

## **6. «Ácidos y bases»**

- 6.1 Desarrollo histórico de los conceptos ácido y base.
- 6.2 Teoría de ácidos y de bases de Arrhenius. Neutralización.
- 6.3 Teoría de ácidos y bases de Brønsted y Lowry.
  - 6.3.1 Neutralización
  - 6.3.2 Importancia del disolvente en las reacciones ácido-base.
  - 6.3.3 La reacción ácido-base consiste en una transferencia de protones del ácido a la base.
  - 6.3.4 Tipos de disolventes
- 6.4 El equilibrio químico de disociación del agua.
  - 6.4.1 Definición de pH. Escala de pH.
- 6.5 Fuerza relativa de ácidos y bases en medio acuoso.
- 6.6 Cálculo de pH. Ejemplos de problemas de cálculo de pH.
- 6.7 Concepto de hidrólisis. Ejemplos de problemas de hidrólisis.
- 6.8 Disoluciones reguladoras.
- 6.9 Titulaciones ácido-base. Indicadores.
- 6.10 Disoluciones acuosas de sales como equilibrios ácido-base
  - 6.10.1 Factores que afectan a la solubilidad
  - 6.10.2 Solubilidad de precipitados
- 6.11 Prácticas: disoluciones, representar la curva de titulación del  $\text{CH}_3\text{COOH-NaOH}$ , titulación de un vinagre comercial con  $\text{NaOH}$  0,1 M.
- 6.12 Cuestiones y problemas de «ácidos y bases»

### **6.1 Desarrollo histórico de los conceptos ácido y base.-**

Dos de los conceptos más importantes en la Química son los de ácido y de base. Los primeros conceptos de ácido fueron de carácter empírico. Ácido, es una palabra que procede del latín acetum (vinagre).

En **1613 Robert Boyle** afirmó que las propiedades de un ácido consisten en los siguientes aspectos: su acción disolvente sobre varias sustancias, su capacidad de tornar rojos ciertos colorantes azules de las plantas, producir efervescencia cuando se disolvía en determinadas sustancias, tales como la caliza, y tener el denominado sabor ácido en disoluciones diluidas.

Otro grupo de sustancias de propiedades completamente diferentes a la de los ácidos son los álcalis. Que es un nombre árabe (al-qali) que significa sosa o ceniza de plantas alcalinas. Los álcalis se obtuvieron al principio a partir de cenizas de varias plantas. Las propiedades características de los álcalis son su capacidad para disolver azufre y aceites, modificar el color de ciertos colorantes vegetales y, en particular, neutralizar los efectos de los ácidos.

En **1744 Rouelle** extendió el concepto de álcali introduciendo la clase más general de compuestos conocidos como bases. Rouelle, mantenía que las sales resultan de la combinación de un ácido y de una base. Por tanto, las bases podían definirse como especies que reaccionan con los ácidos para formar sales. De acuerdo con Rouelle, el grupo de sustancias conocidas como bases incluiría los álcalis, las tierras alcalinas equivalentes de los álcalis, los metales y ciertos aceites.

A finales del **XVIII Lavoisier** observó que muchos de los ácidos más comunes resultan de la unión del oxígeno con los no metales, tales como el S y el P. Esto le llevó a la conclusión de que las propiedades peculiares de los ácidos podían atribuirse a la presencia del oxígeno. La hipótesis de Lavoisier, que consideraba el oxígeno como el elemento fundamental en los ácidos, se desechó como resultado de los estudios experimentales. Ya que ciertas especies, que se comportaban como ácidos, no

se lograba comprobar, experimentalmente, que tuvieran oxígeno. Tal como el ácido muriático, hoy llamado ácido clorhídrico.

**Gay-Lussac** y **Humphrey Davy**, fueron los primeros en cuestionar la hipótesis de Lavoisier. Debido a que no se podía determinar, experimentalmente, la presencia de oxígeno en el ácido muriático, aceptaron que este ácido no contenía oxígeno. Aunque, muchos químicos, de la época consideraron que los métodos experimentales conocidos no lo determinaban. Por otra parte, Gay-Lussac comprobó experimentalmente que los ácidos yodhídrico y cianhídrico tampoco contenían oxígeno. Por eso, a estos compuestos que no contenían oxígeno y que se comportaban como ácidos les llamó hidrácidos. Se consideraban, como si fuesen una nueva clase de ácidos y, de este modo, no rompían con la hipótesis de Lavoisier.

Este punto de vista fue arrastrado hasta **1838** en que **Liebig** definía los ácidos como compuestos que contienen hidrógeno y en los que el hidrógeno podía ser sustituido por un metal. De esta forma se agruparon todos los ácidos en un único grupo.

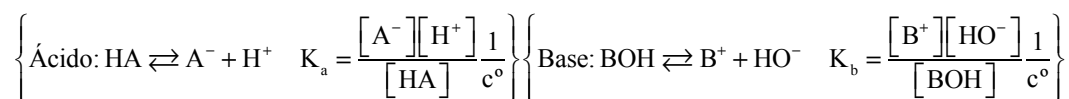
## **6.2 Teoría de ácidos y de bases de Arrhenius.-**

La primera teoría de ácidos y bases la desarrolló Arrhenius entre 1880 y 1890, basándose en comprobaciones experimentales. Hasta que Arrhenius elaboró su teoría los ácidos y las bases se clasificaban en términos de propiedades observables, pero no se podía entender nada desde el punto de vista cuantitativo, como el por qué unos ácidos son más fuertes que otros.

Arrhenius, demostró que los electrolitos (sustancias que se someten a la electrólisis) en agua se disocian en sus iones que es la **teoría de la disociación electrolítica**. Por lo que los ácidos, las bases y las sales al disolverlos en agua se disocian en sus iones. Así, si disolvemos la sal común en agua se disocia en sus iones:  $\text{NaCl(aq)} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ .

**La teoría de Arrhenius:** «Ácido es un compuesto que en disolución acuosa se disocia en iones hidrógeno  $\text{H}^+$ :  $\text{HA(aq)} \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ . Base es un compuesto que en disolución acuosa se disocia en iones hidróxido  $\text{HO}^-$ :  $\text{BOH(aq)} \rightleftharpoons \text{B}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ».

En los procesos de disociación iónica al cabo de un tiempo se alcanza el equilibrio químico. Por lo que los ácidos y las bases tienen, a una temperatura especificada, una determinada constante de equilibrio.



En base a la constante de equilibrio de la reacción de disociación iónica, la teoría de Arrhenius puede hacer determinaciones cuantitativas de la fuerza de los ácidos y de la fuerza de las bases. Así «Un ácido será más fuerte si transfiere más iones hidrógeno, es decir, si se disocia más. Por tanto, un ácido será más fuerte si su constante de equilibrio de disociación es mayor. Una base será más fuerte mientras mayor sea su constante de equilibrio de disociación».

**Neutralización:** La reacción de un ácido con una base se llama **neutralización** de uno por el otro para formar un compuesto “neutro”. El cual, no es un ácido ni una base ni una molécula de disolvente.

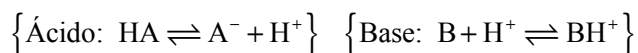
El proceso de **neutralización** de un ácido por una base consiste en la siguiente reacción: *ácido + base*  $\rightleftharpoons$  *sal + agua*. Ejemplo de neutralización:  $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightleftharpoons \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O}$ . La neutralización en la disolución acuosa es una reacción iónica:  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)}$ .

**Limitaciones de la teoría de Arrhenius:** pronto se pusieron de manifiesto las siguientes:

- Consideraba solo las reacciones ácido-base en medio acuoso y excluía las reacciones ácido-base en fase gaseosa y en otros disolventes.
- La definición de base, quedaba restringida a los compuestos que contienen iones hidróxido en su molécula. Sin embargo, el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que se comporta como base, no contiene iones hidróxido.

### **6.3 Teoría de ácidos y bases de Brönsted y Lowry.-**

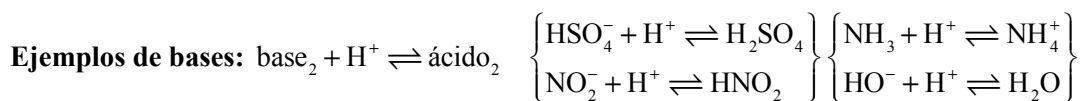
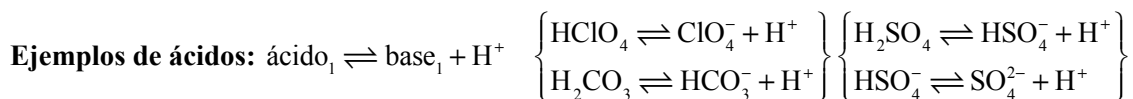
En 1923 Brönsted en Dinamarca y Lowry en Inglaterra, independientemente, propusieron unas definiciones de ácidos y bases más generales: «*ácidos son sustancias (moléculas o iones) que pueden dar protones a otras especies químicas y las bases son sustancias (moléculas o iones) que pueden aceptar protones de otras especies químicas*».



Como los procesos químicos son reversibles se puede concluir que:

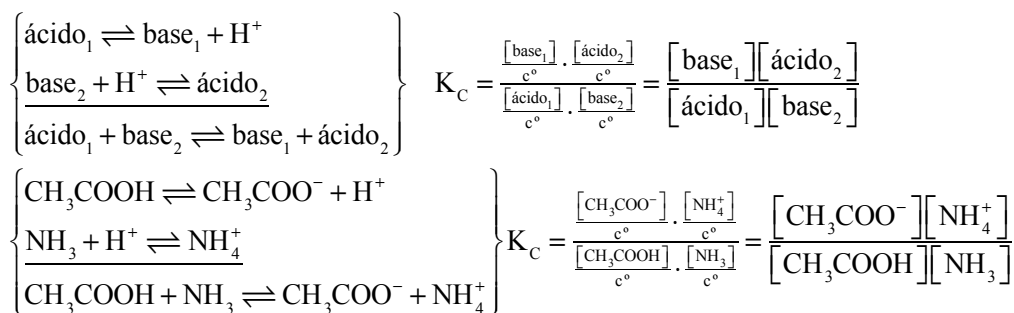
- Si un *ácido* HA ( $\text{ácido}_1$ ) cede un protón se transforma en otra especie  $\text{A}^-$  que es capaz de aceptarlo y se llama su *base conjugada* ( $\text{base}_1$ ):  $\text{ácido}_1 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{H}^+$ .
- Si una *base* B ( $\text{base}_2$ ) acepta un protón se transforma en otra especie  $\text{BH}^+$  que es capaz de cederlo y se llama su *ácido conjugado* ( $\text{ácido}_2$ ):  $\text{base}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ácido}_2$ .

La base conjugada de un ácido, según Brönsted, es la base que se forma cuando el ácido ha perdido un protón. El ácido conjugado de una base es el ácido que se forma cuando la base ha aceptado un protón. De tal forma que siempre cada ácido posee su base conjugada y cada base un ácido conjugado: siendo los pares conjugados  $\text{ácido}_1/\text{base}_1$  y  $\text{ácido}_2/\text{base}_2$ .



**6.3.1 Neutralización:** La neutralización es la reacción de un ácido ( $\text{ácido}_1$ ), que cede un protón, con una base ( $\text{base}_2$ ) que acepta el protón. Como el protón es una especie que no puede existir aislado la reacción entre un ácido ( $\text{ácido}_1$ ) y una base ( $\text{base}_2$ ) tendrá lugar si la base posee una afinidad protónica mayor que la base conjugada ( $\text{base}_1$ ) del ácido que cede el protón.

**Reacción de neutralización:**



### 6.3.2 Importancia del disolvente en las reacciones ácido-base:

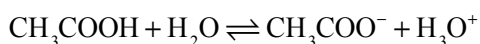
Algunos disolventes poseen propiedades ácidas o básicas, por lo que en las disoluciones hemos de tener en cuenta su influencia. Por ejemplo, la urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  que es la diamida del ácido carbónico, es un compuesto que se comporta como una base débil disuelto en agua, si lo disolvemos en ácido acético se comporta como base más fuerte y si está disuelto en amoníaco líquido se comporta como ácido. Por lo que podemos decir que el carácter ácido o base y la fuerza como ácido o base de la urea son conceptos relativos, ya que dependen del medio o del disolvente. Por tanto, una especie química disuelta en un determinado disolvente, tendrá un carácter ácido o básico dependiendo del disolvente. En la teoría de Brönsted-Lowry el disolvente va a ser fundamental porque este puede tener capacidad de aceptar o ceder protones. Por otra parte, el disolvente puede facilitar o no la disociación de los protones debido a su constante dieléctrica.

