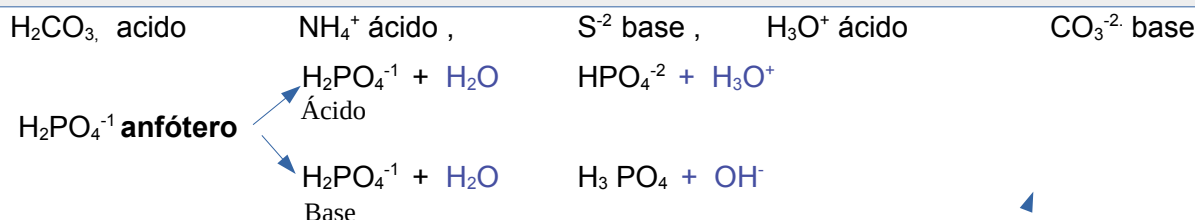
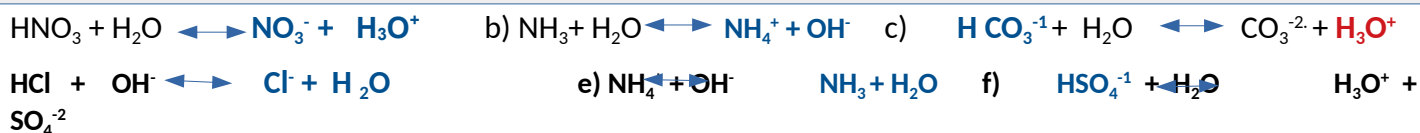


## TEMA 5. EQUILIBRIOS ACIDO-BASE.

- 1) Indica según la teoría de Brönsted-Lowry cual o cuales de las siguientes especies pueden actuar solo como ácido, solo como base o como anfóteros:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ . (SET-02, SET-11)



- 2) Completa los siguientes equilibrios ácido base e **identifica los pares conjugados**:



Completa identificando los pares conjugados

- 3) Empareja cada ácido de la fila 1 con su base conjugado de la fila 2.

|       |                 |                 |                    |                 |                     |                      |                      |               |
|-------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------|
| Acido | $\text{NH}_4^+$ | $\text{HS}^-$   | $\text{PH}_4^+$    | $\text{HCOOH}$  | $\text{HPO}_4^{2-}$ | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_3$ |
| Base  | $\text{NH}_2^-$ | $\text{HCOO}^-$ | $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{S}^{2-}$ | $\text{PH}_3$       | $\text{OH}^-$        | $\text{NH}_3$        | $\text{HS}^-$ |

### Acidos y Bases fuertes.

- 4) Calcula la concentración de una disolución de NaOH de pH=11.



Si pH = 11 entonces pOH = 3   $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol/litro}$

Por cada mol de NaOH se obtiene 1 mol de  $\text{OH}^-$

Luego  $[\text{NaOH}] = 10^{-3} \text{ mol/litro}$

- 5) ¿Cuántos gramos de KOH hay que disolver en 500 ml de agua para obtener una disolución de pH 13,0? (2,805g)



pH = 13  $\Rightarrow$  pOH = 1  $\Rightarrow$   $[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol/litro}$

Como esta totalmente disociado  $[\text{KOH}] = 10^{-1} \text{ mol/litro}$

Para preparar 500ml = 0,5 litros, necesitamos n moles

$10^{-1} \text{ mol/litro} = n / 0,5 \text{ litros}$

$n = 0,5 \cdot 10^{-1} = 0,05 \text{ moles de KOH}$

$M_{\text{KOH}} = 56,1 \text{ g/mol}$



masa KOH = 0,05 moles. 56,1 g/mol = 2,805g

- 6) Se toman 5 ml de disolución de  $\text{HNO}_3$  del 60% en masa y densidad 1,19 g/ml y se le añade agua hasta completar un volumen de 250 ml. Calcula el pH de la disolución así preparada

1º. *Calcularemos la concentración de la disolucion diluida preparada a partir del  $\text{HNO}_3$  concentrado*

- numero de moles :

$5 \text{ ml disl.} \cdot \frac{1,19 \text{ g disl.}}{1 \text{ ml disl.}} \cdot \frac{60 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disl.}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 0,057 \text{ moles HNO}_3$   
 de la disolucion concentrada que se utilizan para preparar la diluida

- Volumen = 250 ml = 0,25 l

$M_{\text{HNO}_3 \text{ diluida}} = 0,057 \text{ mol} / 0,25 \text{ l} =$   
 $= 0,23 \text{ mol/l}$

2° . Escribimos la disociación del  $\text{HNO}_3$ , recordemos que es ácido fuerte



Cada mol de ácido produce 1 mol de  $\text{H}_3\text{O}^+$

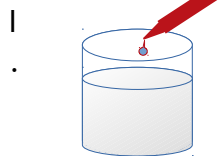
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3] = 0,23 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,23 = 0,64$$

7) ¿Cuanto vale el pH de 1 litro de agua pura? **PH = 7.**

Calcula de nuevo el pH si :

i) A 1 litro de agua pura se le añade 1 ml de HCl 1 M.



moles de HCl añadidos =  $M \cdot V = 1 \text{ mol/l} \cdot 0,001 \text{ l} = 0,001 \text{ moles HCl}$

volumen de la disolución = 1 litro + 1 ml = 1,001 l = 1 litro

$$M_{\text{HCl preparado}} = 0,001 \text{ moles} / 1 \text{ litro} = 0,001 \text{ M}$$

