

Reacciones ácido-base

PRESENTACIÓN

- Este tema, que ya se introdujo en 1.º de Bachillerato, les resulta familiar y muy motivador a los alumnos, pero no debemos olvidar que, como todos, tiene una dificultad añadida: los cálculos estequiométricos en las reacciones de neutralización. Aunque tradicionalmente se han empleado los equivalentes, es más conveniente utilizar cálculos basados en moles, potenciando de esta forma la interpretación del proceso como una reacción química más. Es muy importante resaltar que los alumnos suelen tener la idea preconcebida de que toda neutralización tiene lugar a $\text{pH} = 7$, algo que debemos reconducir.
- También es importante que no retengan la idea de que las reacciones ácido-base transcurren solo en medio acuoso, aunque sea el más común. Por lo demás, la aplicación de las reacciones de neutralización ácido-base y de las disoluciones reguladoras es clara tanto en procesos biológicos (regulación del pH de la sangre, tratamiento de la acidez de estómago...) como industriales (control de la acidez del vino, obtención de jabones...).

OBJETIVOS

- Enunciar las características generales de ácidos y bases.
- Definir los conceptos de ácido y base según las teorías de Arrhenius, Brønsted-Lowry y Lewis, y conocer las limitaciones de cada una.
- Entender el concepto de par ácido-base conjugado y el de sustancias anfóteras.
- Determinar la expresión de las constantes de ionización de ácidos y bases, tanto fuertes como débiles, empleando en este último caso el concepto de grado de disociación.
- Saber relacionar la fuerza relativa de ácidos y bases con el valor de su constante.
- Conocer el producto iónico del agua y relacionarlo con K_a y K_b .
- Explicar el concepto de pH y pOH y conocer los valores de estos en una disolución ácida, básica y neutra.
- Entender el fundamento de los indicadores para la determinación del pH de una disolución.
- Comprender la utilidad de las volumetrías ácido-base y efectuar cálculos sobre ellas.
- Interpretar la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.
- Razonar los distintos tipos de hidrólisis según las características de las sales que se disuelven y reconocer los electrolitos.
- Reconocer disoluciones amortiguadoras y entender su importancia biológica e industrial.
- Conocer los efectos contaminantes de la lluvia ácida.

CONTENIDOS

Conceptos

- Características generales de los ácidos y de las bases.
- Aproximación histórica a las teorías ácido-base: Arrhenius, Brønsted-Lowry y Lewis.
- Equilibrio iónico del agua. K_w .
- Medida de la acidez: concepto de pH ácido, neutro o básico.
- Fuerza relativa de ácidos y bases. Constante de acidez y basicidad. Relación entre K_a y K_b para un par ácido-base. Cálculos de concentración y acidez de ácidos y bases fuertes y débiles.
- Reacciones de neutralización ácido-base. Punto de equivalencia. Estudio del pH en el punto de equivalencia. Indicadores. Valoraciones ácido-base.
- Hidrólisis de sales. Constante de hidrólisis. Características ácidas o básicas de las disoluciones acuosas de sales.
- Disoluciones reguladoras. Tampones biológicos.
- Importancia de las reacciones ácido-base en la sociedad actual. Lluvia ácida. Obtención industrial de ácidos y bases.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Identificación de ácidos y bases según las distintas teorías.
- Planteamiento de reacciones ácido-base según las distintas teorías.
- Reconocimiento de pares ácido-base.
- Formulación de reacciones de disociación de ácidos y bases fuertes y débiles.
- Realización de cálculos de K_a o K_b , así como de concentraciones de sustancias y de pH.
- Identificación del indicador más adecuado para una valoración ácido-base.
- Comparación teórica del valor de pH de una disolución mediante papel pH y pH-metro.
- Realización de cálculos de constantes de hidrólisis, concentraciones de sustancias y pH.
- Determinación de la concentración de disoluciones ácidas y básicas en el laboratorio mediante valoraciones.
- Realización de curvas de valoración teóricas ácido fuerte-base fuerte indicando el punto de equivalencia.
- Predicción del pH de las disoluciones acuosas de sales.
- Reconocimiento de ejemplos de disoluciones reguladoras.

Actitudes

- Reconocimiento de la importancia de la aplicación del método científico en evolución de las teorías ácido-base.
- Interés por la interpretación de los fenómenos ácido-base y por la identificación de sus repercusiones sobre la salud y el medio ambiente.
- Sensibilización ante el impacto medioambiental de la lluvia ácida y búsqueda de posibles soluciones.
- Valoración de la importancia que tienen los equilibrios ácido-base a nivel biológico e industrial.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación ambiental

Es muy importante resaltar la influencia negativa que tiene la variación del pH del suelo, del agua y del aire a través de la contaminación química, ya que, por ejemplo, provoca la disminución de poblaciones de corales y la lluvia ácida, capaz de atacar a monumentos esculpidos con piedra caliza y disolverlos.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Comparar las definiciones de ácido y base según las distintas teorías, justificando las ampliaciones que suponen cada una con respecto a las otras.
2. Identificar pares ácido-base conjugados según la teoría de Brønsted-Lowry.
3. Justificar el carácter ácido o básico de determinadas sustancias según las teorías de Arrhenius y Brønsted-Lowry.
4. Aplicar la teoría de Lewis para justificar el carácter ácido y básico de determinadas especies.
5. Realizar cálculos de constantes de ionización a partir de las concentraciones de las especies implicadas, y viceversa.
6. Calcular el pH de disoluciones de ácidos y bases fuertes.
7. Calcular el pH de ácidos y bases débiles a partir de la concentración del ácido o la base y su K .
8. Realizar cálculos estequiométricos en reacciones de neutralización sencillas.
9. Seleccionar el indicador más adecuado para una determinada reacción de neutralización a partir del intervalo de viraje.
10. Saber explicar la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.
11. Determinar el carácter ácido, básico o neutro de distintas disoluciones acuosas de sales y reconocer los electrolitos presentes.
12. Saber indicar ejemplos e identificar disoluciones amortiguadoras, y justificar sus aplicaciones más importantes.
13. Enumerar los principales efectos de la lluvia ácida sobre el medio ambiente. Explicar su formación.

1. Indica y justifica la falsedad o veracidad de las siguientes frases:
- a) Según Arrhenius, una base debe originar iones OH^- al disolverla en agua.
- b) Según Brønsted-Lowry, para que un ácido pueda ceder protones no es necesaria la presencia de una base capaz de aceptarlos.

(Canarias, 2006)

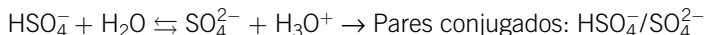
- a) Esta afirmación es verdadera, ya que la propia definición de base de Arrhenius dice que se trata de una sustancia que libera iones hidroxilo al disolverse en agua.
- b) Esta afirmación es falsa, ya que en el concepto ácido-base de Arrhenius está implícita la existencia de pares conjugados, de manera que para que un ácido pueda ceder protones es necesario que exista una base capaz de aceptarlos.

2. El ion hidrogenosulfato es anfótero. Escriba y nombre todas las especies que participan en la reacción con agua cuando el ion actúa como ácido o como base, identificando los pares ácido-base para las dos reacciones anteriores.

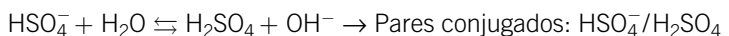
(Castilla y León, 2006)

El ion hidrogenosulfato se puede comportar como una sustancia anfótera, ya que actúa como ácido o como base dependiendo de si cede el protón que todavía tiene o si acepta otro.

Ácido: cede su protón al agua:



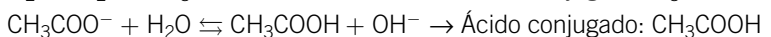
Base: acepta un protón del agua:



3. Indique cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies cuando actúan como base en medio acuoso: HCO_3^- , H_2O y CH_3COO^- .

(Andalucía, 2007)

Como las especies se comportan como bases en medio acuoso, aceptan un protón del agua, generando los ácidos correspondientes:



4. Razonar si son ciertas o falsas las afirmaciones:
- a) «Una disolución de pH trece es más básica que otra de pH ocho».
- b) «Cuanto menor es el pH de una disolución, mayor es su acidez».

(Extremadura, 2008)

- a) Según la definición de pH ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$), una disolución de $\text{pH} = 13$ tiene una concentración de protones igual a 10^{-13} , y una disolución de $\text{pH} = 8$ tiene una concentración de protones igual a 10^{-8} . Cuanto mayor es la concentración de protones, mayor es la acidez. Por tanto, la afirmación es verdadera, ya que la disolución de $\text{pH} = 13$ tiene menor concentración de protones y, por tanto, será más básica.
- b) Esta afirmación es verdadera, ya que, según la definición, cuanto menor es el pH mayor es la concentración de protones de una especie y, por tanto, mayor es su acidez.

5. Indica cuáles de las siguientes afirmaciones sobre una disolución acuosa de un ácido son ciertas:

- a) El pH de la disolución es básico.
 b) El producto $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ de la disolución es 10^{-14} M.
 c) La concentración de protones en disolución es mayor que 10^{-7} .
 d) El pOH es menor que el pH.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) Esta afirmación es falsa, ya que si se trata de una disolución ácida, el pH no puede ser básico; deberá ser menor que 7 y, por tanto, ácido.
- b) Esta afirmación es verdadera, ya que en todas las disoluciones acuosas se cumple siempre que el producto de la concentración de protones por la de iones hidroxilo, el producto iónico del agua, a 25°C , es 10^{-14} .
- c) Esta afirmación es verdadera, ya que las disoluciones acuosas de un ácido tienen $\text{pH} < 7$ y, por tanto, $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ M.
- d) Esta afirmación es falsa, ya que siempre se cumple que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, y si en una disolución ácida el pH tiene que ser menor que 7, el pOH tiene que tener un valor mayor que 7. Por tanto, el pOH será mayor que el pH.

6. Indique los procedimientos que se utilizan en el laboratorio para medir el pH de las disoluciones, señalando las características de cada uno. Cite algún ejemplo de indicadores explicando el porqué de su cambio de color.

(Galicia, 2005)

Es necesario citar los dos procedimientos más importantes: determinación del pH utilizando un pHmetro para conocer su valor exacto o mediante el uso de indicadores ácido-base y papel indicador, para tener un valor más general. Dentro de los indicadores conocidos se puede mencionar cualquiera, indicando siempre que el color en la forma ácida y básica es distinto, y de ahí su uso.
 (Ver página 241 del libro.)

7. El rojo de fenol es un indicador ácido-base cuya forma ácida HI es amarilla y la forma alcalina I^- es roja. Sabiendo que el intervalo de viraje es $pH = 6 - 8$, ¿de qué color será una disolución de NaOH 0,1 M y una de $HClO_4$ 0,02 M a las que se ha añadido este indicador? Razona la respuesta.

Lo primero es determinar el pH de las dos disoluciones conociendo el valor de la concentración. La disolución de NaOH de concentración 0,1 M tiene un valor de $pH = 13$, y según la información del indicador, predominará la forma alcalina I^- , de color rojo.

Por otra parte, el pH de la disolución 0,02 M de ácido perclórico es 1,7, y la forma predominante del indicador será la HI, de color amarillo.

8. Calcule de un modo razonado el pH de 100 mL de agua destilada y el pH de esta agua tras añadirle 0,05 cm³ de ácido clorhídrico 10 M. (Castilla y León, 2005)

El pH del agua destilada, por definición, será igual a 7, ya que en el agua $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, y:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} \rightarrow pH = 7$$

Al añadir 0,05 cm³ de HCl al agua anterior tendremos una disolución de un ácido fuerte y su pH será menor de 7. Para calcular su valor utilizamos la definición, teniendo en cuenta que, al ser un ácido fuerte, se disociará completamente en disolución acuosa. Primero debemos calcular la concentración de protones:

$$n_{HCl} = n_{H_3O^+} \rightarrow M_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{V} \rightarrow$$

$$\rightarrow n_{HCl} = M_{HCl} \cdot V = 10 \text{ M} \cdot 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Como se añade esta cantidad sobre los 100 mL de agua anteriores, la concentración del ácido diluido será:

$$[HCl] = \frac{n_{HCl}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

	HCl	→	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
Concentración inicial	5 · 10 ⁻³ M		-		-
Concentración final	-		5 · 10 ⁻³ M		5 · 10 ⁻³ M

Calculamos el pH utilizando directamente la concentración de protones:

$$pH = -\log [H^+] = -\log 5 \cdot 10^{-3} \rightarrow pH = 2,3$$

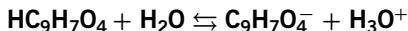
Comprobamos cómo el pH del agua destilada ha disminuido al haber añadido las gotas de ácido.

9. Se tienen dos disoluciones acuosas de la misma concentración, una de ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) y otra de ácido salicílico ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-3}$). Conteste razonadamente a las siguientes cuestiones:
- Cuál de los dos ácidos es más débil.
 - Cuál de los dos tiene mayor grado de disociación.
 - Cuál de las dos disoluciones tiene menor pH.

