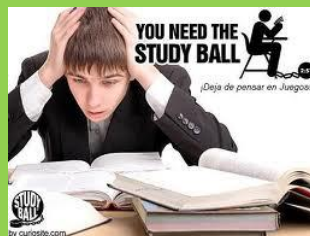



## CUESTIONES Y PROBLEMAS ACIDO-BASE (SELECTIVIDAD)



### NOTA DEL PROFESOR:

Posiblemente sea la primera vez que os encontráis con una colección de problemas que a su vez están resueltos. Quiero daros unas pautas a seguir, consejos, indicaciones para que podáis trabajar con éxito:

- Debéis  tener estudiado el tema en cuestión.
- Leer el problema y no VAYAIS NUNCA A VER LA RESOLUCIÓN DEL PROFESOR. Meteros dentro del ejercicio, hacer vuestros planteamientos teóricos, aplicar las Matemáticas y obtener el resultado. Entonces podéis coincidir o no con la resolución del profesor. Si coincidimos FABULOSO, si no coincidimos, no desesperaros.
- Hacemos un nuevo planteamiento, eliminamos los errores del primero, nos encontramos con una nueva situación. Realizamos operaciones y obtenemos el resultado. Si volvemos a fallar.
- Nos vamos a la resolución del profesor, analizando lo que él ha hecho. El profesor se puede equivocar. Intentar entender el planteamiento del profesor y si estáis de acuerdo habréis resuelto el problema.



**Ejercicio resuelto nº 1**

Sabiendo que la constante de ionización del ácido acético ( $K_a$ ) tiene un valor de  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , calcule el grado de disociación y el pH de una disolución 0,01 M de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ).

**Resolución****a) Calculo del grado de disociación:**

Planteamiento del equilibrio químico:



|                              |                            |                     |                     |
|------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
| Moles iniciales :            | 1                          | 0                   | 0                   |
| Moles disociados:            | x                          | x                   | x                   |
| Moles en equilibrio:         | $(1 - \alpha) n$           | $n\alpha$           | $n\alpha$           |
| Concentración en equilibrio: | $\frac{(1 - \alpha) n}{V}$ | $\frac{n\alpha}{V}$ | $\frac{n\alpha}{V}$ |

Expresión de  $K_a$ : 
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{nx}{V} \cdot \frac{nx}{V}}{\frac{(1-x)n}{V}}; \text{ suponiendo } V = 1 \text{ L} \rightarrow n = 0,01 \text{ moles}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,01 x^2}{1 - x}; \quad 0,01 x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} x - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

Resolviendo la ecuación  $x = 0,0415 \text{ moles} \rightarrow x = 4,15 \%$ .

b) Calculo del pH:

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n \times 0,01 \cdot 0,0415}{V} = \frac{0,01 \cdot 0,0415}{1} = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$\text{pH} = -\log (4,15 \cdot 10^{-4}) = 3,38$$

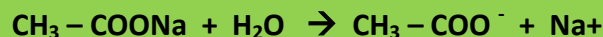
**Ejercicio resuelto nº 2**

Razone, mediante un ejemplo, si al disolver una sal en agua:

- Se puede obtener una disolución de pH básico.
- “ “ “ “ “ de pH ácido.
- “ “ “ “ “ de pH neutro.

**Resolución**a) pH básico:

Supongamos una disolución acuosa de acetato de sodio,  $\text{CH}_3 - \text{COONa}$ . En esta disolución la sal se encuentra totalmente disociada:



El pH nos lo dará la posible hidrólisis de estos iones. Para saber si estos iones sufren hidrólisis planteamos los pares conjugados ácido-base:

**Pares conjugados**

$\text{NaOH} / \text{Na}^+$  El NaOH es una base muy fuerte lo que implica que su ácido  $\text{Na}^+$ , sea muy débil y por lo tanto no sufra hidrólisis.

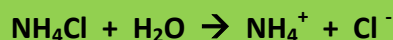
$\text{CH}_3 - \text{COOH} / \text{CH}_3 - \text{COO}^-$  El ácido acético es un ácido débil por lo que su base conjugada,  $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ , es fuerte y sufre hidrólisis:



Se liberan al medio iones  $\text{OH}^-$  que son los que proporcionan carácter básico a la disolución.

b) pH ácido:

Una disolución acuosa de cloruro amónico,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se encuentra totalmente disociada:

**Según los pares conjugados:**

$\text{HCl} / \text{Cl}^-$  El ácido clorhídrico es muy fuerte por lo que su base,  $\text{Cl}^-$  conjugada es muy débil y por lo tanto no sufre hidrólisis.

$\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$  El amoniaco es una base débil y por lo tanto su ácido conjugado,  $\text{NH}_4^+$  es fuerte y sufre hidrólisis:



Se liberan al medio iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  que son los que imprimen al medio carácter ácido.

c) pH neutro:

En una disolución de cloruro sódico,  $\text{NaCl}$ , existe una disociación total:



Los pares conjugados acido-base ya estudiados en los apartados anteriores nos dicen que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  no sufren hidrólisis. El pH del medio lo proporciona el agua, es decir, sus iones:



En el agua se cumple:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol / L}$ , lo que implica:

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

**Ejercicio resuelto nº 3**

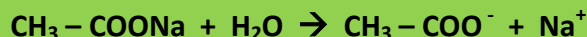
Si queremos impedir la hidrólisis que sufre el acetato de sodio en una disolución acuosa, ¿cuál de los siguientes métodos será más eficaz?

- Añadir ácido acético a la disolución.
- Añadir  $\text{NaCl}$  a la disolución.
- Añadir  $\text{HCl}$  a la disolución.
- Ninguno; no es posible impedirla.

**Resolución**



El acetato sódico,  $\text{CH}_3 - \text{COONa}$ , es una sal que procede de un ácido débil,  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ , y una base fuerte,  $\text{NaOH}$ . En disolución acuosa existe una disociación total:



Los cationes  $\text{Na}^+$  no reaccionan con el agua por ser un ácido débil, según vimos en el problema anterior, sin embargo los iones acetato,  $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ , son una base fuerte y reaccionan con el agua produciendo hidrólisis:



Como lo que queremos evitar es la hidrólisis de los iones acetato el método más eficaz es el a). Al añadir al medio ácido acético el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda según Chatelier.

La adición al medio de  $\text{NaCl}$  no produce desplazamiento del equilibrio por no existir iones comunes a los de la hidrólisis.

Al añadir  $\text{HCl}$ , añadimos al medio iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  que reaccionan con los  $\text{OH}^-$  ya existentes formando agua y desplazando el equilibrio hacia la derecha, cosa que no queremos.

#### Ejercicio resuelto nº 4

Una muestra de  $25,0 \text{ cm}^3$  de un vinagre fue valorada con una disolución de  $\text{NaOH}$   $0,60 \text{ M}$ .

La lectura de la bureta era de  $0,6 \text{ ml}$  en el instante inicial de la valoración, y de  $31,5 \text{ ml}$  en el momento del viraje del indicador.

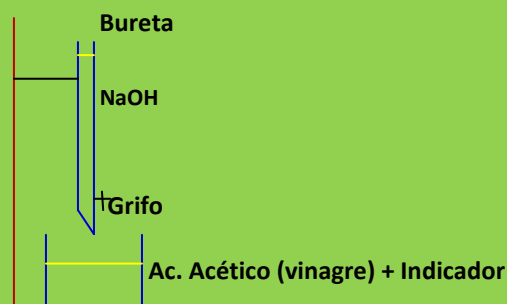
- Dibujar un esquema del montaje experimental.
- Calcular la concentración del ácido etanoico de la muestra de vinagre en términos de molaridad y de porcentaje en volumen.
- Razonar qué indicador sería el adecuado para determinar el punto de equivalencia de esta valoración y cuál sería el cambio de coloración observado.

Datos: Densidad del ácido etanoico puro =  $1,05 \text{ g/mL}$ ;  $M_a \text{ C}=12$  ;  $M_a \text{ O}=16$ ;  $M_a \text{ H}=1$ .

### Resolución



a)



b) La reacción de valoración es :



que nos indica que el proceso transcurre mol a mol.

El volumen gastado de NaOH fue:  $31,5 - 0,6 = 30,9 \text{ mL}$ 

Moles de NaOH puestos en juego:

$$M = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles}}{V(\text{L})}; \quad \text{N}^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,60 \cdot 0,0309 = 0,0185$$

La relación estequiométrica nos dice:  $1 \text{ mol CH}_3 - \text{COOH} / 1 \text{ mol NaOH}$ 

$$0,0185 \text{ moles de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ Moles CH}_3 - \text{COOH}}{1 \text{ Moles de NaOH}} = 0,0185 \text{ moles de CH}_3 - \text{COOH}$$

La concentración del ácido acético será:

$$[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles}}{V(\text{L})} = \frac{0,0185}{0,025} = 0,74 \text{ mol/L}$$

El porcentaje en volumen es:

Mm  $\text{CH}_3 - \text{COOH} = 60 \text{ g/mol}$ .En los 0,0185 moles de acético existe una masa de:  $0,0185 \text{ mol} \cdot 60 \text{ g/mol} = 1,11 \text{ g}$

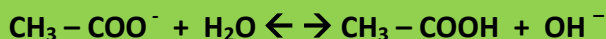
Estos gramos ocupan un volumen que en función de la densidad es:

$$d = \frac{M}{V} ; V = \frac{M}{d} = \frac{1,11 \text{ g}}{1,05 \text{ g/mol}} = 1,057 \text{ mL}$$

luego: 25,0 mL de vinagre / 1,057 mL de acético.

$$100 \text{ mL de vinagre} \cdot \frac{1,057 \text{ mL CH}_3\text{-COOH}}{25,0 \text{ mL de vinagre}} = 4,24 \%$$

c) En el punto de equivalencia tenemos una disolución acuosa de etanoato de sodio, sal que procede de un ácido débil, ácido etanoico, y base fuerte, NaOH. Por tanto, el ion etanoato experimentará reacción de hidrólisis:



Dando un pH básico. Luego debemos utilizar un indicador que vire a pH básico; por ejemplo, la **fenolftaleína**, que vira de incoloro a rojo

### Ejercicio resuelto nº 5

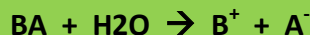
- a) Una disolución acuosa ácida, ¿ qué pH puede tener?. Explicar el porqué.  
 b) Una disolución acuosa de una sal de ácido fuerte y base débil, ¿ es ácida, básica o neutra?. Explicar por qué.

### Resolución



a) Una disolución acuosa es ácida si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ . Si nos encontramos a 25°C, se cumple que  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , por lo que su pH puede tener cualquier valor menor que 7, e incluso valores negativos.

b) Es ácida. Si presentamos la sal por BA, donde B es el catión, que procede de la base, y A el anión procedente del ácido, en agua la sal estará disociada en sus iones según:



El anión  $\text{A}^-$ , al proceder de ácido fuerte, no manifiesta propiedades básicas frente al agua y por lo tanto no se hidroliza. Sin embargo, el catión  $\text{B}^+$ , al proceder de **base débil** tiene comportamiento ácido frente **al agua** y **se hidroliza**, es decir:



Este aporte de iones hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , es el que da carácter ácido al medio.

**Ejercicio resuelto nº 6**

El ácido fórmico es un ácido débil cuya constante de acidez vale  $1,84 \cdot 10^{-4}$ . Se tienen 500 ml de una disolución acuosa de ácido fórmico, en la cual este se encuentra disociado un 34%. Calcula: a) la concentración inicial del ácido fórmico en la disolución; b) los moles de la especie H-COOH, H-COO<sup>-</sup> y H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en el equilibrio; c) el pH de dicha disolución.

**Resolución**

$K_a = 1,84 \cdot 10^{-4}$ ;  $V = 500$  ml;  $\alpha =$  grado de disociación = 34 % = 0,34 moles



|                             |                            |                     |                     |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
| Moles iniciales             | 1                          | 0                   | 0                   |
| Moles disociados            | $\alpha$                   | $\alpha$            | $\alpha$            |
| Moles en equilibrio         | $(1 - \alpha) n$           | $n\alpha$           | $n\alpha$           |
| Concentración en equilibrio | $\frac{(1 - \alpha) n}{V}$ | $\frac{n\alpha}{V}$ | $\frac{n\alpha}{V}$ |

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

$$1,84 \cdot 10^{-4} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{(1 - \alpha) n}{V}}; \quad 1,84 \cdot 10^{-4} = \frac{n \alpha^2}{V(1 - \alpha)}; \quad 1,84 \cdot 10^{-4} = \frac{n \cdot 0,116}{0,33}$$

$n = 5,23 \cdot 10^{-4}$  moles, luego la concentración inicial de ácido fórmico es:

$$[\text{H-COOH}] = \frac{5,23 \cdot 10^{-4}}{0,5} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$\text{b) Moles de H - COOH en equilibrio} = (1 - \alpha) n = (1 - 0,34) \cdot 5,23 \cdot 10^{-4} = 3,45 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Moles de H - COO}^- \text{ en equilibrio} = n \alpha = 5,23 \cdot 10^{-4} \cdot 0,34 = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Moles de H}_3\text{O}^+ \text{ en equilibrio} = n \alpha = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{c) pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{0,5} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 3,55 \cdot 10^{-4} = 3,45.$$

### Ejercicio resuelto nº 7

Calcular el grado de disociación y la molaridad de una disolución de ácido acético en agua, cuya concentración de protones es  $1,34 \cdot 10^{-3}$  M y la constante de disociación ácida  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

### Resolución



El ácido acético en disolución acuosa se encuentra disociado según el equilibrio químico:



|                                 |                            |                     |                     |
|---------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
| Moles iniciales :               | 1                          | 0                   | 0                   |
| Moles disociados :              | $\alpha$                   | $\alpha$            | $\alpha$            |
| Moles en equilibrio :           | $(1 - \alpha) n$           | $n\alpha$           | $n\alpha$           |
| Concentración en el equilibrio: | $\frac{(1 - \alpha) n}{V}$ | $\frac{n\alpha}{V}$ | $\frac{n\alpha}{V}$ |

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} ;$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} ; \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)} ;$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{Co \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Por otra parte sabemos que:  $[H_3O^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Según la cuarta etapa del planteamiento  $[H_3O^+] = \frac{n \alpha}{V}$ ;  $[H_3O^+] = Co \alpha$

por lo que:  $1,34 \cdot 10^{-3} = Co \alpha$

$$Co = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{\alpha} \quad (2)$$

con las ecuaciones (1) y (2) formamos un sistema:

$$Co = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{\alpha}; \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{\alpha} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{1,34 \cdot 10^{-3} \alpha}{1 - \alpha}$ ; resolviendo la ecuación  $\alpha = 0,013 = 1,3 \%$   
y volviendo a la ecuación (2) conocemos Co

$$Co = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{1,32 \cdot 10^{-2}} = 0,10 \text{ mol/L}$$

### Ejercicio resuelto nº 8

Se valora una muestra de 3,0 g de sosa cáustica (formada por hidróxido de sodio e impurezas inertes), empleando como agente valorante una disolución de ácido sulfúrico 2,0 M. El punto final de la valoración se alcanza cuando se han consumido 13,2 cm<sup>3</sup> de ácido.