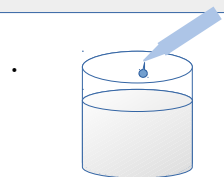
Por ser ácido fuerte : , está totalmente disociado:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,001 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\log 0,001 = 3$$

ii) A 1 litro de agua pura se le añade 1 ml de NaOH 1 M.



moles de NaOH añadidos =  $M \cdot V = 1 \text{ mol/l} \cdot 0,001 \text{ l} = 0,001 \text{ moles NaOH}$

volumen de la disolución = 1 litro + 1 ml = 1,001 l = 1 litro

$$M_{\text{NaOH preparado}} = 0,001 \text{ mol} / 1 \text{ litro} = 0,001 \text{ M}$$

Por ser base fuerte está totalmente disociada:



$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,001 \text{ mol/litro} \quad \text{pOH} = -\log 0,001 = 3$$

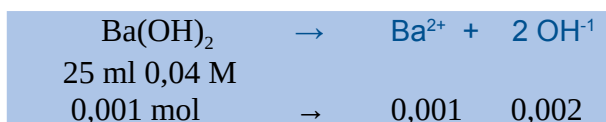
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

**Nota:** este ejercicio es muy importante para entender como el pH puede cambiar mucho si se añade una pequeña cantidad de un ácido o una base fuerte. Se hará mención a él al explicar las disoluciones reguladoras.

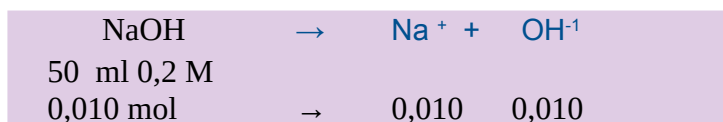
8) Calcula el pH de la disolución preparada al añadir 25 ml de disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,04 M a 50 ml de disolución de NaOH 0,2 M. Supongase que los volúmenes son aditivos. (13,20)

Como ambas son bases fuertes están totalmente disociadas:

Disolución total



+



$$V_{\text{total}} = 25 + 50 = 75 \text{ ml}$$

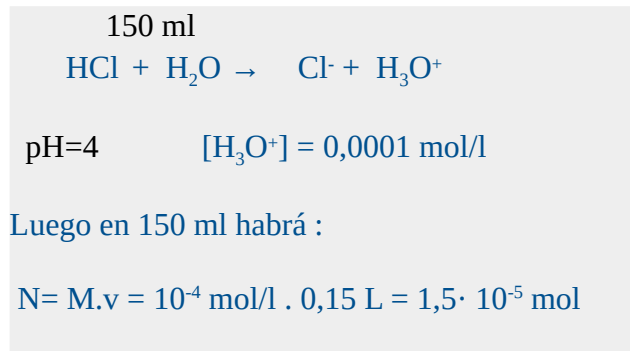
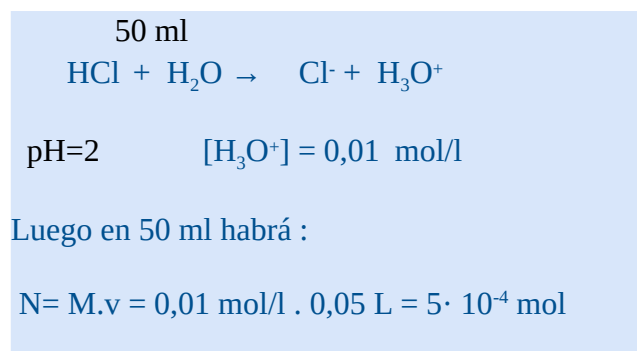
$$n_{\text{OH}^- \text{ total}} = 0,002 + 0,01 = 0,012 \text{ mol}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{n}{v} = \frac{0,012 \text{ mol}}{0,075 \text{ l}} = 0,16$$

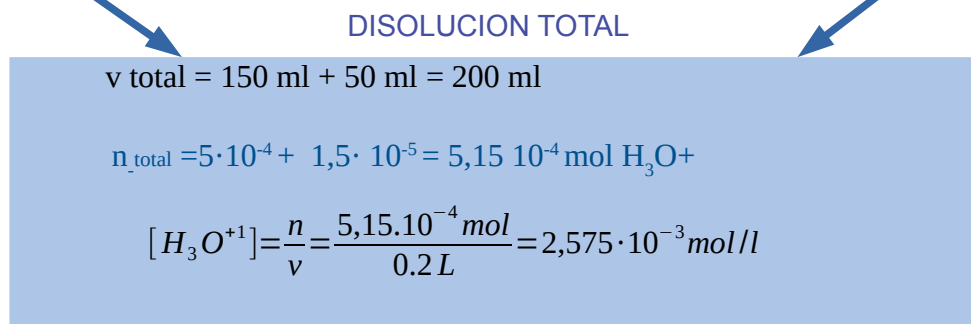
$$\text{pOH} = -\log 0,16 = 0,80$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,80 = 13,2$$

- 9) Se mezclan 50 ml de una disolución de ácido clorhídrico de pH= 2 con 150 ml de HCl de pH=4 . Calcula el pH de la disolución resultante. (2,59)