### 6.3.3 La reacción ácido-base consiste en una transferencia de protones del ácido a la base:

Si el disolvente es el agua los ácidos les ceden protones y generan iones oxonio  $(\text{H}_3\text{O})^+$  y las bases aceptan protones y generan iones hidróxido  $(\text{HO}^-)$ . En el equilibrio de ácidos y bases en el agua se considera que la concentración de esta es prácticamente constante por lo que no se incluye como variable en las constantes de equilibrio.

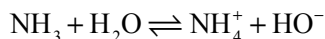
Concretamente:  $[\text{H}_2\text{O}] = n/V = (m/P_m)/V = (1.000 \text{ g}/18 \text{ g mol}^{-1})/1 \text{ L} = 55,5555 \text{ mol/L}$ .

**Equilibrio químico ácido-base:** ejemplos del ácido acético con el agua y del amoníaco con el agua.



$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow K_a = K_{\text{eq}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\gamma \frac{m_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{m^\circ} \gamma \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m^\circ}}{\gamma \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m^\circ}} \approx \frac{\frac{m_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{m^\circ} \cdot \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m^\circ}}{\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m^\circ}} \quad \begin{array}{l} \diamond \rightarrow 1 \\ \text{si } m \rightarrow 0 \end{array}$$

$$K_a \approx \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}}{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c^\circ}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{1}{c^\circ} \quad \begin{array}{l} \diamond \rightarrow 1 \\ \text{si } m \rightarrow 0 \\ \text{si } c \rightarrow 0 \end{array}$$



$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{NH}_3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow K_{\text{b}} = K_{\text{eq}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{NH}_3}} = \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot \gamma_{\text{HO}^-}}{\gamma_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{m_{\text{NH}_4^+}}{m^\circ} \cdot \frac{m_{\text{HO}^-}}{m^\circ} \approx \frac{m_{\text{NH}_4^+}}{m^\circ} \cdot \frac{m_{\text{HO}^-}}{m^\circ}$$

$$K_{\text{b}} \approx \frac{\frac{[\text{NH}_4^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}}{\frac{[\text{NH}_3]}{c^\circ}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \cdot \frac{1}{c^\circ}$$

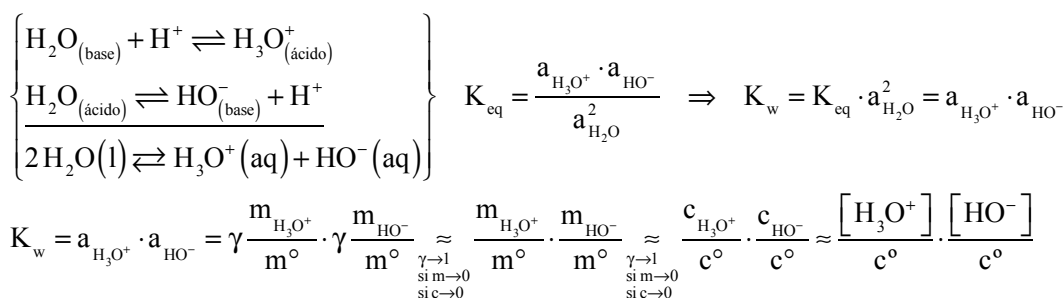
si  $\gamma \rightarrow 1$   
si  $m \rightarrow 0$   
si  $c \rightarrow 0$

### 6.3.4 Tipos de disolventes

Disolventes anfóteros	Neutros:	agua, metanol, fenol
	Protogénicos:	ácidos sulfúrico, metanoico, etanoico
	Protofílicos:	amoníaco, aminas, amidas
Disolventes apróticos	Inertes:	hidrocarburos alifáticos, benceno, tetracloruro de carbono
	Protofílicos:	anilina, dimetil éter
	Dipolares:	etanonitrilo, nitrometano, propanona, N,N-dimetilformamida

## 6.4 El equilibrio químico de disociación del agua

El agua es un disolvente anfótero, puede dar protones comportándose como ácido, o puede aceptarlos comportándose como base. Por tener esta propiedad el agua se **autoioniza**:



$$K_{\text{w}(25^\circ\text{C})} = 1,0 \cdot 10^{-14} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

En disoluciones muy diluidas la concentración del agua es constante, y su actividad es la unidad, entonces obtenemos una nueva constante de equilibrio,  $K_{\text{w}}$ , cuyo valor depende de la temperatura y se denomina **producto iónico del agua**. Siendo  $K_{\text{w}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$  (298,15 K).

Análisis del equilibrio de disociación del agua:

- Si en agua disolvemos un ácido, éste se disocia dando protones al agua, y en la disolución resultante aumentará la concentración de iones oxonio  $\text{H}_3\text{O}^+$  (hidronio). Aplicando el principio de Le Chatelier al equilibrio de autoionización del agua ( $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ ), el aumento de la concentración de iones oxonio  $\text{H}_3\text{O}^+$  hace que el equilibrio se desplace para disminuirlo por lo que disminuye la concentración de iones hidróxido  $\text{HO}^-$  y se formará más agua.
- Si en agua disolvemos una base, ésta aceptará los protones dados por el agua y el sistema en equilibrio responde disociando más agua y aumentando la concentración de iones hidróxido.

Tipo de disoluciones: a 25°C el producto iónico del agua es  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$  y podemos tener tres tipos de disoluciones:

**Disolución neutra:**  $[H_3O^+] = [HO^-] \Rightarrow [H_3O^+] = (K_w)^{1/2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

**Disolución ácida:**  $[H_3O^+] > [HO^-] \Rightarrow [H_3O^+] > (K_w)^{1/2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

**Disolución básica:**  $[H_3O^+] < [HO^-] \Rightarrow [H_3O^+] < (K_w)^{1/2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

### 6.4.1 Definición de pH. Escala de pH

En el compendio de terminología química de la IUPAC, que se puede consultar libremente en la página web <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>, se define el concepto de pH de la forma siguiente (<http://www.iupac.org/goldbook/P04524.pdf>):

«En el rango restringido de disoluciones acuosas diluidas siendo las concentraciones menores de  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  y no siendo ácido fuerte ni base fuerte ( $2 < \text{pH} < 12$ ):

$$\text{pH} = -\log \left[ \gamma_{\pm} c(\text{H}^+) / \text{mol dm}^{-3} \right] \pm 0,02$$

Donde  $\gamma_{\pm}$  es el coeficiente de actividad iónico medio de un típico electrolito univalente sobre una concentración base. La definición operacional se basa en la fuerza electromotriz medida de la célula galvánica, en la que el electrodo de referencia  $|KCl(aq) || \text{disolución } X|H(g) |Pt$ , donde la disolución  $KCl$  tiene una molalidad mayor que  $3,5 \text{ mol/kg}$  relativa a la disolución estándar  $S$ , sustituyendo  $X$  en el esquema anterior [usualmente  $KH_2PO_4(aq)$  de molalidad  $0,05 \text{ mol/kg}$  que tiene un  $\text{pH} = 4,005$ ]

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_S - E_X)F / (RT \ln 10) \gg$$

Consultar el artículo: <http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2006/May/abs752.html>

Por lo que se puede definir el pH de una disolución muy diluida, de concentración inferior a  $0,001 \text{ mol/L}$ , como un número adimensional que es igual a menos el logaritmo de la concentración de los iones hidrógeno en la disolución  $\boxed{\text{pH} \approx -\log [H^+]}$ .

Si la concentración no está muy diluida se define como menos el logaritmo de la actividad de los iones hidrógeno  $\boxed{\text{pH} = -\log a_{H^+}}$ . La actividad es una «concentración efectiva» que se calcula multiplicando la concentración de un soluto por un «coeficiente de actividad», que da una cantidad que expresa más precisa la intensidad de la propiedad química del soluto que la concentración.

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} = -\log \left( \gamma \frac{m_{H^+}}{m^\circ} \right) \underset{\substack{\gamma \rightarrow 1 \\ \text{si } m \rightarrow 0 \\ \text{si } c \rightarrow 0}}{\approx} -\log \left( \frac{c_{H^+}}{c^\circ} \right) \underset{\substack{\gamma \rightarrow 1 \\ \text{si } m \rightarrow 0 \\ \text{si } c \rightarrow 0}}{\approx} -\log \left( \frac{[H^+]}{c^\circ} \right) \Rightarrow \boxed{\text{pH} \approx -\log [H^+]}$$

Si cometemos el error de considerar el pH en términos de la concentración y no de la actividad, nos podemos encontrar paradojas experimentales.

**Paradoja 1:** La medida del pH puede decrecer si decrece la concentración de ion hidrógeno, si utilizamos la expresión  $\text{pH} \equiv -\log [H^+]$ .

Experimento: Con un medidor de pH (pHmetro) medimos el pH de 25 mL de una disolución de HCl, de concentración 0,015 M, siendo  $\text{pH} = 1,79$ . A la disolución anterior le añadimos 22 mL de una disolución de  $\text{CaCl}_2$  5M y el nuevo valor del  $\text{pH} = 0,91$ .

**Paradoja 2:** La concentración calculada a partir del valor del pH, de la ecuación  $\text{pH} \equiv -\log[H^+]$ , no se corresponde con el valor medido por una titulación, incluso para un ácido 0,01 M. La paradoja 1, anterior, por la que se demuestra que al disminuir la concentración de ion hidrógeno disminuye el pH, no es una trampa porque el pH no está relacionado con la concentración aunque no haya especies distintas en la disolución. Este es un ejemplo de **un principio más general**: es imposible calcular la concentración, de cualquier especie, a través de la respuesta de un electrodo ion-selectivo de cualquier tipo (a menos que se usen los coeficientes de actividad).

**Experimento:** Preparamos dos disoluciones de 50 mL, cada una, de HCl con un valor de  $\text{pH} = 1,68$ . A una de ellas le añadimos 25 mL de una disolución de  $\text{CaCl}_2$  5M, disminuyendo el valor del pH hasta  $\text{pH} = 0,8$ . Si utilizamos la expresión  $[H^+] = 10^{-\text{pH}}$ , para una  $[H^+] = 10^{-1,68} = 0,021\text{M}$  y para otra  $[H^+] = 10^{-0,8} = 0,16\text{M}$ . Sin embargo, la cantidad en número de moles de HCl es la misma en las dos, para obtener el valor se hace titulando las dos disoluciones con NaOH 0,080M, gastándose 11,1 mL en las dos,  $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = c_b V_b = 0,080 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,0111\text{L} = 0,00089\text{mol}$ . Por lo que la segunda disolución  $[H^+] = \frac{0,00089\text{mol}}{0,075\text{L}} = 0,012\text{M}$ , siendo  $\gamma = \frac{a_{\text{H}^+}}{[H^+]} = \frac{0,16}{0,012} \approx 13$ .

### Producto iónico del agua:

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HO}^-} \approx \frac{[H^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ} = [H^+] \cdot [\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \log K_w = \log [H^+] + \log [\text{HO}^-] = -14 \\ -\log K_w = -\log [H^+] - \log [\text{HO}^-] = 14 \\ \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \end{array} \right\} \quad \boxed{\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14}$$

### Escala de pH:

A 25°C, el producto iónico del agua es  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ , y podemos tener tres tipos de disoluciones:

**Disolución neutra:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  y  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ .

**Disolución ácida:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  y  $\text{pH} < 7$  ( $\text{pOH} > 7$ ).

**Disolución básica:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  y  $\text{pH} > 7$  ( $\text{pOH} < 7$ ).

Si el sistema está a la temperatura de 37°C, temperatura del cuerpo humano, el producto iónico del agua tiene ahora el valor:  $K_w = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 2,1 \cdot 10^{-14}$ . Por lo que la disolución será neutra cuando  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  y el valor del pH sea igual a 6,8.

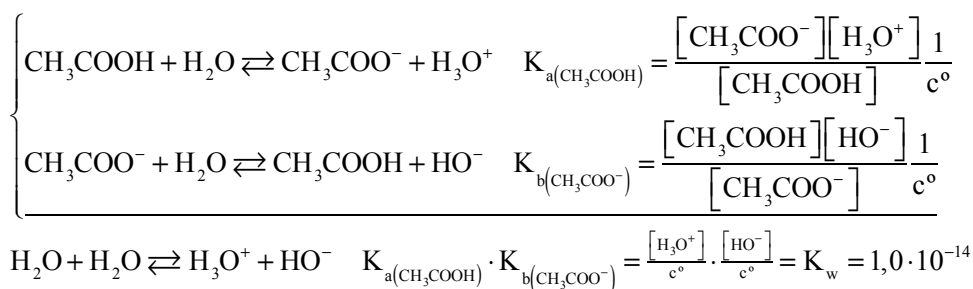
## 6.5 Fuerza relativa de ácidos y bases en medio acuoso.