(Aragón, 2005)

- El ácido más débil es el que tiene la constante de disociación más pequeña, ya que estará menos disociado y habrá menor cantidad de protones en disolución. Por tanto, es el ácido acético.
- El grado de disociación es mayor cuanto más disociado está el ácido y, por tanto, cuanto mayor es su constante de acidez; en este caso, el ácido salicílico.
- Como el $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, cuanto mayor sea la concentración de protones, y, por tanto, la constante de disociación del ácido, menor será su pH. En este caso, el ácido salicílico tendrá menor valor de pH.

10. La aspirina es un medicamento cuyo compuesto activo, el ácido acetilsalicílico, es un ácido débil con $K_a = 3,27 \cdot 10^{-4}$. Su equilibrio de ionización es:



- ¿Cuál es la concentración inicial de una disolución formada por una tableta de aspirina de 650 mg disuelta en 250 mL de agua?
- ¿Qué pH tiene?

(Castilla-La Mancha, 2005)

- La concentración de ácido acetilsalicílico ($\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$) en la disolución es:

$$[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4] = \frac{n_{\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4}}{V} = \frac{\frac{m_{\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4}}{Mm}}{V} = \frac{650 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L}} = 0,0144 \text{ M}$$

- A partir del equilibrio de disociación calculamos el pH:

	$\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$	+	H_3O^+
Concentración inicial	0,0144				-		-
Concentración equilibrio	$0,0144 - x$				x		x

Reacciones ácido-base

Como conocemos $K_a = 3,27 \cdot 10^{-4}$, podemos despejar x de la expresión (¡ojo!: no aproximar, está diluida):

$$K_a = \frac{[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4]}$$

$$3,27 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,0144 - x} \rightarrow x = 2,04 \cdot 10^{-3}$$

Como $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,04 \cdot 10^{-3}$, calculando el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,04 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 2,69$$

11. **Calcula el pH de las siguientes disoluciones: a) hidróxido de sodio 0,05 M; b) adición de 350 mL de agua a 150 mL de la anterior.**

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) Como se trata de una base fuerte, se disociará por completo en disolución acuosa:

	KOH	→	K ⁺	+	OH ⁻
Concentración inicial	0,05 M		-		-
Concentración final	-		0,05 M		0,05M

Calculamos el pOH utilizando la concentración de iones hidroxilo:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,05 = 1,30 \rightarrow \text{pOH} = 1,30$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 14 - 1,30 \rightarrow \text{pH} = 12,70$$

- b) Al añadir 350 mL de agua a 150 mL de la disolución anterior, lo que hemos hecho ha sido diluirla. Para calcular el nuevo pH es necesario conocer la nueva concentración (M_f):

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$$

$$0,05 \text{ M} \cdot 0,150 \text{ L} = M_f \cdot 0,500 \text{ L} \rightarrow M_f = 0,015 \text{ M}$$

Como la nueva [KOH] es 0,015 M, recalculamos el pH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,015 = 1,82 \rightarrow \text{pOH} = 1,82$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 14 - 1,82 \rightarrow \text{pH} = 12,18$$

Como es lógico, al diluir la concentración de la base, disminuye $[\text{OH}^-]$ y disminuye el pH.

12. **La fenilamina o anilina es una base muy débil que se disocia en agua según el equilibrio: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$. Si la constante de ionización de la anilina en agua es $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$, y se añaden 9,3 g de dicha sustancia en la cantidad de agua necesaria para obtener 250 mL de disolución, calcula:**

- a) El grado de disociación.
b) El pH de la disolución resultante.

(Canarias, 2005)

a) La concentración de fenilamina ($C_6H_5NH_2$) en la disolución es:

$$[C_6H_5NH_2] = \frac{n_{C_6H_5NH_2}}{V} = \frac{m_{C_6H_5NH_2}}{Mm} = \frac{9,3 \text{ g}}{93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ M}$$

Ahora calculamos el grado de disociación (α) utilizando la constante de basicidad y el equilibrio de disociación:

	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^- + H_3O^+$				
Concentración inicial	0,4		-	-	-
Concentración equilibrio	$0,4 \cdot (1 - \alpha)$		$0,4\alpha$	$0,4\alpha$	x

Como sabemos que $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$, podemos despejar α de la expresión:

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} \rightarrow 4,3 \cdot 10^{-10} = \frac{0,4^2 \alpha^2}{0,4 \cdot (1 - \alpha)}$$

Por las condiciones del problema, podemos aproximar que $1 - \alpha \simeq 1$, de donde $\alpha = 3,28 \cdot 10^{-5}$.

b) Como $[OH^-] = 0,4\alpha = 0,4 \cdot 3,28 \cdot 10^{-5} = 1,31 \cdot 10^{-5}$, calculando el pOH:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 1,31 \cdot 10^{-5} = 4,88 \rightarrow pOH = 4,88$$

$$14 = pOH + pH \rightarrow pH = 14 - pOH \rightarrow pH = 9,12$$

13. 5 litros de amoníaco (gas), medidos en c. n., se hacen pasar por agua destilada hasta obtener 500 mL de disolución.

Sabiendo que $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$, calcula:

a) La concentración inicial de amoníaco.

b) La concentración de iones OH^- en el equilibrio y el pH de la disolución.

(Castilla-La Mancha, 2006)

a) Calculamos la concentración inicial de la disolución de amoníaco, teniendo en cuenta que 22,4 L es el volumen que ocupa un mol de gas ideal en c.n. y que el volumen de disolución es de 500 mL:

$$5 \text{ L } NH_3 \text{ c. n.} \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{22,4 \text{ L } NH_3 \text{ c. n.}} = 0,22 \text{ mol } NH_3 \text{ gas}$$

$$[NH_3] = \frac{n_{NH_3}}{V} = \frac{0,22 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,44 \text{ M}$$

Reacciones ácido-base

- b) Calculamos el grado de disociación (α) y luego el pH a partir del equilibrio de disociación:

	NH_3	+ H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+ OH^-
Concentración inicial	0,45			-	-
Concentración equilibrio	$0,45 \cdot (1 - \alpha)$			$0,45\alpha$	$0,45\alpha$

Como sabemos que $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$, podemos despejar α de la expresión:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,45\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Por las condiciones del problema, podemos aproximar que $1 - \alpha \simeq 1$, de donde $\alpha = 6,32 \cdot 10^{-3}$.

Como $[\text{OH}^-] = 0,45\alpha = 0,45 \cdot 6,32 \cdot 10^{-3} = 2,85 \cdot 10^{-3}$, calculando el pOH:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,85 \cdot 10^{-3} = 2,54 \rightarrow \text{pOH} = 2,55 \\ 14 &= \text{pOH} + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 11,45 \end{aligned}$$

14. **Indique cómo prepararía una disolución acuosa de hidróxido de sodio de pH = 14,8.**

(C. F. Navarra, 2007)

Primero hay que conocer el valor de la concentración de la disolución a partir del valor de pH, sabiendo que se trata de una base fuerte:

$$\text{pH} = 14,8 \text{ y como } 14 = \text{pOH} + \text{pH} \rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = -0,8$$

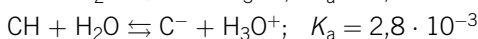
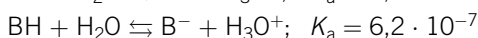
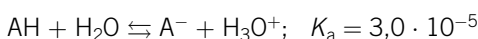
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -0,8 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(-0,8)} = 6,31 \text{ M}$$

Para preparar esta disolución sirve cualquier disolución cuya concentración de NaOH sea 6,31 M; en las soluciones solo se ha dado un ejemplo.

15. **Dados tres ácidos monopróticos, AH, BH y CH, cuyos valores de K_a son, respectivamente, $3,0 \cdot 10^{-5}$, $6,2 \cdot 10^{-7}$ y $2,8 \cdot 10^{-3}$, ordenar sus bases conjugadas en orden decreciente de su «fortaleza». Justifique el orden.**

(Cantabria, 2005)

Cuanto mayor sea la fuerza del ácido (mayor K_a), menor será la fuerza de su base conjugada. Teniendo en cuenta los equilibrios ácido/base conjugada:



El ácido más débil es BH (menor K_a) y, por tanto, su base conjugada será la más fuerte. Como las demás tienen que ir ordenadas de forma decreciente: $B^- < A^- < C^-$.

16. Se preparan 500 mL de una disolución que contiene 0,2 mol de un ácido orgánico monoprótico cuyo pH es 5,7. Calcule:

- La constante de disociación del ácido.
- El grado de disociación del ácido en la disolución.
- La constante K_b de la base conjugada.

(C. Madrid, 2002)

- Calculamos la constante a partir del pH y de la concentración inicial de ácido, teniendo en cuenta el equilibrio de disociación:

$$[HA] = \frac{n_{HA}}{V} = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}$$

	HA	+ H ₂ O	⇌	A ⁻	+ H ₃ O ⁻
Concentración inicial	0,4			-	-
Concentración equilibrio	0,4 · (1 - α)			0,4α	0,4α

Así:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H_3O^+] = -\log (0,4\alpha) = 5,7 \rightarrow 0,4\alpha = 10^{-5,7} \rightarrow \\ &\rightarrow \alpha = 5,0 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Ahora podemos calcular la constante de disociación, K_a :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{0,4\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,4 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^2}{1 - 5 \cdot 10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-11} \rightarrow \\ &\rightarrow K_a = 1 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

- Está calculado en el apartado anterior: $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$.
- Como sabemos que las constantes de un ácido y su base conjugada se relacionan a través del producto iónico del agua:

$$K_w = K_a \cdot K_b = 10^{-14} \rightarrow K_b = 1 \cdot 10^{-3}$$

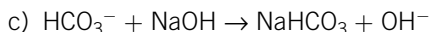
17. Complete y ajuste las siguientes ecuaciones ácido-base:

- $HNO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow$
- $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
- $HCO_3^- + NaOH \rightarrow$
- $CH_3-COOH + KOH \rightarrow$

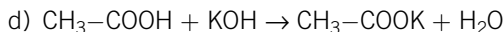
(C. Madrid, 2005)

- $2 HNO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2 H_2O$
Ácido nítrico + hidróxido de magnesio → nitrato de magnesio + agua
- $2 NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2(SO_4)$
Amoníaco + ácido sulfúrico → sulfato amónico

Reacciones ácido-base



Anión bicarbonato (o hidrogenocarbonato) + hidróxido de sodio →
→ bicarbonato de sodio (o hidrogenocarbonato de sodio) + ion hidroxilo



Ácido acético (o etanoico) + hidróxido de potasio →
→ acetato de potasio (o etanoato de potasio) + agua

18. El pH de una disolución de ácido nítrico es 1,50. Si a 25 mL de esta disolución se añaden 10 mL de KOH 0,04 M, calcule:

a) El número de moles de ácido nítrico sin neutralizar.

b) Los gramos de base que se necesitarían para neutralizar el ácido de la disolución anterior.

(Aragón, 2005)

- a) Tanto el HNO_3 (ácido nítrico) como el KOH (hidróxido de potasio) son fuertes y están totalmente disociados. Para calcular la cantidad de ácido que queda sin neutralizar necesitamos conocer su concentración. La calculamos a partir del pH:

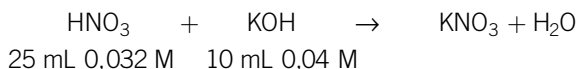
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,50$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,50} = 0,032 \text{ M}$$

Como el ácido está totalmente disociado:

$$[\text{H}^+] = [\text{HNO}_3] = 0,032 \text{ M}$$

Al mezclar las dos disoluciones tiene lugar la neutralización:



Calculamos la cantidad de sustancia de cada reactivo, para saber la cantidad de ácido en exceso:

- $n_{\text{KOH}} = M \cdot V = 0,04 \text{ M} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol base}$

- $n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0,032 \text{ M} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol ácido}$

Como la reacción es mol a mol, reaccionarán $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de ácido y el resto quedará en exceso en la disolución:

$$\begin{aligned} n_{\text{HNO}_3 \text{ exceso}} &= n \text{ iniciales} - n \text{ neutralizados} = \\ &= 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

- b) Utilizamos la estequiometría para calcular la masa de KOH ($Mm = 56,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) que se necesitaría para neutralizar el exceso de ácido:

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \cancel{\text{HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{KOH}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{HNO}_3}} \cdot \frac{56,1 \text{ g } \cancel{\text{KOH}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{KOH}}} = 0,022 \text{ g KOH}$$

19. Una disolución de ácido nitroso tiene un pH de 2,5. Calcule: ($K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$).
- La concentración de ácido nitroso inicial.
 - La concentración de ácido nitroso en el equilibrio.
 - El grado de disociación del ácido nitroso en estas condiciones, expresado en porcentaje.
 - Si a 10 mL de la disolución anterior se le añaden 5 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M, razone si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.