- Escriba la reacción de neutralización que tiene lugar en la valoración.
- Calcule el porcentaje de hidróxido de sodio presente en la sosa cáustica.
- Describa el procedimiento de laboratorio que corresponde a esta valoración e indique el equipo necesario para llevarla a cabo.

### Resolución



$m = 3,0 \text{ g de NaOH} ; 13,2 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ 2,0 M}$



b)  $Mm \text{ NaOH} = 40 \text{ g/mol} ; Mm \text{ H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$   
según la estequiometría de la reacción:

$$2 \text{ moles NaOH} / 1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$2 \cdot 40 \text{ g NaOH} / 98 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Masa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puesta en juego:

$$M = \frac{m}{Mm \cdot V(L)} ; \quad 2,0 = \frac{m}{98 \cdot 0,0132} ; \quad m = 2,0 \cdot 98 \cdot 0,0132 = 2,58 \text{ g}$$

$$2,58 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \cdot 40 \text{ g NaOH}}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 2,1 \text{ g de NaOH}$$

$$3,0 \text{ g sosa caustica} / 2,1 \text{ g de NaOH} ; 100 \text{ g sosa caustica} \cdot \frac{2,1 \text{ g NaOH}}{3,0 \text{ g sosa caustica}} = 70\%$$

c) Teoría.

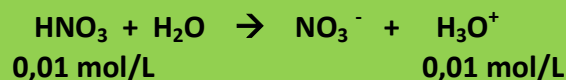
### Ejercicio resuelto nº 9

- a) Indique cuál es el pH de una disolución 0,01 M de ácido nítrico.  
 b) Se añaden 0,82 gramos de acetato de sodio a 1 L de la disolución anterior. Razone si el pH será menor, igual o mayor que en el caso anterior.  
 c) Para el apartado b), calcule la concentración de ión acetato en la disolución.  
 Datos: Masas atómicas:  $\text{H} = 1 ; \text{C} = 12 ; \text{O} = 16 ; \text{Na} = 23$ .  
 $K_a$  (ácido acético) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

### Resolución



a) El ácido nítrico en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado:



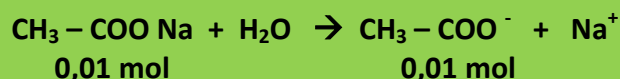
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,01 = 2$$

b) Molar iniciales de acetato sódico:

$$\text{Mm CH}_3\text{-COO Na} = 82 \text{ g/mol}; \quad 1 \text{ mol acetato} / 82 \text{ g.}$$

$$82 \text{ g CH}_3\text{-COO Na} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{82 \text{ g CH}_3\text{-COONa}} = 0,01 \text{ mol}$$

El acetato sódico en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado:



El anión acetato por ser la base conjugada de un ácido débil, el acético, es base fuerte y se hidroliza con el agua de la disolución según el equilibrio:



|                                 |                      |               |               |
|---------------------------------|----------------------|---------------|---------------|
| Moles iniciales :               | 0,01                 | 0             | 0             |
| Moles disociados :              | x                    | x             | x             |
| Moles en el equilibrio :        | 0,01 - x             | x             | x             |
| Concentración en el equilibrio: | $\frac{0,01 - x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ |

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}; \quad K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$10^{-14} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,01 - x}{V}}; \quad \text{considerando } V = 1 \text{ L.}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

$$5,5 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,01 - x}; \quad \text{podemos considerar que } 0,01 - x = 0,01 \text{ puesto que } 5,5 \cdot 10^{-10} \ll 10^{-5}, \text{ quedando}$$

$$5,5 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,01} ; \quad x^2 = 5,5 \cdot 10^{-12} ; \quad x = 2,34 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

Los moles de iones  $\text{OH}^- = 2,34 \cdot 10^{-6}$  neutralizarán la misma cantidad de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  procedentes del  $\text{HNO}_3$  para formar agua:



disminuye la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y por lo tanto el medio se hace menos ácido, el pH es algo mayor.

c) La concentración de aniones acetato será:

$$[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = \frac{0,014 - x}{V} = \frac{0,014 - 3,34 \cdot 10^{-6}}{1} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

### Ejercicio resuelto nº 10

a) Defina los conceptos de ácido y base según la teoría de Bronsted y Lowry, y ponga un ejemplo de cada uno de ellos.

b) ¿ Es posible que al disolver una sal en agua la disolución resultante tenga pH básico?. Indique un ejemplo en caso afirmativo y escriba la reacción correspondiente.

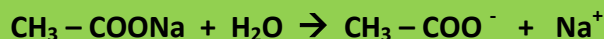
### Resolución



a) Teoría .- Repasar libro de texto o apuntes de clase.

b) SI ES POSIBLE.

Una disolución acuosa de acetato de sodio ( $\text{CH}_3 - \text{COONa}$ ). El acetato se encuentra totalmente disociado:



Estableciendo los pares conjugados, el catión  $\text{Na}^+$  por proceder de una base,  $\text{NaOH}$ , fuerte tiene carácter ácido débil y por lo tanto no se hidroliza. Por el contrario el anión acetato por proceder de un ácido débil,  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ , tiene carácter básico fuerte y se hidroliza según el equilibrio:



Liberando al medio iones  $\text{OH}^-$  que son los que imprimen **carácter básico al mismo.**

### Ejercicio resuelto nº 11

Se mezclan 100 ml de una disolución 0,1 M de HCl con 150 ml de otra disolución 0,2 M del mismo ácido.

- Calcule la concentración molar en HCl de la disolución resultante.
- Se emplea la disolución del apartado a) para valorar una solución desconocida de NaOH. Si 40 ml de la disolución de NaOH consumen 38,2 ml de la disolución valorante de HCl, ¿cuál es la concentración molar del NaOH?. ¿Qué indicador utilizaría para esta volumetría?.

### Resolución



a) 100 mL 0,1 M HCl → Disolución A

100 mL 0,2 M HCl → Disolución B

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de HCl puestos en juego por A: } M = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V}$$

$$\text{n}^\circ \text{ moles} = M \cdot V = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01$$

nº moles de HCl puestos en juego por B :

$$\text{n}^\circ \text{ moles} = M \cdot V = 0,2 \cdot 0,150 = 0,03$$

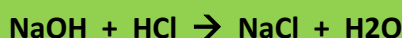
$$\text{n}^\circ \text{ moles totales} = 0,01 + 0,03 = 0,04$$

La concentración de la disolución resultante de HCl es:

$$[\text{HCl}] = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{0,04}{0,1 + 0,150} = 0,16 \text{ mol / L}$$

b) 40 mL de NaOH valorados con 38,2 mL de HCl 0,16 M.

Reacción de neutralización que tiene lugar:



La masa de HCl puesta en juego es:

$$M = \frac{m}{Mm \cdot V(L)} ; \quad Mm \text{ HCl} = 35,5 \text{ g / mol} ; \quad m = M \cdot Mm \cdot V$$

$$m = 0,16 \cdot 36,5 \cdot 0,0382 = 0,22 \text{ g}$$

La estequiometría de la reacción nos dice:  $Mm \text{ NaOH} = 40 \text{ g / mol}$

$$1 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol HCl} ; \quad 40 \text{ g NaOH} / 36,5 \text{ g HCl}$$

$$0,22 \text{ g HCl} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,24 \text{ g NaOH}$$

Luego la concentración del hidróxido de sodio es:

$$[ \text{NaOH} ] = \frac{M}{Mm \cdot V(L)} = \frac{0,24}{40 \cdot 0,04} = 0,15 \text{ mol / L}$$

### Ejercicio resuelto nº 12

a) Clasifique, según la teoría Bronsted-Lowry, las siguientes sustancias en ácidos o bases, escribiendo las ecuaciones que justifiquen su respuesta y nombrando las especies que intervienen:  $\text{NH}_3$  ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ,  $\text{HNO}_3$ .

b) ¿Podría utilizarse la teoría de Arrhenius para clasificarlas?.

### Resolución



a) La teoría de Bronsted-Lowry establece que el concepto de ácido y base es relativo, es decir, dependiendo de la sustancia con la que se enfrente, una especie dada se comportará como ácido o como base.

ACIDO: Toda sustancia capaz de ceder protones  $\text{H}^+$ .

BASE: Toda sustancia capaz de captar protones  $\text{H}^+$ .

Tomando para todas ellas el agua como sustancia de referencia, será:

$\text{NH}_3$  .- Se comporta como base, capta protones, según el equilibrio:



$(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  .- Se comporta como ácido, según el proceso:



$(\text{SO}_4)^{2-}$ .- Se comporta como base según la reacción:



$\text{HNO}_3$ .- Se comporta como ácido:

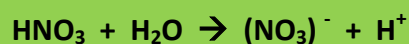


b) La teoría de Arrhenius, que siempre utiliza el agua como disolvente, no podría clasificar al amoníaco y al ion sulfato.

El ácido nítrico y el ion dihidrogenofosfato serían ácidos según su teoría:

ACIDO: Toda sustancia que en medio acuoso libera protones  $\text{H}^{+}$ .

BASE: Toda sustancia que en medio acuoso libera iones  $\text{OH}^{-}$ .



**IMPORTANTE:** El ion dihidrógenofosfato puede también comportarse como una base según Bronsted pues también puede captar  $\text{H}^{+}$ :



se trata de una sustancia que se conoce con el nombre de **ANFÓTERA**.

### Ejercicio resuelto nº 13

Sobre 100cc de una disolución 0,025 mol/l de hidróxido de sodio(NaOH), se añaden 40cc de una disolución 0,115 M de ácido clorhídrico(HCl). Calcúlese el pH de la disolución resultante.

### Resolución



40 mL 0,115 M HCl → Disolución B.

Nº de moles de NaOH proporcionados por la disolución A:

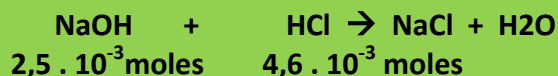
$$\text{n}^{\circ} \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,025 \cdot 0,1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Nº de moles de HCl proporcionados por la disolución B:

$$\text{n}^{\circ} \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 4,6 \cdot 10^{-3}$$



La reacción de neutralización que tiene lugar es:



la estequiometría de la reacción nos dice:



cuando la proporción es 1:1, el reactivo limitante es el que se encuentra en menor cantidad:

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles NaOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles HCl}$$

se consumen  $2,5 \cdot 10^{-3}$  moles de HCl, luego queda un exceso del mismo:

$$\text{moles en exceso de HCl} = 4,6 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,1 \cdot 10^{-3}$$

este exceso de HCl es el que nos proporciona el pH del medio:



$$2,1 \cdot 10^{-3} \text{ moles HCl} \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{2,1 \cdot 10^{-3}}{0,1 + 0,04} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 15 \cdot 10^{-3} = 1,83$$

### Ejercicio resuelto nº 14

Se valora una disolución de 25 ml de HCl 0,2 N con una disolución de Na(OH) 0,2 M.

- ¿Cuál será el pH cuando se añaden 24,98 ml de Na(OH)?
- ¿Cuál será el pH después de agregar 25,02 ml de Na(OH)?
- ¿Cuál será el indicador a utilizar en esta volumetría?

### Resolución



Sabemos que Normalidad = Molaridad · Valencia (  $N = M \cdot \text{Val}$  ), luego:

$$M_{\text{HCl}} = \frac{N}{\text{Val.}} = \frac{0,2}{1} = 0,2 \text{ mol / L} ; M_{\text{NaOH}} = \frac{0,2}{1} = 0,2 \text{ mol/L}$$

a) 25 mL de HCl 0,2 M → disolución A.

24,98 mL de NaOH 0,2 M → disolución B.

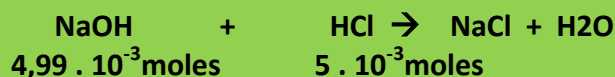
Nº moles de HCl proporcionados por A:

$$n^{\circ}\text{moles} = M \cdot V(L) = 0,2 \cdot 0,025 = 5 \cdot 10^{-3}$$

Nº moles de NaOH proporcionados por B:

$$n^{\circ}\text{moles} = M \cdot V(L) = 0,2 \cdot 0,02498 = 4,99 \cdot 10^{-3}$$

La reacción de neutralización que tiene lugar es :



la relación estequiométrica es 1:1 → el reactivo limitante es el que se encuentra en menor cantidad:

$$4,99 \cdot 10^{-3} \text{ moles NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 4,99 \cdot 10^{-3} \text{ moles de HCl}$$

por lo tanto hay un exceso de HCl:

$$\text{moles en exceso de HCl} = 5 \cdot 10^{-3} - 4,99 \cdot 10^{-3} = 10^{-5}$$

que son los que nos proporciona el pH del medio:



$$1 \text{ mol HCl} / 1 \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

$$10^{-5} \text{ moles HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} = 10^{-5} \text{ moles H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-5}}{0,025 + 0,02498} = 20 \cdot 10^{-5} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 20 \cdot 10^{-5} = 3,7$$

- b) Los moles de HCl son los mismos que los del apartado a)  
 a) 25,02 mL de NaOH 0,2 M.

$$\begin{aligned} \text{N}^{\circ} \text{ moles de NaOH puestos en juego: } n^{\circ} \text{ moles} &= M \cdot V(L) = 0,2 \cdot 0,02502 = \\ &= 5,004 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

La reacción de neutralización es:



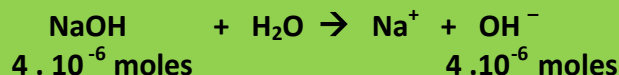
como en la reacción del apartado a), la proporción es 1:1 y por lo tanto el reactivo limitante es el que se encuentra en menor cantidad:

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ moles HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles de NaOH}$$

Existe un exceso de NaOH:

$$\text{Moles de NaOH en exceso: } 5,004 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-6}$$

Este exceso nos proporciona el pH del medio calculando primero el pOH:



$$[\text{OH}^-] = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{0,025 + 0,02502} = 79,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol / L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 79,96 \cdot 10^{-6} = 4,1$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,1 = 9,9$$

- c) A la vista de los resultados obtenidos en los apartados a) y b), cualquier indicador cuyo intervalo de viraje esté comprendido entre estos valores de pH será válido para la volumetría. Podemos utilizar tanto el Rojo de metilo como la Fenolftaleína.