La fortaleza o debilidad de un ácido y de una base se mide por el grado de ionización. Es decir, por el poder de dar protones de un ácido o de aceptarlos de una base. En la teoría de Brønsted-Lowry

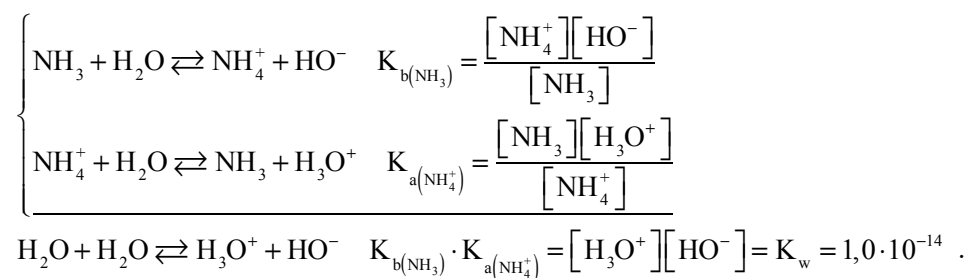
hemos visto que el disolvente es muy importante al estudiar el carácter ácido y básico, así como la fuerza relativa de los ácidos y de las bases.

Para cuantificar la fuerza relativa de los ácidos y de las bases, es necesario escoger un disolvente de referencia. Este disolvente nos ha de servir tanto, para los ácidos como para las bases y, para establecer los valores de las constantes de ionización, que nos van a dar la fuerza relativa. El disolvente elegido ha de ser anfótero, es decir, ha de tener carácter ácido y básico, por lo que se ha elegido el agua.

**Para un ácido y su base conjugada:**



El producto de las constantes de un ácido y de su base conjugada coincide con el producto iónico del agua:



$$\boxed{K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = K_{b(\text{NH}_3)} \cdot K_{a(\text{NH}_4^+)} = 1,0 \cdot 10^{-14}}$$

Si un ácido es fuerte ( $K_{a(\text{ácido})} > 10^{-2}$ ) su base conjugada es muy débil ( $K_{b(\text{base})} < 10^{-8}$ ). Si un ácido es débil ( $K_a < 10^{-2}$ ) o muy débil ( $K_a < 10^{-8}$ ) sus bases conjugadas son de muy débil a fuerte.

## **6.6 Cálculo de pH. Ejemplos de problemas de cálculo de pH**

El **pH** de una disolución se deduce de una **ecuación** que lo relaciona con la **concentración** de ácido o de base, con la **constante de equilibrio** de acidez o basicidad y con el **grado de disociación**.

$$\left\{ \begin{array}{l} K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14} \\ \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} = 14 - \text{pOH} \end{array} \right\}$$

En todas las disoluciones hay que tener en cuenta que la disolución ha de ser eléctricamente neutra (**principio de electroneutralidad**). Si disolvemos un ácido en agua tenemos dos equilibrios: el de disociación del ácido y el de disociación del agua. Siendo este último muy pequeño. Por lo que la concentración de iones oxonio presentes  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  procede de la disociación del ácido y del agua. Y por



tanto será igual a la suma de las concentraciones de la base conjugada del ácido  $[A^-]$  y de los iones hidróxido  $[HO^-]$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \quad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \\ H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+ \quad K_w = [HO^-][H_3O^+] \end{array} \right\} \Rightarrow [H_3O^+] = [A^-] + [HO^-]$$

### Ejemplos de problemas de cálculo de pH:

**1º) Cálculo de pH de ácidos y bases fuertes:** La concentración de los iones hidrógeno o hidróxido, en la disolución, es igual a la de los ácidos o de las bases. Ya que consideramos que la disociación de estos se realiza al 100%.

**El ácido perclórico  $HClO_4$**  es un ácido muy fuerte disuelto en agua. Si tenemos una disolución, de concentración de  $c_a = 0,01$  M, como está disociado al 100%, siendo el grado de disociación es igual a 1, la concentración de iones hidrógeno en el agua será igual a la del ácido perclórico. La concentración de iones hidrógeno debida a la auto-disociación del agua es muy pequeña y se desprecia.

$$\left\{ \begin{array}{l} HClO_4 + H_2O \xrightarrow{\alpha=1} ClO_4^- + H_3O^+ \\ H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+ \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = [ClO_4^-] + [HO^-] \\ Si [ClO_4^-] \gg [HO^-] \Rightarrow [H_3O^+] \approx [ClO_4^-] = c_a = 0,01M \\ pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,01 = 2 \end{array} \right.$$

**El hidróxido de sodio  $NaOH$**  es una base muy fuerte disuelta en agua. Por lo que si tenemos una disolución, de concentración de  $c_b = 0,01$  M, como está disociada al 100%, la concentración de iones hidróxido en el agua será igual a la del hidróxido de sodio. Despreciamos la concentración de iones hidróxido debida a la auto-disociación del agua, ya que es muy pequeña.

$$\left\{ \begin{array}{l} NaOH(aq) \xrightarrow{\alpha=1} Na^+(aq) + HO^-(aq) \\ H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^- \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [HO^-] = [Na^+] + [H_3O^+] \\ Si [Na^+] \gg [H_3O^+] \Rightarrow [HO^-] \approx [Na^+] = c_b = 0,01M \\ pOH = -\log[HO^-] = -\log 0,01 = 2 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 12 \end{array} \right.$$

**2º) Cálculo del pH de un ácido débil.** El ácido es débil si:  $10^{-8} < K_a < 10^{-2}$ .

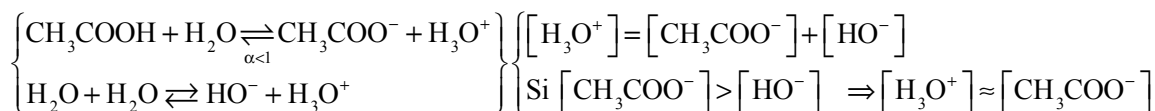
El ácido débil está disociado parcialmente, es decir, menos del 100% y el grado de disociación es menor que 1. Siendo el grado de disociación la fracción molar de la especie disociada.

Por ejemplo, vamos a determinar el pH de una disolución de un vinagre de 3º, es decir que tiene 3 g de acético acético por cada 100 mL de disolución. El ácido acético es un ácido débil que en la condiciones estándar tiene una  $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

$$\text{La concentración del vinagre es igual a: } c_a = \frac{n_a}{V(L)} = \frac{\frac{3g}{60 \frac{g}{mol}}}{0,100L} = 0,5 \frac{mol}{L}.$$

$$\text{El grado de disociación en el equilibrio es: } \alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]} = \frac{[CH_3COO^-]}{c_a} \leq 1$$

Equilibrios químicos:



Equilibrio químico del ácido acético:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\alpha < 1} \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ c_a(1-\alpha) \qquad c_a\alpha \qquad c_a\alpha \end{array} \right.$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{c_a\alpha \cdot c_a\alpha}{c_a(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{c_a\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{c^\circ}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_a\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0 \\ \alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4c_aK_a}}{2c_a} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = c_a\alpha = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,005899 = 2,95 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,53 \end{array} \right.$$

El grado de disociación depende de la concentración,  $\frac{K_a}{c_a} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ , así para el ácido acético a concentraciones 0,100 M; 0,0001 M y  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M los grados de disociación son 0,0140; 0,430 y 0,999.

**3º) Cálculo del pH de un ácido muy débil.** El ácido es muy débil si  $K_a < 10^{-8}$ , o bien la concentración del ácido es muy pequeña. Entonces hay que considerar los dos equilibrios, el del ácido y el de auto-disociación del agua.

Por ejemplo, vamos a determinar el pH de una disolución de ácido hipoyodoso, de concentración 0,01 M. El ácido hipoyodoso es un ácido muy débil de  $K_a(\text{HIO}) = 2,3 \cdot 10^{-11}$ .

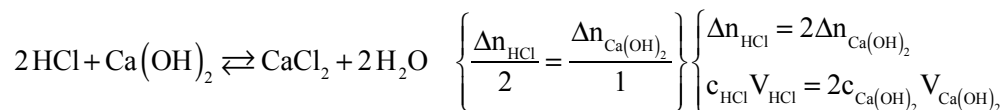
Equilibrios químicos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HIO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\alpha < 1} \text{IO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = \frac{[\text{IO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}]} \cdot \frac{1}{c^\circ} \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{IO}^-] + [\text{HO}^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a[\text{HIO}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot c^\circ + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot c^{o2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a[\text{HIO}] \cdot c^\circ + K_w \cdot c^{o2} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a c_a \cdot c^\circ + K_w \cdot c^{o2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a \cdot c^\circ + K_w \cdot c^{o2}} = 4,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,3 \end{array} \right.$$

**4º) Cálculo del pH de una mezcla de un ácido fuerte y de una base fuerte:**

Vamos a determinar el pH resultante al mezclar 25 mL de una disolución de HCl, de concentración 0,01 M, con 10 mL de una disolución de Ca(OH)<sub>2</sub> de concentración 0,01 M. La reacción que tiene lugar al mezclar:



Para determinar el pH resultante hemos de calcular si la reacción es completa o no. **La reacción es completa si el número de moles mezclados del ácido y de la base son equivalentes estequiométricamente y el pH será neutro (pH = 7).**

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{0(\text{HCl})} = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ n_{0[\text{Ca}(\text{OH})_2]} = c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} V_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,010 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{array} \right.$$

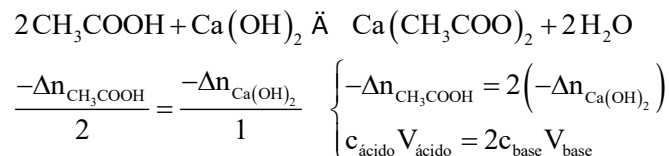
Como  $n_{0(\text{HCl})} > 2n_{0[\text{Ca}(\text{OH})_2]}$ , entonces reacciona todo el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y queda HCl sin reaccionar:

$$n_{\text{HCl}} = n_{0(\text{HCl})} - 2n_{0[\text{Ca}(\text{OH})_2]} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2 \times 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

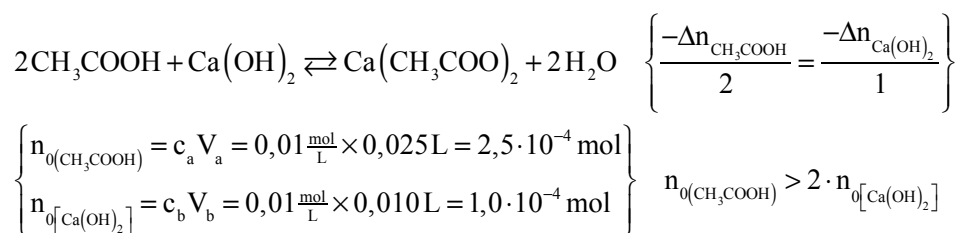
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,035 \text{ L}} = 1,43 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 2,8$$

### 5º) Cálculo del pH de una mezcla de un ácido débil y de una base fuerte:

Vamos a calcular el pH resultante de la mezcla de 25 mL de una disolución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , de concentración 0,01 M y de  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ , con 10 mL de una disolución de la base fuerte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de concentración 0,01 M. La reacción que tiene lugar al mezclar es



Al ser el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  un ácido débil la reacción con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que es una base fuerte, produce el anión  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  que es su base conjugada. Para determinar el pH resultante hemos de calcular si la reacción es completa o no.



Reacciona todo el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (reactivo limitante) y queda  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{0(\text{CH}_3\text{COOH})} - 2n_{0[\text{Ca}(\text{OH})_2]} = c_a V_a - 2c_b V_b = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2 \times 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ c_a V_a - 2c_b V_b \qquad 2c_b V_b \qquad \text{¿x?} \end{array} \right\} K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{1}{c^\circ}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot c^\circ = K_a \cdot \frac{c_a V_a - 2c_b V_b}{\frac{V_a + V_b}{2c_b V_b}} \cdot c^\circ = K_a \cdot \frac{c_a V_a - 2c_b V_b}{2c_b V_b} \cdot c^\circ$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \times \frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4,375 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{pH} = 5,36$$

## **6.7 Concepto de hidrólisis. Ejemplos de problemas de hidrólisis**

El fenómeno de la hidrólisis se observa cuando se disuelven ciertas sales en agua que se altera el pH de la misma. Es decir, si el pH del agua es neutro (pH = 7), cuando se disuelven ciertas sales se cambia a ácido o básico. Las sales están constituidas por un catión y por un anión. El catión se considera procedente de una base y el anión de un ácido. Por ejemplo, la sal NaCl está constituida por el catión Na<sup>+</sup> procedente de la base NaOH y por el anión Cl<sup>-</sup> procedente del ácido HCl.

