NH_4^+ . De esta forma, tendríamos:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,5 + 0,05}{0,5 - 0,05} \right) = 9,16$$

Si añadimos a la disolución reguladora inicial 0,05 moles de base fuerte, sin cambiar el volumen total, los 0,05 moles de OH^- añadidos reaccionarían con el mismo número de moles de amonio, formando 0,05 moles adicionales de amoniaco. En ese caso el pH sería:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,5 - 0,05}{0,5 + 0,05} \right) = 9,34$$

En ambos casos, el pH apenas ha cambiado.

17. Calcula la variación de pH que se produce cuando se añade 1 mL de HCl 1 M a 1 L de disolución reguladora de amoniaco 0,75 M y cloruro de amonio 0,75 M.

En la disolución reguladora inicial, el pH se calcula según:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,75}{0,75} \right) = 9,2518$$

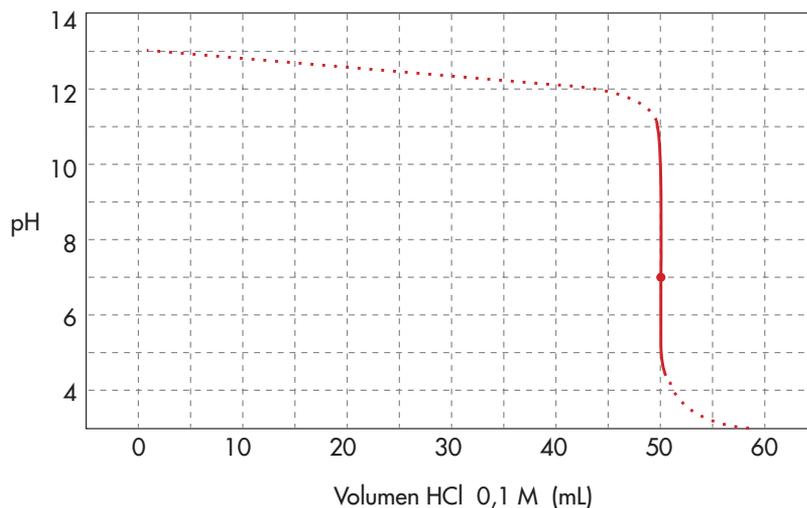
En 1 mL de disolución de HCl hay $1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 0,001$ moles de iones, que reaccionarán con amoniaco, disminuyendo su concentración, y aumentando la de amonio:

$$\text{pH} = -\log \left(K_a \cdot \frac{c_a}{c_b} \right) = -\log \left(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,75 + 0,001}{0,75 - 0,0001} \right) = 9,25$$

La variación experimentada en el pH es de $-0,0007$ unidades de pH.

18. Dibuja la curva de valoración que resulta de valorar una base fuerte con un ácido fuerte.

La figura representa la valoración de 50 mL de NaOH 0,1 M con HCl 0,1 M.



19. Se quiere determinar el contenido de NaOH en una sosa cáustica comercial mediante su valoración con un ácido fuerte. Para ello, se pesan 2,0 g de sosa y se disuelven en un matraz aforado hasta un volumen final de 500 mL. Sabiendo que 25,0 mL de esta disolución necesitaron 18,8 mL de HCl 0,1 M hasta el viraje del indicador, se pide:

a) La pureza en NaOH de la sosa, expresando el resultado como % en masa.

b) Un indicador apropiado para poder seguir la valoración.

a) El número de moles de OH^- que había en los 25 mL valorados es de:

$$18,8 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 0,00188$$

Por tanto, la concentración de la sosa es $0,00188/0,025 = 0,0752$ M.

Como la disolución de sosa tiene un volumen de 0,5 L, habrá 0,0376 moles de NaOH en esa disolución, que pesarían $0,0376 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 1,504$ gramos.

Como el peso de la sosa comercial era 2,0 g, su pureza es:

$$\%_{\text{pureza}} = 1,504/2 \times 100 = 75,2\%$$

b) El indicador más adecuado para la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte es el azul de bromotimol o el tornasol.