**Ejercicio resuelto nº 15**

Se preparan 500 ml de una disolución que contiene 0,2 moles 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  $K_b$  de la base conjugada.

**Resolución**

a) 500 mL , 0,2 moles , pH = 5,7

Equilibrio químico que se establece:

|                                 | $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ |                     |                     |
|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| Moles iniciales:                | 1   | 0                   | 0                   |
| Moles disociados:               | $\alpha$                                    | $\alpha$            | $\alpha$            |
| Moles en el equilibrio:         | $(1 - \alpha) n$                            | $n\alpha$           | $n\alpha$           |
| Concentración en el equilibrio: | $\frac{(1 - \alpha) n}{V}$                  | $\frac{n\alpha}{V}$ | $\frac{n\alpha}{V}$ |

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} ; \text{pH} = -\log [H_3O^+] ; \text{pH} = -\log \frac{n\alpha}{V} = -\log Co \alpha$$

$$Co = \frac{n^\circ \text{ moles}}{V \text{ (L)}} = \frac{0,2}{0,5} = 0,4 \text{ mol / L} \rightarrow \text{pH} = -\log 0,4 \cdot \alpha ; 5,7 = -\log 0,4 \cdot \alpha$$

$$-5,7 = \log 0,4 \cdot \alpha ; 10^{-5,7} = 0,4 \cdot \alpha ; 1,99 \cdot 10^{-6} = 0,4 \cdot \alpha$$

$$\alpha = 4,975 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \rightarrow \alpha = 4,975 \cdot 10^{-4} \%$$

a) Conocido el grado de disociación podemos calcular el valor de  $K_a$ :

$$K_a = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}}; \quad K_a = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

$$K_a = \frac{0,2 \cdot (4,75 \cdot 10^{-6})^2}{0,5(1 - 4,975 \cdot 10^{-6})} = 9,9 \cdot 10^{-12}$$

b)  $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}; \quad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_b \cdot K_a = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

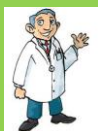
$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{9,9 \cdot 10^{-12}} = 10^{-3}$$

### Ejercicio resuelto nº 16

De los siguientes compuestos iónicos:  $NaCH_3COO$ ,  $FeCl_3$ ,  $NaCl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  y  $Na_2S$ , indique:

- Cuál no se hidroliza en disolución acuosa. Razone la respuesta.
- Cuáles conducen a una disolución de pH ácido como consecuencia de la hidrólisis.

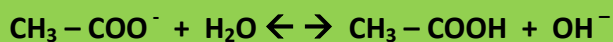
### Resolución



a) No se hidrolizarán aquellas sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte. Observando los iones que se producen al disociarse en agua los compuestos iónicos dados tendremos que:



El ion  $\text{Na}^+$  procede de base fuerte  $\text{NaOH}$ ; por tanto, no experimentará la reacción de hidrólisis. Sin embargo, el ion acetato,  $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ , procede del ácido débil  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ , ácido acético, por lo que tendrá cierto carácter básico frente al agua y experimenta hidrólisis:



por lo que conducirá a una disolución de pH básico puesto que se forman iones  $\text{OH}^-$



el ion  $\text{Fe}^{3+}$ , debido a su alta carga, atrae la parte negativa de la molécula del agua, dejando en disolución iones  $\text{H}^+$  (que con el agua forman iones hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), originando, por tanto, un pH ácido. Los iones  $\text{Cl}^-$  al proceder del ácido fuerte  $\text{HCl}$ , no experimentarán reacción de hidrólisis el agua.



según hemos visto, ninguno de los iones experimentará reacción de hidrólisis. La disolución tendrá por tanto un pH neutro.



el ion amonio,  $\text{NH}_4^+$ , procede del amoníaco, una base débil, por lo que tendrá cierto carácter ácido frente al agua, experimentará hidrólisis. Por otro lado, como el ion sulfato  $(\text{SO}_4)^{2-}$  procede de un ácido fuerte,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no experimentará hidrólisis.



se liberan iones hidrónio que dan carácter ácido a la disolución.



como hemos visto, el ion  $\text{Na}^+$  no experimenta hidrólisis. Por el contrario el ion sulfuro,  $\text{S}^{2-}$ , al proceder del ácido sulfhídrico, ácido débil, experimenta hidrólisis:



se liberan iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , que dan carácter básico a la disolución.

- a) Según acabamos de ver, conducen a una disolución de pH ácido el tricloruro de hierro y el sulfato de amonio.

**Ejercicio resuelto nº 17**

a) Calcule el pH de una disolución 0,01 M de ácido acético ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

b) ¿Cuántos mililitros de agua hay que añadir a 10 ml de HCl  $10^{-3}$  M para obtener el mismo pH que en el apartado anterior?. Suponga que los volúmenes son aditivos.

**Resolución**

a) Supongamos el volumen de un litro por lo que el número de moles iniciales de ácido acético es de 0,01 :

|                                 |   |               |               |
|---------------------------------|---|---------------|---------------|
|                                 | $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ |               |               |
| Moles iniciales:                | 0,01  | 0             | 0             |
| Moles reaccionantes:            | x   | x             | x             |
| Moles en el equilibrio:         | $0,01 - x$  | x             | x             |
| Concentración en el equilibrio: | $\frac{0,01 - x}{V}$  | $\frac{x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ |

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} ; 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,01 - x}{V}}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,01 - x} ; \text{ resolviendo la ecuación } x = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

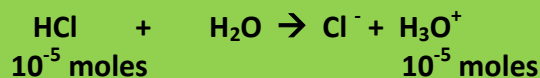
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] ; [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x}{V} = \frac{4,15 \cdot 10^{-4}}{1} = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log 4,15 \cdot 10^{-4} = 3,38$$

b) Moles de HCl puestos en juego:

$$n^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 10^{-3} \cdot 0,01 = 10^{-5}$$

Disociación del HCl acuoso:



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; 3,38 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,38}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,168 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V}; 4,168 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-5}}{0,01 + V}; V = 1,415 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 14,15 \text{ mL}$$

### Ejercicio resuelto nº 18

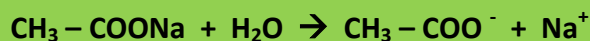
Calcule el pH y el tanto por ciento de hidrólisis de una disolución 0,02 M de acetato sódico  $\text{CH}_3\text{-COONa}$ .

Dato:  $K_a \text{ CH}_3\text{-COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

### Resolución



El acetato sódico en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado:



El catión  $\text{Na}^+$  no sufre hidrólisis por proceder de una base fuerte, el hidróxido sódico, por lo tanto es un ácido débil. El anión acetato por proceder de un ácido débil, el acético, tiene un cierto carácter básico y reacciona con el agua produciendo hidrólisis, según el equilibrio:

$\alpha_h$  = Grado de Hidrólisis



|                                 |                              |                              |                              |
|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Moles iniciales:                | 1                            | 0                            | 0                            |
| Moles disociados:               | $\alpha h$                   | $\alpha h$                   | $\alpha h$                   |
| Moles en el equilibrio:         | $(1 - \alpha h) n$           | $n \cdot \alpha h$           | $n \cdot \alpha h$           |
| Concentración en el equilibrio: | $\frac{(1 - \alpha h) n}{V}$ | $\frac{n \cdot \alpha h}{V}$ | $\frac{n \cdot \alpha h}{V}$ |



$$K_h = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} ; K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

para  $V = 1 \text{ L.} \rightarrow$  nº de moles ( $n$ ) = 0,02

$$\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{\frac{n\alpha h}{V}}{\frac{n(1-\alpha h)}{V}} ; \quad 5,5 \cdot 10^{-10} = \frac{0,02 \cdot \alpha_h^2}{1 - \alpha h}$$

$$\alpha h = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ moles} = 1,66 \cdot 10^{-2} \%$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] ; [\text{OH}^-] = \frac{n\alpha h}{V} = \frac{0,02 \cdot 1,66 \cdot 10^{-4}}{1} = 3,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol / L}$$

$$\text{pOH} = -\log 3,32 \cdot 10^{-6} = 5,48 , \quad \text{pH} = 14 - 5,48 = 8,52$$

**NOTA:** No existe problema nº 19

### Ejercicio resuelto nº 20

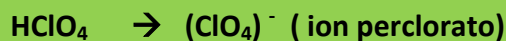
- a) Cuál es la diferencia fundamental del concepto de ácido-base según la teoría de Arrhenius y de Bornsted y Lowry?  
 b) Dados los siguientes ácidos:  $\text{HClO}_4$  (ácido fuerte);  $\text{HF}$  ( $K_a = 7 \cdot 10^{-4}$ );  $\text{HClO}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ), escriba las bases conjugadas respectivas.  
 c) Ordene, razonadamente, las bases conjugadas del apartado b) según su fuerza creciente como bases.

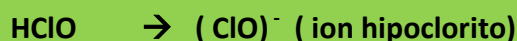
### Resolución



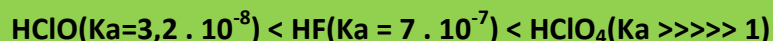
a) Consultar libro de texto o apuntes.

b) Las bases conjugadas de los ácidos dados son:





c) Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. Teniendo en cuenta que para los tres ácidos dados el orden en cuanto a su fortaleza es:



se entiende que para sus bases conjugadas el orden creciente sea:



### Ejercicio resuelto nº 21

Se dispone de 80 ml de una disolución 0,15 M de ácido clorhídrico, disolución A, y de 100ml de otra disolución 0,1 M de hidróxido de sodio, disolución B. Se desea saber:

- El pH de la disolución A.
- El pH de la disolución B.
- Si se mezclan ambas disoluciones, ¿cuánto valdrá el pH de la disolución resultante?.

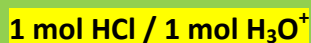
### Resolución



80 mL 0,15 M HCl → Disolución A.  
100 mL 0,1 M NaOH → Disolución B.

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

El ácido clorhídrico en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado:



número de moles de HCl puestos en juego:

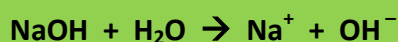
$$\text{n}^\circ \text{ de moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,15 \cdot 0,080 = 0,012$$

$$0,012 \text{ moles HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} = 0,012 \text{ moles de H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{0,012}{0,080} = 0,15 \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log 0,15 = 0,82$$

b) El hidróxido sódico, en disolución acuosa, se encuentra totalmente disociado:



Número de moles de NaOH puestos en juego:

$$\text{n}^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01$$

La relación estequiométrica es: 1 mol NaOH / 1 mol OH<sup>-</sup>

$$0,01 \text{ mol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,01 \text{ mol OH}^-$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ mol / L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,1 = 1 ; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$



$$1 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol HCl}$$

Cuando la proporción estequiométrica es 1:1, el reactivo limitante es el que se encuentra en menor cantidad, es decir, el hidróxido de sodio:

$$0,01 \text{ mol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,01 \text{ mol HCl}$$

$$\text{Existe un exceso de HCl} = 0,012 - 0,01 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles.}$$

Que son precisamente los que proporcionan carácter ácido al medio.

El exceso de clorhídrico, en disolución acuosa, se encuentra totalmente disociado:



$$2 \cdot 10^{-3} \text{ moles HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,08 + 0,1} = 11,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 11,11 \cdot 10^{-3} = 1,95$$

### Ejercicio resuelto nº 22

a) ¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución de HCl 0,5 M?.

b) Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH?.

### Resolución



50 mL HCl 0,5 M.

Número de moles de HCl puestos en juego:

$$\text{N}^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,5 \cdot 0,050 = 0,025$$

El ácido clorhídrico, en disolución acuosa, se encuentra totalmente disociado:



$$0,025 \text{ moles HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol HCl}} = 0,025 \text{ moles H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{0,025}{0,050} = 0,5 \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = 0,3$$

$$\text{c) } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{0,025}{0,5} = 0,05 \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,05 = 1,3$$

### Ejercicio resuelto nº 23

Se disuelven 5 gramos de NaOH en agua suficiente para preparar 300 mL de disolución. Calcule: a) La molaridad de la disolución y el valor del pH. b) La molaridad de una disolución de HBr, de la que 30 mL de la misma son neutralizados con 25 mL de la disolución de la base.

Datos: Masas atómicas: H = 1 ; O = 16 ; Na = 23.

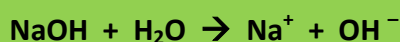
### Resolución



a)  $m = 5 \text{ g. NaOH}$  ;  $v = 300 \text{ mL}$ .  $Mm \text{ NaOH} = 40 \text{ g / mol}$ .

$$M = \frac{m}{Mm \cdot V(L)} = \frac{5}{40 \cdot 0,3} = 0,416 \text{ mol / l}$$

El NaOH en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado:



Número de moles de NaOH puestos en juego:

$$\text{N}^\circ \text{ moles} = M \cdot V(L) = 0,416 \cdot 0,3 = 0,1248$$

La proporción estequiométrica de la reacción anterior es:



$$0,1248 \text{ moles NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,1248 \text{ moles OH}^-$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V} = \frac{0,1248}{0,3} = 0,416 \text{ mol / L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,416 = 0,38$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,38 = 13,62$$

b) HBr 30 mL.