Se observa, experimentalmente, que el cambio de pH en el agua depende del tipo de sal. Hay cuatro tipos de sales dependiendo del catión y del anión que la constituyan:

1. Las sales procedentes de un ácido fuerte (HCl) y de una base fuerte (NaOH) no alteran el pH del agua, como el NaCl.
2. Las sales procedentes de un ácido fuerte (HCl) y de una base débil (NH<sub>3</sub>) cambian el pH del agua a más ácido, como el NH<sub>4</sub>Cl.
3. Las sales procedentes de un ácido débil (CH<sub>3</sub>COOH) y de una base fuerte (NaOH) cambian el pH del agua a más básico, como el NaCH<sub>3</sub>COO.
4. Las sales procedentes de un ácido débil (CH<sub>3</sub>COOH) y de una base débil (NH<sub>3</sub>) cambian el pH del agua dependiendo del que sea más fuerte el ácido o la base de procedencia, como el NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO.

En la teoría clásica de Arrhenius, se consideraba que, las sales reaccionan con el agua originando lo que se llama reacción de hidrólisis, es decir, rotura del agua.

Sin embargo, en la teoría de Brønsted-Lowry, la hidrólisis es un proceso ácido-base entre los iones de la sal y la molécula de agua. Ya que al disolver la sal en agua, se disocia en sus iones que se comportan como ácidos o como bases.

### **Ejemplos de problemas de hidrólisis:**

**1º) Sal procedente de un ácido fuerte y base débil.** La sal NH<sub>4</sub>Cl, cloruro de amonio, que es una sal procedente o formada del ácido clorhídrico, que es un ácido fuerte, y del amoníaco, que es una base débil. En agua neutra se observa que la disolución resultante es ácida. *La sal cloruro de amonio, NH<sub>4</sub>Cl, se disocia totalmente en sus iones amonio, (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, y cloruro Cl<sup>-</sup>.* Los iones amonio y cloruro, tienen la misma concentración que la inicial de la sal cloruro de amonio (C<sub>sal</sub>), y reaccionan con el agua.

El ion amonio es un ácido muy débil, pero el ion cloruro es una base tan débil que el balance final es que la disolución es ácida debido al ion amonio. Las reacciones que tienen lugar:

Disolución de la sal:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Hidrólisis del catión:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$c_{\text{sal}} - x$	$x$	$x$
$c_{\text{sal}}(1 - \alpha_h)$	$c_{\text{sal}}\alpha_h$	$c_{\text{sal}}\alpha_h$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{1}{c^0} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,75}} = 10^{-9,25}$$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{c_{\text{sal}} - x} \cdot \frac{1}{c^0} \left\{ \begin{array}{l} x^2 + K_a x - K_a c_{\text{sal}} = 0 \\ x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a c_{\text{sal}}}}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = x \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{pH} = -\log x \end{array} \right.$$

**2º Sal procedente de un ácido débil y base fuerte.** La sal  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , acetato de sodio, que es una sal procedente del ácido acético, que es un ácido débil, y del hidróxido de sodio, que es una base fuerte, al disolverla en agua neutra se observa que la disolución resultante es básica. *La sal acetato de sodio,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , se disocia totalmente en sus iones sodio,  $\text{Na}^+$ , y acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .* Los iones sodio y acetato tienen la misma concentración que la inicial de la sal, y reaccionan con el agua. El ion sodio es un ácido muy débil, pero el ion acetato es una base débil que el balance final es que la disolución es básica debido al ion acetato. En primer lugar, la sal al disolverla se disocia totalmente, al 100%, en sus iones:

Disolución de la sal:  $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

Hidrólisis del anión:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{OH}^-$
$c_{\text{sal}} - x$	$x$	$x$
$c_{\text{sal}}(1 - \alpha_h)$	$c_{\text{sal}}\alpha_h$	$c_{\text{sal}}\alpha_h$

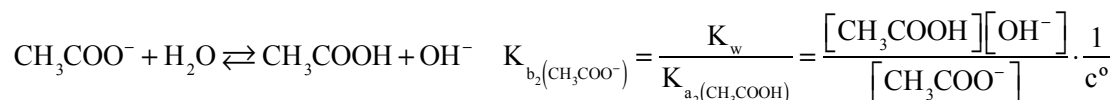
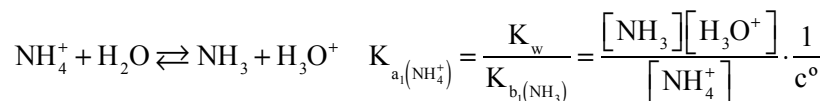
$$K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \frac{1}{c^0}$$

$$K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{(c_{\text{sal}}\alpha_h)^2}{c_{\text{sal}}(1 - \alpha_h)} \cdot \frac{1}{c^0} = \frac{c_{\text{sal}}\alpha_h^2}{1 - \alpha_h} \cdot \frac{1}{c^0} \left\{ \begin{array}{l} c_{\text{sal}}\alpha_h^2 + K_b\alpha_h - K_b = 0 \\ \alpha_h = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b c_{\text{sal}}}}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{HO}^-] = c_{\text{sal}}\alpha_h \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{HO}^-]}$$

**3º Sal procedente de un ácido débil y de una base débil.** Consideremos la sal acetato de amonio, procedente de un ácido débil y una base débil. Al disolverla en agua la sal se ioniza totalmente en iones acetato e iones amonio, que al ser base y ácido débil, producen las siguientes reacciones:

Disolución de la sal:  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

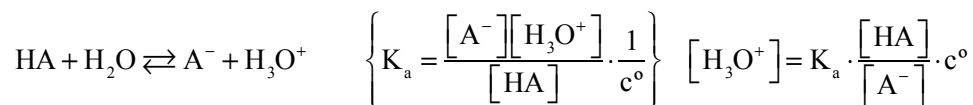


$$\left\{ \frac{K_{a_1(\text{NH}_4^+)}}{K_{b_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)}} = \frac{K_{a_2(\text{CH}_3\text{COOH})}}{K_{b_1(\text{NH}_3)}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\frac{K_w \cdot c^{02}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_w \cdot c^{02}} \right\} [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w \cdot c^{02} \cdot \frac{K_{a_2(\text{CH}_3\text{COOH})}}{K_{b_1(\text{NH}_3)}}}$$

## 6.8 Disoluciones reguladoras

Las disoluciones reguladoras o amortiguadoras (*buffer*) son aquellas que resisten los cambios en el pH cuando se añaden ácidos o bases o cuando se diluyen. Están formadas de una mezcla de un ácido débil y su base conjugada.

Las disoluciones reguladoras, en la zona media del pH, están formadas por una mezcla de un ácido débil y de una sal de dicho ácido de la misma concentración, que suele ser moderadamente alta. Al mezclar, con las mismas concentraciones, un ácido débil con una sal de dicho ácido lo que tenemos es una mezcla de dicho ácido débil y de su base conjugada (que procede de la disociación de la sal) con las mismas concentraciones.

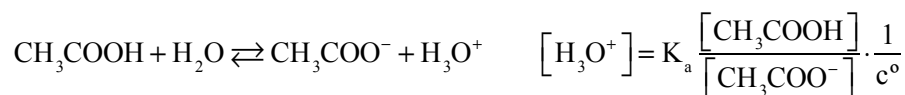


$$\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ecuación Henderson-Hasselbalch:  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

En el equilibrio químico, formado por el ácido débil con su base conjugada, si las concentraciones son iguales, el valor del pH de la disolución coincide numéricamente con el del pK<sub>a</sub> del ácido.

Consideremos, por **ejemplo**, la disolución reguladora formada por ácido acético y acetato de sodio. Siendo iguales las concentraciones del ácido acético y de la sal acetato de sodio. La sal, está totalmente disociada, y la concentración de ion acetato coincide con la de la sal. La concentración del ácido acético, una vez alcanzado el equilibrio, es igual al del ácido, ya que el acetato le impide disociarse por efecto del ion común. Aplicando el principio de Le Chatelier, si son iguales las concentraciones del ácido acético [CH<sub>3</sub>COOH] y del acetato [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] será K<sub>a</sub> = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] que es lo mismo que pK<sub>a</sub> = pH:



$$\text{Ecuación Henderson-Hasselbalch: } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \left\{ \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1 \right\} \text{pH} = \text{p}K_a$$

En el equilibrio químico tenemos un ácido débil con su base conjugada a concentraciones elevadas. El por qué varía muy poco el pH de una disolución reguladora, se debe a que al añadir un ácido fuerte reacciona con la base del equilibrio químico. Por lo que el equilibrio químico se desplaza, de tal forma, que afecta muy poco a la relación numérica entre las concentraciones del ácido y de su base conjugada. Y el pH se mantiene en valores muy próximos al valor inicial.

Preparación de un 1L de buffer 0,1 M a un pH determinado: 1) se elige el ácido de  $pK_a = pH$ ; 2) se prepara la disolución de 0,1 mol del ácido en 800 mL de agua; 3) se introduce un electrodo de pH en la disolución; 4) se añade lentamente una disolución de NaOH 1 M hasta que el pH que marque el pHmetro sea el pH deseado; 5) se diluye hasta el litro.

La **capacidad reguladora**, o intensidad reguladora, de una disolución:  $\beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH}$ . Siendo

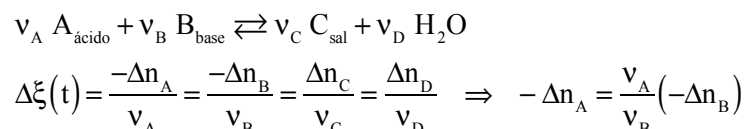
$C_a$  y  $C_b$  los números de moles de ácido o base fuerte por litro necesarios para producir un cambio en una unidad en el pH. La capacidad reguladora es un número positivo, mientras mayor es la capacidad reguladora más resistente es la disolución al cambio de pH.

La capacidad reguladora depende del pH, siendo el valor más efectivo para resistir cambios de pH cuando  $pH = pK_a$ . También se incrementa la capacidad reguladora aumentando la concentración de la disolución reguladora.

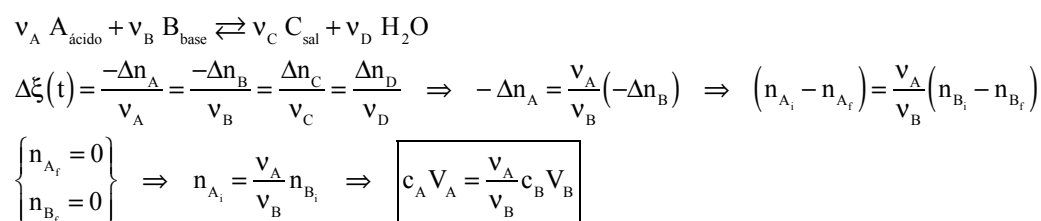
## 6.9 Titulaciones ácido-base. Indicadores

Se llama titulación ácido-base, al proceso mediante el cual se determina la concentración de una base (o de un ácido) por la medida de la cantidad de sustancia de un ácido (de una base) que reacciona con la base (ácido) hasta que se alcanza el **punto estequiométrico** (o **punto de equivalencia**).

Consideremos la siguiente reacción ácido-base:



En la titulación ácido-base es muy importante determinar el denominado **punto de equivalencia** o **punto estequiométrico** de la reacción. El punto de equivalencia se alcanza cuando ha reaccionado todo el ácido (o la base) a titular con la base (o el ácido) titulante. En el punto de equivalencia o punto estequiométrico  $n_{A(\text{final})} = 0$  y  $n_{B(\text{final})} = 0$



**Ejemplo:** Tenemos 15 mL de una disolución de ácido acético, de concentración desconocida, y la titulamos con una disolución de hidróxido de calcio de concentración 0,010 M. En la titulación se consumen 30 mL de hidróxido de calcio hasta alcanzar el punto de equivalencia. Calcula la concentración de la disolución de ácido acético. [0,040 M]

Respuesta: El punto de equivalencia se alcanzará cuando añadamos una cantidad de sustancia de hidróxido de calcio que reaccione con todo el ácido acético presente:

$$2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad -\frac{\Delta n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{2} = -\frac{\Delta n_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{1}$$

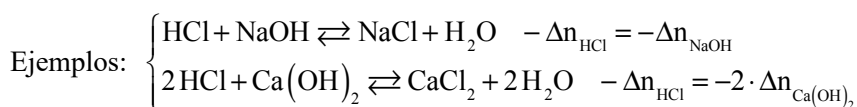
$$-\Delta n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{2}{1}(-\Delta n_{\text{Ca}(\text{OH})_2}) \Rightarrow (n_{\text{CH}_3\text{COOH}(i)} - n_{\text{CH}_3\text{COOH}(f)}) = \frac{2}{1}(n_{\text{Ca}(\text{OH})_2(i)} - n_{\text{Ca}(\text{OH})_2(f)})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{CH}_3\text{COOH}(f)} = 0 \\ n_{\text{Ca}(\text{OH})_2(f)} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{CH}_3\text{COOH}(i)} = 2 \cdot n_{\text{Ca}(\text{OH})_2(i)} \\ c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} V_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \end{array} \right\} c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{2 \times 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 30 \text{mL}}{15 \text{mL}} = 0,040 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

### Titulación de un ácido fuerte con base fuerte

En la titulación el ácido fuerte va reaccionando con la base fuerte para obtener una sal, de ácido fuerte y de base fuerte, más agua. Como la sal que se obtiene es una sal de ácido fuerte y base fuerte no se hidroliza. Al ir añadiendo la base sobre el ácido, hemos de considerar tres puntos importantes: antes de alcanzar el punto de equivalencia, en el punto de equivalencia y después del punto de equivalencia.