(C. Valenciana, 2007)

- a) Hay que calcular C_i , la concentración inicial de ácido nitroso (HNO_2 -débil) a partir del equilibrio de disociación y la constante:

	HNO_2	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	+	H_3O^+
Concentración inicial	C_i				-		-
Concentración equilibrio	$C_i - x$				x		x

Como $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M} = x$$

Como conocemos $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$, de la expresión de la constante podemos despejar C_i :

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \rightarrow$$

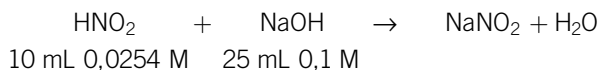
$$\rightarrow 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{C_i - x} \rightarrow$$

$$\rightarrow 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{(3,16 \cdot 10^{-3})^2}{C_i - 3,16 \cdot 10^{-3}} \rightarrow C_i = 0,0254 \text{ M}$$

- b) La concentración de ácido en el equilibrio es:
- $$C_i - x = 0,0254 \text{ M} - 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 0,0222 \text{ M}$$
- c) El grado de disociación es la relación entre la parte del ácido disociado y la concentración inicial de ácido:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{0,0254 \text{ M}}{0,0222 \text{ M}} = 0,1244 \rightarrow 12,44 \%$$

- d) Al mezclar las dos disoluciones tiene lugar la neutralización:



Reacciones ácido-base

Para razonar el pH de la mezcla tenemos que saber si hay alguno en exceso:

- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol base}$
- $n_{\text{HNO}_2} = M \cdot V = 0,0254 \text{ M} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol ácido}$

Como la reacción es mol a mol, reaccionarán $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de base y el resto quedará en exceso en la disolución, por lo que el pH final de la mezcla será básico ($\text{pH} > 7$).

20. Escriba las reacciones de hidrólisis de las siguientes especies e indique si el pH resultante será ácido, básico o neutro:

a) NaCN (HCN es un ácido débil).

b) HCl.

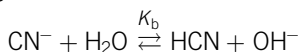
c) NH_4Cl .

(Andalucía, 2007)

- a) El cianuro de sodio es la sal de un ácido débil y una base fuerte:

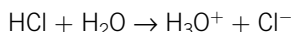


- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CN^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCN); sí se hidroliza según la reacción:



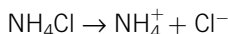
Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

- b) El HCl es un ácido fuerte que se disocia completamente en disolución acuosa:

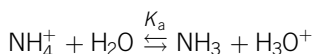


Por tanto, su pH será ácido ($\text{pH} < 7$).

- c) El cloruro de amonio es la sal de una base débil y un ácido fuerte:



- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



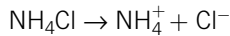
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución es ácida.

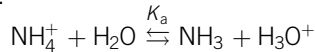
21. Determina el pH de una disolución acuosa que es 0,4 M en cloruro amónico. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

(Aragón, 2008)

El cloruro amónico (NH_4Cl) es la sal de una base débil y un ácido fuerte:



- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



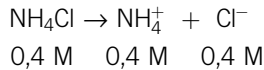
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Por tanto, para saber el pH de la disolución es necesario calcularlo con la hidrólisis del catión amonio, que es la reacción que tiene lugar. Como es un ácido débil, se hace como en un problema de este tipo.

Calculamos K_a a partir del dato de K_b del amoniaco (base conjugada) y del producto iónico del agua K_w :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Para conocer la concentración inicial de ácido tendremos que usar la disociación de la sal:



Como la reacción es mol a mol y la sal está totalmente disociada, la concentración inicial de NH_4Cl coincide con las de sus iones en disolución. Se plantea el equilibrio de hidrólisis, siendo x la parte de catión amonio hidrolizado:

	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_3O^+
Concentración inicial	0,4				-		-
Concentración equilibrio	$0,4 - x$				x		x

Como conocemos $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$, hallamos x y, con ello, la concentración de protones:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \rightarrow 5,5 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,4 - x}$$

En las condiciones del problema se puede aproximar $0,4 - x \simeq 0,4$, y finalmente $x = 1,48 \cdot 10^{-5}$.

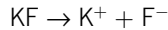
Como $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, el pH será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,48 \cdot 10^{-5} = 4,83$$

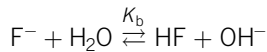
22. Calcule el pH de una disolución acuosa de fluoruro de potasio 1,0 M. K_a (ácido fluorhídrico) = $7,2 \cdot 10^{-4}$.

(C. F. Navarra, 2007)

El fluoruro de potasio (KF) es la sal de un ácido débil y una base fuerte:



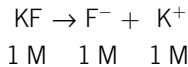
- K^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- F^- : base conjugada débil de un ácido débil (HF); sí se hidroliza según la reacción:



Para calcular su pH tendremos en cuenta el equilibrio de hidrólisis del ion fluoruro. Hallamos K_b :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

La concentración inicial de la base es:



Planteamos el equilibrio de hidrólisis:

	F^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HF	+	OH^-
Concentración inicial	1				-		-
Concentración equilibrio	$1 - x$				x		x

Como conocemos $K_b = 1,4 \cdot 10^{-11}$, despejamos x y calculamos el pH:

$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \rightarrow 1,4 \cdot 10^{-11} = \frac{x^2}{1 - x} \rightarrow x = 3,74 \cdot 10^{-6}$$

Como $[\text{OH}^-] = x = 3,74 \cdot 10^{-6}$ M, calculando el pOH:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 3,74 \cdot 10^{-6} \rightarrow \\ &\rightarrow \text{pOH} = 5,43 \text{ y } \text{pH} = 14 - 5,43 = 8,57 \end{aligned}$$

23. Se dispone en el laboratorio de las siguientes sustancias: HCl, HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 , NaCl, KNO_3 , CH_3COONa y K_2SO_4 . Indicar qué par de sustancias permite formar una disolución reguladora del pH.

(P. Asturias, 2007)

En principio, las disoluciones que mejor función tienen como reguladoras del pH son aquellas formadas por un ácido o base débil y su base o ácido conjugado correspondiente.

De todas las sustancias que nos dan, la mezcla de dos de ellas, ácido acético o etanoico (CH_3COOH) y acetato de sodio (o etanoato de sodio), cumplen este requisito, ya que el ácido acético es un ácido orgánico monoprótico débil y el acetato de sodio es una sal que contiene la base conjugada de dicho ácido (CH_3COO^-).

En cursos más avanzados (universitarios) también se estudia la posibilidad de combinar un ácido fuerte con la sal de un ácido débil o una base fuerte con una sal de base débil. Como con las sustancias dadas podría existir una combinación como la mencionada anteriormente, se ha incluido la otra respuesta. Se han elegido los ácidos fuertes HCl y HNO_3 y no el H_2SO_4 , porque tiene dos disociaciones. Evidentemente, la sal de ácido débil no puede ser otra que el CH_3COONa , ya que las otras dos sales incluidas (NaCl y KNO_3) son sales neutras que proceden de ácido fuerte y base fuerte y no cumplen el requisito principal.

24. ¿Cuál es el pH de una disolución reguladora que se prepara disolviendo 23,1 g de HCOONa en un volumen suficiente de HCOOH 0,432 M para obtener 500 mL de disolución?

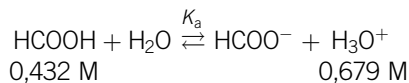
Dato: $\text{p}K_a \text{HCOOH} = 3,68$.

Para calcular el pH de una disolución reguladora se puede utilizar la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Calculamos la concentración de la sal en la disolución reguladora:

$$[\text{HCOONa}] = \frac{n_{\text{HCOONa}}}{V} = \frac{m_{\text{HCOONa}}}{Mm} = \frac{23,1 \text{ g}}{68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,679 \text{ M}$$



Aplicando la ecuación:

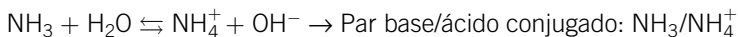
$$\text{pH} = 3,75 + \log \frac{[0,679 \text{ M}]}{[0,432 \text{ M}]} \rightarrow \text{pH} = 3,95$$

25. Dadas las especies NH_3 , OH^- y HCl , escriba reacciones que justifiquen el carácter ácido o básico de las mismas según la teoría de Brönsted-Lowry. En cada reacción identifique el par ácido/base conjugado.

(Aragón, 2005)

Reacciones ácido-base

El amoníaco se comporta como una base porque acepta protones del agua:



El ion hidroxilo se comporta también como una base al aceptar el protón de la otra especie:

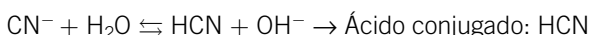


El ácido clorhídrico se comporta como ácido al ceder protones al agua:

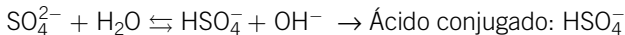


- 26. Señalar de forma razonada de las siguientes especies químicas las que son ácidos o bases según la teoría de Brönsted-Lowry e indicar la especie conjugada (en disolución acuosa) de cada una de ellas: CN^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ . (Canarias, 2005)**

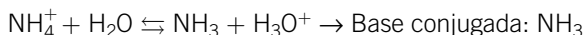
El ion cianuro se comporta como una base porque acepta protones del agua:



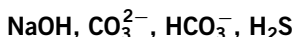
El anión sulfato se comporta también como una base, ya que puede aceptar un protón del agua:



El catión amonio se comporta como ácido al ceder un protón al agua:



- 27. Identifique, según la teoría de Brönsted-Lowry, comportamientos ácido, básico o ambos para las siguientes especies químicas:**

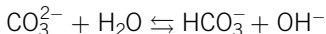


(C. F. Navarra, 2007)

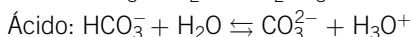
El hidróxido de sodio se comporta como una base de Arrhenius, ya que libera iones hidroxilo en disolución acuosa:



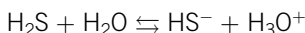
El anión carbonato solo se puede comportar como base, ya que solo acepta protones:



El anión bicarbonato es una sustancia anfótera, ya que puede aceptar protones, comportándose como base, o cederlos, comportándose como ácido:



El sulfuro de hidrógeno se comporta como ácido, cediendo protones:



28. Sea una disolución acuosa 1 M de un ácido débil monoprotico cuya $K_a = 10^{-5}$ a 25 °C. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- Su pH será mayor que 7.
- El grado de disociación será aproximadamente 0,5.
- El grado de disociación aumenta si se diluye la disolución.
- El pH aumenta si se diluye la disolución.

(C. Madrid, 2008)

- a) Esta afirmación es falsa. Si se trata de la disolución de un ácido, aunque sea débil, el pH debe ser menor que 7, ya que sabemos que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ y en una disolución ácida } [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ y } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} < 7$$

- b) Un grado de disociación de valor 0,5 correspondería a un ácido disociado al 50 %, lo que es imposible para una disolución de un ácido débil con una constante de orden 10^{-5} y una concentración 1 M. En caso de duda, al tener todos los datos, se podría calcular el grado de disociación por aproximación, obteniendo un valor de $\alpha = 3,16 \cdot 10^{-3}$ (0,32 %).
- c) Esta afirmación es verdadera. Como la constante de equilibrio es constante, si la temperatura no varía, la relación entre la concentración inicial y el grado de disociación se debe mantener constante. Por tanto, si disminuye mucho la concentración de la disolución, el ácido estará más disociado:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \rightarrow 10^{-5} = \frac{C_i \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

El alumno debe tener en cuenta que en el caso de disoluciones muy diluidas las aproximaciones dejan de ser válidas precisamente porque el grado de disociación aumenta mucho y deja de ser despreciable.

- d) Esta afirmación es verdadera, ya que al disminuir la concentración de ácido inicial lo hace también la de protones y, por tanto, la disolución será menos ácida, aumentando el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ en una dilución } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{inicial}} \rightarrow \\ \rightarrow \text{pH}_{\text{final}} > \text{pH}_{\text{inicial}}$$

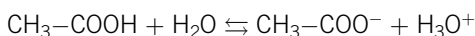
Es necesario que los alumnos se den cuenta de que a pesar de que al diluir una disolución aumenta el grado de disociación, el producto de la concentración por el grado de disociación, es decir, la concentración de protones, disminuye, con lo que la disolución es menos ácida y aumenta el pH. Si siguen teniendo dudas (lo que es bastante frecuente), lo mejor es hacer un problema numérico de este tipo (actividad 36 de la página 273 del libro, por ejemplo) para que al calcularlo no se les olvide.