NaOH 0,416 M 25 mL.

Reacción de neutralización:



Número de moles de NaOH puestos en juego:

$$\text{n}^\circ \text{ moles} = M \cdot V(\text{L}) = 0,416 \cdot 0,025 = 0,0104$$

$$0,0104 \text{ moles NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol HBr}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,0104 \text{ moles HBr}$$

$$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V(\text{L})} = \frac{0,0104}{0,030} = 0,35 \text{ mol/L}$$

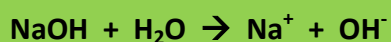
### Ejercicio resuelto nº 24

Disponemos de dos disoluciones de la misma concentración. Una contiene hidróxido de sodio y la otra amoníaco. Indicar, razonadamente la respuesta, cuál de las dos tendrá un pH más alto.

### Resolución



La diferencia en el pH de ambas disoluciones deriva del distinto comportamiento del NaOH y del NH<sub>3</sub> frente al agua. En el primer caso estamos frente a una base muy fuerte y por lo tanto totalmente disociada en disolución acuosa según el proceso:



con lo que será :  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$ .

En el segundo caso, el  $\text{NH}_3$  se comporta como una base débil frente al agua, es decir, solo una parte de las moléculas reaccionan pues existe una disociación en equilibrio químico:



por lo que ahora es :  $[\text{OH}^-] < [\text{NH}_3]_{\text{inicial}}$ .

Por tanto, en este segundo caso  $[\text{OH}^-]$  es menor que cuando se disuelve el NaOH en agua, por lo que la disolución de hidróxido de sodio tendrá un pH más alto.

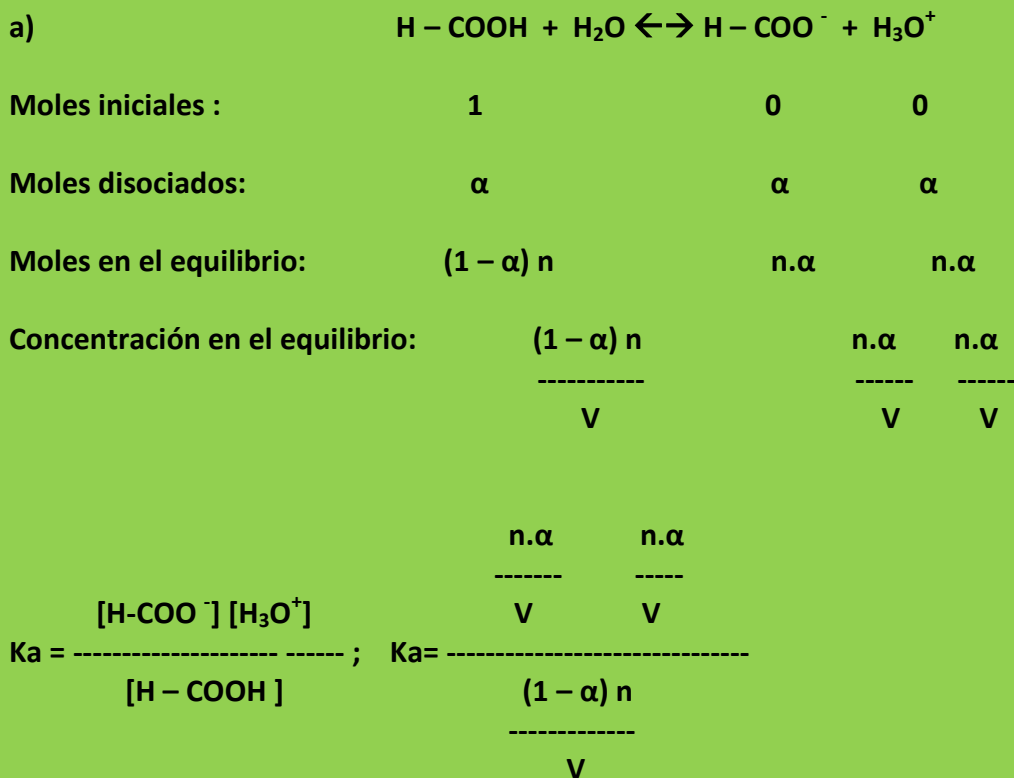
### Ejercicio resuelto nº 25

El ácido fórmico(ácido metanoico) está ionizado en un 3,2 % en una disolución 0,20 M. Calcule: a) La constante de disociación de dicho ácido . b) El porcentaje de ionización de una disolución 0,10 M de ácido fórmico.

### Resolución



$\alpha = \text{grado de disociación} = 3,2 \% = 0,032 \text{ moles ; } 0,20 \text{ M.}$



$$\text{Para } v = 1 \text{ L. } \rightarrow n = 0,20 \rightarrow K_a = \frac{n \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,20 \cdot (0,032)^2}{1 - 0,032} = 2,11 \cdot 10^{-4}$$

b)

$$2,11 \cdot 10^{-4} = \frac{0,10 \alpha^2}{1 - \alpha}; \text{ resolviendo la ecuación } \alpha = 4,6 \cdot 10^{-2} = 4,6 \%$$

**Ejercicio resuelto nº 26**

a) El agua de lluvia más ácida que se ha medido tenía un pH de 2,4.

1.- ¿ Cuántas veces era mayor su concentración de  $\text{H}^+$  que su concentración de  $\text{OH}^-$ ?

2.- Explique por qué se forma este tipo de lluvia.

b) Se precisa una disolución acuosa de  $\text{pH}=8$ . Para prepararla, se decide diluir con agua una disolución de ácido clorhídrico hasta obtener una concentración del mismo  $10^{-8}$  M. ¿ Se trata de un procedimiento correcto?. Razonar la respuesta.**Resolución**

a)

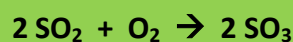
1.-  $\text{pH} = 2,4$ ;  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ;  $2,4 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ;  $-2,4 = \log [\text{H}_3\text{O}^+]$ 

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,4} = 3,98 \cdot 10^{-3}$$

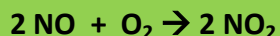
$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{3,98 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-12}} = 1,59 \cdot 10^9 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,59 \cdot 10^9 [\text{OH}^-]$$

2.- La lluvia ácida es debida a la presencia en la atmósfera de óxidos de azufre y de nitrógeno, los cuales por oxidación y posterior reacción con el agua existente en la atmósfera en forma de vapor, originan respectivamente ácido sulfúrico y ácido nítrico. Las reacciones son:

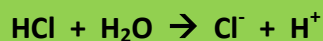






El  $\text{SO}_2$  se forma en la combustión de combustibles fósiles, los cuales llevan como impurezas azufre, que en el proceso de combustión se transforma en  $\text{SO}_2$ . El  $\text{NO}$  se forma por reacción directa, cuando la temperatura es elevada, entre el nitrógeno y el oxígeno del aire. Esto es precisamente lo que ocurre en los motores de combustión interna.

b) **NO**. Un  $\text{pH} = 8$  es ligeramente básico a  $25^\circ\text{C}$ , algo imposible de alcanzar con un ácido que, por ser donante de  $\text{H}^+$ , siempre va a originar un  $\text{pH}$  ácido, esto es, menor que 7. No se podría decir que solamente ocurre:



y al ser  $\text{HCl}$  un ácido fuerte, es decir, totalmente disociado, no se puede poner que es:  $[\text{H}^+] = [\text{HCl}]_{\text{inicial}} = 10^{-8} \text{ M}$ , ya que en el caso de disoluciones acuosas ácidas extremadamente diluidas, es necesario contar con los protones que suministra la autoionización del agua, por lo que siempre será:  $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$  y, por tanto  **$\text{pH} < 7$** .

### Ejercicio resuelto nº 27

a) Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración con cada una de las siguientes sustancias: acetato sódico, cianuro sódico, nitrito sódico, hidróxido sódico y nitrato sódico. Ordenarlas razonadamente de mayor a menor  $\text{pH}$ .

b) Una disolución acuosa de cianuro sódico, ¿es ácida, básica o neutra?. Explicar por qué escribiendo la reacción.

Datos:  $\text{KaCH}_3\text{-COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{KaHCN} = 6,3 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{KaHNO}_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ .

### Resolución



a) En el conjunto de sustancias dadas podemos distinguir tres grupos. Un primer grupo en el que sólo estaría el  $\text{NaOH}$ , base muy fuerte, y cuya disolución en agua originaría la disolución de  $\text{pH}$  más elevado. En un segundo grupo estaría el nitrato sódico. Al proceder de ácido fuerte,  $\text{HNO}_3$ , y base fuerte,  $\text{NaOH}$ , su disolución tendría un  $\text{pH} = 7$ . Por último tenemos un tercer grupo con tres sales que proceden de ácido débil y base fuerte, por lo que sus respectivas disoluciones tendrán  $\text{pH}$  básico, es decir,  $\text{pH} > 7$ . Para saber, cuál es el grado de basicidad de las disoluciones en agua de acetato sódico, cianuro sódico y nitrito sódico, debemos observar el valor de las constantes ácidas de los respectivos ácido acético, ácido cianhídrico y ácido nitroso. Puesto que el ácido más débil tendrá la base conjugada más fuerte, está claro que la basicidad será:

cianuro > acetato < nitrito

y por tanto, el orden pedido de mayor a menor pH es:

hidróxido sódico > cianuro sódico > acetato sódico > nitrito sódico > nitrato sódico

b) Tal y como hemos visto anteriormente, es básica. El cianuro sódico se disocia en agua en iones  $\text{CN}^-$  e iones  $\text{Na}^+$ . Los segundos no reaccionan con el agua, pero los iones  $\text{CN}^-$ , al proceder de un ácido débil, HCN, tendrán carácter básico, ya que aceptan protones el agua. La reacción de hidrólisis que tiene lugar es:



### Ejercicio resuelto nº 28

Escribe una ecuación que muestre la reacción del ácido nítrico, como un ácido de Bronsted-Lowry, con agua. ¿Cuál es el papel del agua en la reacción?.

### Resolución



Un ácido de Bronsted-Lowry es una especie capaz de ceder protones  $\text{H}^+$ . En este caso, la especie aceptora, es decir, la base, es el agua, por lo que el proceso de transferencia de protones, reacción ácido-base, es:



El papel del agua (y más concretamente la de un par de electrones no enlazantes del átomo de oxígeno) es el de aceptar un protón mediante la formación de un enlace covalente coordinado, es decir, el agua actúa como base de Bronsted-Lowry.

### Ejercicio resuelto nº 29

Un ácido débil HA tiene una constante de ionización  $K_a$  de  $3 \cdot 10^{-6}$ .

- Calcula las concentraciones en equilibrio de  $\text{A}^-$ , HA y  $\text{H}_3\text{O}^+$  en una disolución 0,02 M del ácido.
- ¿Qué pH tiene esa disolución?.

### Resolución



- Para  $V = 1 \text{ L} \rightarrow n^\circ \text{ moles igual} = 0,02$



|                                 |                      |               |               |
|---------------------------------|----------------------|---------------|---------------|
| Moles iniciales:                | 0,02                 | 0             | 0             |
| Moles disociados:               | x                    | x             | x             |
| Moles en el equilibrio:         | 0,02 - x             | x             | x             |
| Concentración en el equilibrio: | $\frac{0,02 - x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ |

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$3 \cdot 10^{-6} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,02 - x}{V}} ; \quad 3 \cdot 10^{-6} = \frac{x^2}{0,02 - x}$$

resolviendo la ecuación  $\rightarrow x = 2,5 \cdot 10^{-4}$  moles

$$[A^-] = \frac{x}{V} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{1} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$$

$$[H_3O^+] = \frac{x}{V} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{1} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$$

$$[HA] = \frac{0,02 - x}{V} = \frac{0,02 - 2,5 \cdot 10^{-4}}{1} = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$b) \text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 2,5 \cdot 10^{-4} = 3,6$$

### Ejercicio resuelto nº 30

a) Se tienen 50,0 mL de una disolución 0,5 M de etilamina. ¿Cuál es el pH de la disolución?. La constante de disociación básica de la etilamina a 25°C es  $3,98 \cdot 10^{-4}$ .

b) Si los valores de las constantes de disociación ácida a 25°C de los ácidos HClO y HCHO<sub>2</sub> son  $3,00 \cdot 10^{-8}$  y  $1,82 \cdot 10^{-4}$ , respectivamente, deduzca y justifique qué base conjugada es la más débil.

### Resolución



50,0 mL ; 0,5 M de  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{NH}_2$  (etil amina).

Nº de moles de etil amina puestos en juego =  $M \cdot V(\text{L}) = 0,5 \cdot 0,050 = 0,025$



|                      |                       |               |               |
|----------------------|-----------------------|---------------|---------------|
| Moles iniciales:     | 0,025                 | 0             | 0             |
| Moles disociados:    | x                     | x             | x             |
| Moles en equilibrio: | $0,025 - x$           | x             | x             |
| [ ] equilibrio:      | $\frac{0,025 - x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ |

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{NH}_2]}$$

$$3,98 \cdot 10^{-4} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{0,025 - x}; \quad 3,98 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{V(0,025 - x)}$$

$$3,98 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,050(0,025 - x)}; \quad \text{resolviendo la ecuación} \rightarrow x = 6,95 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{nº moles}}{V} = \frac{6,95 \cdot 10^{-4}}{0,050} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,39 \cdot 10^{-2} = 1,85$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,85 = 12,15$$

A la vista de los valores de las constantes ácidas de HClO y H - COOH, será este último el compuesto más ácido de los dos, ya que es más alto el valor de su  $K_a$ , por tanto, su base conjugada, H - COO<sup>-</sup>, será más débil que la base conjugada del HClO, (ClO)<sup>-</sup>. Esto se comprueba rápidamente teniendo en cuenta que el producto de la

constante de acidez por la constante de basicidad de su base conjugada es igual al producto iónico del agua. Es decir:  $K_a \cdot K_b = K_w$

$$\text{H} - \text{COOH} \rightarrow (\text{H} - \text{COO})^- : K_b = \frac{K_w}{K_a} ; K_b = \frac{10^{-14}}{1,82 \cdot 10^{-4}} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{HClO} \rightarrow (\text{ClO})^- : K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3,00 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

### Ejercicio resuelto nº 31

Se preparan 100 mL de una disolución de amoníaco diluyendo con agua 2 mL de amoníaco del 30 % en peso y densidad 0,894 g/mL. Calcular: a) la concentración de la disolución diluida y b) el pH de esta disolución.