+



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,75 \cdot 10^{-3} = 2,59$$

- 10) Calcula el pH y el grado de disociación de: a) una disolución de ácido acético 0,1 M. b) una disolución 0,01 M del mismo ácido.  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Compara y comenta los resultados (1,3%, 2,87 y 4,2% 3,37)

El ácido acético (etanoico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ...HAc, para los amigos ) es débil, su  $K_a$  es mucho menor que 1, entonces es necesario plantear el equilibrio para determinar cuantos iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  hay en la disolución

|                   | $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ |  |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--|
| Inicial           | 0,1                      0                      0                                |  |
| Disocian          | x                              x                      x                          |  |
| <b>EQUILIBRIO</b> | 0,1-x                      x                      x                              |  |

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^{-1}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+1}]}{[\text{HAc}]}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Método aproximado de resolver la ecuación de 2º grado:

Cuando el ácido es débil, la constante es baja, está poco disociado y por tanto la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  es muy baja, mucho menor que la concentración del ácido, (en este caso 0,1 M) . entonces podemos hacer la siguiente aproximación  $0,1 - x \approx 0,1$  el error cometido será pequeño.

Es decir podemos considerar que si a una cantidad dada se le añade (o se le resta) una cantidad mucho menor prácticamente no se altera. Se considera válido siempre que el grado de disociación resultante sea inferior al 5% .

**Los incrédulos pueden resolver la ecuación completa** y comprobar la diferencia entre los resultados e incluso calcular el % de error relativo. Este método compensa pues ahorra el cálculo de la ecuación de 2º grado.

No vale para ácidos o bases relativamente fuertes

$$\text{Si } 0,1 - x \approx 0,1 \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1} \quad 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = x^2 \rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = -\log 1,34 \cdot 10^{-3} = 2,87 \quad \alpha = \frac{x}{c_i} \cdot 100 = \frac{1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 100}{0,1 \text{ mol/l}} = 1,34 \%$$

b) Repetir el proceso si la concentración del ácido es 0,01 M. ¿Por qué?

Se trata de comprobar si el pH, aumenta, disminuye o no varía al cambiar la concentración del ácido. Y lo mismo para el grado de disociación.

Se repite el cálculo, solo hay un cambio en los datos iniciales  $1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x}$

$$1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 = x^2 \rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-7}} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = -\log 4,24 \cdot 10^{-4} = 3,37$ , el pH subió, la disolución es menos ácida

$$\alpha = \frac{x}{c_i} \cdot 100 = \frac{4,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 100}{0,01 \text{ mol/l}} = 4,24\%$$

el grado de disociación aumentó, el ácido está ahora más disociado.

Cuanto más diluido esté el ácido más alto es el pH (menor es la acidez)  
PERO el ácido está disociado en mayor proporción.

C) Calcula la molaridad que debería tener una disolución de HCl para que su pH fuera igual al de la disolución de ácido acético 0,1 M.

La primera disolución tenía un  $\text{pH} = 2,87$  y su  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

La disolución de HCl tiene también  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ , como es un ácido fuerte está totalmente disociado por tanto la concentración del HCl también es  $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .



11) Se disuelven 0,650 g de un ácido orgánico monoprótico débil de fórmula  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ , hasta completar 250 ml de disolución. ( $K_a = 3,27 \cdot 10^{-4}$ ). Indica JUN-08 (2,7 14%)

a) pH de la misma y grado de disociación

*Esto no hay que saberlo, ni hace falta para hacer el ejercicio, es información adicional*

2. O ácido monoprótico es el ácido acetil salicílico, principio activo de la aspirina. A concentración inicial el ácido es la siguiente:

$$c = \frac{0,650 \text{ g}}{180 \text{ g/mol} \cdot 0,250 \text{ L}} = 0,0144 \text{ M}$$

a) Al disolverlo en agua disocíase según la siguiente reacción:

$$\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$$

|              |          |   |   |
|--------------|----------|---|---|
| [Inicial]    | 0,0144   | 0 | 0 |
| Disociación  | -x       | x | x |
| [Equilibrio] | 0,0144-x | x | x |

es la expresión de

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-]}{[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4]} = \frac{x^2}{0,0144 - x} = 3,27 \cdot 10^{-4}$$

Después de resolver la ecuación de segundo grado o de hacer  $0,0144 - x \approx 0,0144$  resulta  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , por lo que  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}] = 2,7$

b) Grado de disociación,

$$\alpha = \frac{[\text{disociado}]}{[\text{inicial}]} = \frac{2,2 \cdot 10^{-3}}{0,0144} = 0,144$$

OJO !!!!!  
En la solución publicada por la CIUG hay un error, aquí está corregido

Como el grado de disociación > 5% debemos recalcular el valor de x resolviendo la ecuación de 2º grado completa:

$$x^2 + 3,27 \cdot 10^{-4} x - 4,71 \cdot 10^{-6} = 0 \rightarrow x = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,01 \cdot 10^{-3} = 2,697 = 2,70$$

b) La concentración de todas las especies iónicas presentes en el equilibrio

$$[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4] = 0,0144 - x = 0,0124 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] = x = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 2,01 \cdot 10^{-3} = 4,98 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

( En toda disolución acuosa siempre hay tanto iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  como iones  $\text{OH}^-$  de forma que el producto de ambas concentraciones es igual a  $10^{-14}$  )