Reacciones ácido-base

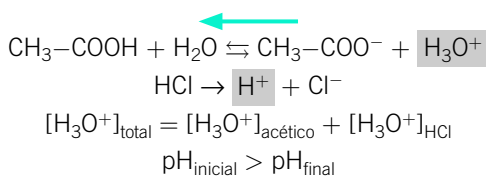
29. La constante de acidez del ácido acético vale: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Indica, justificando brevemente la respuesta y suponiendo que el volumen no se modifica, cómo afectará al pH de una disolución de ácido acético, la adición de:

a) Ácido clorhídrico. b) Acetato de sodio. c) Cloruro de sodio.
(Aragón, 2006)

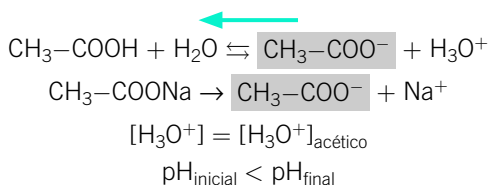
Para contestar a las cuestiones es necesario tener en cuenta en primer lugar el equilibrio iónico del ácido acético:



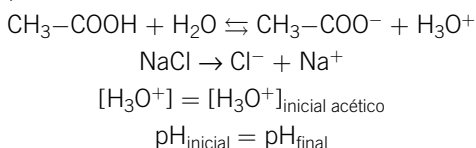
- a) Al añadir ácido clorhídrico estamos aumentando la concentración de protones de la disolución (efecto ion común). Para oponerse a esta modificación el equilibrio de disociación del ácido acético se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de protones (provenientes del ácido acético) e ion acetato, y aumentando la de ácido acético. Pero como hemos añadido un ácido fuerte, la concentración de protones total de la disolución aumentará, con lo que el pH de la mezcla disminuirá.



- b) Al añadir acetato de sodio, la concentración de ion acetato aumenta (efecto ion común) y desplaza el equilibrio del ácido acético hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de protones y aumentando la de ácido acético. Como no hay otro aporte de protones, el pH de la mezcla aumentará, habiéndose formado además una disolución tampón.



- c) La adición de cloruro de sodio, que es una sal que no contiene ninguno de los dos iones que forman parte del equilibrio de disociación del ácido acético y que además no sufre hidrólisis, no afecta al pH de la disolución.



30. En disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monoproticos HA y HB se comprueba que $[A^-]$ es mayor que $[B^-]$. Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
- El ácido HA es más fuerte que HB.
 - El valor de la constante de disociación del ácido HA es menor que el valor de la constante de disociación de HB.
 - El pH de la disolución del ácido HA es mayor que el pH de la disolución del ácido HB.

(R. Murcia, 2007)

Es necesario tener en cuenta los equilibrios de disociación de los ácidos:



- Esta afirmación es verdadera. Si la concentración del ion A^- es mayor que la del B^- , quiere decir que el ácido HA está más disociado, el equilibrio está más desplazado hacia la derecha y, por tanto, es más fuerte que el ácido HB.
- Esta afirmación es falsa, ya que si el primer equilibrio está más desplazado hacia la formación de iones, es porque la constante de disociación es mayor para el ácido HA que para el HB.
- Esta afirmación es falsa. Cuanto mayor es la concentración de protones de una disolución, mayor es su acidez y menor es su pH. Si el ácido HA es más fuerte que el HB, esto quiere decir que su concentración de protones es mayor y su pH es menor.

31. Justifica la variación, si la hay, del grado de disociación cuando se diluye con agua una disolución 0,5 M de ácido acético.

(Aragón, 2007)

Al diluir una disolución de un ácido o una base, si no varía la temperatura no hay variación en el valor de la constante de disociación. Como la relación entre las concentraciones iniciales y el grado de disociación se tiene que mantener, si disminuye la concentración inicial de ácido o base, el grado de disociación debe aumentar. (Ver el ejercicio 28, apartado c.)

32. Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

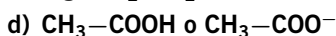
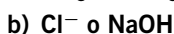
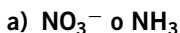
- A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones.
- A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.
- No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.
- El ácido sulfúrico es un ácido fuerte porque tiene dos hidrógenos en la estructura molecular.

(Islas Baleares, 2007)

Reacciones ácido-base

- a) Esta afirmación es falsa. Cuanto más débil es un ácido, menor es la concentración de protones en la disolución y mayor es el pH de la misma.
- b) Esta afirmación es verdadera. Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. Se podría decir incluso que si un ácido es muy fuerte, su base conjugada es muy débil.
- c) Esta afirmación es falsa. La concentración de la disolución de un ácido es independiente de su fuerza. La concentración puede ser mayor (concentrada) o menor (diluida) para el mismo ácido.
- d) Esta afirmación es falsa. El ácido sulfúrico se considera un ácido fuerte porque las constantes de acidez de los equilibrios en los que pierde el primer y segundo protón son muy altas y, por tanto, se disocia con mucha facilidad. La fuerza de un ácido es independiente del número de átomos de hidrógeno que contenga.

33. Justifique con cuál de las dos especies químicas de cada apartado reaccionará el HF (acuoso) en mayor medida. Escriba las reacciones correspondientes:



Datos: (K_a/K_b):

• $\text{HF} = 6,6 \cdot 10^{-4}$

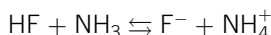
• $\text{HAc} = 1,85 \cdot 10^{-5}$

• $\text{NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$

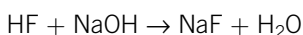
(C. Madrid, 2004)

El ácido fluorhídrico (HF) es un ácido relativamente débil ($K_a = 6,6 \cdot 10^{-4}$), que se comportará cediendo un protón a una especie capaz de aceptarlo.

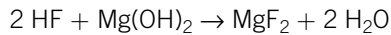
- a) El anión nitrato (NO_3^-) se comportará como base muy débil, ya que proviene de la disociación de un ácido muy fuerte (HNO_3) y tendrá poca tendencia a aceptar protones. El amoníaco (NH_3) se comporta como una base relativamente débil que sí tendrá tendencia a aceptar protones, generando la especie NH_4^+ . Por tanto, el ácido HF tendrá más tendencia a reaccionar con el amoníaco según la reacción:



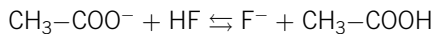
- b) El anión cloruro (Cl^-) es una base muy débil que proviene de la disociación de un ácido muy fuerte (HCl) y no tendrá tendencia a aceptar protones. El hidróxido de sodio (NaOH) es una base fuerte y reaccionará con el ácido fluorhídrico neutralizándolo según la reacción:



- c) El hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) es una base fuerte que reaccionará con el HF neutralizándolo y tendrá, por tanto, más tendencia a reaccionar con él que el agua, que se comporta como una base débil.



- d) El ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) no tiene tendencia a aceptar el protón del HF, ya que también es un ácido. Por tanto, en este caso está claro que la especie que reaccionará será el ion acetato ($\text{CH}_3\text{-COO}^-$) que sí puede aceptar un protón del ácido fluorhídrico:



34. A 25 °C, una disolución de amoniaco contiene 0,17 g de este compuesto por litro y está ionizado en un 4,24%. Calcule:

a) La constante de ionización del amoniaco a la temperatura mencionada.

b) El pH de la disolución.

(Andalucía, 2006)

- a) Para calcular la constante hallamos la concentración inicial de amoniaco y planteamos el equilibrio de ionización, sabiendo que $\alpha = 0,0424$.

$$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{\frac{0,17 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{1,0 \text{ L}} = \frac{0,01 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Concentración inicial	0,01				-		-
Concentración equilibrio	$0,01 \cdot (1 - \alpha)$				$0,01\alpha$		$0,01\alpha$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{0,01\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,01 \cdot 0,0424^2}{0,9576} = 1,877 \cdot 10^{-5}$$

- b) Para calcular el pH partimos de la concentración de iones hidroxilo:

$$[\text{OH}^-] = 0,01\alpha = 0,01 \cdot 0,0424 = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Calculando el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 4,24 \cdot 10^{-4} = 3,37 \rightarrow \text{pOH} = 3,37$$

$$14 = \text{pOH} + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \rightarrow \text{pH} = 10,63$$

35. El ácido butanoico es un ácido débil de $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Calcule:

- El grado de disociación de una disolución 0,02 M del ácido butanoico.
- El pH de la disolución 0,02 M.
- El pH de la disolución que resulta de añadir 0,05 moles de HCl a 250 mL de una disolución 0,02 M de ácido butanoico.

Suponer que no hay variación de volumen.

(C. Madrid, 2007)

- Para calcular el grado de disociación planteamos el equilibrio y utilizamos los datos:

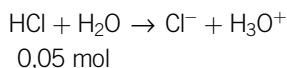
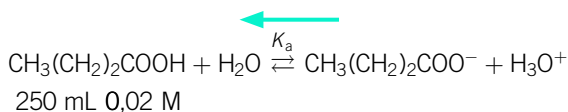
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,02		-	-
Concentración equilibrio	$0,02 \cdot (1 - \alpha)$		$0,02\alpha$	$0,02\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BuO}^-]}{[\text{HBu}]} = \frac{0,02 \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow \alpha = 0,03$$

- Calculamos el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,02\alpha = -\log 6,0 \cdot 10^{-4} = 3,22$$

- Se trata de un problema de efecto ion común en equilibrio ácido-base. Se plantea la disociación del ácido butanoico y la del clorhídrico. Como el H_3O^+ es un ion común y el butanoico es un ácido débil, su equilibrio de disociación estará desplazado hacia el ácido y habrá menos protones en disolución de los que habría si estuviera él solo.



La cantidad de sustancia de cada uno es:

- $n_{\text{HBu}} = M \cdot V = 0,02 \text{ M} \cdot 250 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ mol}$

Como el HCl es un ácido fuerte y se disocia totalmente,

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

El equilibrio ácido-base tras la adición del HCl, llamando x al número de moles de butanoico que se disocian, es:

	HBu	+	H ₂ O	⇌	BuO ⁻	+	H ₃ O ⁺
n equilibrio	0,005 - x				x		0,05 + x

Como conocemos $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$, podemos escribir la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{BuO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBu}]} = \frac{\frac{n_{\text{BuO}^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{TOTAL}}^2}}{\frac{n_{\text{HBu}}}{V_{\text{TOTAL}}}} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,05 + x) \cdot x}{\frac{0,250^2}{0,250}} = \frac{(0,05 + x) \cdot x}{0,250 \cdot (0,005 - x)}$$

Como x es despreciable frente a las concentraciones de HBu y H₃O⁺, se puede simplificar la expresión:

$$1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{0,05 \cdot x}{0,25 \cdot 0,005} \rightarrow x = 4,625 \cdot 10^{-7}$$

Hallamos el pH a partir de la concentración total de protones provenientes de los dos ácidos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOTAL}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HBu}} =$$

$$= \frac{n_{\text{HCl}} + n_{\text{HBu}}}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{0,05 + x \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,2 \rightarrow \text{pH} = 0,699$$

Como se puede ver, la concentración de protones procedentes del ácido butanoico es despreciable frente a la de protones procedentes del ácido clorhídrico. Pero esto se sabe después de haber hecho todos los cálculos y no antes, ya que en otras situaciones sí podría ser importante la aportación de la especie débil (ver los ejercicios 9 de la página 246 y 41 de la página 273 del libro).

36. Una disolución acuosa de amoníaco de uso doméstico tiene de densidad 0,85 g cm⁻³ y el 8% de NH₃ en masa. Dato: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

- Calcule la concentración molar de amoníaco en dicha disolución.
- Si la disolución anterior se diluye 10 veces, calcule el pH de la disolución resultante.
- Determine las concentraciones de todas las especies (NH₃, NH₄⁺, OH⁻ y H⁺) en la disolución diluida 10 veces.

(C. Madrid, 2006)

Reacciones ácido-base

- a) Para calcular la molaridad de la disolución inicial utilizamos factores de conversión y los datos de la disolución comercial:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,85 \text{ g dis. NH}_3}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis. NH}_3}{1 \text{ L dis. NH}_3} \cdot \frac{8 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g dis. NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 4 \text{ M}$$

- b) Calculamos la molaridad de la disolución diluida sabiendo que el volumen final es 10 veces el volumen inicial:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$4 \text{ M} \cdot \cancel{V(\text{L})} = M_{\text{dil}} \cdot 10 \cancel{V(\text{L})} \rightarrow M_{\text{dil}} = 0,4 \text{ M}$$

Ahora calculamos el pH sabiendo que se trata de una base débil:

	NH_2	+ H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+ OH^-
Concentración inicial	C_i			-	-
Concentración equilibrio	$0,4 \cdot (1 - \alpha)$			$0,4\alpha$	$0,4\alpha$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,4\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Aproximando y despejando, $\alpha = 6,71 \cdot 10^{-3}$.