Datos: Masas atómicas: N = 14 ; H = 1.

$K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

### Resolución



100 mL de  $\text{NH}_3$

2 mL de  $\text{NH}_3$  al 30 % y  $d = 0,894 \text{ g / L}$ .

a) Masa de amoníaco puesta en juego:

$$M = d \cdot V = 0,894 \text{ g / mL} \cdot 2 \text{ mL} = 1,79 \text{ g de disolución}$$

$$1,79 \text{ g disolución} \cdot \frac{30 \text{ g NH}_3}{100 \text{ disolución}} = 0,537 \text{ g NH}_3$$

$$M = \frac{m}{M_m \cdot V(L)} = \frac{0,537}{17 \cdot 0,1} = 0,316 \text{ mol / L}$$

b)  $V = 1 \text{ L} \rightarrow$  número de moles = 0,316





|                                 |                       |               |               |
|---------------------------------|-----------------------|---------------|---------------|
| Moles iniciales:                | 0,316                 | 0             | 0             |
| Moles disociados:               | x                     | x             | x             |
| Moles en el equilibrio:         | 0,316 - x             | x             | x             |
| Concentración en el equilibrio: | $\frac{0,316 - x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ | $\frac{x}{V}$ |

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

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,316 - x}{V}} ; 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,316 - x}$$

Resolviendo la ecuación  $\rightarrow x = 2,38 \cdot 10^{-3}$  moles

$$[\text{OH}^-] = \frac{x}{V} = \frac{2,38 \cdot 10^{-3}}{1} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,38 \cdot 10^{-3} = 2,62$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,62 = 11,38$$

### Ejercicio resuelto nº 32

En una disolución acuosa de hidróxido de potasio, cuya densidad es 1,240 g/mL, la fracción molar de soluto es 0,1. Calcular:

- Su molaridad y porcentaje en peso de soluto.
- ¿ A qué volumen hay que diluir un mililitro de la disolución del hidróxido de potasio para obtener un pH de 12 ¿.

Datos: Masas atómicas: H = 1 ; O = 16 ; K = 39.

### Resolución



KOH ;  $d = 1,240 \text{ g / mL}$  ;  $X_s = 0,1$ .

$$\text{a) } X_s = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de soluto}}{\text{N}^\circ \text{ moles totales}} ; \quad \begin{array}{l} \text{Mm KOH} = 56 \text{ g / mol} \\ \text{Mm H}_2\text{O} = 18 \text{ g / mol} \end{array}$$

$$X_d = 1 - X_s = 1 - 0,1 = 0,9$$

$$0,1 \text{ mol KOH} \cdot 56 \text{ g / mol} + 0,9 \text{ H}_2\text{O} \cdot 18 \text{ g / mol} = 5,6 + 16,2 = 21,8 \text{ g disolución}$$

$$\text{que ocupan un volumen: } V = \frac{m}{d} = \frac{21,8 \text{ g}}{1,240 \text{ g / mL}} = 16,6 \text{ mL}$$

$$M = \frac{m}{\text{Mm} \cdot V(L)} = \frac{5,6}{56 \cdot 0,0176} = 5,68 \text{ mol / L}$$

$$21,8 \text{ g disolución} / 5,6 \text{ g KOH}$$

$$100 \text{ disolución} \cdot \frac{5,6 \text{ g KOH}}{21,8 \text{ g disolución}} = 25,6 \%$$

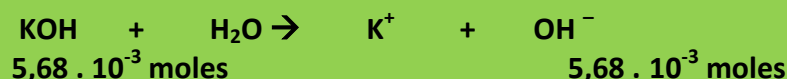
$$\text{b) } \text{pH} = 12 \rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12 = 2$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] ; 2 = -\log [\text{OH}^-] ; -2 = \log [\text{OH}^-] ; [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol / L}$$

En un volumen de 1 mL de KOH existen un nº de moles:

$$\text{N}^\circ \text{ moles} = M \cdot V(L) = 5,68 \cdot 0,001 = 5,68 \cdot 10^{-3}$$

El KOH en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado ( es una base muy fuerte):



La molaridad del KOH es por tanto igual a la molaridad de los iones  $\text{OH}^-$  :

$$0,01 = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles}}{V} ; \quad 0,01 = \frac{5,68 \cdot 10^{-3}}{V}$$

$$V = 0,57 \text{ L} = 570 \text{ mL}$$

Luego el mL de KOH hay que diluirlo a 570 mL con agua destilada.

### Ejercicio resuelto nº 33

Se preparan 10 L de disolución de un ácido monoprótico HA, de masa molar 74, disolviendo en agua 37 gramos de este. La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  es 0,001 M. Calcula:

- El grado de disociación del ácido en disolución.
- El valor de la constante Ka.

### Resolución



$$V = 10 \text{ L}; \text{ Mm HA} = 74; m_{\text{HA}} = 37 \text{ g}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 \text{ mol/L.}$$

Moles iniciales(n) de HA:

$$37 \text{ HA} \cdot 1 \text{ mol} / 74 \text{ g} = 0,5 \text{ moles HA}$$

Reacción en equilibrio:



|                     |                   |              |              |
|---------------------|-------------------|--------------|--------------|
| Moles iniciales     | 1                 | 0            | 0            |
| Moles disociados    | $\alpha$          | $\alpha$     | $\alpha$     |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha)n$   | $\alpha n$   | $\alpha n$   |
| [ ]e                | $(1 - \alpha)n/V$ | $\alpha n/V$ | $\alpha n/V$ |

Según el enunciado  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 \text{ mol/L}$ , luego:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha n/V ; 0,001 = \alpha \cdot 0,5 / 10 ; 0,01 = \alpha \cdot 0,5 ; \alpha = 0,02 \text{ moles}$$

$$\alpha = 2\%$$



$$\begin{aligned} \text{a) } K_a &= [A^-] \cdot [H_3O^+] / [HA] = \alpha n/V \cdot \alpha n/V / (1 - \alpha) n/V = n \alpha^2 / V \cdot (1 - \alpha) = \\ &= 0,5 \cdot (0,02)^2 / 10 \cdot (1 - 0,02) = 0,0002 / 9,8 = 2 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

**Ejercicio resuelto nº 34**

- a) ¿Qué volumen de disolución de NaOH 0,1 M se necesitará para neutralizar 10 mL de disolución acuosa de HCl 0,2 M?  
 b) ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?  
 c) Describe el procedimiento experimental y nombra el material necesario para llevar a cabo la valoración.

**Resolución**

$$\text{a) } V_A \cdot M_A \cdot \text{Valencia} = V_B \cdot M_B \cdot \text{Valencia} \quad (1)$$

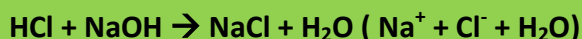
La valencia en los ácidos viene determinada por el nº de átomos de H existentes en la molécula del ácido.

La valencia en las bases viene determinada por el nº de grupos OH existente en la molécula de la base.

Volviendo a (1):

$$10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 \cdot 1 = V_B \cdot 0,1 \cdot 1 \quad ; \quad V_B = 0,02 = 20 \text{ mL}$$

- b) Para determinar el pH en el punto de equivalencia estudiaremos la reacción de neutralización:



El ion Na<sup>+</sup> no se hidroliza puesto que proviene de una base muy fuerte (NaOH) y el será un ácido muy débil.

El ion Cl<sup>-</sup> es una base conjugada muy débil puesto que proviene de un ácido muy fuerte (HCl).

Como los iones de la sal no se hidrolizan el pH del medio lo determina el agua. En el agua se cumple que  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ . Como  $\text{pH} = -\log [H_3O^+]$ :

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

- b) Preguntar al profesor.

**Ejercicio resuelto nº 35** Responde, justificando brevemente la respuesta, a las siguientes cuestiones:

- ¿Qué le ocurre al pH de una disolución acuosa de un ácido fuerte cuando se le añade agua?.
- ¿Qué le ocurre a la constante de ionización de un ácido fuerte cuando a una disolución acuosa del mismo se le añade agua?.
- ¿Qué le ocurre al grado de disociación de una disolución acuosa de un ácido débil cuando se le añade agua.

### Resolución



- Al añadir agua, aumentamos el volumen y por lo tanto disminuimos la concentración del ácido y con ello también disminuye la concentración de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La disolución se hace menos ácida lo que se traduce en un valor de pH menor.
- No le ocurre nada, es decir, su valor sigue siendo el mismo. La constante de ionización de un ácido, sea fuerte o débil, no depende de la concentración, solo de la temperatura.
- Al añadir agua, la disolución se hace más diluida y el grado de disociación,  $\alpha$ , aumenta. Esta conclusión tenemos que demostrarla. Vamos a estudiar el siguiente equilibrio:



|                     |                   |              |              |
|---------------------|-------------------|--------------|--------------|
| Moles iniciales     | 1                 | 0            | 0            |
| Moles disociados    | $\alpha$          | $\alpha$     | $\alpha$     |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha)n$   | $\alpha n$   | $\alpha n$   |
| [ ]e                | $(1 - \alpha)n/V$ | $\alpha n/V$ | $\alpha n/V$ |

La constante  $K_a$  para este equilibrio es:

$$K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}] = \alpha n/v \cdot \alpha n/v / (1 - \alpha)n/v = n \cdot \alpha^2 / v \cdot (1 - \alpha) ;$$

$n/v = C_0$  (concentración inicial del HA)

$K_a = C_0 \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$ ; si  $K_a$  es muy pequeña (inferior a  $10^{-5}$ ) el denominador  $1 - \alpha \approx 1$  por lo que  $K_a = C_0 \cdot \alpha^2$ . De esta ecuación podemos despejar  $\alpha$  y nos queda:

$$\alpha = (K_a/C_0)^{1/2}$$

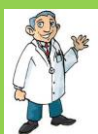
Podemos concluir que  $\alpha$  aumenta cuando disminuye  $C_0$

**Ejercicio resuelto nº 36**

Se dispone de una disolución acuosa de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ), cuyo pH es 3.

- Calcula la concentración inicial de ácido acético en dicha disolución.
- Calcula la constante de basicidad del anión acetato y razona si se trata de una base fuerte o débil.
- ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico 0,1 M habría que tomar para preparar 100 mL de una disolución del mismo pH que la disolución anterior de ácido acético?

Dato:  $K_{\text{aCH}_3\text{-COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}$ .

**Resolución**

a)  $\text{pH} = 3 \rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  ;  $3 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ .



[Concentración inicial]o                       $\text{Co}$     0    0

[Concentración equilibrio]                       $\text{Co} - x$     x    x

Según los cálculos realizados  $x = 10^{-3} \text{ mol/L}$ . (nace del valor del  $\text{pH} = 3$ )

Para este equilibrio:  $K_{\text{a}} = [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3 - \text{COOH}]$

$$K_{\text{a}} = x \cdot x / \text{Co} - x ; 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-3} \cdot 10^{-3} / \text{Co} - 10^{-3} ; 2 \cdot 10^{-5} (\text{Co} - 10^{-3}) = 10^{-6}$$

$$2 \cdot 10^{-5} \text{Co} - 2 \cdot 10^{-8} = 10^{-6} ; 2 \cdot 10^{-5} \text{Co} = 10^{-6} + 0,02 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \cdot 10^{-5} \text{Co} = 10^{-6} + 0,02 \cdot 10^{-6} ; 2 \cdot 10^{-5} \text{Co} = 1,02 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Co} = 0,51 \cdot 10^{-1} = 0,051 \text{ mol/L}$$

b) La  $K_{\text{a}}$  de un ácido débil y la constante de basicidad  $K_{\text{b}}$  de su especie conjugada (anión acetato) están relacionadas mediante la expresión:

$$K_{\text{a}} \cdot K_{\text{b}} = K_{\text{w}} \quad (\text{Kw} = \text{producto iónico del agua})$$

Si trabajamos a  $25^\circ\text{C}$ :

$$K_{\text{b}} = K_{\text{w}} / K_{\text{a}} ; K_{\text{b}} = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-5} = 0,5 \cdot 10^{-9} = 5 \cdot 10^{-10}$$

Como el valor de  $K_{\text{b}}$  (muy pequeño) podemos decir que el anión acetato es una base débil con respecto al agua.

c) Debemos obtener el mismo  $\text{pH} = 3 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

El ácido clorhídrico es un ácido muy fuerte y está totalmente disociado:



La disociación nos dice que:



$$10^{-3} \text{ moles H}_3\text{O}^+ \cdot 1 \text{ mol HCl} / 1 \text{ mol H}_3\text{O}^+ = 10^{-3} \text{ moles de HCl}$$

Estos moles corresponden a un litro de disolución, pero queremos obtener 100 mL:

$$100 \text{ mL} \cdot 10^{-3} \text{ moles HCl} / 1000 \text{ mL} = 100 \cdot 10^{-6} = 10^{-4} \text{ moles HCl}$$

Como la concentración del HCl es 0,1 M:

$$M (\text{molaridad}) = n^\circ \text{ moles} / V ; 0,1 = 10^{-4} / V ; V = 10^{-3} \text{ L} \cdot 1000 \text{ mL} / \text{L} = 1 \text{ mL}$$

### Ejercicio resuelto nº 37

Se hacen reaccionar 300 mL de una disolución acuosa de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de densidad 1,2 g/mL y del 95% de riqueza (% en masa) con 98,1 g de Zn. Se forma sulfato de cinc e hidrógeno. Calcula:

- Volumen de hidrógeno producido medido a 700 mm de Hg y 27°C.
- Volumen de disolución de NaOH 0,5 M que es necesario añadir a los 300 mL de la disolución de ácido sulfúrico para obtener una disolución de pH = 7.

Datos: Masas atómicas: S = 32; O = 16; H = 1; Zn = 65,4; Na = 23.