**12)** Al disolver 0,23 g de  $\text{HCOOH}$  en 50 mL de agua se obtiene una disolución de pH igual a 2,3. Calcule: a) La constante de acidez ( $K_a$ ) . b) El grado de ionización . **(SET-17)**

4.1. A concentración inicial de ácido é:  $\frac{0,23 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ M}$  . A partir do pH calcúlase a concentración de ión  $\text{H}_3\text{O}^+$  no equilibrio:  $2,3 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ,

A reacción que ten lugar é:

|              |                                          |                      |                                                                  |
|--------------|------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------|
|              | $\text{HCOOH (ac)} + \text{H}_2\text{O}$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{HCOO}^- \text{ (ac)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (ac)}$ |
| [Inicial]    | 0,1 M                                    |                      | -                                                                |
| Reaccionan   | - $5,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$         |                      | $5,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $5,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$    |
| [Equilibrio] | $(0,1 - 5,01 \cdot 10^{-3}) \text{ M}$   |                      | $5,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $5,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$    |

$$\text{e a expresión do } K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{[5,01 \cdot 10^{-3}][5,01 \cdot 10^{-3}]}{[0,095]} = 2,64 \cdot 10^{-4}$$

4.2. O grao de disociación y/o ionización:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{5,01 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,05 \text{ ou } 5\%$$

El conjugado del ácido formico,  $\text{HCOOH}$  , es el ion  $\text{HCOO}^-$

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \quad K_b \text{ HCOO}^- = 10^{-14} / 2,64 \cdot 10^{-4} = 3,79 \cdot 10^{-11}$$

**13)** Calcula la masa en gramos de amoníaco ,  $\text{NH}_3$  , que es necesaria para preparar 2 litros de disolución acuosa cuyo pH sea igual a 11. Datos  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$  (O-14) (1,9g )

Sea  $c$  la concentración de  $\text{NH}_3$  de la disolución buscada

|                   |                                                                            |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                   | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ |
| Inicial           | $c$ 0              0                                                       |
| Disocian          | $x$ $x$ $x$                                                                |
| <b>EQUILIBRIO</b> | $c-x$ $x$ $x$                                                              |

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{c-x} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{c-10^{-3}}$$

$$\text{Si pH} = 11 \rightarrow \text{pOH} = 14-11 = 3 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol/l} = x$$

$$c = 0,0566 \text{ mol/l}$$

$$n = M \cdot V = 0,00566 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L} = 0,113 \text{ mol de } \text{NH}_3 \rightarrow m = 0,113 \text{ mol} \cdot 17 \text{ g/mol} = 1,923 \text{ g} = 1,9 \text{ g.}$$

**14)** A 25°C el porcentaje de ionización de una disolución acuosa de ácido acético (etanoico) de concentración 0,101 mol/L es del 0,99%. Calcula: a) Su pH, b) La constante de acidez del ácido etanoico y la constante de basicidad del ion acetato.

(JUN-00) (pH= 3,  $K_a = 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_b = 10^{-9}$ )

|                   |                                                                           |   |   |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|---|---|
|                   | <b>HAc + H<sub>2</sub>O → Ac<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> |   |   |
| Inicial           | 0,101                                                                     | 0 | 0 |
| Disocian          | x                                                                         | x | x |
| <b>EQUILIBRIO</b> | 0,101-x                                                                   | x | x |

$$K_a = \frac{[Ac^{-1}] \cdot [H_3O^{+1}]}{[HAc]}$$

$$\alpha = \frac{x}{c_i} \cdot 100 \quad 0,99 = \frac{x}{0,101 \text{ mol/l}} \cdot 100 \rightarrow x = 9,999 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

a) Cálculo de pH:  $[H_3O^+] = x = 10^{-3} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$

b)

$$K_a = \frac{[Ac^{-1}] \cdot [H_3O^{+1}]}{[HAc]} = \frac{x^2}{0,101 - x} = \frac{10^{-6}}{0,1} = 10^{-5}$$

El conjugado del ácido acético es el ion acetato,  $CH_3COO^-$ , que podemos escribir como  $Ac^-$  y es una base. Su constante de basicidad (llamada también **constante de hidrólisis**) se puede calcular a partir de la  $K_a$  del acético. (CONSULTAR APUNTES).

$$K_{a_{HAc}} \cdot K_{b_{Ac^-}} = K_w = 10^{-14}$$

Sustituyendo valores:  $K_{b_{Ac^-}} = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$

**15)** Un ácido débil monoprótico 0,01 M está ionizado en un 13%. Calcula:

a) La constante de ionización y el pH de la disolución, b) El volumen de disolución de NaOH 0,02 M necesario para neutralizar completamente 10 ml de la disolución del ácido anterior. (JUN-04) ( $1,9 \cdot 10^{-4}$ ; pH=2,9; 5ml)

a) Como no se sabe qué ácido es lo designaremos por HA. El procedimiento es igual que el problema anterior

|                   |                                                                         |   |   |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------|---|---|
|                   | <b>HA + H<sub>2</sub>O → A<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> |   |   |
| Inicial           | 0,01                                                                    | 0 | 0 |
| Disocian          | x                                                                       | x | x |
| <b>EQUILIBRIO</b> | 0,01-x                                                                  | x | x |

$$K_a = \frac{[Ac^{-1}] \cdot [H_3O^{+1}]}{[HAc]}$$

$$\alpha = 13 = \frac{x}{0,01 \text{ mol/l}} \cdot 100 \rightarrow x = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[H_3O^+] = x = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = -\log 1,3 \cdot 10^{-3} = 2,886 = 2,9$$

b) Escribimos la reacción de NEUTRALIZACIÓN y ajustamos:



*La neutralización no es un equilibrio, no necesitamos constante, es un cálculo estequiométrico simple*

$$n_{HA} = M \cdot V = 0,01 \text{ moles/l} \cdot 0,01 \text{ l} = 10^{-4} \text{ mol HA}$$

1 mol de HA es neutralizado por 1 mol de NaOH, luego  $\rightarrow$  moles de NaOH necesarios =  $10^{-4}$

Como la disolución de NaOH utilizada es 0,02 M  $\rightarrow M_{NaOH} = n/V$

$$0,02 \text{ mol/l} = 10^{-4} / V \rightarrow V = 0,005 \text{ l} = 5 \text{ ml}$$

16) Calcule el pH de una disolución de resultante de diluir 200 ml de una disolución acuosa de etilamina,  $C_6H_5NH_2$ , 0,1 M con agua hasta un volumen de 1 L. Dato.  $K_b = 4,3 \cdot 10^{-4}$  (O-20)

1°. Calculo de la concentración de etilamina diluida

moles :  $n = 0,2 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} = 0,02 \text{ mol}$  que se llevan a un volumen de 1 L

$M = n / V = 0,02 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,02 \text{ mol/l}$

2° Calculo del pH: planteamiento del equilibrio

La etilamina, como el  $NH_3$ , es una base debil, que capta un proton del agua

|                   | $C_6H_5NH_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5NH_3^+ + OH^-$ |   |   |
|-------------------|-----------------------------------------------------|---|---|
| Inicial           | 0,02 mol/l                                          | 0 | 0 |
| Disocian          | x                                                   | x | x |
| <b>EQUILIBRIO</b> | 0,02 - x                                            | x | x |

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

$$4,3 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,02 - x}$$

$$x^2 + 4,3 \cdot 10^{-4}x - 8,6 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = x = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow pOH = -\log [OH^-] = -\log 2,72 \cdot 10^{-3} = 2,56$$

$$pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 14 - 2,56 = 11,43$$

17) Los valores de **pKa** de los ácidos propanoico, nitroso y yodico son : 4,87 ; 3,34; y 0,77 respectivamente. a) Razona que ácido es el mas fuerte y b) calcula las respectivas constantes de hidrolisis e indica que base conjugada es mas fuerte.

Cálculos:  $pKa = -\log Ka$  , luego si  $pKa = 4,87$   $Ka = 10^{-4,87} = 1,35 \cdot 10^{-5}$

$$K_a \text{ HA} \cdot K_b \text{ A}^- = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = 10^{-14} / 1,35 \cdot 10^{-5} = 7,41 \cdot 10^{-10}$$

SE CALCULA lo mismo para los otros casos, y se ordenan los datos en una tabla

| ACIDO      |                | pKa  | Ka                   | BASE CONJUGADA  | Kb (o Kh)             |
|------------|----------------|------|----------------------|-----------------|-----------------------|
| Propanoico | $CH_3CH_2COOH$ | 4,87 | $1,35 \cdot 10^{-5}$ | $CH_3CH_2COO^-$ | $7,41 \cdot 10^{-10}$ |
| Nitroso    | $HNO_2$        | 3,34 | $4,57 \cdot 10^{-4}$ | $NO_2^-$        | $2,19 \cdot 10^{-11}$ |
| Yodico     | $HIO_3$        | 0,77 | 0,169                | $IO_3^-$        | $5,89 \cdot 10^{-14}$ |

- Un ácido es mas fuerte cuanto mas alta sea su  $K_a$ , entonces **el mas fuerte es  $HIO_3$**
- Una base es mas fuerte cuanto mas alta sea su  $K_b$  , entonces la base conjugada mas fuerte es el ion propanoato, y la mas débil el ion yodato.
- **CONCLUSION:** cuanto mas fuerte es un acido mas débil es su base conjugada y viceversa.

## TEMA 5. EQUILIBRIOS ACIDO-BASE.

### CUESTIONES

18) Razona si las siguientes afirmaciones referidas a una disolución de un ácido débil HA 0,1 M son verdaderas.

- a) Las concentraciones en equilibrio de las especies  $A^{-1}$  y  $H_3O^{+}$  son iguales.

**Verdadero:** al disociarse cada mol de HA que se disocia produce 1 mol de  $A^{-1}$  y 1 mol de  $H_3O^{+}$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^{-1} + H_3O^{+}$$

- b) El pH de la disolución es 1

**Falso:** Como es débil se disocia parcialmente entonces la  $[H_3O^{+}] < 0,1$  y el pH  $> 1$ .

O bien: si fuese un ácido fuerte  $[H_3O^{+}] = 0,1$  y pH = 1. Como es débil será "menos ácido", y el pH mayor que 1.