Por tanto, $[\text{OH}^-] = 2,68 \cdot 10^{-3}$.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,57; \text{ y como } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pH} = 11,43$$

- c) Como piden la concentración de todas las especies en el equilibrio, además de las que aparecen en la tabla, no debemos olvidar la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proveniente del equilibrio iónico del agua. De la tabla:

- $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,4\alpha = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- $[\text{NH}_3] = 0,4 \cdot (1 - \alpha) = 0,397 \text{ M}$

Del equilibrio iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,68 \cdot 10^{-3}} = 3,73 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

37. Una disolución 0,01 M de ácido hipocloroso tiene un pH de 4,75. Calcular la constante de disociación de este ácido.

(Cantabria, 2005)

Calculamos la constante a partir del pH y de la concentración inicial de ácido teniendo en cuenta el equilibrio de disociación:

	HClO	+	H ₂ O	⇌	ClO ⁻	+	H ₃ O ⁺
Concentración inicial	0,01				-		-
Concentración equilibrio	0,01 - x				x		x

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 4,75 \rightarrow x = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Ahora podemos calcular la constante de disociación, K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{x^2}{0,01 - x} =$$

$$= \frac{(1,78 \cdot 10^{-5})^2}{0,01 - 1,78 \cdot 10^{-5}} = 3,17 \cdot 10^{-8} \rightarrow K_a = 3,17 \cdot 10^{-8}$$

- 38.** Para preparar 0,50 L de disolución de ácido acético 1,2 M se dispone de un ácido acético comercial del 96 % de riqueza en peso y densidad 1,06 g/mL.

Sabiendo que k_a (acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$, calcule:

- El volumen de disolución de ácido acético comercial necesario para preparar la disolución deseada.
- El pH de la disolución obtenida.
- El grado de disociación del ácido acético en la disolución preparada.

(Aragón, 2005)

- Calculamos la molaridad de la disolución comercial y la cantidad necesaria de la misma para preparar la diluida:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{comercial}} = \frac{1,06 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis.}}{1 \text{ L dis.}} \cdot$$

$$\cdot \frac{96 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{60 \text{ g ácido}} = 16,96 \text{ M}$$

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \rightarrow$$

$$\rightarrow V_{\text{cc}} = \frac{M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}}{M_{\text{cc}}} = \frac{1,2 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{16,96 \text{ M}} = 0,035 \text{ L (35 mL)}$$

Reacciones ácido-base

- b) Conociendo la constante, planteamos el equilibrio de disociación y hallamos el grado de disociación y el pH:

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	1,2		-	-
Concentración equilibrio	$1,2 \cdot (1 - \alpha)$		$1,2\alpha$	$1,2\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{1,2\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow \alpha = 3,87 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,2\alpha = -\log 4,65 \cdot 10^{-3} = 2,33$$

- c) Ver el apartado anterior: $\alpha = 3,87 \cdot 10^{-3}$.

39. Una disolución acuosa de ácido cianhídrico (HCN) 0,01 M tiene un pH de 5,6. Calcule:

- a) La concentración de todas las especies químicas presentes.**
b) El grado de disociación de HCN y el valor de su constante de acidez.

(Andalucía, 2007)

- a) A partir del valor del pH y del equilibrio calculamos la concentración de todas las especies químicas presentes sin olvidar el ion hidroxilo:

	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,01		-	-
Concentración equilibrio	$0,01 - x$		x	x

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 5,6 \rightarrow x = 2,51 \cdot 10^{-6}$$

De la tabla:

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
- $[\text{HCN}] = 0,01 - x = 9,997 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Del equilibrio iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{OH}^-] = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

- b) Calculamos el grado de disociación y la constante de acidez:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{2,51 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 2,51 \cdot 10^{-4}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{0,01 - x} = \frac{(2,51 \cdot 10^{-6})^2}{0,01 - 2,51 \cdot 10^{-6}} = 6,30 \cdot 10^{-10} \rightarrow K_a = 6,30 \cdot 10^{-10}$$

40. El ácido láctico es el responsable de las «agujetas» que padecemos después de realizar un ejercicio físico intenso sin estar acostumbrados a ello. Desde el punto de vista químico, se trata de un ácido débil que podemos indicar como HL. Al medir el pH de una disolución 0,05 M de este ácido, se obtiene un valor de 2,59. Calcula:

- La concentración de H^+ en la disolución.
- El valor de su constante de acidez.
- La concentración de OH^- de la disolución.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- a) A partir del valor del pH y del equilibrio calculamos la concentración de protones:

	HL	+ H ₂ O	⇌	L ⁻	+ H ₃ O ⁺
Concentración inicial	0,05			-	-
Concentración equilibrio	0,05 - x			x	x

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H_3O^+] = -\log x = 2,59 \rightarrow x = 2,57 \cdot 10^{-3} \rightarrow \\ &\rightarrow [H_3O^+] = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

- b) El valor de la constante de acidez es:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[H_3O^+][L^-]}{[HL]} = \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{(2,57 \cdot 10^{-3})^2}{0,05 - 2,51 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 1,39 \cdot 10^{-4} \rightarrow K_a = 1,39 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

- c) Del equilibrio iónico del agua:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = 3,89 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

41. Calcule el pH de una disolución 0,2 M de ácido metanoico ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$). Calcule ahora el pH y el grado de disociación del ácido fórmico cuando a 40 mL de dicha disolución se le añaden 10 mL de HNO_3 0,05 M.

(La Rioja, 2005)

Primero calculamos el pH de la disolución de ácido metanoico (HCOOH):

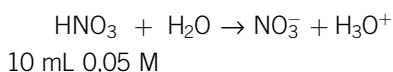
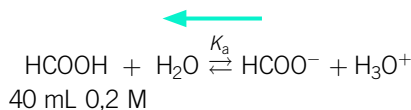
	HCOOH	+ H ₂ O	⇌	HCOO ⁻	+ H ₃ O ⁺
Concentración inicial	0,2			-	-
Concentración equilibrio	0,2 - x			x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x^2}{0,2 - x} = 1,0 \cdot 10^{-4} \rightarrow x = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log x = -\log 4,47 \cdot 10^{-3} = 2,35$$

Reacciones ácido-base

La segunda parte corresponde a una mezcla de ácido fuerte y débil, donde hay que tener en cuenta el efecto ion común en equilibrio ácido-base. Se plantea la disociación del ácido metanoico y la del clorhídrico. Al ser el H_3O^+ un ion común, el equilibrio del ácido metanoico está desplazado hacia la izquierda y habrá menos protones de los que había antes de añadir el ácido nítrico.



La cantidad de sustancia de cada uno es:

- $n_{\text{HCOOH}} = M \cdot V = 0,2 \text{ M} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0,05 \text{ M} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

El HNO_3 es un ácido fuerte y se disocia totalmente: $n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$. El nuevo equilibrio será:

	HCOOH	+	H ₂ O	↔	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺
<i>n</i> equilibrio	0,008 - <i>x</i>				<i>x</i>		0,0005 + <i>x</i>

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\frac{n_{\text{HCOO}^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{TOTAL}}^2}}{\frac{n_{\text{HCOOH}}}{V_{\text{TOTAL}}}} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1,0 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,0005 + x) \cdot x}{\frac{0,050^2}{0,050}} = \frac{(0,0005 + x) \cdot x}{0,05 \cdot (0,008 - x)}$$

Como x es despreciable frente a las concentraciones de HCOOH y H_3O^+ , se puede simplificar la expresión:

$$1,0 \cdot 10^{-4} = \frac{0,0005 \cdot x}{0,05 \cdot 0,008} \rightarrow x = 8,0 \cdot 10^{-5}$$

Hallamos el pH a partir de la concentración total de protones provenientes de los dos ácidos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOTAL}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HNO}_3} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCOOH}} = \frac{n_{\text{HNO}_3} + n_{\text{HCOOH}}}{V_{\text{TOTAL}}} =$$

$$= \frac{0,0005 + x \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = \frac{0,0005 + 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 0,0116 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0116 \rightarrow \text{pH} = 1,94$$

En este caso la concentración de protones no es tan despreciable como en ejercicios anteriores. El pH sin tener en cuenta el equilibrio del ácido metanoico sería 2, y aunque parezca una variación muy pequeña, en análisis químico sí sería significativo.

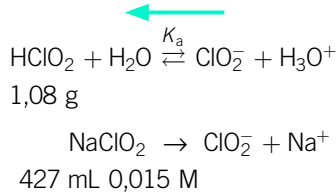
El grado de disociación del ácido metanoico tras la adición de ácido nítrico será:

$$\alpha = \frac{x}{n_1} = \frac{8,0 \cdot 10^{-5}}{0,008} = 0,01$$

42. Se añaden 1,08 g de HClO_2 a 427 mL de una disolución de NaClO_2 0,015 M. Admitiendo que el volumen de la disolución no varía, calcula las concentraciones finales de todas las especies presentes sabiendo que la constante de ionización del ácido HClO_2 es $K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$.

(Aragón, 2006)

Se trata también de un problema de efecto ion común en equilibrio ácido-base, aunque en este caso el ion común no es el protón, sino el ion clorito (ClO_2^-). La forma de resolverlo es igual.



La cantidad de sustancia de cada uno es:

- $n_{\text{HClO}_2} = \frac{m}{Mm} = \frac{1,08 \text{ g}}{68,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0158 \text{ mol}$
- $n_{\text{NaClO}_2} = M \cdot V = 0,015 \text{ M} \cdot 427 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 6,405 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Como el NaClO_2 es una sal, $n_{\text{NaClO}_2} = n_{\text{ClO}_2^-}$.

El equilibrio tras el efecto ion común será:

	HClO_2	+	H_2O	\rightleftharpoons	ClO_2^-	+	H_3O^+
<i>n</i> equilibrio	$0,0158 - x$				$6,405 \cdot 10^{-3} + x$		x

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{ClO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}_2]} = \frac{\frac{n_{\text{ClO}_2^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{TOTAL}}^2}}{\frac{n_{\text{HClO}_2}}{V_{\text{TOTAL}}}} \rightarrow \\ &\rightarrow 1,1 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,0064 + x) \cdot x}{0,427^2} = \frac{(0,0064 + x) \cdot x}{0,427 \cdot (0,0158 - x)} \end{aligned}$$

Reacciones ácido-base

Como el valor de la constante de acidez del HClO_2 es relativamente alto, en este caso es mejor resolver la ecuación:

$$0 = x^2 + 0,011097x - 7,42 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 4,698 \cdot 10^{-3}$$

Las concentraciones de las especies implicadas son:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{x \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = \frac{4,698 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = 0,011 \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{0,011} = 9,09 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$[\text{ClO}_2^-] = \frac{n}{V_{\text{TOTAL}}} =$$

$$= \frac{0,0064 + x \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = \frac{0,0064 + 4,698 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = 0,026 \text{ M}$$

$$[\text{HClO}_2] = \frac{n}{V_{\text{TOTAL}}} =$$

$$= \frac{0,016 - x \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = \frac{0,016 - 4,698 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,427 \text{ L}} = 0,026 \text{ M}$$

43. Se disuelven 23 g de ácido metanoico, HCOOH , en agua hasta obtener 10 L de disolución. La concentración de H_3O^+ es 0,003 M.

Calcule:

a) El grado de disociación del ácido en disolución.

b) El valor de la constante K_a .

(Andalucía, 2007)

- a) Calculamos la concentración de ácido metanoico y, utilizando el equilibrio de disociación, los datos que se piden:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n}{V} = \frac{m}{Mm} = \frac{23 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,05 \text{ M}$$

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,05		-	-
Concentración equilibrio	$0,05 - x$		x	$x = 0,003 \text{ M}$

Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones podemos calcular el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{0,003}{0,05} = 0,06 \text{ (6\%)}$$

b) Calculamos el valor de K_a a partir de la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} =$$

$$= \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{0,003^2}{0,05 - 0,003} = 1,91 \cdot 10^{-4} \rightarrow K_a = 1,91 \cdot 10^{-4}$$

44. Se prepara una disolución de un ácido débil como el acético (etanoico) disolviendo 0,3 moles de este ácido en agua. El volumen total de la disolución es de 0,05 L. Si la disolución resultante tiene un pH = 2, ¿cuál es la concentración molar de los iones hidronio? Calcule la constante de acidez del acético.

(Galicia, 2006)

a) Calculamos la concentración de ácido acético y utilizamos el equilibrio de disociación:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,3 \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 6 \text{ M}$$

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentración inicial	6	-	-
Concentración equilibrio	6 - x	x	x

Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones podemos calcular el grado de disociación:

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

b) Calculamos el valor de K_a a partir de la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{6 - x} = \frac{0,01^2}{6 - 0,01} = 1,67 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$\rightarrow K_a = 1,67 \cdot 10^{-5}$$

45. ¿Cuál es el porcentaje de ionización del ácido acético en agua para las dos concentraciones siguientes: 0,6 M y $6,0 \cdot 10^{-4}$ M. Explicar la diferencia en el resultado. ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$.)

(Castilla y León, 2006)

Reacciones ácido-base

Planteamos el equilibrio iónico y calculamos el grado de disociación para cada una de las dos concentraciones iniciales:

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	C_i		-	-
Concentración equilibrio	$C_i \cdot (1 - \alpha)$		$C_i \cdot \alpha$	$C_i \cdot \alpha$

Cálculos para $C_i = 0,6 \text{ M}$ (se puede aproximar):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{0,6\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow \alpha = 5,55 \cdot 10^{-3}$$

Cálculos para $C_i = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (no se puede aproximar, la disolución está muy diluida):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$\rightarrow 6 \cdot 10^{-4} \alpha^2 + 1,85 \cdot 10^{-5} \alpha - 1,85 \cdot 10^{-5} = 0 \rightarrow \alpha = 0,16$$

46. Normalmente el ácido fluorhídrico concentrado tiene una concentración del 49% en peso y una densidad de 1,17 g/mL.

a) Calcule la molaridad de dicha disolución.

b) Calcule su pH, sabiendo que $K_a = 3,55 \cdot 10^{-4}$.

c) Si se mezclan 450 mL de esta disolución con 750 mL de disolución de ácido fluorhídrico 2,5 M, ¿cuál será la molaridad de la disolución resultante?