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{litro/mol.K}$$

### Resolución



a)  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;  $d = 1,2 \text{ g/mL}$  ; 95% de riqueza.

$$m_{\text{Zn}} = 98,1 \text{ g.}$$

Moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puestos en juego:

$$d = m/V ; m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = d \cdot V = 1,2 \text{ g/mL} \cdot 300 \text{ mL} = 360 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$Mm \text{ H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) = 98 \text{ g.}$$

$$360 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{ mol} / 98 \text{ g} = 3,67 \text{ moles de H}_2\text{SO}_4$$

Átomos- gramo de Zn puestos en juego:

$$M_a \text{ Zn} = 65,4 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ at-g Zn} (6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}) = 65,4 \text{ g de Zn}$$

El concepto de at-g es equivalente al concepto.

Nº de átomos – gramo de Zn puestos en juego:

$$98,1 \text{ g Zn} \cdot 1 \text{ at-g} / 65,4 \text{ g} = 1,5 \text{ at-g de Zn}$$

Reacción química:



la estequiometría de la reacción nos dice que : 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 1 at-g Zn.

Supongamos que reacciona todo el ácido sulfúrico:

$$3,67 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{ at-g Zn} / 1 \text{ mol} = 3,67 \text{ at-g Zn} \cdot 65,4 \text{ g Zn} / 1 \text{ at-g} = 240 \text{ g Zn}$$

Cantidad de Zn que no tenemos (tenemos 98,1 g de Zn). **NO REACCIONA TODO EL ÁCIDO SULFÚRICO.**

Supongamos que reacciona todo el Zn:

$$1,5 \text{ at-g Zn} \cdot 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ at-g Zn} = 1,5 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 98 \text{ g} / 1 \text{ mol} = \\ = 147 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Cantidad que **sí tenemos** (habían inicialmente 360 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) . Luego reacciona todo el Zn y queda un exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sin reaccionar:

$$\text{Exceso de } \text{H}_2\text{SO}_4 = 360 - 147 = 213 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{ mol} / 98 \text{ g} = 2,17 \text{ moles de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Determinado el reactivo limitante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) podemos resolver lo que nos pide el problema:

a) 1 at- g de Zn / 1 mol  $\text{H}_2$

$$1,5 \text{ at-g Zn} \cdot 1 \text{ mol } \text{H}_2 / 1 \text{ at-g Zn} = 1,5 \text{ moles de } \text{H}_2$$

Como nos piden el volumen y estamos trabajando con un gas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T ; 700/760 \cdot V = 1,5 \cdot 0,082 \cdot (273+27) ; 0,92 V = 36,9$$

$$V = 40,10 \text{ L}$$

- b) Si el pH debe ser igual a 7 quiere decir que ha habido una neutralización total en la reacción:



No existe hidrólisis de los iones de la sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

La reacción nos dice: **1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 2 mol NaOH**

Recordemos que en 300 mL del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  habían 360 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Mm NaOH = 40 u  $\rightarrow$  1 mol NaOH(6,023  $\cdot$  10<sup>23</sup> moléculas) / 40 g NaOH

$$\mathbf{98 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 / 2 \cdot 40 \text{ g NaOH}}$$

$$360 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \cdot 40 \text{ g NaOH} / 98 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 = 293,8 \text{ g NaOH} \cdot 1 \text{ mol NaOH} / 40 \text{ g} =$$

$$\mathbf{= 7,34 \text{ moles NaOH}}$$

$$M = n^\circ \text{ moles} / V ; 0,5 = 7,34 / V ; \mathbf{V = 14,69 \text{ L de disolución de NaOH}}$$

### Ejercicio resuelto nº 38

Se prepara una disolución de un ácido monoprótico débil HA cuya constante de ionización es  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . En ella, el ácido se encuentra disociado en un 0,5%, según el equilibrio:



Calcula:

- El grado de disociación del ácido.
- La concentración inicial del ácido.
- El pH de la disolución.

### Resolución



- a)  $\alpha = 0,5 \%$  ( Por cada 100 moles de HA se disocian 0,5 moles)

Lo que nos pide el problema es el grado de disociación por mol de HA:

$$\alpha = 1 \text{ mol HA} \cdot 0,5 \text{ moles HA disociados} / 100 \text{ moles HA} = \mathbf{5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}$$

( Por cada mol HA se disocian  $5 \cdot 10^{-3}$  moles de HA)

b)Reacción de disociación:

El planteamiento lo haremos partiendo de 1 mol/L y con una concentración inicial Co de HA:



|                          |                         |                   |  |
|--------------------------|-------------------------|-------------------|--|
| Concentración inicial    | 1                       | 0                 | 0  |
| Concentración disociada  | $\alpha$                | $\alpha$          | $\alpha$                                     |
| Concentración equilibrio | $(1 - \alpha)\text{Co}$ | $\alpha\text{Co}$ | $\alpha\text{Co}$ (generalizando para la Co) |

$$K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}] \quad (1)$$

Si llevamos a (1) el planteamiento del equilibrio nos queda:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \alpha\text{Co} \cdot \alpha\text{Co} / (1 - \alpha)\text{Co} ; 1,8 \cdot 10^{-5} = \alpha^2 \text{Co} / 1 - \alpha$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} (1 - \alpha) = \alpha^2 \text{Co} ; 1,8 \cdot 10^{-5} (1 - 5 \cdot 10^{-3}) = (5 \cdot 10^{-3})^2 \text{Co}$$

$$1,79 \cdot 10^{-5} = (5 \cdot 10^{-3})^2 \text{Co} ; 1,79 \cdot 10^{-5} = 25 \cdot 10^{-6} \text{Co} ; \text{Co} = 0,0716 \cdot 10 = 0,716 \text{ mol/L}$$

c) Cálculo del pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] ; \text{pH} = -\log \alpha\text{Co} ; \text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,716 = -\log 3,58 \cdot 10^{-3} =$$

$$= -(-2,4) = 2,4$$

### Ejercicio resuelto nº 39

Escribe las ecuaciones iónicas para la reacción en disolución acuosa, en caso de haberla, de cada uno de los siguientes iones, indicando si la disolución final será ácida, básica o neutra.

- $\text{NH}_4^+$
- $\text{Cl}^-$
- $\text{K}^+$
- $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$

### Resolución



a) Estudiemos la procedencia del catión  $\text{NH}_4^+$  (catión amonio).



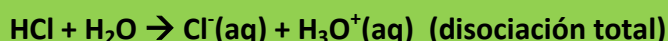
**Par conjugado:**

$\text{NH}_3$  (Base débil) /  $\text{NH}_4^+$  (Ácido fuerte)  $\rightarrow$  **SE HIDROLIZA**



En esta hidrólisis se liberan  $\text{H}_3\text{O}^+$  que dan carácter ácido a la disolución final.

b) Procedencia del ion  $\text{Cl}^-$  ( anión cloruro ):

**Par conjugado:**

$\text{HCl}$  ( Ácido muy fuerte ) /  $\text{Cl}^-$  ( Base muy débil )  $\rightarrow$  **NO SE HIDROLIZA**

El anión  $\text{Cl}^-$  no reacciona con el agua:  $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  **NO HAY REACCIÓN**

El carácter ácido, básico o neutro lo dará el agua y por lo tanto será neutro.

c) El ion  $\text{K}^+$  tiene su procedencia en la reacción:

**Par conjugado:**

$\text{KOH}$  (Base muy fuerte) /  $\text{K}^+$  (Ácido muy débil)  $\rightarrow$  **NO SE HIDROLIZA**



El carácter del medio (disolución final) lo da el agua y por lo tanto será neutro.

d) El anión acetato ( $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ ) procede de la reacción:

**Par conjugado:**

$\text{CH}_3 - \text{COOH}$  (Ácido débil) /  $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$  (Base fuerte)  $\rightarrow$  **SE HIDROLIZA**



En la disolución resultante de la hidrólisis existen iones  **$\text{OH}^-$**  que dan carácter básico a la misma.



**Ejercicio resuelto nº 40**

La acción del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado sobre  $\text{NaCl}$  conduce a la obtención de  $\text{HCl}$  gaseoso y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

- a) El  $\text{HCl(g)}$  liberado se recoge sobre agua, de forma que se obtiene un litro de disolución cuyo pH es 1, ¿qué cantidad de  $\text{NaCl}$  habrá reaccionado?.
- b) ¿Qué volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  del 98% en peso y  $1,84 \text{ g/cm}^3$  de densidad debe emplearse en la reacción?.

**Resolución**

a) Reacción química inicial:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$  ( 1 )

Reacción del  $\text{HCl}$  con el agua:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

**1 mol  $\text{HCl}$  / 1 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$**  ( 2 )

$\text{pH} = 1$  ;  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  ;  $1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  ;  **$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ mol/L} = 0,1 \text{ mol/L}$**

Según la proporción ( 2 ):

**$0,1 \text{ mol } \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 1 \text{ mol } \text{HCl} / 1 \text{ mol } \text{H}_3\text{O}^+ = 0,1 \text{ mol de HCl}$**   
( estamos trabajando con un volumen de 1 L ).

Recordar que hemos utilizado la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

Según la reacción ( 1 ): **2 moles de  $\text{NaCl}$  / 2 moles  $\text{HCl}$**

Según esta proporción:

$0,1 \text{ mol } \text{HCl} \cdot 2 \text{ moles } \text{NaCl} / 2 \text{ moles } \text{HCl} = 0,1 \text{ moles de NaCl}$

**$\rightarrow [\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol/L}$**

Si queremos obtener la cantida de  $\text{NaCl}$  en gramos:

$\text{Mm NaCl} = 58,5 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol NaCl} ( 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} ) / 58,5 \text{ g de NaCl}$ .

$0,1 \text{ mol NaCl} \cdot 58,5 \text{ g NaCl} / 1 \text{ mol NaCl} = \text{5,85 g de NaCl}$

b)La reacción inicial:



1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 2 moles NaCl

0,1 mol NaCl . 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 2 moles NaCl = 0,05 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 98 u → 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( 6,023 . 10<sup>23</sup> moléculas) / 98 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0,05 moles H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . 98 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(puro)/1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4,9 gramos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( puro )

Estos gramos (4,9 g) de sulfúrico puro los tenemos que sacar de la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 98% en peso y 1,84 g/cm<sup>3</sup> de densidad:

4,9 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(puro).100 g disolución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/98 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(puro) = 5 g disolución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$d = m_{\text{disolución}} / V(\text{disolución})$  ;  $V(\text{disolución}) = m_{\text{disolución}} / d = 5 \text{ g} / (1,84 \text{ g/cm}^3) =$

$= 2,71 \text{ cm}^3$  de disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Ejercicio resuelto nº 41

Considerando los valores de Ka de los ácidos, en disolución acuosa, HCN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, HClO<sub>2</sub> y HF, contesta razonadamente a las siguientes preguntas:

- Ordénalos de mayor a menor acidez en agua.
- Utilizando el equilibrio de ionización en disolución acuosa ¿cuáles son sus bases conjugadas?.

Datos: Ka: HCN = 10<sup>-10</sup>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH = 10<sup>-5</sup>; HClO<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> y HF = 10<sup>-4</sup>.

### Resolución



a)  $K_{\text{HCN}} = 10^{-10}$ ;  $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 10^{-5}$ ;  $K_{\text{HClO}_2} = 10^{-2}$  y  $K_{\text{HF}} = 10^{-4}$ .

El valor de la Ka nos determina el grado de disociación de un ácido en disolución acuosa. A mayor Ka mayor grado de disociación y por lo tanto mayor carácter ácido del medio. En base a los datos de Ka podemos establecer el siguiente orden:



b) Las bases onjugadas son: Ácido/Base conjugada

$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ClO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ; Par conjugado: HClO<sub>2</sub>/ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>

$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  ; Par conjugado: HF / F<sup>-</sup>

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
Par conjugado  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>



Ácido cloroso [Ac. Dioxoclorico (III)] / Anión clorito [ Anión dioxoclorato (III)]

Ácido Fluorhídrico / Anión fluoruro

Ácido benzoico / Anión benzoato

Ácido cianhídrico / Anión cianuro.

### Ejercicio resuelto nº 42

Si quieres impedir la hidrólisis que sufre el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en disolución acuosa indica, razonadamente, cuál de los siguientes métodos será más eficaz.

- Añadir  $\text{NaCl}$  a la disolución.
- Añadir  $\text{NH}_3$  a la disolución.

### Resolución



Lo que queremos es impedir la reacción ( 1 ):



Tenemos que hacer posible que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, lo que impediría la hidrólisis del catión amonio. Para ello tenemos dos posibles caminos:

- Añadir  $\text{NaCl}$  al medio:  
El  $\text{NaCl}$  no tiene iones comunes con el equilibrio y por lo tanto no lo desplazará.
- Añadir  $\text{NH}_3$  a la disolución.  
En este caso añadimos  $\text{NH}_3$  que si es componente del equilibrio. Para que la constante quede igual L'CHATELIER nos dice que el sistema se desplazará para contrarrestar el aumento de la concentración del amoniaco. Esto será posible si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda impidiendo por tanto la hidrólisis del catión amonio.

### Ejercicio resuelto nº 43

Se disuelven 0,650 g de un ácido orgánico monoprótico de carácter débil de fórmula  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$  en un vaso con agua hasta completar 250 mL de disolución, indica:

- El pH de la disolución.
- El grado de disociación del ácido.

Dato:  $K_a = 3,27 \cdot 10^{-4}$ .