- c) Como la disolución es ácida no hay iones  $OH^{-1}$

**Falso:** en toda disolución acuosa hay iones  $H_3O^{+}$  y  $OH^{-}$ , de forma que cumplen  $[H_3O^{+}] \cdot [OH^{-}] = 10^{-14}$ ; si la disolución es ácida significa que hay mayor concentración de  $H_3O^{+}$  que de  $OH^{-}$  no que la de  $OH^{-}$  sea cero.

O bien: hay iones  $OH^{-}$  pero en concentración menor que  $10^{-7}$  mol/litro

- d) Si se diluye la disolución la constante de acidez baja

**Falso, falsísimo,**.....¿por? **LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO SOLO DEPENDEN DE LA TEMPERATURA**

- e) Si se diluye la disolución el grado de disociación permanece constante

**Falso:** el grado de disociación aumenta al bajar la concentración. CONSULTAR EL PROBLEMA 10.

dado que  $K_a = C_0 \alpha^2 / (1 - \alpha)$  y para valores bajos de  $\alpha$ ,  $1 - \alpha \approx 1$ ,  $K_a = C_0 \alpha^2$

Si se diluye,  $C_0$  baja,  $\alpha$  aumenta

(SET- 12-14)

19) Se dispone de disoluciones 0,1 M de las siguientes sustancias: KOH, ácido metanoico, NaCl, acetato sódico y ácido nítrico. Ordénalas de menor a mayor pH. (sin hacer cálculos numéricos)

Nota: Es importante que todas las disoluciones tengan la misma concentración, en caso contrario no podríamos hacer una comparación cualitativa como esta (habría que hacer cálculos completos).

- Nos fijaremos si alguna es **ácido fuerte o base fuerte** ya que éstas estarán en los extremos de la lista pues tendrán respectivamente un pH muy bajo el ácido y muy alto la base. Aquí:  **$HNO_3$  y KOH**
- También localizaremos una sal neutra (sal de ácido fuerte y base fuerte) pues esta en el centro, pH=7, **NaCl**

**$HNO_3$**

**NaCl**

**KOH**

- Finalmente intercalamos el resto de sustancias según su naturaleza: ácidos débiles, bases débiles, sales no neutras:

○ Ácido metanoico, es ácido pero débil, luego su pH será mayor que el del nítrico.

○ Acetato sódico: sal de ácido débil y base fuerte, luego es básica, **pero no tanto como el KOH!!!!**

**$HNO_3$**       Acido  
a. metanoico

neutra  
**NaCl**

básica  
acetato sódico

**KOH**

20) Razona que tipo de pH (ácido, neutro, básico) presentaran disoluciones acuosas de :

Formule las ecuaciones iónicas que justifiquen la respuesta

(Jun-15 SET-10)

- SOLUCION DIRECTA.** (sin justificar). En función del ácido y la base de procedencia:



Procede de:

Carácter

|                        |                           |   |                       |   |        |
|------------------------|---------------------------|---|-----------------------|---|--------|
| a) Acetato de sodio:   | ACIDO DEBIL, acético      | y | BASE FUERTE , NaOH    | → | BASICA |
| b) Nitrato de amonio:  | ACIDO FUERTE, nítrico     | y | BASE DEBIL , amoníaco | → | ACIDA  |
| c) Cloruro potásico:   | ACIDO FUERTE, clorhídrico | y | BASE FUERTE , KOH     | → | NEUTRA |
| d) Nitrito de sodio:   | ACIDO DEBIL, nitroso      | y | BASE FUERTE , NaOH    | → | BASICA |
| e) Perclorato de sodio | ACIDO FUERTE, perclorico  | y | BASE FUERTE , NaOH    | → | NEUTRA |

- JUSTIFICACION** completa CON LAS ECUACIONES IONICAS

**Acetato de sodio:**

1º: La sal se disocia:  $\text{NaAc} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$

2º. Los iones interaccionan con las moléculas de agua : **se hidrolizan**



$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$  NO SE HIDROLIZA  
(pues es el conjugado de base fuerte)

La disolucion es básica

**Nitrato de amonio:**

1º: La sal se disocia:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$

2º. Los iones interaccionan con las moléculas de agua : **se hidrolizan**



$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  NO SE HIDROLIZA  
(pues es el conjugado de ácido fuerte)

La disolucion es ácida

**Cloruro potásico:**

1º. La sal se disocia:  $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

2º. Los iones interaccionan con las moléculas de agua : **no se hidroliza ninguno pues ambos son conjugados de fuertes, la disolucion es neutra.**

Lo mismo para las otras. **CONSULTA TEORÍA E INTÉNTALO.**

21) En el laboratorio se dispone de tres vasos de precipitados (A, B y C) que contienen 50 mL de disoluciones acuosas **de la misma concentración**, a 25 °C. Uno de los vasos contiene una disolución de HCl; otro disolución de KCl, y el tercero una disolución de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . Con la información que se indica en la tabla e identifique el contenido de cada vaso y justifique la respuesta. (SET- 16)

|                       |   |     |   |
|-----------------------|---|-----|---|
| Vaso de precipitados: | A | B   | C |
| pH :                  | 7 | 1,5 | 4 |

Este ejercicio es similar al 17, examinamos la naturaleza de las sustancias:

HCl es ácido fuerte por lo que le asignamos pH = 1,5 (B)

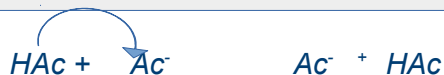
KCl es sal neutra (procede de ácido fuerte y base fuerte) → pH = 7 (A)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  (ácido orgánico, débil) , es ácida pero no tanto como el HCl → pH = 4 ©

22) De las siguientes afirmaciones, señalar las que se consideren correctas según la **teoría de Brönsted-Lowry**:

a) Un ácido y su base conjugada reaccionan entre sí formando una disolución neutra.