(La Rioja, 2006)

a) La molaridad de la disolución comercial es:

$$[\text{HF}]_{\text{comercial}} = \frac{1,17 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis.}}{1 \text{ L dis.}} \cdot \frac{49 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{20 \text{ g ácido}} = 28,67 \text{ M}$$

b) Conociendo la constante, planteamos el equilibrio de disociación y calculamos el pH:

	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	28,67		-	-
Concentración equilibrio	$28,67 - x$		x	x

Entonces:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{x^2}{28,67 - x} = 3,55 \cdot 10^{-4} \rightarrow$$

$$\rightarrow 0 = x^2 + 3,55 \cdot 10^{-4} x - 0,0102 \rightarrow x = 0,1008$$

El pH será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log 0,1008 = 0,996 \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pH} = 0,996$$

c) Calculamos ahora la molaridad de la mezcla, siendo los dos ácidos iguales:

$$\bullet n_{\text{HF cc}} = M \cdot V = 28,67 \text{ M} \cdot 450 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 12,90 \text{ mol}$$

$$\bullet n_{\text{HF dil}} = M \cdot V = 2,5 \text{ M} \cdot 750 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,875 \text{ mol}$$

Y queda:

$$[\text{HF}]_{\text{mezcla}} = \frac{n_{\text{HF cc}} + n_{\text{HF dil}}}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{12,90 + 1,875 \text{ mol}}{1,2 \text{ L}} = 12,31 \text{ M}$$

- 47. Escribir la reacción del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de acidez y calcular el pH de una disolución 0,25 M de ácido acético. Escribir la reacción de la base conjugada del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de basicidad y calcular su valor numérico. K_a (acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.**

(P. Asturias, 2007)

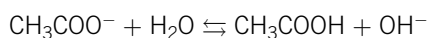
Planteamos el equilibrio:

	HF	+ H ₂ O	⇌ CH ₃ COO ⁻	+ H ₃ O ⁺
Concentración inicial	0,25		-	-
Concentración equilibrio	0,25 - x		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x^2}{0,25 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 2,12 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 2,67$$

La reacción de hidrólisis de la base conjugada, la expresión de la constante y su valor numérico son:



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Reacciones ácido-base

48. Las disoluciones de ácido «fórmico» (metanoico) pueden producir dolorosas quemaduras en la piel; de hecho, algunas hormigas (*Formica*) utilizan este ácido en sus mecanismos de defensa. Se dispone de 250 mL de una disolución de metanoico que contiene 1,15 g de este ácido.
 Dato: $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$.

- a) Calcule el pH de esta disolución.
 b) Si a 9 mL de la disolución anterior se le añaden 6 mL de una disolución de NaOH 0,15 M, explique si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.

(C. Valenciana, 2006)

- a) Calculamos la concentración inicial, planteamos el equilibrio y hallamos el pH:

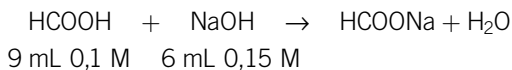
$$[\text{HCOOH}] = \frac{n}{V} = \frac{m}{Mm} = \frac{1,15 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ M}$$

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,1		-	-
Concentración equilibrio	0,1 - x		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 2 \cdot 10^{-4} \rightarrow x = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 2,35$$

- b) Se trata de una reacción de neutralización ácido-base. Como la reacción es mol a mol, calculamos la cantidad de sustancia de cada especie para saber el pH de la mezcla.

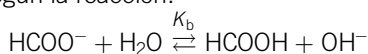


- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,15 \text{ M} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol base}$
- $n_{\text{HCOOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 9 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol ácido}$

Como la cantidad de sustancia de ambas especies es la misma, para conocer el pH final recurrimos a la hidrólisis de la sal:



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- HCOO^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCOOH); se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución será básica.

49. Calcular el pH de una disolución de amoníaco 0,1 M si $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ y el volumen de esta disolución necesario para neutralizar 100 mL de ácido sulfúrico 0,2 M.

(País Vasco, 2006)

Planteamos el equilibrio iónico y calculamos el pH a partir de la expresión de K_b :

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Concentración inicial	0,1				-		-
Concentración equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$				$0,1\alpha$		$0,1\alpha$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,1\alpha^2}{1 - \alpha}$$

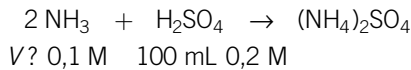
Aproximando y despejando, $\alpha = 0,013$. Por tanto:

$$[\text{OH}^-] = 1,34 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,87$$

Y como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:

$$\text{pH} = 14 - 2,87 \rightarrow \text{pH} = 11,13$$

La reacción de neutralización es:



Calculamos el volumen utilizando factores de conversión:

$$V_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ L } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{0,2 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1 \text{ L } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{2 \text{ mol } \cancel{\text{NH}_3}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{1 \text{ L } \text{NH}_3}{0,1 \text{ mol } \text{NH}_3} = 0,4 \text{ L (400 mL)}$$

50. Se tiene una disolución de ácido nítrico de $\text{pH} = 2,30$.

- Determine el número de moles de ion nitrato en disolución sabiendo que el volumen de la misma es de 250 mL.
- Calcule la masa de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar 25 mL de la disolución anterior.
- Determine el pH de la disolución obtenida al añadir 25 mL de hidróxido sódico 0,001 M a 25 mL de la primera disolución de ácido nítrico, suponiendo que los volúmenes son aditivos.

(C. Madrid, 2008)

Reacciones ácido-base

a) Como el ácido nítrico es fuerte, se disocia por completo:

	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$		
Concentración inicial	C_i	-	-
Concentración final	-	C_i	C_i

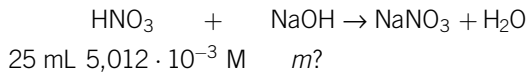
De la disociación y de la estequiometría de la reacción se deduce que:

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 5,012 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Como nos piden la cantidad de sustancia en 250 mL:

$$250 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. nitrato} \cdot \frac{5,012 \cdot 10^{-3} \text{ mol nitrato}}{1 \text{ L dis. nitrato}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

b) Se trata de una reacción de neutralización ácido fuerte-base fuerte:



$$25 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. ác. nítrico} \cdot \frac{5,012 \cdot 10^{-3} \text{ mol ácido}}{1 \text{ L dis. ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 5,012 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}$$

c) También es una neutralización, pero en este caso para saber el pH final necesitamos calcular la cantidad de sustancia de cada reactivo para comprobar si alguno está en exceso:

- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,001 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol iniciales}$
- $n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 5,012 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol iniciales}$

El HNO_3 está en exceso y, por tanto, el pH de la disolución será ácido:

$$\begin{aligned} n_{\text{HNO}_3 \text{ exceso}} &= n \text{ iniciales} - n \text{ neutralizados} = \\ &= 1,25 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Para calcular el pH hallamos la concentración $[\text{H}^+]$ que hay en exceso. Como el HNO_3 es un ácido fuerte, se disocia totalmente y $[\text{HNO}_3] = [\text{H}^+]$. El volumen final se considera aditivo (50 mL; 0,05 L):

$$[\text{H}^+] = \frac{n \text{ exceso}}{V_{\text{total}}} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

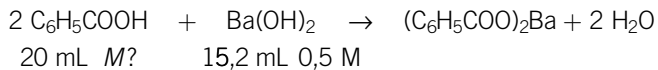
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2 \cdot 10^{-3} = 2,7$$

51. Determine:

- a) La concentración de una disolución de ácido benzoico, ácido monoprótico de fórmula C_6H_5COOH , sabiendo que para neutralizar 20 mL de la misma se han utilizado 15,2 mL de disolución de hidróxido de bario 0,5 M.
- b) Sabiendo que el hidróxido de bario es una base fuerte, determine el valor del pH en el punto de equivalencia. $K_a(C_6H_5COOH) = 6,5 \cdot 10^{-5}$.

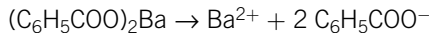
(Aragón, 2007)

- a) Escribimos la reacción de neutralización y calculamos la concentración con estequiometría:



$$[C_6H_5COOH] = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ L base} \cdot \frac{0,5 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{2 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{20 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,76 \text{ M}$$

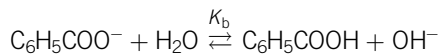
- b) Como el hidróxido de bario es una base fuerte, el único ion que sufre hidrólisis es el benzoato:



Hay que calcular la concentración de sal para poder calcular la parte que se hidroliza:

$$[(C_6H_5COO)_2Ba] = 15,2 \cdot 10^{-3} \text{ L base} \cdot \frac{0,5 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{1 \text{ mol sal}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{35,2 \cdot 10^{-3} \text{ L disolución}} = 0,216 \text{ M}$$

$C_6H_5COO^-$: base conjugada débil de un ácido débil (C_6H_5COOH); sí se hidroliza según la reacción:



Este es el equilibrio que utilizamos para calcular el pH de la disolución en el punto de equivalencia. Como se puede ver en la disociación, no partiremos de una concentración 0,216 M, sino del doble: 0,432 M, ya que hay el doble de iones benzoato en disolución.

	$C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^-$			
Concentración inicial	0,432		-	-
Concentración equilibrio	$0,432 - x$		x	x

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,5 \cdot 10^{-5}} = 1,54 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1,54 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,432 - x} \rightarrow x = 8,16 \cdot 10^{-6}$$

Como $[\text{OH}^-] = x = 8,16 \cdot 10^{-6}$, al calcular el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 8,16 \cdot 10^{-6} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pOH} = 5,09 \text{ y } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,91$$

52. Se preparan dos disoluciones, una con 1,61 g de ácido metanoico en agua hasta un volumen de 100 cm³ y otra de HCl, de igual volumen y concentración. Calcule: (Datos: K_a (metanoico) = $1,85 \cdot 10^{-5}$)

- El grado de disociación del ácido metanoico.
- El pH de las dos disoluciones.
- El volumen de hidróxido potásico 0,15 M necesario para alcanzar el punto de equivalencia, en una neutralización ácido-base, de la disolución del ácido metanoico.
- Los gramos de NaOH que añadido sobre la disolución de HCl proporcionen un pH de 1. Considerar que no existe variación de volumen.

(C. Madrid, 2006)

- a) Calculamos la concentración de ácido metanoico y, con el equilibrio y la expresión de la constante, el grado de disociación y el pH:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n}{V} = \frac{m}{Mm} = \frac{1,61 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,35 \text{ M}$$

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,1		-	-
Concentración equilibrio	$0,35 \cdot (1 - \alpha)$		$0,35\alpha$	$0,35\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{0,35 \alpha^2}{1 - \alpha} = 2 \cdot 10^{-4} \rightarrow \alpha = 0,024$$

- b) Primero calculamos el pH del ácido metanoico:

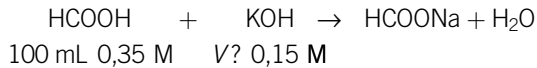
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,35\alpha = -\log 8,4 \cdot 10^{-3} = 2,07 \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pH} = 2,07$$

Como el HCl es un ácido fuerte, está completamente disociado y $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$:

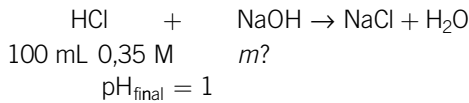
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,35 = 0,45 \rightarrow \text{pH} = 0,45$$

- c) Escribimos la reacción de neutralización y calculamos la concentración con estequiometría:



$$V_{\text{KOH}} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ L } \cancel{\text{HCOOH}} \cdot \frac{0,35 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1 \text{ L dis. KOH}}{0,15 \text{ mol KOH}} = 0,233 \text{ L (233 mL)}$$

- d) Como la reacción de neutralización no es completa porque sigue teniendo pH ácido, la cantidad de NaOH añadida será igual a la diferencia de concentración del HCl al principio y al final de la adición. Con el pH hallamos la concentración de HCl neutralizada, y con ella, la masa de NaOH gastada para hacerlo:



$$\text{pH}_{\text{final}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} = 0,1$$

Teniendo en cuenta que el volumen de disolución son 100 mL y que $n = M \cdot V$:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ neutralizados}} &= n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ iniciales}} - n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ finales}} = \\ &= 0,35 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} - 0,1 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,025 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,025 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{40 \text{ g base}}{1 \text{ mol NaOH}} = 1,0 \text{ g}$$

53. En disolución acuosa un ácido benzoico 0,05 M está ionizado en un 3,49%.

Calcule:

- La constante de ionización en agua de dicho ácido.
- El pH de la disolución que se obtiene al diluir, con agua, 3 mL del ácido 0,05 M hasta un volumen de 10 mL.
- El volumen de KOH 0,1 M necesario para neutralizar 20 mL del ácido 0,05 M.