### Resolución



a) Mm  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 = 180 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) / 180 \text{ g}$ .

nº de moles de  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$  puestos en juego:

$0,650 \text{ g HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 \cdot 1 \text{ mol} / 180 \text{ g de HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 = 0,0036 \text{ moles de HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$

Reacción de equilibrio:

|                     |   |       |       |
|---------------------|---|-------|-------|
|                     | $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)^- + \text{H}_3\text{O}^+$ |       |       |
| Moles iniciales     | 0,0036  | 0     | 0     |
| Moles reaccionantes | x   | x     | x     |
| Moles equilibrio    | $0,0036 - x$  | x     | x     |
| [ ]e                | $0,0036 - x/v$  | $x/v$ | $x/v$ |

$$K_a = [(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4]$$

Llevado el planteamiento del equilibrio a la ecuación de  $K_a$ :

$$3,27 \cdot 10^{-4} = x/v \cdot x/v / 0,0036 - x/v : 3,27 \cdot 10^{-4} = x^2 / v \cdot (0,0036 - x)$$

$$3,27 \cdot 10^{-4} \cdot v \cdot (0,0036 - x) = x^2 ; \text{ resolviendo la ecuación } x = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \cdot 10^{-3} / 0,250 = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] ; \text{ pH} = -\log 2,01 \cdot 10^{-3} = -0,30 + 3 = 2,7$$

b) Para calcular el grado de disociación no hace falta hacer un nuevo planteamiento en el equilibrio. Una simple regla de tres nos permite conocer este valor:

De cada  $0,0036$  moles del ácido / se disocian  $0,5 \cdot 10^{-3}$  moles del ácido

$100$  moles del ácido . se disocian  $0,5 \cdot 10^{-3}$  moles /  $0,0036$  moles del ácido = **13,88%**

El grado de disociación vale:  **$\alpha = 0,138$  moles = 13,88 %**

Este cálculo también se puede realizar de la forma:

De 0,0036 moles ácido ----- Se disocian  $0,5 \cdot 10^{-3}$  moles de ácido  
 Por cada 100 moles ácido -----  $\alpha$

$$\alpha = 13,88 \%$$

### Ejercicio resuelto nº 44

Indica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones y justifica la respuesta:

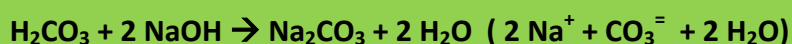
- El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y su disolución acuosa tiene un grado de disociación igual a cero.
- El carbonato de sodio es una sal neutra ya que al disolverse en agua no produce hidrólisis.
- El producto de las concentraciones molares de los iones  $H^+$  y de iones  $OH^-$ , en una disolución acuosa en equilibrio, es  $10^{-14}$ .
- El pH de una disolución acuosa de HCl de concentración  $10^{-8}$  M es igual a 8.

### Resolución



a) **FALSA**. Al ser un ácido fuerte, su grado de disociación es total, es decir  $\alpha = 100\%$

- FALSA**. El carbonato de sodio,  $Na_2CO_3$ , procede de un ácido débil,  $H_2CO_3$ , y una base fuerte, NaOH:



### Par conjugado:

$H_2CO_3$ (Ácido débil)/  $CO_3^{2-}$ (Base fuerte)  $\rightarrow$  **SE HIROLIZA**



Aparecen iones  $OH^-$ (proporcionan carácter básico) y la disolución resultante tendrá un pH básico.

El catión  $Na^+$  es un ácido débil puesto que procede de una base muy fuerte, NaOH, y por lo tanto **NO SE HIDRLIZA**.

- VERDADERA**. Siempre que la temperatura sea de  $25^\circ C$ .

d) **FALSA**. El pH de una disolución acuosa de un ácido debe ser siempre inferior a 7. Demostrado en la teoría del tema.

### Ejercicio resuelto nº 45

El *ácido caproico* (ácido hexanoico)  $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$  es un ácido monoprótico que, como producto natural, se emplea en la fabricación de aromas artificiales. Se prepara una disolución disolviendo 0,14 moles de dicho ácido en agua hasta un volumen de 1,5 L. Si sabemos que la concentración de iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) es de  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:



Calcula:

- El valor de  $K_a$  para el ácido caproico.
- El pH y el grado de disociación.

### Resolución



a) Reacción en equilibrio:



|                  |                   |              |              |
|------------------|-------------------|--------------|--------------|
| Moles iniciales  | 1                 | 0            | 0            |
| Moles disociados | $\alpha$          | $\alpha$     | $\alpha$     |
| Moles equilibrio | $(1 - \alpha)n$   | $\alpha n$   | $\alpha n$   |
| [ ]e             | $(1 - \alpha)n/v$ | $\alpha n/v$ | $\alpha n/v$ |

$$K_a = [\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}]$$

Si llevamos los datos del planteamiento del equilibrio a la  $K_a$ :

$$K_a = \alpha n/v \cdot \alpha n/v / (1 - \alpha)n/v = \alpha^2 n/v \cdot (1 - \alpha) \quad (1)$$

De momento tenemos dos incógnitas, pero sabemos que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\text{Luego: } \alpha n/v = 1,1 \cdot 10^{-3} ; \alpha \cdot 0,14 / 1,5 = 1,1 \cdot 10^{-3} ; \alpha = 0,0117 \text{ moles} = 1,17 \%$$

Volviendo a (1):

$$K_a = (0,0117)^2 \cdot 0,14 / 1,5 \cdot (1 - 0,0117) = 0,000019 / 1,48 = 1,28 \cdot 10^{-5}$$

b) Sabemos el  $\alpha$  por el apartado anterior.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,1 \cdot 10^{-3} = -0,04 + 3 = 2,96$$

### Ejercicio resuelto nº 46

El pH de una disolución que contiene  $2,35 \cdot 10^{-3}$  moles de ácido disueltos en agua hasta un total de 0,25 L de disolución es de 3,4.

- Calcula la constante de acidez del ácido acético.
- Determinar el grado de disociación del ácido.
- Indica el carácter de pH de una disolución 0,1 M de acetato de sodio.

### Resolución



a) número de moles iniciales de ácido acético =  $2,35 \cdot 10^{-3}$

$v = 0,25 \text{ L}$  ;  $\text{pH} = 3,4$  ;  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  ;  $3,4 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Equilibrio de disociación:



|                  |                            |       |       |
|------------------|----------------------------|-------|-------|
| Moles iniciales  | $2,35 \cdot 10^{-3}$       | 0     | 0     |
| Moles disociados | x                          | x     | x     |
| Moles equilibrio | $2,35 \cdot 10^{-3} - x$   | x     | x     |
| [ ]e             | $2,35 \cdot 10^{-3} - x/v$ | $x/v$ | $x/v$ |

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x/v ; 3,98 \cdot 10^{-4} = x/0,25 ; x = 0,995 \cdot 10^{-4} = 9,95 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

$$K_a = [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3 - \text{COOH}]$$

$$K_a = x/v \cdot x/v / (2,35 \cdot 10^{-3} - x)/v = x^2 / v \cdot (2,35 \cdot 10^{-3} - x) =$$

$$= (9,95 \cdot 10^{-5})^2 / 0,25 (2,35 \cdot 10^{-3} - 9,95 \cdot 10^{-5}) = 99 \cdot 10^{-10} / 5,6 \cdot 10^{-4} = 17,6 \cdot 10^{-6} =$$

$$= 1,76 \cdot 10^{-5}$$

c) De lo realizado anteriormente:

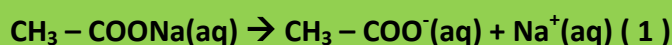
De  $2,35 \cdot 10^{-3}$  moles de ácido ----- Se disocian  $9,95 \cdot 10^{-5}$  moles.

100 moles ácido -----  $\alpha$

$$\alpha = 4,23 \text{ moles} = 0,0423 \%$$

d) pH de una disolución 0,1 M de acetato de sodio:

El acetato de sodio en medio acuoso se encuentra totalmente disociado en:



El anión acetato proviene de la reacción de neutralización:



Como se trata de una reacción de neutralización, en principio, el pH lo proporciona el agua y valdría  $\text{pH} = 7$ , siempre y cuando que los iones obtenidos en la reacción (1) no sufran hidrólisis. Si la sufren el pH puede ser distinto de 7.

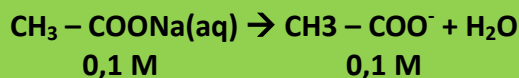
Veamos las posibles hidrólisis de los iones de la reacción (1):

#### Pares conjugados:

$\text{NaOH}$  (Base muy fuerte) /  $\text{Na}^+$  (Ácido débil)  $\rightarrow$  **NO SE HIDROLIZA.**

$\text{CH}_3 - \text{COOH}$  (Ácido débil) /  $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$  (Base fuerte)  $\rightarrow$  **SE HIDROLIZA**

Volvemos a la reacción (1):



Sabemos por tanto la  $[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = 0,1 \text{ mol/L}$ .

La hidrólisis del anión acetato es la última fase del proceso:



|                          |         |   |   |
|--------------------------|---------|---|---|
| Cocentració inicial      | 0,1 M   | 0 | 0 |
| Concentración disociada  | x       | x | x |
| Concentración equilibrio | 0,1 - x | x | x |



$$K_h = [\text{CH}_3 - \text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \quad (3); \quad K_h = K_w/K_a = 10^{-14}/1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$= 0,56 \cdot 10^{-9} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Llevando el planteamiento del equilibrio a la ecuación ( 3 ):

$$5,6 \cdot 10^{-10} = x \cdot x / 0,1 - x; \quad 5,6 \cdot 10^{-10} = x^2 / 0,1 - x; \quad \text{Si } K_h \ll 10^{-5} \rightarrow 0,1 - x \approx 0,1$$

$$5,6 \cdot 10^{-10} = x^2/0,1; \quad x = 5,6 \cdot 10^{-11} = 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

En la reacción ( 2 ) se liberan  $\text{OH}^-$  que dan carácter básico a la disolución final. El pH del medio debe ser superior a 7. Vamos a comprobarlo:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]; \quad \text{pOH} = -\log 7,48 \cdot 10^{-6} = -0,87 + 6 = 5,13$$

$$\text{Sabemos que: } \text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,13 = 8,87$$

### Ejercicio resuelto nº 47

Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de HCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y NaOH.

Contesta de forma razonada:

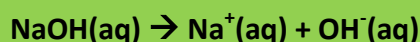
- ¿Qué disolución tendrá mayor pH?
- ¿Qué disolución tendrá menor pH?
- ¿Qué disolución es neutra?
- ¿Qué disolución no cambiará su pH al diluirla?

Datos:  $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9}$ .

### Resolución



a) La disolución de NaOH(aq) está totalmente disociada:



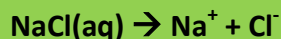
En esta disolución se liberan  $\text{OH}^-$  que dan carácter básico al medio y como se disocia al 100%, esta disolución de NaOH presentará mayor valor de pH.

b) La disolución de HCl(aq) está totalmente disociada:



Los cationes  $\text{H}_3\text{O}^+$  dan carácter ácido a la disolución y como además la disociación es al 100% la disolución de HCl tendrá el menor pH.

c) La disolución de NaCl(aq) esta totalmente disociada:



Los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  no se hidrolizan (proceden de una base fuerte, NaOH, y de un ácido fuerte, HCl) puesto que  $\text{Na}^+$  es un ácido débil y  $\text{Cl}^-$  es una base débil. El pH del medio lo proporciona el agua y por tanto  $\text{pH} = 7$ . La disolución de NaCl es neutra.

d) Si a la disolución neutra de NaCl le añadimos agua (diluirlo) se modificarán las concentraciones de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  pero el pH lo seguirá proporcionando el agua y por lo tanto el medio será neutro. La disolución de NaCl no cambia su pH al diluirlo.

### Ejercicio resuelto nº 48

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

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

Datos: Masas atómicas: Na = 23; O = 16; H = 1.

### Resolución



Disolución de  $\text{HNO}_3$  de  $\text{pH} = 2,30$ .

a) La disolución de  $\text{HNO}_3$  está disociada al 100%, es decir:



$\text{pH} = 2,30$  ;  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  ;  $2,30 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Según la reacción (1):

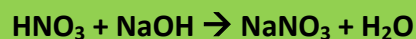
$$1 \text{ mol/L} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ / 1 \text{ mol/L} \cdot \text{NO}_3^-$$

$$5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 1 \text{ mol/L} \cdot \text{NO}_3^- / 1 \text{ mol/L} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L de NO}_3^-$$

M(molaridad) = n° moles/V(L) ;  $5,0 \cdot 10^{-3} = \text{n}^\circ \text{ moles} / 0,250$

$$\text{n}^\circ \text{ moles NO}_3^- = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

b) Se trata de una reacción de neutralización:



Nº de moles de HNO<sub>3</sub> puestos en juego:

$$M = n^\circ \text{ moles} / v ; n^\circ \text{ moles} = M \cdot v ; n^\circ \text{ moles} = 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 125 \cdot 10^{-6} = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

Según la proporción (1):

$$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles HNO}_3 \cdot 1 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol HNO}_3 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles NaOH}$$

$$M_m \text{ NaOH} = 40 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol NaOH} (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) / 40 \text{ g NaOH.}$$

$$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles NaOH} \cdot 40 \text{ g NaOH} / 1 \text{ mol NaOH} = 50 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}$$

c) Reacción de neutralización:



Nº moles HNO<sub>3</sub> puestos en juego:

$$M = n^\circ \text{ moles} / v(L) ; n^\circ \text{ moles HNO}_3 = M \cdot v(L) = 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 125 \cdot 10^{-6} = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

Nº moles de NaOH puestos en juego:

$$N^\circ \text{ moles NaOH} = M \cdot v(L) = 0,001 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 25 \cdot 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

De la reacción (2):



Supongamos que reacciona todo el HNO<sub>3</sub>:

$$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mole HNO}_3 \cdot 1 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol HNO}_3 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles de NaOH.}$$

Esta cantidad en moles de NaOH **no la tenemos**, lo que nos quiere decir que **no se consume todo el ácido nítrico**.

Supongamos que reacciona todo el NaOH:

$$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles NaOH} \cdot 1 \text{ mol HNO}_3 / 1 \text{ mol NaOH} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de HNO}_3$$

Esta cantidad en moles de  $\text{HNO}_3$  si la tenemos y llegamos a la conclusión: se consume todo el hidróxido de sodio y hay un exceso de  $\text{HNO}_3$  que será quien nos proporcione el pH del medio:

$$\text{Moles en exceso de } \text{HNO}_3 = 1,25 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-5} = 10 \cdot 10^{-5} = 10^{-4}$$

$$[\text{HNO}_3] = n^\circ \text{ moles} / v(\text{L}) = 10^{-4} / (25 + 25) \cdot 10^{-3} = 0,02 \cdot 10^{-1} = 0,002 \text{ mol/L} =$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,002 = 2,69$$

### Ejercicio resuelto nº 49

El ácido acetilsalicílico,  $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_7$ , es un ácido débil cuya constante de ionización es  $3 \cdot 10^{-5}$ . Calcula:

- Los gramos de dicho ácido que hay que disolver en 200 mL de agua para que el pH de la disolución sea 3,0.
- Los gramos de NaOH, del 92% de riqueza, necesarios para neutralizar 250 mL de la disolución anterior.
- Justifica (sin hacer cálculos numéricos pero haciendo uso de los equilibrios necesarios) el pH en el punto de equivalencia.