9

REACCIONES ÁCIDO-BASE

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Ácidos y bases de Arrhenius y de Brönsted-Lowry

1. Expón brevemente las analogías y diferencias entre las teorías de Arrhenius y la de Brönsted-Lowry.

La definición de ácido en ambas teorías es casi idéntica. Sin embargo, la teoría de Brönsted-Lowry es más general, pues no está restringida a disoluciones acuosas.

La definición de base no coincide en absoluto, pues las bases de Arrhenius deben disociar el ion OH^- , y siempre en disolución acuosa, mientras que las de Brönsted aceptan protones, y pueden estar en disolución acuosa o no.

2. Escribe la reacción de neutralización entre un ácido y una base según la teoría de Arrhenius y según la teoría de Brönsted-Lowry.

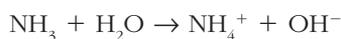
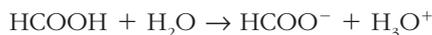
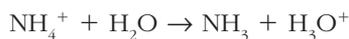


3. De las siguientes especies químicas, HNO_3 , OH^- , NaOH , Al^{3+} , CH_3NH_2 y NH_4^+ , indica cuáles se pueden clasificar como ácidos o como bases según las teorías de Arrhenius y de Brönsted-Lowry.

Especie	Arrhenius	Brönsted-Lowry
HNO_3	Ácido	Ácido
OH^-	Base	Base
NaOH	Base	Base
Al^{3+}	Imposible de clasificar	Ácido
CH_3NH_2	Imposible de clasificar	Base
NH_4^+	Imposible de clasificar	Ácido

4. Escribe los procesos ácido-base resultantes al disolver en agua las siguientes especies: CN^- ; ClO^- ; NH_4^+ ; HCOOH ; NH_3 .





5. Indica cuál es el par conjugado de las siguientes especies químicas: H_2O ; CN^- ; OH^- ; H_3O^+ ; H_2SO_4 ; NH_3 .

El par ácido/base conjugado del H_2O , cuando actúa como ácido, es $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

El par ácido/base conjugado del H_2O , cuando actúa como base, es $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

El par ácido/base conjugado del CN^- , que es una base, es HCN/CN^-

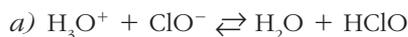
El par ácido/base del OH^- , que es una base, es $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

El par ácido base del H_3O^+ , que es un ácido, es $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

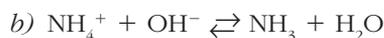
El par ácido/base del H_2SO_4 , que es un ácido, es $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$

El par ácido/base del NH_3 , que es una base, es $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

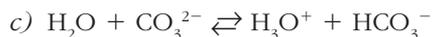
6. Completa los siguientes equilibrios ácido-base indicando el nombre de todas las especies que aparezcan en las distintas reacciones, así como los pares conjugados que existen:



Hidronio + hipoclorito \rightleftharpoons agua + ácido hipocloroso
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Amonio + hidróxido \rightleftharpoons amoníaco + agua
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Agua + carbonato \rightleftharpoons hidronio + hidrogenocarbonato
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Ácido nítrico + agua \rightleftharpoons nitrato + hidronio
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)

7. Utilizando la teoría de Brönsted-Lowry, indica cuáles de las siguientes especies químicas pueden actuar solo como ácidos, cuáles solo como bases y cuáles como ácidos y bases: H_2CO_3 ; OH^- ; H_2PO_4^- ; NO_2^- ; HCO_3^- ; O^{2-} .

El ácido carbónico, H_2CO_3 , solo actúa como ácido.

El hidróxido, OH^- , solo actúa como base.

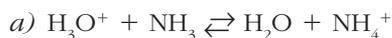
El dihidrogenofosfato, H_2PO_4^- , puede actuar como ácido y como base.

El nitrito, NO_2^- , solo puede actuar como base.

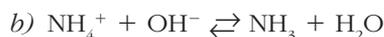
El hidrogenocarbonato, HCO_3^- , puede actuar como ácido y como base.

El óxido, O^{2-} , solo puede actuar como base.