(R. Murcia, 2006)

Reacciones ácido-base

- a) Para calcular la constante tenemos en cuenta que el grado de ionización es 3,49 % (0,0349):

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,05		-	-
Concentración equilibrio	$0,05 \cdot (1 - \alpha)$		$0,05\alpha$	$0,05\alpha$

Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones, podemos calcular el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} =$$

$$= \frac{0,05\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,05 \cdot 0,0349^2}{1 - 0,0349} = 6,3 \cdot 10^{-5} \rightarrow K_a = 6,31 \cdot 10^{-5}$$

- b) Calculamos la concentración de la disolución diluida y el nuevo pH:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$0,05 \text{ M} \cdot 3 \text{ mL} = M_{\text{dil}} \cdot 10 \text{ mL} \rightarrow M_{\text{dil}} = 0,015 \text{ M}$$

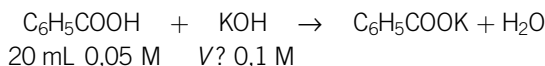
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Concentración inicial	0,015		-	-
Concentración equilibrio	$0,015 - x$		x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,015 - x} = 6,31 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 9,72 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log 9,72 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 3,1$$

- c) Calculamos el volumen de KOH necesario para neutralizar el volumen de ácido:



$$V_{\text{KOH}} = 0,02 \text{ L } \cancel{\text{ácido}} \cdot \frac{0,05 \text{ mol } \cancel{\text{ácido}}}{1 \text{ L } \cancel{\text{ácido}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{base}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{ácido}}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ L KOH}}{0,1 \text{ mol KOH}} = 0,01 \text{ L (10 mL)}$$

54. Se desean preparar 200 mL de ácido clorhídrico 0,4 M a partir de un ácido comercial de 1,18 g/mL de densidad y una riqueza del 36,2 % en peso. Calcular:
- La molaridad del ácido comercial.
 - ¿Cuántos mL de ácido comercial se necesitan?
 - Calcular el pH obtenido al añadir 15 mL de hidróxido sódico 0,15 M a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M.
 - ¿Cuántos mL de hidróxido sódico 0,15 M neutralizan a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M?

(Canarias, 2006)

- a) Calculamos la concentración molar del ácido comercial:

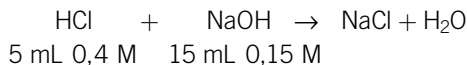
$$[\text{HCl}]_{\text{comercial}} = \frac{1,18 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL dis.}}{1 \text{ L dis.}} \cdot \frac{36,2 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{36,5 \text{ g ácido}} = 11,7 \text{ M}$$

- b) Calculamos el número de mL de disolución concentrada necesarios para preparar la diluida:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$11,7 \text{ M} \cdot V_{\text{cc}} = 0,4 \text{ M} \cdot 200 \text{ mL} \rightarrow V_{\text{cc}} = 6,84 \text{ mL}$$

- c) Como es una neutralización, comprobamos la cantidad de sustancia de ácido y base para poder calcular el pH:



- $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,15 \text{ M} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol base}$
- $n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,4 \text{ M} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol ácido}$

Hay exceso de base, ya que la reacción es mol a mol, por lo que el pH final de la mezcla será básico. Calculamos la cantidad de sustancia en exceso y la concentración de NaOH para hallar el pH:

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} \text{ exceso} &= n \text{ iniciales} - n \text{ neutralizados} = \\ &= 2,25 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

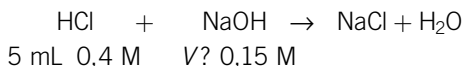
Como la NaOH es una base fuerte, se disocia totalmente y $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-]$. El volumen final se considera aditivo (20 mL; 0,02 L):

$$[\text{OH}^-] = \frac{n \text{ exceso}}{V_{\text{total}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,02 \text{ L}} = 0,0125 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,0125 = 1,9 \rightarrow \\ &\rightarrow \text{pOH} = 1,9 \text{ y } \text{pH} = 12,1 \end{aligned}$$

Reacciones ácido-base

- d) La neutralización completa tiene lugar cuando la reacción se lleva a cabo mol a mol según la estequiometría de la reacción.



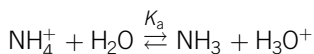
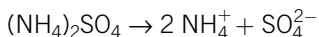
$$V_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ L HCl} \cdot \frac{0,4 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1 \text{ L KOH}}{0,15 \text{ mol KOH}} = 0,0133 \text{ L (13,3 mL)}$$

- 55. En la valoración del NH_3 contenido en 50 mL de un limpiador se gastaron 20 mL de H_2SO_4 0,1 M.**
- a) Dibujar el montaje experimental para llevar a cabo esta volumetría, indicando en dicho dibujo los materiales y las sustancias utilizadas.
- b) En el laboratorio se dispone de fenolftaleína (intervalo de viraje 8,3-10) y anaranjado de metilo (intervalo de viraje 3,1-4,4). Proponer cuál es el indicador más adecuado para esta valoración y escribir las reacciones químicas que justifican la elección realizada.
- c) Calcular la concentración molar de amoniaco en el producto de limpieza. (P. Asturias, 2005)

- a) El montaje experimental de una volumetría ácido-base se puede ver en la página 254 del libro. Para este ejercicio sería necesario poner el NH_3 en el Erlenmeyer y el H_2SO_4 en la bureta, ya que es el valorante y es la sustancia de la que hemos medido el volumen gastado.
- b) Se trata de una valoración de una base débil (NH_3) con un ácido fuerte (H_2SO_4), cuya reacción es:



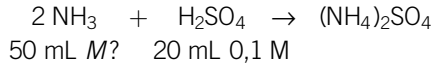
La sal que se produce, al provenir de una base débil, sí se hidrolizaría por la parte del catión amonio:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución resultante sería ácida en el punto de equivalencia.

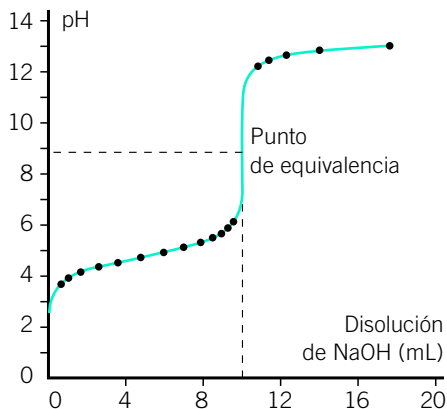
Por esta razón no se podría utilizar fenolftaleína para detectar el punto de equivalencia, ya que su intervalo de viraje se sitúa a pH básico. Sería mejor utilizar el anaranjado de metilo, ya que sí tiene un intervalo de viraje situado en la zona de pH ácido (3,1-4,4).

- c) Teniendo en cuenta la reacción de neutralización y los datos del ejercicio:



$$[\text{NH}_3] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido} \cdot \frac{0,1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{2 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,08 \text{ M}$$

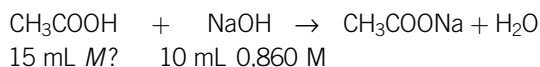
56. El ácido acético es un ácido monoprótico débil que proviene de la oxidación del etanol (alcohol etílico) y se encuentra en el vinagre del vino. Valoramos 15 mL de una disolución de ácido acético con una disolución de NaOH 0,860 M, y la curva de valoración obtenida es la que se representa en la figura.



- a) Calcule la molaridad de la disolución de acético.
 b) Observe la curva, indique el pH de la disolución de ácido acético y calcule el grado de ionización del ácido en esta disolución.
 c) Calcule K_a .

(Cataluña, 2007)

- a) De la gráfica tomamos la lectura del volumen de NaOH gastado en la neutralización del ácido acético: 10 mL:



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,860 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{15 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,573 \text{ M}$$

Reacciones ácido-base

- b) De la curva se deduce que el pH en el punto de equivalencia es 2,5. Con el equilibrio de ionización calculamos el grado de ionización del ácido:

	CH_3COOH	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Concentración inicial	0,015				-		-
Concentración equilibrio	$0,573 \cdot (1 - \alpha)$				$0,573\alpha$		$0,573\alpha$

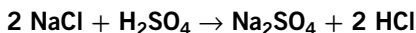
Como tenemos directamente el dato de la concentración de protones, podemos calcular el grado de disociación:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,573\alpha = 2,5 \rightarrow \\ \rightarrow \alpha = 5,52 \cdot 10^{-3}$$

- c) La constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{0,573 \alpha^2}{1 - \alpha} = \\ = \frac{0,573 \cdot (5,52 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 5,52 \cdot 10^{-3}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \rightarrow K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

57. Se hace reaccionar una cierta cantidad de NaCl con H_2SO_4 según la ecuación:

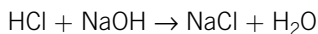


El resultado se valora con una disolución de NaOH 0,5 M, consumiéndose 20 mL de esta.

¿Cuántos gramos de NaCl han reaccionado?

(Extremadura, 2005)

El producto de la reacción descrita contiene HCl, que es valorado con NaOH:



A partir de esta valoración se puede conocer la cantidad de sustancia de HCl desprendida, y con ella, el número de moles de cloruro de sodio empleados en su formación (según la reacción del enunciado).

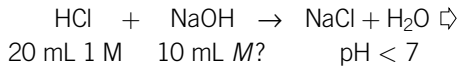
$$m_{\text{NaCl}} = 0,020 \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,5 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \\ \cdot \frac{2 \text{ mol NaCl}}{2 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 0,585 \text{ g}$$

Reacción del enunciado

58. 10 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio se mezclan con 20 mL de otra disolución de ácido clorhídrico 1 M. La mezcla obtenida tiene carácter ácido y necesita para su valoración 15 mL de hidróxido de sodio 0,5 M. Calcule:
- La concentración de la disolución inicial de hidróxido de sodio en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - El pH de la disolución ácida obtenida al mezclar las disoluciones iniciales de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

(C. Madrid, 2004)

El esquema de lo que ha ocurrido es:



\diamond Mezcla $\text{pH} < 7$ (HCl no neutralizado) + NaOH (neutraliza la mezcla)
15 mL 0,5 M

- Para calcular la concentración de NaOH inicial se ha llevado a cabo una valoración por retroceso. A partir de los datos de la neutralización del exceso podemos calcular la cantidad de HCl no neutralizada al principio. Si restamos a esta cantidad la cantidad inicial de HCl podemos calcular la cantidad de NaOH que se ha añadido al principio:

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl exceso}} &= 0,015 \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,5 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = \\ &= 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl neutralizados al principio}} &= n \text{ iniciales} - n \text{ exceso} = \\ &= 0,02 - 7,5 \cdot 10^{-3} = 0,0125 \text{ mol} \end{aligned}$$

Como la reacción del HCl con la NaOH es mol a mol, esta misma cantidad de sustancia será la que inicialmente se había añadido en los 10 mL de NaOH. Para calcular la concentración en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ utilizamos factores de conversión:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,0125 \text{ mol NaOH}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Para calcular el pH (ácido) de la mezcla inicial utilizamos el número de moles de HCl no neutralizados al principio, teniendo en cuenta el volumen total (volúmenes aditivos) y que, como es un ácido fuerte, $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n \text{ exceso}}{V_{\text{total}}} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,03 \text{ L}} = 0,25 \text{ M}$$

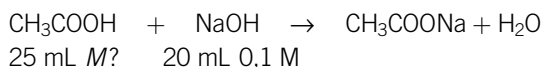
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,25 = 0,6 \rightarrow \text{pH} = 0,6$$

Reacciones ácido-base

59. Se valora una disolución acuosa de ácido acético con hidróxido sódico. Calcule la concentración del ácido sabiendo que 25 mL han necesitado 20 mL de NaOH 0,1 M para alcanzar el punto de equivalencia.

(R. Murcia, 2007)

La valoración es una neutralización ácido-base. Para calcular la concentración de ácido necesaria para gastar 25 mL en el punto de equivalencia con la base se utilizan factores de conversión, sabiendo que los cálculos son estequiométricos:

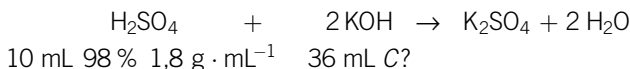


$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L NaOH} \cdot \frac{0,1 \text{ mol base}}{1 \text{ L base}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{25 \cdot 10^{-3} \text{ L ácido}} = 0,08 \text{ M}$$

60. Se valoraron 36 mL de una disolución de KOH con 10 mL de ácido sulfúrico del 98% en peso y densidad 1,8 g/mL. ¿Qué concentración, expresada en g/L, tenía la disolución de hidróxido?