Reacción química en la titulación:  $v_A A_{\text{ácido}} + v_B B_{\text{base}} \rightleftharpoons v_C C_{\text{sal}} + v_D D_{\text{H}_2\text{O}}$



1º) Antes de alcanzar el punto de equivalencia: *Reacciona toda la base añadida* ( $n_{\text{B}(\text{final})} = 0$ ) con parte del ácido a titular. El cálculo de la concentración de los iones hidrógeno depende de la base añadida y será igual a

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+] = \frac{n_{A_f}}{V_f} \\ -\Delta n_A = -\frac{v_A}{v_B} \Delta n_B \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n_{A_f} - n_{A_i} = \frac{v_A}{v_B} (n_{B_f} - n_{B_i}) \\ n_{A_f} = n_{A_i} - \frac{v_A}{v_B} n_{B_i} = c_A V_A - \frac{v_A}{v_B} c_B V_B \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+] = \frac{n_{A_f}}{V_f} = \frac{c_A V_A - \frac{v_A}{v_B} c_B V_B}{V_A + V_B} \end{array} \right.$$

2º) En el punto de equivalencia: Se obtiene una sal de ácido fuerte y base fuerte, que no se hidroliza, y el pH será 7. Es decir, que el punto de equivalencia coincide con el punto de neutralización.

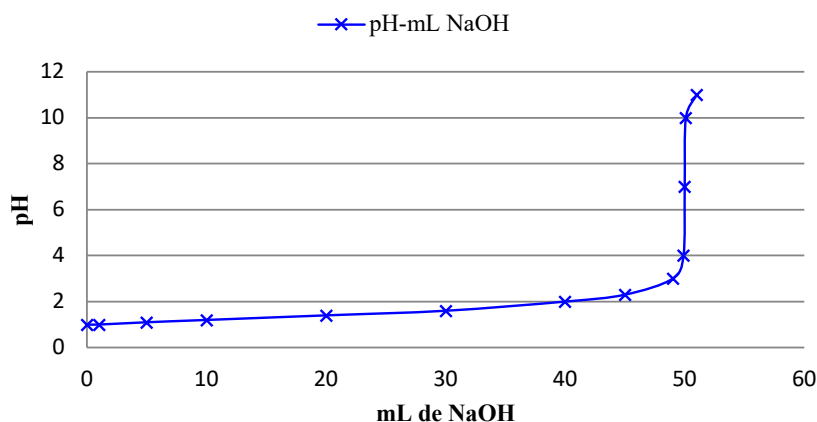
3º) Después del punto de equivalencia:  $[\text{HO}^-] = \frac{n_{B_f}}{V_f} = \frac{c_B V_B - \frac{v_B}{v_A} c_A V_A}{V_A + V_B}$

### Titulación de 50,0 mL de HCl 0,100 M con NaOH 0,100 M

Titulación de 50,0 mL de HCl 0,100 M con NaOH 0,100 M													
mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH	1	1	1,1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3	4	7	10	11

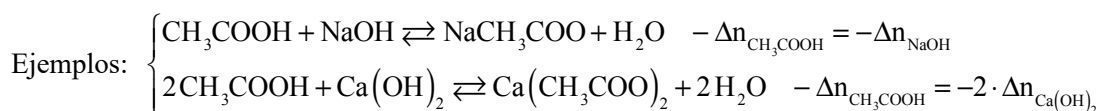


### Titulación de HCl con NaOH



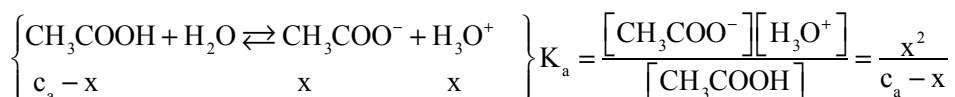
### Titulación de un ácido débil con base fuerte

Reacción química en la titulación:  $v_A A_{\text{ácido}} + v_B B_{\text{base}} \rightleftharpoons v_C C_{\text{sal}} + v_D H_2O$

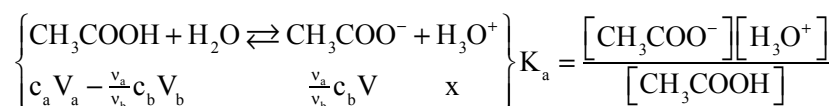


En esta titulación, el ácido débil va reaccionando con la base fuerte para obtener una sal, de ácido débil y base fuerte, más agua. Cuando reaccione todo el ácido con la base en la disolución tendremos la sal de ácido débil y base fuerte que se hidroliza y el pH será básico. La sal está constituida por la base conjugada del ácido débil (que es débil) y el ácido conjugado de la base fuerte (que es muy débil).

Por tanto, para un ácido débil  $CH_3COOH$  se establecerá el equilibrio químico entre el ácido débil y su base conjugada.



1º) Antes del punto de equivalencia:



$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_a \frac{c_a V_a - \frac{v_a}{v_b} c_b V_b}{\frac{v_a}{v_b} c_b V_b}$$

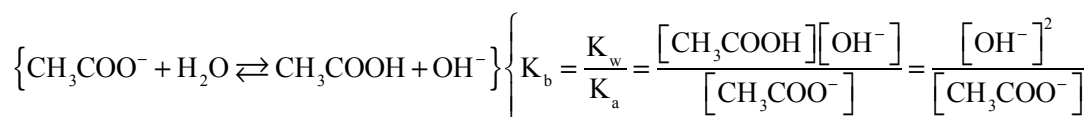
Si la concentración del ácido y de la base conjugada es igual entonces

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad \left\{ [CH_3COOH] = [CH_3COO^-] \right\} \left\{ [H_3O^+] = K_a \right\} \left\{ pH = pK_a \right.$$

2º) En el punto de equivalencia: Se obtiene una sal de ácido débil y base fuerte y el pH será mayor que 7. Es decir, que el punto de equivalencia no coincide con el punto de neutralización. Todo el ácido  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se ha transformado en la base conjugada  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , siendo la cantidad de sustancia de la base conjugada igual al del ácido inicial y su concentración

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_A V_A}{V_A + V_B}$$

El equilibrio nuevo:

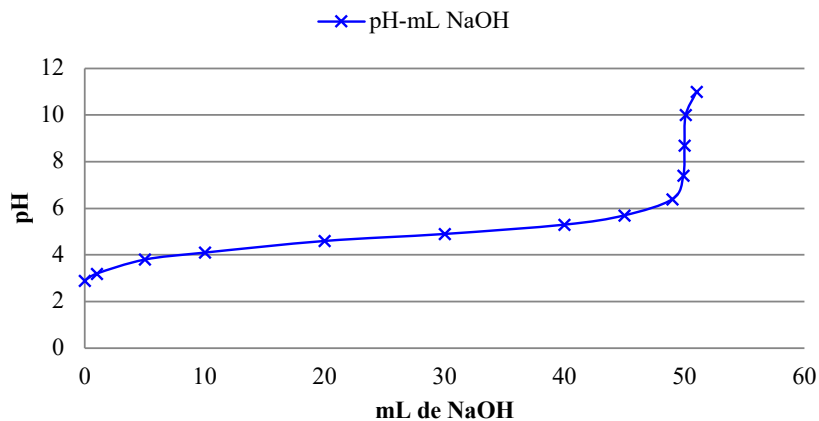


$$3^\circ) \text{ Después del punto de equivalencia: } [\text{HO}^-] = \frac{n_{Bf}}{V_f} = \frac{c_B V_B - \frac{V_B}{V_A} c_A V_A}{V_A + V_B}$$

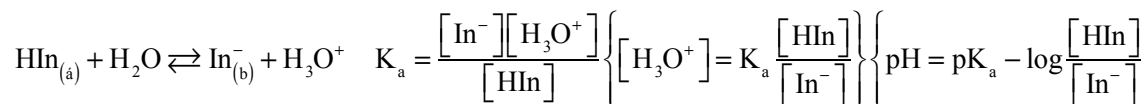
### **Titulación de 50,0 mL de $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,100 M con $\text{NaOH}$ 0,100 M**

Titulación de 50,0 mL de $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,100 M con $\text{NaOH}$ 0,100 M													
mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	2,9	3,2	3,8	4,1	4,6	4,9	5,3	5,7	6,4	7,4	<b>8,7</b>	10	11

### **Titulación de $\text{CH}_3\text{COOH}$ con $\text{NaOH}$**



**Indicadores:** Son sustancias ácidas que en medio ácido tienen un color y en medio básico tienen otro color.



Para que predomine un color la concentración de una de las formas, ácida o básica, ha de ser unas diez veces mayor. Por lo que el cambio de color de un indicador se detecta en un intervalo de unas dos unidades de pH. Por ejemplo, el indicador llamado fenolftaleína, en disolución ácida es incoloro y, en disolución básica es rosa. El cambio de color se produce en el intervalo de  $\text{pH} = 8$  a  $\text{pH} = 9,6$ .

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{HIn}] = 10[\text{In}^-] \\ \text{pH} = \text{pK}_a - \log 10 = \text{pK}_a - 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{HIn}] = \frac{1}{10}[\text{In}^-] \\ \text{pH} = \text{pK}_a + \log 10 = \text{pK}_a + 1 \end{array} \right\}$$

Los indicadores se utilizan para conocer si una disolución es ácida o básica y para determinar el punto de equivalencia en las titulaciones ácido-base. Para esto último hemos de utilizar un indicador que cambie de color en el punto estequiométrico o punto de equivalencia de la titulación que vayamos a realizar. Así, en la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte el  $\text{pH} = 7$  en el punto estequiométrico luego un indicador adecuado es el tornasol que es rojo en valores  $\text{pH} < 5$  y azul en valores de  $\text{pH} > 8$ , luego el cambio de color es aproximadamente a  $\text{pH} = 7$ .

### Ejecución de la titulación:

- 1) La disolución de concentración conocida se coloca en la bureta y se llama titulante.
- 2) Un volumen determinado de la disolución de concentración desconocida se coloca, con una probeta, en el matraz erlenmeyer.
- 3) En la titulación vamos añadiendo lentamente la disolución titulante hasta que reacciona totalmente la que vamos a analizar.
- 4) El punto en el cual el volumen exactamente correcto de titulante ha sido añadido para completar la reacción se le llama punto de equivalencia o punto estequiométrico de la titulación. Aunque el nombre punto estequiométrico es más apropiado.
- 5) En una titulación ácido-base el punto estequiométrico ocurre cuando suficiente agente titulante ha sido añadido para que haya reaccionado todo el agente a titular.
- 6) El punto estequiométrico se puede detectar mirando el cambio de color de una pequeña cantidad de un indicador ácido-base, que es una sustancia que cambia de color cuando se transforma de la especie ácida a la básica o viceversa.

## **6.10 Disoluciones acuosas de sales como equilibrios ácido-base**

### **6.10.1 Factores que afectan a la solubilidad**

La solubilidad de una sal, en una disolución, es un fenómeno de equilibrio dinámico entre la sal en la fase sólida y los iones en la disolución. Por tanto, la solubilidad de una sal se verá afectada por los factores que afecten al propio equilibrio de solubilidad. Los factores que afectan a la solubilidad son: la **temperatura**, la **concentración de algún ion común** a los iones de la sal y el **pH** de la disolución.