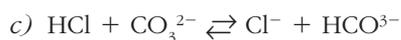
8. Completa los siguientes equilibrios, indicando el nombre de todas las especies químicas y de los pares conjugados ácido-base:



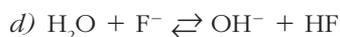
Hidronio + amoníaco \rightleftharpoons agua + amonio
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Amonio + hidróxido \rightleftharpoons amoníaco + agua
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Cloruro de hidrógeno + carbonato \rightleftharpoons cloruro + hidrogenocarbonato
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Agua + fluoruro \rightleftharpoons hidróxido + fluoruro de hidrógeno
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)

Disoluciones de ácidos y bases: pH, Ka, b, α

9. ¿Qué significa que un ácido es fuerte o débil? A igualdad de concentración, ¿qué ácido daría un pH más alto: HCl o CH₃COOH?

La fuerza de un ácido o una base define su capacidad para ionizarse en agua. Un ácido fuerte se ioniza totalmente, cediendo todos los protones. Una base fuerte se ioniza totalmente o, mejor dicho, acepta todos los protones.

El ácido clorhídrico, que es un ácido fuerte (se disocia en agua totalmente), daría un pH más bajo que el ácido acético, que es un ácido débil (se disocia parcialmente).

10. Calcula:

a) El pH de 100 mL de una disolución de ácido nítrico comercial del 25% de riqueza y densidad 1,15 g/mL.

b) El pH de la disolución resultante de mezclar 25 mL de la disolución anterior con 25 mL de hidróxido de potasio 0,25 M.

a) 100 mL de disolución pesan $100 \times 1,15$ gramos = 115 g

De esos 115 g, el 25% es ácido nítrico puro, es decir, $115 \times 0,25 = 28,75$ g de ácido puro.

Esa masa suponen $28,75/63$ moles de ácido nítrico en 100 mL de disolución.

El ácido nítrico es un ácido fuerte, que se disocia completamente.

Por tanto, la concentración de cationes hidronio será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{28,75}{63 \times 0,1} = 4,56 \text{ M. Y el pH será, por tanto, } \text{pH} = -0,66$$

b) En 25 mL de la disolución de ácido nítrico hay $\frac{25 \times 1,15 \times 0,25}{63} = 0,114$ moles de ácido.

En 25 mL de la disolución de hidróxido de potasio hay $0,025 \times 25 = 0,0625$ moles de base.

Hay exceso de ácido. Tras la neutralización de la base, quedan $0,114 - 0,0625 = 0,0515$ moles de ácido, en una disolución de (suponiendo que se suman los volúmenes) 50 mL, lo que supone una concentración de hidronio de $[H_3O^+] = \frac{0,0515}{0,05} = 1,03$ M. El pH resultante es $-0,013$

11. Calcula las concentraciones de iones hidronio e iones hidróxido en una disolución acuosa cuyo pH es 10.

Si el pH es 10, entonces $[H_3O^+] = 10^{-10}$ M y, por tanto, $[OH^-] = 10^{-4}$ M

12. Se considera que la lluvia es ácida si su pH es inferior a 5,6. Calcula cuánto vale la concentración de iones hidronio.

Si el pH es 5,6, entonces $[H_3O^+] = 10^{-5,6}$ M

13. Disponemos de dos matraces: uno contiene 50 mL de HCl 0,10 M, y el otro, 50 mL de HCN cien veces más concentrado que el primero.

a) Calcula el pH de cada una de las disoluciones.

b) ¿Qué cantidad de agua se deberá añadir a la disolución más ácida para que el pH de las dos disoluciones sea el mismo?

a) El pH de la disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, ácido fuerte, es:

$$\text{pH} = -\log(0,1) = 1$$

El pH de la disolución 10 M de ácido cianhídrico, ácido débil, se calcula considerando el equilibrio de disociación: $\underbrace{\text{HCN}}_{10-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{CN}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$

La expresión de la constante es: $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{10 - x}$

La solución a esta ecuación es $x = 7 \cdot 10^{-5}$ M. Así, el pH será:

$$\text{pH} = -\log(7 \cdot 10^{-5}) = 4,15$$

b) Para que la disolución más ácida, la de ácido clorhídrico, tenga un pH de 4,15, deberemos añadir agua hasta que su concentración sea de $7 \cdot 10^{-5}$ M.