(Extremadura, 2006)

Se ajusta la reacción de neutralización y se halla la concentración de KOH con factores de conversión:



$$[\text{KOH}] = 10 \text{ mL dis. ácido} \cdot \frac{1,8 \text{ g dis. ácido}}{1 \text{ mL dis. ácido}} \cdot \frac{98 \text{ g ácido}}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{98 \text{ g ácido}} \cdot \frac{2 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{56 \text{ g base}}{1 \text{ mol base}} \cdot \frac{1}{36 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. base}} = 560 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

61. Se necesitaron 32,6 mL de una disolución de hidróxido de sodio de concentración desconocida para valorar 50 mL de una disolución de ácido acético 0,112 M. Sabiendo que $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$:

- a) ¿Cuál es el pH de la disolución de ácido acético?
b) ¿Cuál es la concentración de la disolución de hidróxido de sodio?

(La Rioja, 2007)

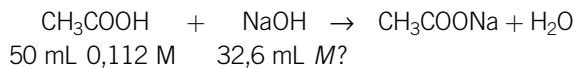
- a) Para calcular el pH del ácido acético planteamos el equilibrio y calculamos $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

	CH_3COOH	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Concentración inicial	0,112				-		-
Concentración equilibrio	$0,112 - x$				x		x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x^2}{0,112 - x} = 1,85 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 1,44 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 2,84$$

- b) Para calcular la concentración de NaOH que ha neutralizado al ácido acético utilizamos factores de conversión:



$$[\text{NaOH}] = 50 \cdot 10^{-3} \text{ L } \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{0,112 \text{ mol ácido}}{1 \text{ L ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol base}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1}{32,6 \cdot 10^{-3} \text{ L base}} = 0,17 \text{ M}$$

62. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

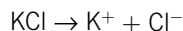
- a) Ordene, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de los compuestos KCl, HF y HNO_3 .
- b) Ordene, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de las sales NaClO_2 , HCOONa y NaIO_4 .

Datos: $K_a(\text{HF}) = 10^{-3}$; $K_a(\text{HClO}_2) = 10^{-2}$; $K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-4}$; $K_a(\text{HIO}_4) = 10^{-8}$.

(C. Madrid, 2007)

- a) Estudiamos uno por uno el pH de las disoluciones y luego ordenamos:

KCl: sal de ácido y base fuerte y no se hidroliza.

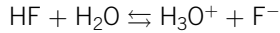


- K^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (KOH); no se hidroliza.
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución es neutra.

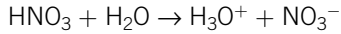
Reacciones ácido-base

HF: ácido débil que se disocia parcialmente en disolución acuosa.



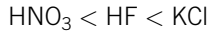
Su pH será ácido ($\text{pH} < 7$), aunque siempre menos ácido que el de un ácido fuerte.

HNO_3 : es un ácido fuerte, que se disocia completamente en disolución acuosa.



Su pH será ácido ($\text{pH} < 7$).

Por tanto, el orden de menor a mayor pH será:



Como había que ordenarlos de mayor a menor acidez:

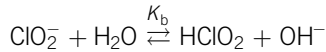
Más ácido ácido nítrico > cloruro potásico > etanoato de sodio *Menos ácido*

b) Estudiamos la hidrólisis de las sales propuestas y su pH en disolución:

NaClO_2 : sal de ácido débil y base fuerte.



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- ClO_2^- : base conjugada débil de un ácido débil (HClO_2); sí se hidroliza según la reacción:

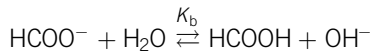


Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

HCOONa : sal de ácido débil y base fuerte:



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- HCOO^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCOOH); sí se hidroliza según la reacción:

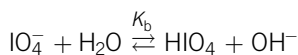


Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

NaIO_4 : sal de ácido débil y base fuerte:



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- IO_4^- : base conjugada débil de un ácido débil (HIO_4); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

Las tres disoluciones de las sales son básicas, así que para saber cuál de ellas tiene menor pH y poder ordenarlas necesitamos recurrir a sus constantes de basicidad. Cuanto mayor es la constante del ácido, menor es la de la base conjugada. Por tanto, será menos básica y tendrá menor pH la disolución cuyo ácido conjugado sea más ácido, el que tenga mayor valor de K_a .

$$K_a(\text{HClO}_2) = 10^{-2} > K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-4} > K_a(\text{HIO}_4) = 10^{-8}$$

$$K_b(\text{ClO}_2^-) < K_b(\text{HCOO}^-) < K_b(\text{IO}_4^-)$$

Por tanto:

$$\text{pH}(\text{ClO}_2^-) < \text{pH}(\text{HCOO}^-) < \text{pH}(\text{IO}_4^-)$$

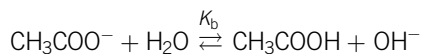
63. Ordene de mayor a menor acidez las siguientes disoluciones acuosas de la misma concentración: etanoato de sodio, ácido nítrico y cloruro potásico, formulando las ecuaciones iónicas que justifican la respuesta.

(Galicia, 2006)

El etanoato de sodio (CH_3COONa) es la sal de un ácido débil y una base fuerte:

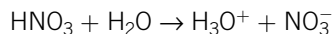


- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CH_3COO^- : base conjugada débil de un ácido débil (CH_3COOH); sí se hidroliza según la reacción:



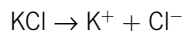
Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

El ácido nítrico (HNO_3) es un ácido fuerte, que se disocia completamente en disolución acuosa:



Por tanto, su pH será ácido ($\text{pH} < 7$).

El cloruro de potasio (KCl) es una sal proveniente de ácido y base fuerte y no se hidroliza:



- K^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (KOH); no se hidroliza.
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución es neutra.

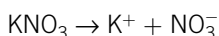
Reacciones ácido-base

64. Escriba la reacción correspondiente al proceso químico que tiene lugar al disolver en agua cada una de las siguientes sustancias indicando si su pH será ácido, básico o neutro: nitrato de sodio, cianuro de potasio, bromuro de litio, cloruro de amonio y acetato de sodio.

Datos: K_a (cianhídrico) = $4,0 \cdot 10^{-10}$; K_a (acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$; K_b (amoniac) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

(La Rioja, 2007)

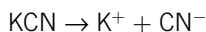
El cloruro de potasio (KNO_3) es una sal proveniente de ácido y base fuerte y no se hidroliza:



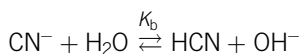
- K^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (KOH); no se hidroliza.
- NO_3^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HNO_3); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución es neutra.

El cianuro de potasio (KCN) es una sal de un ácido débil y una base fuerte:

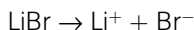


- K^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CN^- : base conjugada débil de un ácido débil (HCN); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

El bromuro de litio (LiBr) es una sal proveniente de ácido y base fuerte y no se hidroliza:



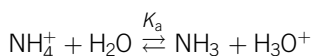
- Li^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (LiOH); no se hidroliza.
- Br^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HBr); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución es neutra.

El cloruro de amonio (NH_4Cl) es una sal de una base débil y un ácido fuerte:



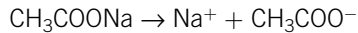
- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



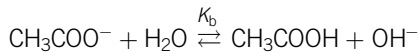
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución es ácida.

El acetato de sodio (CH_3COONa) es una sal de ácido débil y base fuerte.



- Na^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- CH_3COO^- : base conjugada débil de un ácido débil (CH_3COOH); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución es básica.

65. Considere disoluciones acuosas, de idéntica concentración, de los compuestos: HNO_3 , NH_4Cl , NaCl y KF .

Datos: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_a(\text{HF}) = 10^{-3}$.

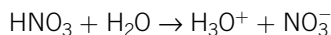
a) Deduzca si las disoluciones serán ácidas, básicas o neutras.

b) Ordénelas razonadamente en orden creciente de pH.

(C. Madrid, 2006)

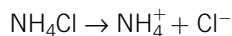
a) Estudiamos cada una de las disoluciones por separado.

HNO_3 : ácido fuerte que se disocia totalmente

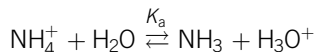


Su disolución tendrá carácter ácido.

NH_4Cl : sal de una base débil y un ácido fuerte:



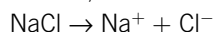
- NH_4^+ : ácido conjugado débil de una base débil (NH_3); se hidroliza según la reacción:



- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

Como en esta hidrólisis se producen iones hidronio, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} < 7$; la disolución tendrá carácter ácido.

NaCl : sal de ácido y base fuerte; no se hidroliza:

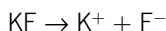


- Na^+ : ácido conjugado débil de una base fuerte (NaOH); no se hidroliza.
- Cl^- : base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

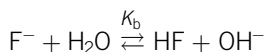
Reacciones ácido-base

Como en esta hidrólisis no se producen iones hidronio ni hidroxilo, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y $\text{pH} = 7$; la disolución será neutra.

KF: sal de ácido débil y base fuerte.



- K^+ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- F^- : base conjugada débil de un ácido débil (HF); sí se hidroliza según la reacción:



Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo, $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{pH} > 7$; la disolución tendrá carácter básico.

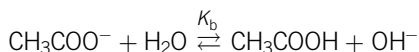
- b) Cuanto más ácida sea la disolución, menor será el valor del pH. Si tenemos en cuenta lo anterior y que el pH de un ácido fuerte como el nítrico siempre es menor que el de una sal ácida (que suele ser cercano a 5 o 6), el orden será:



- 66. Calcule el pH y el grado de disociación de una disolución 0,2 M de acetato sódico. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Calcule ahora el pH de la disolución que resulta de mezclar 50 mL de la disolución anterior con 150 mL de agua.**

(R. Murcia, 2005)

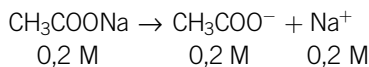
El acetato de sodio (CH_3COONa) es una sal de ácido débil y base fuerte y, como se ha visto en ejercicios anteriores, solo sufrirá hidrólisis el ion acetato:



Para calcular el pH y el grado de disociación tendremos en cuenta este equilibrio. Hallamos primero K_b :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

La concentración inicial de la base será:



Planteamos el equilibrio de hidrólisis:

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	0,2		-	-
Concentración equilibrio	$0,2 - x$		x	x

Como conocemos $K_b = 5,55 \cdot 10^{-10}$, despejamos x y calculamos el pH:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \rightarrow$$

$$\rightarrow 5,55 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,2 - x} \rightarrow x = 1,05 \cdot 10^{-5}$$

Como $[\text{OH}^-] = x = 1,05 \cdot 10^{-5}$, calculando el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,05 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{pOH} = 4,98 \text{ y } \text{pH} = 9,02$$

El grado de disociación será:

$$\alpha = \frac{x}{C_i} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 5,25 \cdot 10^{-5}$$

El pH de la disolución diluida será:

$$M_{\text{cc}} \cdot V_{\text{cc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$0,2 \text{ M} \cdot 50 \text{ mL} = M_{\text{dil}} \cdot 200 \text{ mL} \rightarrow M_{\text{dil}} = 0,005 \text{ M}$$

Haciendo los cálculos igual que antes, con este nuevo dato, $\alpha = 3,33 \cdot 10^{-4}$ y $\text{pH} = 8,22$.

Se comprueba una vez más que en las disoluciones diluidas aumenta el grado de disociación.

67. Se tiene una disolución de KCN 0,5 M.

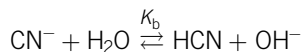
(Datos: $K_a = 7,25 \cdot 10^{-10}$, $K_w = 10^{-14}$.)

a) Calcular el pH y el grado de hidrólisis de esa disolución.

b) ¿Cuál debería ser el valor de la constante K_b de una base BOH 0,5 M para que nos diera el mismo pH que la disolución anterior?

(Cantabria, 2006)

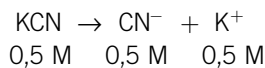
a) El KCN es una sal de ácido débil y base fuerte; de nuevo solo sufre hidrólisis el ion cianuro:



Para calcular el pH y el grado de disociación tendremos en cuenta este equilibrio. Hallamos primero K_b :

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,25 \cdot 10^{-10}} = 1,38 \cdot 10^{-5}$$

La concentración inicial de la base será:



Planteamos el equilibrio de hidrólisis:

	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	0,015		-	-
Concentración equilibrio	$0,5 \cdot (1 - \alpha)$		$0,5\alpha$	$0,5\alpha$

Como conocemos $K_b = 1,38 \cdot 10^{-5}$, despejamos α (grado de hidrólisis) y calculamos el pH:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \rightarrow 1,38 \cdot 10^{-5} = \frac{0,5\alpha^2}{1 - \alpha} \rightarrow \alpha = 5,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,5\alpha = -\log 2,63 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,58 \text{ y } \text{pH} = 14 - 2,58 \rightarrow \text{pH} = 11,42$$

- b) Como la concentración de la base, BOH, es la misma que la del ion cianuro, la concentración inicial también, así como el valor de pH de la disolución, el valor de la constante será también el mismo de la K_b ya calculada para el ion cianuro, $K_b = 1,38 \cdot 10^{-5}$.