Datos: Masas atómicas: C = 12; H = 1; Na= 23,0; O = 16,0.

### Resolución



$$\text{a) } K_a = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 3,0 ; \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] ; 3,0 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] ; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Reacción de disociación:



|                          |                 |   |   |
|--------------------------|-----------------|---|---|
| Concentración inicial    | $\text{Co}$     | 0 | 0 |
| Concentración disociada  | x               | x | x |
| Concentración equilibrio | $\text{Co} - x$ | x | x |

$$K_a = [(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_7)^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_7]$$

$$K_a = x \cdot x / \text{Co} - x ; 3 \cdot 10^{-5} = x^2 / \text{Co} - x \quad (1)$$

Sabemos que  $[H_3O^+] = x = 10^{-3}$  mol/L

Llevado este dato a la ecuación ( 1 ):

$$3 \cdot 10^{-5} = (10^{-3})^2 / Co - 10^{-3} ; 3 \cdot 10^{-5} \cdot ( Co - 10^{-3} ) = 10^{-6} ; 3 \cdot 10^{-5} Co - 3 \cdot 10^{-8} = 10^{-6}$$

$$3 \cdot 10^{-5} Co = 10^{-6} + 3 \cdot 10^{-8} ; Co = 1,03 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-5} = 0,34 \cdot 10^{-1} = 0,034 \text{ mol/L}$$

M(molaridad) = m/Mm . V(L) ( 2 )

Mm HC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub> = 228 u

Nos vamos a la ecuación ( 2 ):

$$0,034 = m / 228 \cdot 0,2 ; m = 1,55 \text{ g de HC}_9\text{H}_7\text{O}_7$$

b)En la volumetría se cumple:

$$V_A \cdot M_A \cdot Valencia_A = m \cdot valencia_B / Mm ( 3 )$$

Mm NaOH = 40 u.

Volviendo a la ecuación ( 3 ):

$$250 \cdot 10^{-3} \cdot 0,034 \cdot 1 = m \cdot 1 / 40 ; m_{NaOH} = 0,340 \text{ g NaOH ( puro )}$$

$$0,340 \text{ g NaOH} \cdot 100 \text{ g disolución NaOH} / 92 \text{ g NaOH ( puro )} =$$

$$= 0,369 \text{ g disol. NaOH(92\%)}$$

c)La reacción de neutralización es:



La sal obtenida en medio acuoso se encuentra totalmente disociada:



La posible hidrólisis de los iones es la determinante del pH del medio.

**Par conjugado:**

NaOH(Base fuerte)/ Na<sup>+</sup> (Ácido débil) → **NO SE HIDROLIZA**

HC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>(Ácido débil)/(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>)<sup>-</sup> (Base fuerte) → **SE HIDROLIZA**

Hidrolisis del anión:



Se liberan aniones  $\text{OH}^-$  que dan carácter básico a la disolución final. El pH en el punto de equivalencia será superior a 7 (valor de neutralidad).

### Ejercicio resuelto nº 50

Indica si alguna de las siguientes reacciones es ácido-base. En caso afirmativo, nombra todos los ácidos y las bases presentes en la reacción:

- a)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$   
 b)  $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
 c)  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Al}^{+3}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$   
 d)  $\text{HCl} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

### Resolución



Antes de estudiar las reacciones RECORDAMOS:

1.- Teoría de Arrhenius:

Ácido es toda sustancia que en disolución acuosa libera iones hidronios ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Base toda sustancia que libera, en disolución acuosa iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ).

2.- Teoría de Brønsted-Lowry:

Ácido es toda sustancia que cede  $\text{H}^+$ .

Base toda sustancia que capta  $\text{H}^+$ .

Ya estamos en condiciones de estudiar las reacciones propuestas:



Se trata de una reacción ácido-base. Por una parte se liberan  $\text{OH}^-$  (Arrhenius) y además el agua cede un  $\text{H}^+$  (ácido) al  $\text{NH}_3$ (base) según Brønsted-Lowry.

En lo referente a los nombres:



Se trata de una reacción ácido-base:

1.- Si liberan cationes hidronio (Arrhenius).

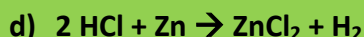
2.- El  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ (es un ácido) porque cede un  $\text{H}^+$  al  $\text{H}_2\text{O}$ . (Brønsted-Lowry)

El  $\text{H}_2\text{O}$ (es una base) porque capta un  $\text{H}^+$ . (Brønsted-Lowry).

Ác. Acético + Agua  $\leftrightarrow$  Anión acetato + catión hidronio.



Se trata de un equilibrio de solubilidad entre el sólido  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que está precipitado en el fondo del recipiente con los iones,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{OH}^{-}$ , que nos proporciona la pequeña cantidad de este hidróxido que está disuelta en la disolución. **NO SE TRATA DE UN PROCESO ÁCIDO BASE.**



Reacción de un ácido con un metal. El metal puede o no liberar en la reacción hidrógeno, en este caso puede desplazar el H del HCl. **SE TRATA DE UN PROCESO DE OXIDACIÓN- REDUCCIÓN.**

### Ejercicio resuelto nº 51

Deduce cuál de las siguientes disoluciones acuosas presentan un pH mayor: acetato de potasio 0,72 M o hidróxido de bario  $10^{-5}$  M.

Datos:  $K_w = 10^{-14}$ ,  $K_a(\text{ácido acético}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , hidróxido de bario completamente disociado.

### Resolución



a) Acetato de potasio 0,72 M.

El acetato de potasio acuoso se encuentra totalmente disociado:



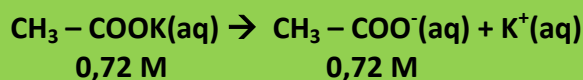
Los iones de la disolución pueden sufrir hidrólisis, si fuera así, la hidrólisis nos proporcionaría el pH de la disolución. Si no hay hidrólisis el pH lo determina el agua. Veamos las posibles hidrólisis:

#### Par conjugado:

$\text{KOH}$  (Base fuerte) /  $\text{K}^{+}$  (Ácido débil)  $\rightarrow$  **NO SE HIROLIZA**

$\text{CH}_3 - \text{COOH}$  (Ácido débil) /  $\text{CH}_3 - \text{COO}^{-}$  (Base fuerte)  $\rightarrow$  **SE HIDROLIZA**

Reacción de disociación:



Equilibrio de hidrólisis:

|                          |  |   |   |
|--------------------------|--|---|---|
|                          | $\text{CH}_3 - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{OH}^-$ |   |   |
| Concentración inicial    | 0,72   | 0 | 0 |
| <b>Mol/L</b> disociados  | x  | x | x |
| Concentración equilibrio | $0,72 - x$   | x | x |

$$K_h = [\text{CH}_3 - \text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \quad (1) ; \quad K_h = K_w / K_a$$

$$K_h = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Si nos vamos a la ecuación (1):

$$5,5 \cdot 10^{-10} = x \cdot x / 0,72 - x ; \quad \text{cómo } K_h \ll 10^{-5} \rightarrow 0,72 - x \approx 0,72$$

$$5,5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,72 = x^2 ; \quad x = 3,96 \cdot 10^{-10} = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Según el planteamiento de la hidrólisis:

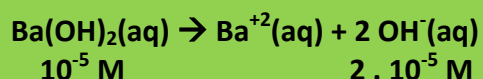
$$[\text{OH}^-] = x = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,98 \cdot 10^{-5} = -0,29 + 5 = 4,71$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 ; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,71 = 9,29$$

b) Hidróxido de bario  $10^{-5}$  M.

El hidróxido de bario acuoso se encuentra totalmente disociado:



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2 \cdot 10^{-5} = -0,30 + 5 = 4,70$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 ; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,70 = 9,3$$

**LAS DOS DISOLUCIONES PRESENTAN EL MISMO pH.**

### Ejercicio resuelto nº 52

Se disuelven 0,27 gramos de cianuro de hidrógeno (HCN) en agua, hasta formar 100 mL de disolución. Se comprueba que el pH de la disolución es 5,1. Determina razonadamente:

- La constante de disociación,  $K_a$ , del cianuro de hidrógeno.
- Los gramos de hidróxido de sodio que habrá que añadir a la disolución anterior para su neutralización.

Datos: Masas atómicas: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; Na = 23.



**Resolución**

a) Mm HCN = 27 u  $\rightarrow$  1 mol HCN(6,023  $\cdot$  10<sup>23</sup> moléculas)/ 27 g HCN.

Nº moles de HCN puestos en juego:

$$0,27 \text{ g HCN} \cdot 1 \text{ mol HCN} / 27 \text{ g HCN} = 0,01 \text{ moles de HCN}$$

$$\text{Concentración inicial de HCN} = 0,01 / 0,1 = 0,1 \text{ mol/L}$$

Reacción de disociación:



$$\text{Concentración inicial} \quad 0,1 \quad \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Mol/L disociados} \quad x \quad \quad x \quad x$$

$$\text{Concentración equilibrio} \quad 0,1 - x \quad \quad x \quad x$$

$$K_a = [\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCN}] \quad (1); \quad K_a = x \cdot x / 0,1 - x; \quad K_a = x^2 / 0,1 - x$$

Dependemos del valor de x. Según el planteamiento del equilibrio  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ .

$$\text{El pH} = 5,1; \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; \quad 5,1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,1} = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{Luego } x = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ moles/L}$$

Volvemos a la ecuación (1):

$$K_a = (7,94 \cdot 10^{-6})^2 / (0,1 - 7,94 \cdot 10^{-6}) = 63,0 \cdot 10^{-12} / 0,1; \quad 0,1 - 7,94 \cdot 10^{-6} \approx 0,1$$

$$K_a = 63,0 \cdot 10^{-12} / 0,1 = 63 \cdot 10^{-11} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

b) Podemos utilizar las ecuaciones de las volumetrías:

$$V_A \cdot M_A \cdot \text{Valencia}_A = m_{\text{NaOH}} \cdot \text{Valencia}_B / Mm_B; \quad Mm \text{ NaOH} = 40 \text{ u.}$$

$$100 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 1 = m_{\text{NaOH}} \cdot 1 / 40$$

$$m_{\text{NaOH}} = 40 \cdot 10^{-2} \text{ g NaOH} = 0,4 \text{ g NaOH}$$

**Ejercicio resuelto nº 53**

Al disolver 6,15 g de ácido benzóico,  $C_6H_5COOH$ , en 600 mL de agua, el pH de la disolución resultante es 2,64. Calcula:

- La constante de acidez del ácido benzóico.
- Si a 5 mL de la disolución anterior se le añaden 4,2 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M, razona si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.

Datos: Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.

**Resolución**

a) Mm  $C_6H_5COOH = 122 \text{ u.} \rightarrow 1 \text{ mol } C_6H_5COOH (6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}) / 122 \text{ g.}$

Nº moles de  $C_6H_5COOH$ :

$$6,15 \text{ g } C_6H_5COOH \cdot 1 \text{ mol } C_6H_5COOH / 122 \text{ g } C_6H_5COOH = 0,05 \text{ moles de } C_6H_5COOH$$

Equilibrio de disociación:



|                  |            |     |     |
|------------------|------------|-----|-----|
| Moles iniciales  | 0,05       | 0   | 0   |
| Moles disociados | x          | x   | x   |
| Moles equilibrio | 0,05 - x   | x   | x   |
| [ ]e             | 0,05 - x/v | x/v | x/v |

$$K_a = [C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+] / [C_6H_5COOH]$$

$$K_a = x/v \cdot x/v / 0,05 - x/v ; K_a = x^2/v \cdot (0,05 - x) \quad (1)$$

Determinación de x:

$$pH = 2,64 ; pH = -\log [H_3O^+] ; 2,64 = -\log [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2,64} = 2,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

En el planteamiento del equilibrio  $[H_3O^+] = x/v ; x/v = 2,29 \cdot 10^{-3}$

$$x = 0,6 \cdot 2,29 \cdot 10^{-3} = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Si nos vamos a la ecuación (1):

$$K_a = (1,37 \cdot 10^{-3})^2 / 0,6 (0,05 - 1,37 \cdot 10^{-3})$$

$$K_a = 1,87 \cdot 10^{-6} / 0,029 = 64,48 \cdot 10^{-6} = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

$$b)[C_6H_5COOH] = n^\circ \text{ moles}/v(L) = 0,05/0,6 = 0,083 \text{ mol/L}$$

Reacción de neutralización:



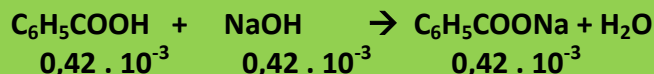
Nº moles de  $C_6H_5COOH$  puestos en juego:

$$N^\circ \text{ moles} = [C_6H_5COOH] \cdot V(L) = 0,083 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,41 \cdot 10^{-3}$$

Nº moles de  $NaOH$  puestos en juego:

$$N^\circ \text{ moles} = [NaOH] \cdot V(L) = 0,1 \cdot 4,2 \cdot 10^{-3} = 0,42 \cdot 10^{-3}$$

El nº de moles de los dos componentes los podemos considerar iguales (tomamos el valor  $0,42 \cdot 10^{-3}$ ). Volvemos a la reacción (1):



De  $C_6H_5COOH$  y de  $NaOH$  no queda absolutamente nada. Se forman  $0,42 \cdot 10^{-3}$  moles de benzoato de sodio que puede sufrir hidrólisis y establecer el pH del medio.



**Pares conjugados:**

$NaOH$ (Base fuerte)/  $Na^+$ (Ácido débil)  $\rightarrow$  NO SE HIDROLIZA

$C_6H_5COOH$ (Ácido débil)/  $C_6H_5COO^-$ (Base fuerte)  $\rightarrow$  SE HIDROLIZA

Reacción de hidrólisis del anión benzoato:



En la hidrólisis se liberan aniones hidróxido que dan carácter básico a la disolución final. El pH del medio será básico y por lo tanto superior a 7.



Antonio Zaragoza López