$$7 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{\text{n.º de moles de ácido}}{\text{volumen de litros de la disolución}} = \frac{0,05 \cdot 0,1}{50 \cdot 10^{-3} + V}$$

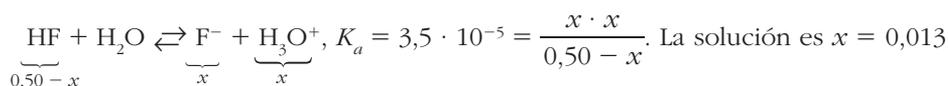
El volumen resultante es de $V = 71,38$ L

14. Calcula el pH y el grado de ionización de las siguientes disoluciones: a) HCl 0,50 M; b) NaOH 0,50 M; c) HF 0,50 M; d) HF 1,0 M; e) NH₃ 0,50 M.

a) Es un ácido fuerte, y $\alpha = 1$. $\text{pH} = -\log 0,50 = 0,30$

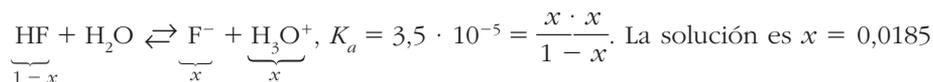
b) Es una base fuerte, y $\alpha = 1$. $\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{0,50} = 13,7$

c) Es un ácido débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



Por tanto, el grado de disociación es $\alpha = \frac{x}{0,50} = 0,026$ y $\text{pH} = -\log(0,013) = 1,88$

d) Se hace lo mismo que en el anterior apartado: es un ácido débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



Por tanto, el grado de disociación es $\alpha = \frac{x}{1} = 0,0185$ y $\text{pH} = -\log(0,0185) = 1,73$

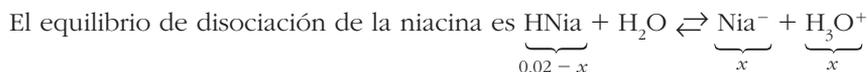
e) Es una base débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



La solución es $x = 0,00298$

Por tanto, $\alpha = \frac{x}{0,50} = 5,96 \cdot 10^{-3}$ y $\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{0,00298} = 11,47$

15. La niacina es una vitamina del grupo B, que podemos considerar como ácido monoprótico. Sabiendo que una disolución 0,02 M de dicha sustancia tiene un pH de 3,25, determina la constante de disociación de la niacina.



Conocemos x , puesto que sabemos el pH: $\text{pH} = -\log(x) = 3,25 \Rightarrow x = 5,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

La expresión de la constante de equilibrio es: $K_a = \frac{x \cdot x}{0,02 - x}$

La solución es: $K_a = 1,63 \cdot 10^{-5}$

16. ¿Qué concentración debe tener una disolución de HCl para que tenga el mismo pH que otra de ácido acético 0,50 M?

El HCl es un ácido fuerte, y el acético, un ácido débil. Para que tengan el mismo pH, la concentración de HCl debe coincidir con la de hidronio disuelto en la disolución acética.



La solución de esta ecuación es: $x = 2,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, lo que da un $\text{pH} = 2,52$

Por tanto, una disolución de HCl que tenga el mismo pH debe tener una concentración $2,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

17. Calcula la constante de ionización de un ácido débil monoprotónico sabiendo que en una disolución acuosa 0,4 M de dicho ácido se ioniza al 1,5%.

El equilibrio de disociación es el siguiente: $\underbrace{\text{HA}}_{0,4-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{A}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$. Si el grado de

disociación es del 1,5%, entonces $\frac{x}{0,4} = 0,015$, luego $x = 0,006$

$$\text{Así, } K_a = \frac{x \cdot x}{0,4 - x} = 5,71 \cdot 10^{-4}$$

18. El componente activo de la aspirina es el ácido acetilsalicílico, un ácido monoprótico débil cuya fórmula empírica es $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$. Calcula el pH de una disolución resultado de disolver 0,1 g de aspirina en agua hasta un volumen de 100 mL.