**Efecto del pH:** La solubilidad de ciertos compuestos muy poco solubles se altera variando el pH de la disolución. Por ejemplo, consideremos el compuesto hidróxido de níquel(II) en agua:

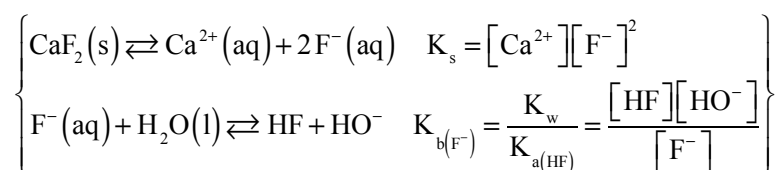


El equilibrio de solubilidad del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , contiene iones hidróxido en la disolución, por lo que la adición de iones hidróxido a la disolución, disminuirá la solubilidad del hidróxido de níquel(II). Es decir, el aumento del pH disminuye la solubilidad del hidróxido.

Por otra parte, la adición de iones oxonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) hará disminuir la concentración de iones hidróxido. Y, aplicando el principio de Le Chatelier, habrá un desplazamiento en el equilibrio hacia los

productos, por lo que aumentará la solubilidad del hidróxido. Es decir, la bajada del pH aumenta la solubilidad del hidróxido.

**Ejemplo de problema de aplicación del efecto del pH:** Consideremos una disolución saturada de fluoruro de calcio ( $pK_s = 9,77$ ) en agua a  $pH = 6$ . Al ser el ion fluoruro la base conjugada del ácido fluorhídrico ( $pK_a = 3,25$ ) tiene capacidad de aceptar protones, y en la disolución acuosa se encuentra en forma ácida (HF) y básica ( $F^-$ ). Por lo que la sal fluoruro de calcio aumenta la solubilidad en medio ácido o cuando disminuye el pH de la disolución. Analizando los equilibrios, de solubilidad y de acidez, se obtiene cuantitativamente que el aumento de la concentración del ion oxonio aumenta la solubilidad de la sal:



$$s = [\text{CaF}_2(aq)] = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}([\text{F}^-] + [\text{HF}])$$

$$s = \frac{1}{2} \left( [\text{F}^-] + \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HO}^-]} \right) = \frac{1}{2} [\text{F}^-] \left( 1 + \frac{K_w}{K_a} \frac{1}{[\text{HO}^-]} \right) = \frac{1}{2} [\text{F}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

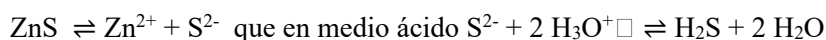
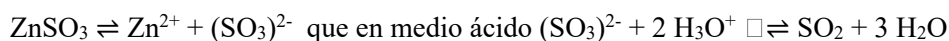
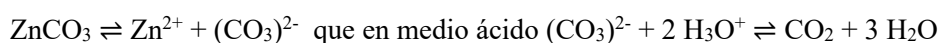
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = s \cdot \frac{4s^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2} = \frac{4s^3}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1}{4} K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2}$$

## 6.10.2 Solubilidad de precipitados

Después de que un precipitado de una sal muy poco soluble esté formado, puede ser necesario disolverlo para que los aniones se identifiquen en otra reacción. Por ejemplo, si una sal de plata precipita, puede ser necesario disolverla después para realizar un electroplateado como plata metálica.

Se puede conseguir la solubilidad de los precipitados por lo siguiente: a) alterando el pH; b) añadiendo un agente oxidante; c) añadiendo un agente para la formación de complejos; d) alterando la temperatura; e) el efecto del disolvente; f) la presencia de un electrolito inerte.

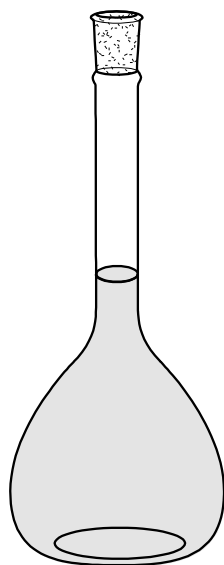
**El efecto del pH:** La solubilidad de ciertas sales muy poco solubles se puede controlar variando el pH de la disolución. Por ejemplo, cuando el anión del precipitado es una base débil, un aumento de la concentración de iones oxonio, en la disolución, provoca un aumento de la solubilidad. Así, los precipitados de carbonatos, sulfuros y sulfitos se pueden disolver al añadir un ácido ya que los aniones reaccionan para formar un gas.



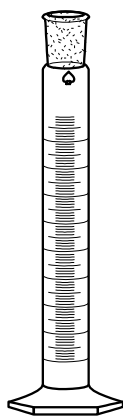
## 6.11 Prácticas

**Objetivos:** Conocer el material de laboratorio necesario para preparar una disolución y ejecutar los pasos para preparar cualquier tipo de disolución.

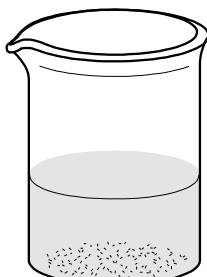
**Material:** Matraz aforado, pipeta, vaso de precipitado, balanza y varilla de agitar. Ácido clorhídrico comercial y hidróxido de sodio.



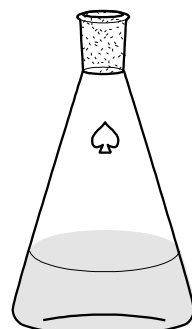
Matraz aforado



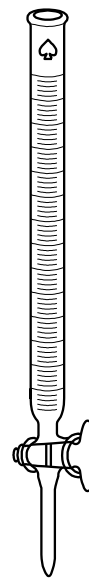
Probeta



Vaso de precipitado



Matraz erlenmeyer



Bureta

### Disoluciones:

1ª) Prepara 1 dm<sup>3</sup> (1 Litro) de una disolución de ácido clorhídrico en agua de concentración 0,10 M (0,10 mol/L) a partir de la disolución del ácido clorhídrico comercial.

#### **Pasos a seguir:**

1º) Determinar la concentración del ácido clorhídrico comercial a partir de los siguientes datos, que se encuentran en la etiqueta del bote del ácido clorhídrico comercial: densidad  $d = 1,18 \text{ g/mL}$ , riqueza **35% de HCl** en la disolución y peso molecular del HCl es 36,5.

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{1 \text{ L}} \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\text{Pm}(\text{HCl})} = \frac{(d \times V \times 0,35)}{\text{Pm}(\text{HCl})} \\ n_{\text{HCl}} = \frac{(1,18 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 1000 \text{ mL} \times 0,35)}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 11,3 \text{ mol} \end{array} \right\} c_{\text{HCl}} = \frac{11,3 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 11,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

2º) Calcular el volumen necesario del ácido comercial para preparar 1 L de disolución de HCl de concentración 0,1 M.

La cantidad de sustancia de HCl necesaria,  $n_{\text{HCl}}$ , para preparar la disolución nos permite determinar el volumen  $V_{\text{HCl}}$  que tenemos que tomar del ácido clorhídrico comercial para preparar la disolución pedida

$$n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = c'_{\text{HCl}} V'_{\text{HCl}} \left\{ V_{\text{HCl}} = \frac{c'_{\text{HCl}} V'_{\text{HCl}}}{c_{\text{HCl}}} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1000 \text{ mL}}{11,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 8,85 \text{ mL} \right.$$

3º) Coger con una pipeta de 10 mL la cantidad calculada  $V'_a$  en mL y la echamos en el matraz aforado de 1 L de capacidad (la pipeta debe vaciarse por efecto de la gravedad, es decir, sin forzar el vaciado).

4º) Enrasa con agua destilada. El enrase consiste en que la parte inferior del menisco (concavidad) coincida con la línea que marca el volumen, es decir, hasta la línea que nos marca 1 L. Debemos tener la precaución de que el ajuste final del enrase lo hagamos con una pipeta, llena de agua destilada, a fin de no pasarnos de la línea que marca 1 L de volumen.

2ª) Prepara 1 L de una disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,050 M.

#### **Pasos a seguir:**

1º) Determina la cantidad de sustancia a pesar del hidróxido de sodio del bote comercial, sabiendo que el peso molecular es de 40 g/mol.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{1 \text{ L}} = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \begin{cases} n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 0,050 \text{ mol} \\ m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} P_m = 0,050 \text{ mol} \times 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2 \text{ g} \end{cases}$$

2º) Pesar esa cantidad hasta la cifra significativa permitida por la balanza.

3º) Echa en un vaso de precipitado la cantidad pesada.

4º) Añadir al vaso unos 30 mL de agua destilada y la disolvemos totalmente agitando con la varilla.

5º) Echa en el matraz aforado de 1 L de capacidad y enrasar hasta 1 L.

#### **Representar la curva de titulación del CH<sub>3</sub>COOH-NaOH**

**Objetivo:** Realizar la curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte.

**Material:** Bureta de 50 mL, matraz erlenmeyer de 100 mL, papel indicador de pH, fenolftaleína, disolución de ácido acético 0,10 M y disolución de hidróxido de sodio 0,10 M.

#### **Pasos a seguir:**

1. Echar en un matraz erlenmeyer 25 mL de la disolución de ácido acético 0,10 M.
2. Añadir, dos o tres gotas, de fenolftaleína.
3. Medir el pH, con el papel indicador de la escala correspondiente.
4. Enrasar la bureta, de 50 mL, con la disolución de NaOH 0,10 M y medir el pH de dicha disolución.
5. Dejar caer, de la bureta, una determinada cantidad de la disolución de NaOH, en el interior del matraz erlenmeyer con la disolución de ácido acético y, al mismo tiempo, agitar el matraz erlenmeyer, para que la reacción del ácido con la base sea homogénea.
6. Medir el pH de la disolución que hay en el interior del matraz erlenmeyer y completar la tabla posterior.

Realizar la gráfica poniendo en el eje de ordenadas los valores de el pH medidos y en el eje de abscisas los mL de NaOH añadidos.

mL de NaOH añadidos	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	26,0
pH(disolución)												

### Titulación de un vinagre comercial con NaOH 0,1 M

**Objetivo:** Determinar la concentración en ácido acético de un vinagre corriente.

**Material:** Bureta de 50 mL, matraz erlenmeyer de 100 mL, fenolftaleina, vinagre y disolución de hidróxido de sodio 0,10 M.

#### **Pasos a seguir:**

1. Coger una muestra de 2 mL del vinagre y añadirla a un matraz erlenmeyer, diluyéndola con agua destilada hasta 20 mL de volumen.
2. Añadir 2 ó 3 gotas del indicador fenolftaleina.
3. Enrasar una bureta, de 50 mL de capacidad, con la disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,1 M.
4. Realizar la titulación hasta encontrar el punto de equivalencia, que es cuando cambia de color el indicador.
5. Realizar la titulación al menos tres veces.

Concent. \ Titulaciones	1ª	2ª	3ª
Conc. (g/100mL)			

**Cálculos para hallar la concentración del vinagre:**  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O}$

$$\text{P.E.: } n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}} \quad \left\{ c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{vinagre}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \right\} \left\{ c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{vinagre}}} \right.$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times \frac{60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10 \times 100 \text{ mL}} = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times \frac{60}{10} \left( \frac{\text{g}}{100 \text{ mL}} \right)$$

## **6.12 Cuestiones de «ácidos y bases»**

- 1) El concepto de ácido-base ha cambiado a lo largo de la historia de la Química. Explicar la definición propuesta por Brønsted-Lowry y sus ventajas con respecto a la anteriormente propuesta por Arrhenius. Explica qué son ácidos y bases conjugados. Proponer dos ejemplos de pares conjugados ácido-base, en uno de los cuales esté cargado el ácido y la base neutra y, en otro, que sea el ácido neutro y la base esté cargada.
- 2) Explica con ejemplo qué es una disolución reguladora y cómo efectúa su acción reguladora una disolución tampón.
- 3) En relación con el efecto de la adición de sales a una disolución acuosa, establecer una interpretación del fenómeno de hidrólisis y señalar las características de una disolución amortiguadora. Proponer un ejemplo.
- 4) En base a la teoría de Brønsted y Lowry razone si son ciertas o falsas las siguientes proposiciones: a) un ácido reacciona con su base conjugada formando la sal correspondiente y agua; b) la base conjugada de un ácido débil es una base fuerte; c) la diferencia entre un ácido y su base conjugada es un protón.
- 5) Clasifique las siguientes especies químicas como ácidos o como bases de Brønsted-Lowry: amoníaco, anión dihidrógenofosfato, anión sulfato, anión hipoclorito, anión amiduro.
- 6) Clasifique en ácidos y bases, según la teoría de Brønsted-Lowry, las siguientes especies: anión carbonato; catión amonio y anión fluoruro. Escribe la reacción que tiene lugar al disolverlas en agua y el par conjugado de cada una.
- 7) Defina el concepto de ácido y base según la teoría de Arrhenius. Clasifique, según la definición anterior, las siguientes especies escribiendo su disociación en agua:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{HClO}_3$  y  $\text{NaOH}$ .
- 8) En base a la teoría de Brønsted-Lowry, indique, de las siguientes especies químicas:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ;  $(\text{HCO}_3)^-$  ;  $(\text{CO}_3)^{2-}$  ;  $\text{HBr}$  ;  $\text{Br}^-$  ;  $\text{H}_2\text{O}$ . ¿Cuáles pueden actuar sólo como ácidos?. ¿Cuáles sólo como bases?. ¿Cuáles como ácidos y bases?.
- 9) Se dispone de cinco matraces que contiene cada uno de ellos disoluciones de las que se tiene la siguiente información: 1º)  $\text{pH} = 7$ ; 2º)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}$ ; 3º)  $\text{pOH} = 2$ ; 4º)  $[\text{HO}^-] = 10^{-6}$ ; 5º)  $\text{pH} = 1$ . Ordene dichos matraces de mayor a menor acidez.
- 10) Complete las siguientes reacciones entre pares ácidos y bases: a)  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \dots$ ; b)  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \dots$ ; c)  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \dots$ .
- 11) Indica tres ejemplos de ácidos y tres de bases en la teoría de Brønsted-Lowry que no lo sean en la de Arrhenius. Explica qué es el fenómeno de la hidrólisis.
- 12) Explica: a) la interpretación de la neutralización en las teorías de Arrhenius y de Brønsted-Lowry; b) las reacciones que demuestran por qué al disolver la sal acetato de sodio en agua aumenta el pH; c) qué es una disolución reguladora y cómo se prepara.
- 13) Explica: a) ¿por qué el agua es un disolvente anfiprótico neutro? ; b) las reacciones que demuestran por qué al disolver la sal cloruro de amonio en agua el pH se hace más ácido.