**FALSO**, Ejemplo



Un ácido y una base diferente de su conjugado reaccionan entre sí dando una SAL que puede ser neutra o no.

b) Un ácido y su base conjugada difieren en un protón.

**VERDADERO**, Un ácido es la sustancia que cede  $\text{H}^+$ , y al perderlo se convierte en su conjugado: Ejemplo



c) El agua desempeña un papel importante por ser su base conjugada de sí misma.

**FALSO**, el agua al ceder un  $\text{H}^+$  se convierte en  $\text{OH}^-$  que es su base conjugada.



d) La base conjugada de un ácido fuerte es una base fuerte.

**FALSO** :

- Si el ácido es **fuerte su  $K_a$  es muy alta**
  - **$K_a, K_b = 10^{-14}$**
- }  $K_b$  del conjugado es muy pequeña (menor que  $10^{-14}$ ) la base es muy, muy débil



$\text{HCl}$  es un ácido fuerte,  $\text{Cl}^-$  es una base muy débil, no se hidroliza, no es capaz de "robar  $\text{H}^+$ " al agua

e) La base conjugada de un ácido débil es una base "fuerte"

**VERDADERO** :

- Si el ácido es **débil su  $K_a$  es  $< 1$**
  - **$K_a, K_b = 10^{-14}$**
- }  $K_b$  del conjugado es baja pero mayor que  $10^{-14}$ , la base es lo bastante fuerte para reaccionar con el agua



$\text{HF}$  es un ácido débil,  $\text{F}^-$  es una base relativamente fuerte, reacciona con el agua y capta  $\text{H}^+$



"Cuanto mas fuerte es un ácido mas débil es su base conjugada y viceversa"

23) Define el concepto de disolución reguladora y señala que pares de sustancias e entre los siguientes formaran una disolución reguladora:  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CNK}$ , ácido nítrico, nitrato de amonio,  $\text{NaOH}$ , cloruro de amonio,  $\text{NH}_3$ . (**SET-00**)

Una disolución reguladora (amortiguadora, o tampón) es aquella capaz de mantener el pH prácticamente constante aunque se le añadan ácidos o bases (aunque sean fuertes). (CONSULTAR TEORIA)

Se preparan con:

- Un ácido débil y una de sus sales (disolución reguladora ácida) en concentraciones similares.
- Una base débil y una de sus sales (disolución reguladora básica) en concentraciones similares.

Las parejas correctas de la lista anterior serian:

(a)  $\text{HCN}$  y  $\text{KCN}$                   ácido débil y su sal      disolución reguladora ácida

(b)  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , base débil y su sal → disolución reguladora básica

No serian correctas :

$\text{HCl}$  y  $\text{NaCl}$       no vale,  $\text{HCl}$  es fuerte                  ácido nítrico y nitrato de amonio. La misma razón  
ácido nítrico y  $\text{NaOH}$  tampoco, se neutralizan mutuamente.

d)  $\text{NaOH}$  y cloruro amónico. NO vale,  $\text{NaOH}$  es fuerte      ***¡ Otra vez la lista de ácidos y bases fuertes !***

**24) Justifica** la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones según la teoría de **Brönsted-Lowry**

a) El amoníaco no es una base ya que su molécula no contiene OH-

**Falso:** una base es la sustancia que acepta protones. (La teoría de Brönsted no hace referencia a los iones OH-)

b) Todas las sustancias que tienen hidrógeno en su molécula son ácidos.

**Falso:** los hidróxidos tienen H y son básicos, los hidrocarburos tienen "muchos" hidrógenos y no son ácidos, y muchos otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

Un ácido es una sustancia que cede H a otra. Una molécula puede tener varios átomos de H pero sin embargo no los cede por estar muy fuertemente retenidos.

c) El ion fluoruro es un ácido débil

**Falso:** el ion fluoruro, F-, es el conjugado del ácido HF (débil), luego el ion F- es una base.

d) El ion amonio es una base fuerte

**Verdadero:** como  $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ , dado que el amoníaco,  $\text{NH}_3$ , es una base débil,  $K_b$  es muy baja y la  $K_a$  de su conjugado (el ácido  $\text{NH}_4^+$ ) será "relativamente alta". (MAYOR QUE  $10^{-14}$ , reacciona con el agua, se hidroliza)

e) Si el amoníaco se comportase como ácido su base conjugada sería el  $\text{NH}_4^+$ .

**Falso:** si se comportase como ácido tendría que ceder un protón y su conjugado sería  $\text{NH}_2^-$  (una base)

f) Cuando se neutraliza totalmente un ácido débil con una base fuerte la disolución resultante tiene pH=7.

**Falso:** Aunque se utilicen las cantidades estequiométricas se obtiene una SAL, que procede de ácido débil y base fuerte y por tanto la disolución sería básica.