La concentración de la disolución es $c = \frac{0,1 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}$

El equilibrio de disociación es: $\underbrace{\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8}_{c-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_7^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$

$$K_a = 3,7 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{c - x}$$

La solución es $x = 1,26 \cdot 10^{-3}$ y $\text{pH} = 2,9$

19. Calcula:

a) El pH de la disolución resultante de mezclar 50 mL de HCl 1,0 M con 75 mL de NaOH 0,5 M.

b) Los mL de disolución acuosa 0,10 M de NaOH que hay que añadir a 100 mL de agua para que el pH resultante sea 12,0.

a) Ambos se disocian totalmente.

El n.º de moles de ácido de la primera disolución es de $0,05 \times 1 = 0,05$ moles.

El n.º de moles de base de la segunda disolución es de $0,075 \times 0,5 = 0,0375$ moles.

Se neutralizan 0,0375 moles de ácido y el mismo n.º de moles de base, quedando en la disolución 0,0125 moles, en 125 mL de disolución total (suponiendo que los volúmenes se pueden sumar).

Así, la concentración de cationes hidronio es de 0,1 M y el $\text{pH} = 1$

b) Si el $\text{pH} = 12$, entonces $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ M. Esa concentración se consigue si se

$$\text{cumple que } 10^{-2} = \frac{\text{n.º de moles de OH}^-}{\text{volumen final (en L)}} = \frac{V \times 0,1}{0,1 + V}$$

La solución es $V = 1,11 \cdot 10^{-2} = 11,1 \text{ mL}$

20. Una disolución 10^{-4} M de hidróxido de sodio tiene el mismo pH que otra disolución de hipoclorito de sodio, NaClO . Calcula la concentración inicial de la disolución de hipoclorito de sodio.

El hipoclorito es la base conjugada de un ácido débil. Es necesario tener en cuenta su equilibrio de disociación: $\underbrace{\text{ClO}^-}_{c-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{HClO}}_x + \underbrace{\text{OH}^-}_x$, donde la constante es:

$$K_a = 3,33 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{c - x}$$

Si el pH es el mismo que la disolución de NaOH, entonces la concentración de hidróxido disuelto debe ser $10^{-4} \text{ M} = x$. Así, $c = 0,03 \text{ M}$

Hidrólisis de sales y disoluciones reguladoras de pH

21. El nitrato de amonio es una sal que se utiliza como fertilizante. Al añadir al suelo una disolución acuosa de dicha sal, ¿producirá alguna variación en su pH?

Para responder a la pregunta, debemos comprobar si los dos iones del fertilizante experimentan hidrólisis ácida o básica.

El nitrato es la base conjugada del ácido nítrico, que es un ácido fuerte. No presenta hidrólisis.

El amonio es el ácido conjugado de una base débil, el amoníaco. Experimenta una hidrólisis ácida. El fertilizante disminuirá el pH del suelo.

22. Una disolución acuosa de cianuro potásico, ¿es ácida, básica o neutra? Justifica la respuesta.

Para responder a la pregunta, debemos comprobar si los dos iones de la sal experimentan hidrólisis ácida o básica.

El catión potasio es el ácido conjugado de la base fuerte KOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El cianuro es la base conjugada del ácido cianhídrico, un ácido débil. Por tanto, experimentará una hidrólisis básica. La disolución será básica.

23. Razona si las disoluciones acuosas de las siguientes sales serán ácidas, básicas o neutras: a) KCl; b) NH_4Br ; d) Na_2CO_3 ; Na_2S ; e) AlCl_3 .

a) El catión potasio es el ácido conjugado de la base fuerte KOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El cloruro es la base conjugada del ácido fuerte HCl, por tanto, no presenta hidrólisis.

La disolución será neutra.

b) El amonio es el ácido conjugado de la base débil amoníaco. Experimenta una hidrólisis ácida.

El bromuro es la base conjugada del ácido fuerte HBr, por tanto, no presenta hidrólisis.

La disolución será ácida.

c) El catión sodio es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El carbonato es la base conjugada del ácido débil hidrogenocarbonato. Por tanto, experimentará hidrólisis básica.

La disolución será básica.

- d) El catión sodio es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH, por tanto, no presentará hidrólisis.

El sulfuro es la base conjugada del ácido débil hidrogenosulfuro. Por tanto, experimentará hidrólisis básica.

La disolución será básica.

- e) El catión aluminio es el ácido conjugado de la base débil dihidroxidoaluminato. Por tanto, experimentará una hidrólisis ácida.

El cloruro es la base conjugado del ácido fuerte clorhídrico. No habrá hidrólisis.

La disolución será ácida.

24. Disponemos de las siguientes sustancias: ácido sulfúrico, sulfato de sodio, ácido nítrico, nitrato amónico, amoníaco y cloruro amónico. Indica qué pares pueden formar una solución reguladora del pH.

Una disolución reguladora está formada por los iones de un par ácido/base conjugada débiles. Esto solo se cumple en los pares: $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ y $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$.

25. Explica cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto y cuál el más bajo: a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; b) NH_4Cl ; c) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

La disolución a) está formada por una base, el benzoato, y un catión neutro, el sodio.

La disolución b) está formada por un ácido, el catión amonio, y un anión neutro, el cloruro.

La disolución c) está formada por una base, el acetato, y un ácido, el amonio.

El pH más alto será el de la disolución más básica, la a).

El pH más bajo será el de la disolución más ácida, la b).

26. Calcula el pH de las siguientes disoluciones acuosas:

a) KCN 0,1 M; b) NH_4Cl 0,1 M.

a) El cianuro experimenta hidrólisis básica: $\underbrace{\text{CN}^-}_{0,1-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{HCN}}_x + \underbrace{\text{CN}^-}_x$, donde

$$K_b = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}, x = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]. \text{ El pH} = 11,15$$

b) El amonio experimenta hidrólisis ácida: $\underbrace{\text{NH}_4^+}_{0,1-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_3}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$, donde

$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}, x = 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \text{ y pH} = 5,12$$

Valoraciones ácido-base. Indicadores

27. Explica razonadamente si, en el punto de equivalencia, cada una de las siguientes afirmaciones es cierta o no:

- a) El número de moles de ácido y de base que han reaccionado es el mismo.**
- b) El pH de la disolución final es siempre 7.**
- c) Los volúmenes de ácido y de base consumidos son siempre diferentes.**

- a) Cierto. En el punto de equivalencia coincide el n.º de moles de ácido y de base.
- b) Falso. Depende de la naturaleza del ácido y de la base. Si ambos son fuertes, el punto de equivalencia ocurre a $\text{pH} = 7$. En otro caso, no.
- c) Falso. Podría ocurrir que coincidieran. El volumen de ácido o base no es relevante, lo que sí lo es, es el n.º de moles de uno y de otro, que es igual al volumen por la concentración.

28. Se dispone de 200 mL de una disolución 0,50 M de HCl. De dicha disolución se preparan cuatro alícuotas de 50 mL, a cada una de las cuales se le añade 10 mL, 49,0 mL, 49,9 mL y 50,01 mL de NaOH 0,50 M.

- a) Calcula el pH de las cuatro disoluciones resultantes.**
- b) Dibuja la curva de valoración resultante.**

¿Qué indicador elegiríamos? ¿Por qué?

- a) El número de moles de ácido presente en los 50 mL de disolución de HCl es $0,05 \times 0,5 = 0,025$ moles de H_3O^+ .

El número de moles de base que se añade en cada una de las cantidades de NaOH es, respectivamente, de:

a1) $0,01 \times 0,5 = 0,005$ moles de OH^-

a2) $0,049 \times 0,5 = 0,0245$ moles de OH^-

a3) $0,0499 \times 0,5 = 0,02495$ moles de OH^-

a4) $0,05001 \times 0,5 = 0,025005$ moles de OH^-

Tras la neutralización, en cada una de esas 4 disoluciones queda una concentración de ácido de:

a1) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,005) \text{ mol}}{(50 + 10) 10^{-3}} = 0,333 \text{ M}$, y el $\text{pH} = 0,48$