IMPORTANTE: no debemos dejarnos engañar por la palabra neutralización, ya vemos que no siempre implica obtener una disolución **neutra**, de pH= 7.

g) Todas las sales son neutras

**Falso:** hay sales cuyas disoluciones son neutras (NaCl), otras producen disoluciones ácidas ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y otras básicas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Depende de la naturaleza del ácido y base de procedencia, si son fuertes o débiles.

También: al disolver una sal en agua se disocia en iones que pueden interaccionar con las moléculas de agua (hidrólisis) y dar lugar bien a iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  o a iones  $\text{OH}^-$  y por tanto modificar las concentraciones de estos iones en agua.

h) En una disolución de un ácido no puede haber iones  $\text{OH}^-$

**Falso:** en toda disolución acuosa hay iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ , de forma que cumplen  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ; si la disolución es ácida significa que hay mayor concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que de  $\text{OH}^-$ , no que no haya ningún ion  $\text{OH}^-$ .

O bien: hay iones  $\text{OH}^-$  pero en concentración menor que  $10^{-7}$  mol/litro.

i) Cuanto mayor es el pH mayor es la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$

**Falso:** Dado que el  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , cuanto mayor es la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  menor es el pH. Pon ejemplos con números si no te parece claro.

j) Cuanto mayor es el pOH más ácida es la disolución

**Verdadero:** ya que  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , cuanto mayor sea el pOH menor es el pH y más ácida es la disolución.

25) Una disolución de ácido acético tiene pH= 3. Razona, utilizando el **principio de Le Chatelier** (y sin hacer cálculos numéricos), como varía el pH de la misma, y el grado de disociación,  $\alpha$ , si: a) Se le añade 1 ml de HCl 1 M. b) Se le añade 1 g. de NaOH. c) Se le añade 1 g de NaAc d) Se le añade agua.

### 1º Recordemos como funciona el principio de Le Chatelier

A) Si añadimos mas reactivos

Equilibrio se desplaza a la derecha, SE FORMAN MAS PRODUCTOS, SE DISOCIA MAS,  $\rightarrow \alpha$  sube

B) Si añadimos algún producto

Equilibrio se desplaza a la izquierda, SE FORMAN MAS REACTIVOS, SE DISOCIA MENOS,  $\rightarrow \alpha$  baja

C) Si ELIMINAMOS productos, se desplaza a la derecha, igual que el caso A)

### 2º. El pH depende de $[H_3O^+]$

Si aparecen mas iones  $H_3O^+$ ,  $[H_3O^+]$  sube, se hace mas acida, el pH baja.

Si desaparecen iones  $H_3O^+$ ,  $[H_3O^+]$  baja, se vuelve menos acida, el pH sube.

3ª. Debemos analizar si la sustancia que se añade tiene algun ion en comun con los que aparecen en el equilibrio, o si puede reaccionar con alguno de ellos.

### **IMPORTANTE: ESCRIBE EL EQUILIBRIO Y RAZONA SOBRE ÉL**



a) Se le añade 1 ml de HCl

Como es acido fuerte esta totalmente disociado, en  $Cl^-$  y  $H_3O^+$  lo que significa que estamos añadiendo gran cantidad de iones  $H_3O^+$ , QUE ES UN PRODUCTO, y por tanto EL EQUILIBRIO del HAc se **desplazará a la izquierda**.

El ion  $Cl^-$  no afecta al equilibrio pues no aparece en él.

Conclusion:

- Como  $[H_3O^+]$  sube,  $\rightarrow$  pH baja
- Como se desplaza a la izquierda  $\rightarrow \alpha$  baja

b) Se le añade 1 g. de NaOH.

Es una base fuerte, totalmente disociada en  $Na^+$  y  $OH^-$ , aparentemente ninguno de los iones aparece en el equilibrio, PERO el ion  $OH^-$  es una base fuerte que neutraliza al ion  $H_3O^+$  para formar agua, y por tanto los iones  $H_3O^+$  desaparecen del equilibrio del HAc y este **se desplaza a la derecha** para reponerlos.

- Como  $[H_3O^+]$  baja  $\rightarrow$  pH sube
- Como se desplaza a la derecha  $\rightarrow \alpha$  sube

c) Se le añade 1 g de NaAc

Es una sal que se disocia en  $Na^+$  y  $Ac^-$ . El ion  $Na^+$  no afecta al equilibrio pero el  $Ac^-$  sí, es un producto, luego al aumentar su concentración **el equilibrio se desplaza a la izquierda**

- Al desplazarse a la izquierda **se consumen iones  $H_3O^+$**   $\rightarrow [H_3O^+]$  baja  $\rightarrow$  pH sube
- Como se desplaza a la izquierda  $\rightarrow \alpha$  baja

d) Se le añade agua,

El agua, ademas de reaccionar con el acido y con los iones, ES EL DISOLVENTE. Si se añade mas agua la disolucion se DILUYE, es decir, las concentraciones de todas las especies disminuyen, con lo que el cociente de concentraciones, Q, baja; entonces **el equilibrio se desplaza a la derecha** hasta que Q se iguale de nuevo a Ka. El grado de disociacion entonces aumenta y el pH tambien. (repasar resultados del ejercicio 7 en que se calculaba el pH y  $\alpha$  precisamente para este caso. Apartado a) 0,1 M y apartado b) 0,01 M, equivale a haber diluido la disolucion de a) 10 veces).