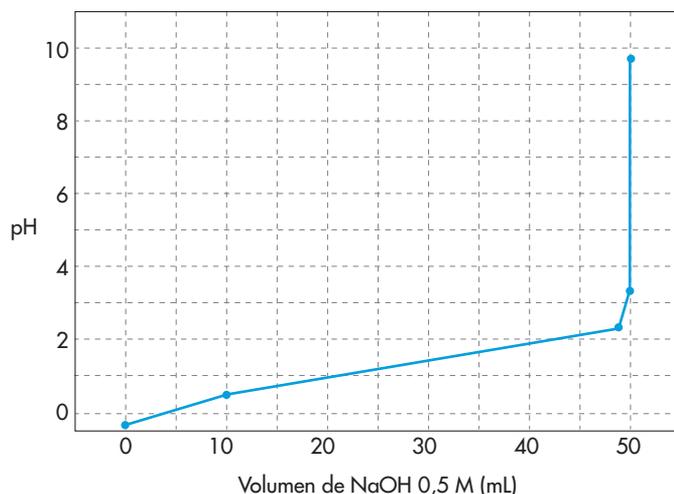
a2) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,0245) \text{ mol}}{(50 + 49) 10^{-3}} = 0,00505 \text{ M}$, y el $\text{pH} = 2,30$

a3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,02495) \text{ mol}}{(50 + 49,9) 10^{-3}} = 0,0005 \text{ M}$, y el $\text{pH} = 3,3$

- a4) El n.º de moles de OH^- excede al n.º de moles de H_3O^+ . Tras la neutralización, queda una concentración de hidróxido:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,025005 - 0,025}{(50 + 50,01) 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Es decir, una concentración de hidronio de $2 \cdot 10^{-10}$ M, y un pH = 9,7



b) El indicador que utilizamos en esta valoración será el azul de bromotimol o el tornasol, pues el pH = 7 (puesto que se trata de un ácido fuerte y no base fuerte) está dentro de su intervalo de viraje.

29. Explica cómo se podría determinar en el laboratorio la pureza de un carbonato de sodio comercial. Indica el material que se necesitaría y haz un dibujo del montaje práctico.

El carbonato de sodio es una base. Su peso molecular es de 105,989 g/mol.

Preparamos una disolución de un ácido con el que valorar una disolución de carbonato. Por ejemplo, el ácido oxálico (ácido que disocia dos protones), que es un patrón. Podemos preparar una disolución 0,1 M de ácido oxálico.

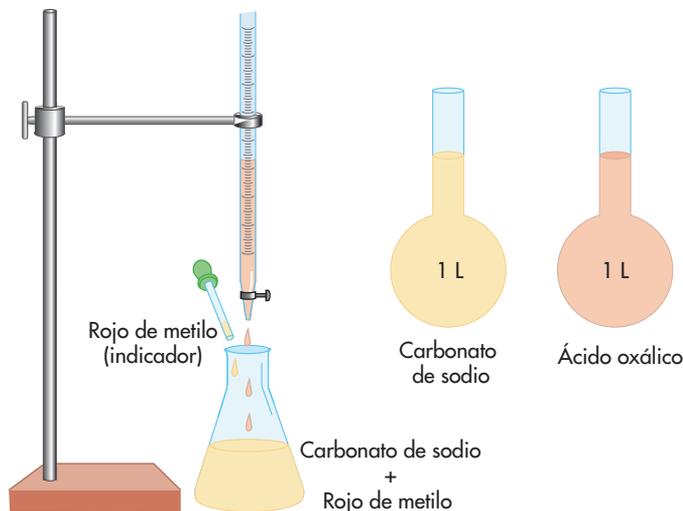
Pesamos con precisión una cantidad de carbonato que, si fuese puro, nos diese una disolución 0,1 M de carbonato. Por ejemplo, $m_{teórica} = 10,5989$ g, que disolveremos en 1 L.

Tomamos 20 mL de la disolución de carbonato, y la valoramos con oxálico, añadiendo un indicador como el rojo de metilo (su intervalo de viraje está en la región ácida. Así nos aseguramos de que en la neutralización, la reacción es de un mol de carbonato por cada mol de oxálico).

En la valoración, gastamos un volumen V_{ox} (en mL) de ácido. La concentración del carbonato será $c(M) = \frac{V_{ox}(mL) \times 0,1 M}{20 mL}$. Así, la cantidad de carbonato puro presente en la disolución de carbonato (en los 10,5989 g que pesamos para prepararla y que llevamos a 1 L) será de $c \cdot 1$ moles, o de $m_{real} = \frac{c \cdot 1}{105,989}$ gramos. El grado de pureza será:

$$\% \text{ de pureza} = \frac{m_{real}}{m_{teórica}} \cdot 100$$

Material necesario: carbonato de sodio, ácido oxálico, agua destilada, rojo de metilo, pesasustancias, balanza analítica, vaso de precipitados de 500 mL, agitador, 2 matracas aforadas de 1 L, erlenmeyer de 100 mL, bureta, pie y pinzas.



30. El tornasol es un indicador cuyo pH de cambio de color está comprendido en el intervalo 6-8.

Razona en cuál o cuáles de las siguientes valoraciones se podría utilizar como indicador del punto final:

- a) Ácido fuerte con una base fuerte.
- b) Ácido débil con base fuerte.
- c) Ácido fuerte con base débil.

El único caso en el que el punto de equivalencia cae en el intervalo de viraje del tornasol es el a), que es $\text{pH} = 7$. En b), el pH será de 8-10, y en c), de $\text{pH} = 4-6$.

31. ¿Qué es un indicador ácido-base? La heliantina es un indicador cuyo intervalo de viraje es 3,1-4,4. ¿Podría utilizarse en la valoración de hidróxido sódico con ácido clorhídrico? ¿Y en la de amoníaco con ácido clorhídrico? Justifica las respuestas.

Un indicador es una sustancia con carácter de ácido débil o base débil que se caracterizan por tener distinto color la forma ácida y su base conjugada (o la forma básica y su ácido conjugado).

El pH del punto de equivalencia de la sosa y el clorhídrico es de 7. La heliantina no serviría en este caso.

En el segundo caso, el punto de equivalencia ocurrirá a un pH ácido. La heliantina sí serviría.

32. Se toman 15 mL de ácido nítrico concentrado del 38% en peso y densidad 1,23 g/mL y se diluyen en una cantidad de agua suficiente hasta alcanzar un volumen final de 500 mL.

A continuación, se valoran 50 mL de esta disolución con amoníaco, necesi-
tándose 38,5 mL de la disolución amoniacal. El indicador elegido fue rojo
congo, zona de viraje, 3-5.

a) ¿Cuál era el pH de la disolución amoniacal?

b) ¿Ha sido correcta la elección del indicador?

Justifica la respuesta.

a) En 15 mL de ácido del 38% de riqueza y densidad 1,23 g/mL hay:

$$\frac{15 \times 1,23 \times 0,38}{63} = 0,1113 \text{ moles de ácido}$$

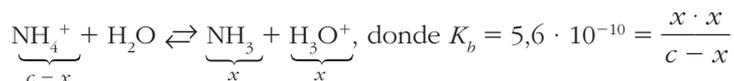
que se disuelven en una disolución de 500 mL.

En la muestra de 50 mL de esa disolución hay, por tanto, 0,01113 moles de ácido,
que neutralizan a 38,5 mL de disolución amoniacal. La concentración de esta últi-
ma será la resultante de $0,01113 = 38,5 \cdot 10^{-3} \cdot c$, es decir, $c = 0,289 \text{ M}$

Para saber el pH de esta disolución, hay que considerar el equilibrio del amoníaco
en agua: $\underbrace{\text{NH}_3}_{0,289 - x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{NH}_4^+}_x + \underbrace{\text{OH}^-}_x$, donde $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,289 - x}$. La

solución es $x = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]$. Por tanto, la concentración de hidronio
será: $\frac{10^{-14}}{2,27 \cdot 10^{-3}} = 4,40 \cdot 10^{-12} \text{ M}$, y el pH = 11,36

b) Tras la neutralización, queda una disolución con 0,01113 moles de NH_4^+ en un
volumen de 88,5 mL. El equilibrio del amonio en agua es:



Como $c = 0,126 \text{ M}$, $x = 8,39 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Esto supone un pH de 5,07, que está en el
límite superior del intervalo de viraje del indicador elegido, el rojo congo.