14) Considere cuatro disoluciones A, B, C y D caracterizadas por: A:  $[\text{HO}^-] = 10^{-13}$ ; B:  $\text{pH} = 3$ ; C:  $\text{pH} = 10$ ; D:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ . a) Ordénalas de menor a mayor acidez. b) Indique, razonadamente, cuáles son ácidas, básicas o neutras.

15) Justifique, mediante la formulación de las ecuaciones correspondientes, el carácter ácido, básico o neutro que presentarían las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias: a) cloruro de sodio; b) cloruro de amonio; c) acetato de sodio.

### **Problemas de «ácidos y bases»**

1) Tenemos una disolución de fluoruro de hidrógeno, de concentración 0,0010 M. Calcula el grado de disociación del HF en el equilibrio y el pH de la disolución. Dato:  $K_a(\text{HF}) = 10^{-3,25}$ . [ $\text{pH} = 3,28$ ; 52%]

2) Calcula el pH de la disolución acuosa del compuesto metanamina,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , si la concentración es 0,010 M. Datos:  $K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10^{-3,34}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ . [11,3]

3) Una disolución acuosa de ácido nitroso tiene el valor de  $\text{pH} = 3,0$ . Calcula la concentración de  $\text{HNO}_2$  en la disolución. Dato:  $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \times 10^{-4}$ . [0,0032 mol/L]

4) Se disuelven 0,170 g de amoniaco en 100 mL de agua, siendo el pH medido 11,12 a 25°C. Calcula la constante de basicidad del amoniaco a esa temperatura. Datos: (N) = 14; (H) = 1. [ $1,76 \cdot 10^{-5}$ ]

5) Calcula el grado de disociación del ácido metanoico en una disolución acuosa de concentración 0,030 mol/L y el pH de la misma. Dato:  $K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-3,75}$ . [0,074;  $\text{pH} = 2,65$ ]

6) Calcula el pH de una disolución acuosa de ácido cianhídrico, HCN, de concentración 0,0010 M. Datos: el HCN es un ácido muy débil y hay que considerar el equilibrio de autodisociación del agua;  $K_a(\text{HCN}) = 10^{-9,31}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ . [ $\text{pH} = 6,15$ ]

7) Determina el pH de una disolución acuosa de fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , de concentración 0,0010 M. Datos: el fenol es un ácido muy débil,  $K_a = 10^{-10}$ , y hay que considerar el equilibrio de autodisociación del agua,  $K_w = 10^{-14}$ . [6,5]

8) Calcula el pH de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, que es un ácido muy fuerte, de concentración  $1,00 \cdot 10^{-7}$  M. Considera que el ácido es muy fuerte pero a una concentración tan pequeña hay que considerar el equilibrio de autodisociación del agua  $K_w = 10^{-14}$ . [ $\text{pH} = 6,79$ ]

9) Un ácido débil está disociado un 3,0% en una disolución acuosa de concentración 0,0010 M. ¿Cuál será el grado de disociación en una disolución acuosa pero de concentración 0,0100 M y a la misma temperatura?. [0,96% ó 0,0096]

10) ¿Hasta qué volumen habrá que diluir 200 mL de una disolución acuosa de un ácido débil de concentración 0,050 M y de constante de acidez  $K_a = 1,0 \cdot 10^{-5}$  para que su grado de disociación se triplique?. [1.851,8 mL]

11) Calcula: a) el pH de 30 mL de HCl de concentración 0,02 M; b) el pH de 70 mL de NaOH de concentración 0,01 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. [a) 1,7; b) 12 y c) 11]

12) Calcula: a) el pH de 50 mL de HCl de concentración 0,01 M; b) el pH de 50 mL de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  de concentración 0,01 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. [a) 2; b) 12,3 y c) 11,7]

**13)** Calcula: a) el pH de 100 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentración 0,01 M; b) el pH de 10 mL de  $\text{NaOH}$  de concentración 0,02 M; c) el pH resultante de la mezcla de las disoluciones anteriores. Dato:  $\text{p}K_a = 4,75$ . [a] 3,38; b) 12,3 y c) 4,15]

**14)** Diluimos 0,0100 mol de la sal cianuro de sodio hasta obtener 1,0 L de disolución a  $25^\circ\text{C}$ . Calcula el pH de la disolución. Datos:  $K_a(\text{HCN}) = 10^{-9,31}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ . [10,65]

**15)** Una disolución de la sal cloruro de amonio tiene un pH de 6,21 a  $25^\circ\text{C}$ . Calcula la concentración de la sal. Datos:  $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-4,75}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ . [ $6,77 \cdot 10^{-4}$  mol/L]

**16)** Tenemos una disolución de concentración 0,020 M a  $25^\circ\text{C}$  de la sal acetato de sodio. Calcula: a) el pH; b) el grado de hidrólisis del anión acetato. Datos:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$ ;  $\text{p}K_w = 14,0$ . [a] pH = 8,53; b)  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ]

**17)** Tenemos una disolución reguladora que está formada por ácido acético y acetato de sodio, de concentraciones iguales a 0,500 M en el ácido y en la sal. Calcula el pH: a) de la disolución reguladora; b) resultante si a 1 L de la disolución reguladora le añadimos 0,020 mol de  $\text{NaOH}$  sólido; c) resultante si a 0,500 L de la disolución reguladora le añadimos 0,010 mol de  $\text{HCl}$ . Datos:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ . [a] 4,75; b) 4,78; c) 4,72]

**18)** ¿Cuántos gramos de cloruro de amonio son requeridos para preparar 250 mL de una disolución que tenga un pH de 5,5 a  $25^\circ\text{C}$ ? Datos:  $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-4,75}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ ; (Cl) = 35,5; (N) = 14; (H) = 1. [0,238 g]

**19)** ¿Cuántos gramos del compuesto acetato de sodio trihidratado, de fórmula  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , se han de añadir a 200 mL de una disolución de ácido acético, de concentración 0,0500 M y a  $25^\circ\text{C}$ , para aumentar el pH en una unidad?. Datos:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ ; (Na) = 23; (C) = 12; (O) = 16; (H) = 1. [0,2558 g]

**20)** Disponemos de dos matraces conteniendo cada uno 50 mL de una disolución de ácido acético de concentración 0,100 M. Calcula el pH en los siguientes casos: a) el inicial de cada uno; b) si el primero lo diluimos con agua hasta 1 L; c) si al segundo le añadimos 20,0 mL de una disolución de  $\text{NaOH}$  de concentración 0,050 M. Datos:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ . [a] pH = 2,88; b) 3,53; c) 4,15]

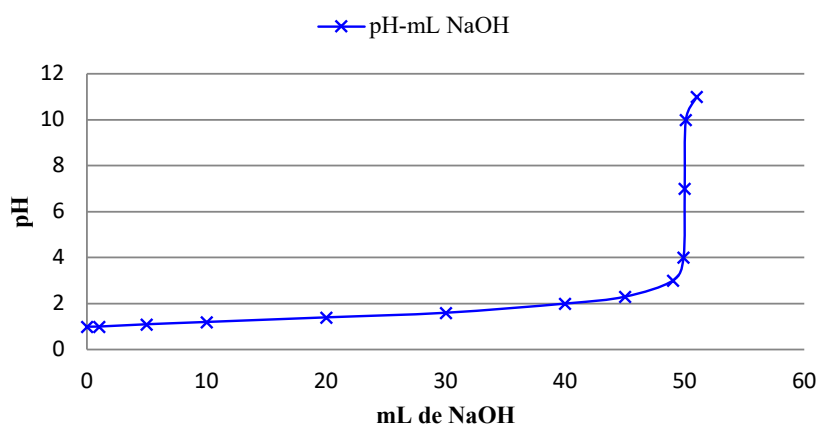
**21)** Calcula el pH de la disolución resultante al mezclar 50,0 mL de una disolución de  $\text{HCl}$  de concentración 0,0500 M con 50,0 mL de: a) agua; b) disolución 0,0400 M de  $\text{NaOH}$ ; c) disolución 0,0250 M de hidróxido de bario; d) disolución 0,0500 M de amoníaco. Dato:  $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-4,75}$ . [a] 1,60; b) 2,3; c) 7,0; d) 5,43]

**22)** Calcula el pH resultante al mezclar volúmenes iguales de tres disoluciones de ácido nítrico (ácido muy fuerte) que tienen de pH 1,2, 2,0 y 4,0, respectivamente. [1,6]

**23)** Calcula el cambio en el pH de 200 mL de una disolución reguladora, formada de amoníaco 0,170 M y de cloruro de amonio 0,187 M, cuando se le añaden: a) 20,0 mL de una disolución de  $\text{HCl}$  de concentración 0,100 M; b) 20,0 mL de una disolución de  $\text{NaOH}$  de concentración 0,100 M. Dato:  $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-4,75}$ . [a]  $\text{pH}_i = 9,21$ ;  $\text{pH}_f = 9,16$ ; b)  $\text{pH}_f = 9,26$ ]

**24)** Determina la curva de titulación de 50,0 mL de una disolución de  $\text{HCl}$  de concentración 0,100 M con una disolución de  $\text{NaOH}$  estándar 0,100 M, al añadirle los volúmenes, en mL, de  $\text{NaOH}$  siguientes: 1; 5; 10; 20; 30; 40; 45; 49; 49,9; 50; 50,1; 51. Resultados del problema:

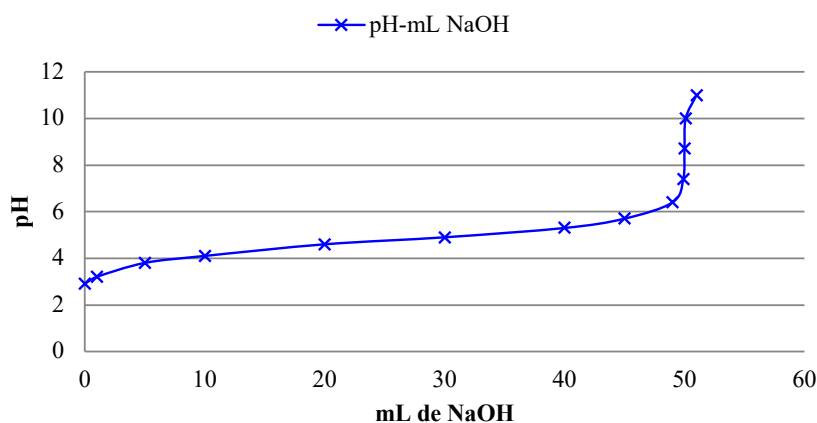
mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH	1	1	1,1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3	4	7	10	11

**Titulación de HCl con NaOH**

25) Determina la curva de titulación de 50,0 mL de una disolución de ácido acético de concentración 0,100 M con una disolución de NaOH estándar 0,100 M, al añadirle los volúmenes, en mL, de NaOH siguientes: 1; 5; 10; 20; 30; 40; 45; 49; 49,9; 50; 50,1; 51. Datos:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,75}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ .

Resultados del problema:

mL de NaOH	0	1	5	10	20	30	40	45	49	49,9	50	50,1	51
pH(CH <sub>3</sub> COOH)	2,9	3,2	3,8	4,1	4,6	4,9	5,3	5,7	6,4	7,4	8,7	10	11

**Titulación de CH<sub>3</sub>COOH con NaOH**

26) En los dos problemas anteriores, sobre las curvas de titulación, determina los puntos de equivalencia y los puntos de neutralización. Posteriormente, analiza cuál de los siguientes indicadores es el más conveniente para las titulaciones: a) fenolftaleína (8,0-9,8); b) timolftaleína (9,3-10,5); c) rojo fenol (6,8-8,2); d) azul de bromotimol (6,0-7,6).

27) A 25°C, una disolución acuosa de un ácido débil HA, tiene una constante de disociación de  $2,8 \cdot 10^{-7}$ . Calcule las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies químicas presentes en una disolución acuosa 0,1 M de HA. Describa el material necesario y el procedimiento a seguir para preparar 100 mL de la disolución anterior, si se dispone de un litro de disolución de HA 1 M. [pH = 3,78;  $C_{\text{HA}} = 0,099 \text{ M}$ ]

28) Calcule la masa de ácido acético que se debe disolver en agua para obtener 500 mL de una disolución que tenga un pH de 3,0. Describa el material y el procedimiento a seguir para preparar la disolución anterior. Datos:  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ; (H) = 1; (C) = 12; (O) = 16. [1,743 g]

29) Se dispone de 500 mL de una disolución que contiene 12,2 g de ácido benzoico. Calcule: i) la concentración en mol  $L^{-1}$  y el valor del pH de la disolución; ii) la cantidad de hidróxido de sodio 0,05 M necesaria para alcanzar el punto de equivalencia en la valoración de todo el ácido benzoico contenido en 100 mL de la disolución anterior. Datos:  $K_a$  (ácido benzoico) =  $6,3 \cdot 10^{-5}$ ; (H)=1; (C)=12; (O)=16; (Na)=23. [i) 0,2 M y pH = 2,45; ii) 400 mL]

30) Se desea determinar la pureza de un ácido acético comercial. Para ello se diluyen 60 g del mismo y a la disolución obtenida se le añaden 50 g de  $CaCO_3$ . Cuando cesa el desprendimiento de  $CO_2$ , se observa que quedan 2 g de  $CaCO_3$  sin reaccionar. a) Haga un análisis del problema, indicando la estrategia que va a seguir para su resolución, así como los principios teóricos, leyes o conceptos en que se ha basado para decidirse por ese método de resolución. b) Calcule la pureza del ácido acético comercial en tanto por ciento en peso. Datos:  $P_m(CaCO_3) = 100$ ;  $P_m(CH_3COOH) = 60$ . [96% de pureza]

31) Se tienen dos disoluciones, una obtenida disolviendo 0,6 g de hidróxido de sodio en 100 mL de agua y otra de ácido sulfúrico 0,25 M. Determina: a) el pH de cada una; b) el pH de la disolución resultante al mezclar 50 mL de cada una. Datos:  $P_m(NaOH) = 40$ . [a) 13,18 y 0,30; b) 0,76]

32) El pH de una disolución de hidróxido de potasio es 12. Calcule: a) la masa de hidróxido de potasio sólido usados en su preparación de 1 L de disolución y describa el material necesario para ello; b) el volumen de agua que hay que añadir a 1 L de la disolución anterior para que su pH sea 11. Dato:  $P_m(KOH) = 56$ . [a) 0,56 g; b) 9 L]

33) A temperatura ambiente, la densidad de una disolución de ácido sulfúrico del 24% de riqueza en peso es 1,17 g/mL. Calcule: a) la concentración en mol/L o molaridad de la disolución; b) el volumen de disolución necesario para neutralizar 100 mL de disolución 2,5 M de KOH. Datos:  $P_a(S) = 32$ ; (O) = 16; (H) = 1.

34) a) Calcule el volumen de agua que hay que añadir a 100 mL de una disolución 0,5 M de NaOH para que sea 0,3 M. b) Si a 50 mL de una disolución 0,3 M de NaOH añadimos 50 mL de otra de HCl 0,1 M, ¿qué pH tendrá la disolución resultante?. Suponga que los volúmenes son aditivos.

35) Disponemos de dos matraces: uno contiene 50 mL de una disolución acuosa de HCl 0,10 M, y el otro, 50 mL de una disolución acuosa de HCOOH diez veces más concentrado que el primero. Calcule: a) el pH de cada una de las disoluciones; b) el volumen de agua que se debe añadir a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo. Dato:  $K_a(HCOOH) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ . [a) pH = 1; pH = 1,88; b) 328,8 mL]

### **Problemas de disoluciones acuosas de sales como equilibrios ácido-base**

1) Calcule la solubilidad del acetato de plata ( $AgCH_3COO$ ) a 25°C, en el seno de las disoluciones amortiguadoras siguientes: a) pH = 2; b) pH = 6; c) pH = 11. Datos:  $pK_s(AgCH_3COO) = 2,4$ ;  $pK_a(CH_3COOH) = 4,75$ . [a) 1,50 M; b) 0,065 M; c) 0,063 M]

2) Calcule el pH de la disolución en el que la solubilidad de la sal fluoruro de calcio ( $CaF_2$ ) es igual a 100 mg/L ó 100 ppm. Datos:  $P_m(CaF_2) = 78,08$ ;  $K_a(HF) = 6,9 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_s(CaF_2) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ . [2,38]

3) A una disolución de tricloruro de cromo ( $CrCl_3$ ) de concentración 0,0100 M se le añade hidróxido de sodio (NaOH) sólido hasta que el pH sea 6,50. Determine si precipitará el trihidróxido de cromo,

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ , si la solubilidad del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  es de 0,13 mg/100 mL. Dato:  $P_m[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 103,0$ . [No precipitará ya que  $Q_i < K_s$ ]

4) Calcula la solubilidad molar del cianuro de plata ( $\text{AgCN}$ ) en una disolución amortiguadora de valor de  $\text{pH} = 7,0$ . Datos:  $\text{p}K_s(\text{AgCN}) = 13,80$ ;  $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9,4$ . [ $2,0 \cdot 10^{-6}$  mol/L]

5) Sea una disolución que contiene los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , con la misma concentración de valor  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,010$  mol/L. Queremos separar el catión  $\text{Fe}^{3+}$  del  $\text{Mg}^{2+}$ . Para ello sabemos que el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  es mucho menos soluble que el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , por lo que hacemos que el  $\text{Fe}^{3+}$  precipite en forma de hidróxido hasta que su concentración sea  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol/L, y que el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no haya precipitado aún. Calcula el intervalo de  $\text{pH}$  en el que hemos de mantener la disolución para que no precipite el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Datos:  $\text{p}K_s[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 37,2$ ;  $\text{p}K_s[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 11,05$ . [Entre 3,26 y 9,48]

6) El producto de solubilidad del dihidróxido de plomo,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , es de  $2,5 \cdot 10^{-13}$ , calcule: a) la solubilidad expresada en mol/L; b) el  $\text{pH}$  de la disolución saturada. [a)  $3,97 \cdot 10^{-5}$  mol/L; b)  $\text{pH} = 9,9$ ]

7) Una muestra de 7,33 g de cloruro de bario dihidratado puro, se disuelve en agua añadiéndosele después con una bureta disolución valorada de ácido sulfúrico. Esta última disolución tiene una concentración del 60% de riqueza en peso y una densidad aproximada de 1,5 g/mL. Se pide: a) formular la reacción que tiene lugar; b) la concentración en mol/L de la disolución de ácido sulfúrico; c) el volumen de esta en mL que se consumirá en la precipitación de todo el ion bario en la muestra.

### Cuestiones teóricas de ácido-base

1.- Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el  $\text{pH}$  de sus disoluciones. **b)** A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil. **c)** No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.

2.- **a)** ¿Cuál es la concentración en  $\text{HNO}_3$  de una disolución cuyo  $\text{pH}$  es 1? **b)** Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar 100 mL de disolución de  $\text{HNO}_3$  0,01 M a partir de la anterior.

3.- Explique cuál o cuáles de las siguientes especies químicas, al disolverse en agua, formará disoluciones con  $\text{pH}$  menor que siete. **a)** HF. **b)**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . **c)**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

4.- Tenemos 250 mL de una disolución de KOH 0,2 M. **a)** ¿Cuántos moles de KOH hay disueltos? **b)** ¿Cuántos gramos de KOH hay disueltos? **c)** Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar la disolución. Datos: masas atómicas: H = 1; O = 16; K = 39.

5.- **a)** ¿Cuál es el  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$ ? **c)** Describa el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución más diluida.

6.- Complete las ecuaciones siguientes e indique los pares ácido-base conjugados, según la teoría de Brönsted-Lowry: **a)**  $\text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \dots$ ; **b)**  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \dots$ ; **c)**  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \dots$

7.- **a)** Qué volumen de una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico se necesitará para neutralizar 50 mL de una disolución 0,05 M de hidróxido de sodio. **b)** Escriba la reacción de neutralización. **c)** Describa el procedimiento e indique el material necesario para llevar a cabo la valoración anterior.

8.- En 500 mL de una disolución acuosa 0,1 M de NaOH. **a)**Cuál es la concentración de  $\text{OH}^-$ . **b)**Cuál es la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . **c)**Cuál es su  $\text{pH}$ .

9.- Razone, mediante un ejemplo, si al disolver una sal en agua: **a)** Se puede obtener una disolución de pH básico. **b)** Se puede obtener una disolución de pH ácido. **c)** Se puede obtener una disolución de pH neutro.

10.- Dadas las siguientes especies químicas:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_3$ , justifique, según la teoría de Brønsted-Lowry: **a)** Cuáles pueden actuar sólo como ácidos. **b)** Cuáles pueden actuar sólo como bases. **c)** Cuáles pueden actuar como ácidos y como bases.

11.- En dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos HA y HB, se comprueba que  $[\text{A}^-]$  es mayor que la de  $[\text{B}^-]$ . Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: **a)** El ácido HA es más fuerte que HB. **b)** El valor de la constante de disociación del ácido HA es menor que el valor de la constante de disociación de HB. **c)** El pH de la disolución del ácido HA es mayor que el pH de la disolución del ácido HB.

12.- a) El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración 0,0050 M es 2'3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razone la respuesta. b) Explique si el pH de una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es mayor, menor o igual a siete.

13.- De los ácidos débiles  $\text{HNO}_2$  y  $\text{HCN}$ , el primero es más fuerte que el segundo. **a)** Escriba sus reacciones de disociación en agua, especificando cuáles son sus bases conjugadas. **b)** Indique, razonadamente, cuál de las dos bases conjugadas es la más fuerte.

14.- **a)** ¿Qué significado tienen los términos fuerte y débil referidos a un ácido o a una base?. **b)** Si se añade agua a una disolución de  $\text{pH} = 4$  ¿qué le ocurre a la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ?

15.- Justifique si las siguientes afirmaciones son correctas: **a)** El ion  $\text{HSO}_4^-$  puede actuar como ácido según la teoría de Arrhenius. **b)** El ion  $\text{CO}_3^{2-}$  es una base según la teoría de Brønsted y Lowry.

16.- **a)** Explique el procedimiento a seguir, indicando el material de laboratorio necesario, para preparar 250 mL de una disolución acuosa 0'2 M de  $\text{NaOH}$  (masa molecular = 40). **b)** ¿Cuál es la concentración de  $\text{OH}^-$ ?. **c)** ¿Cuál es su pH?

17.- **a)** El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración 0,0050 M es 2'3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razone su respuesta. **b)** Razone si el pH de una disolución acuosa de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  es mayor, menor o igual a 7.

18.- Justifique el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: **a)**  $\text{KCl}$ . **b)**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

19.- Razone y, en su caso, ponga un ejemplo si al disolver una sal en agua se puede obtener: **a)** Una disolución de pH básico. **b)** Una disolución de pH ácido.

20.- **a)** Escriba el equilibrio de ionización y la expresión de  $K_b$  para una disolución acuosa de  $\text{NH}_3$ . **b)** Justifique cualitativamente el carácter ácido, básico o neutro que tendrá una disolución acuosa de  $\text{KCN}$ , siendo  $K_a(\text{HCN}) = 6'2 \cdot 10^{-10}$ . **c)** Indique todas las especies químicas presentes en una disolución acuosa de  $\text{HCl}$ .

21.- **a)** Explique por qué el  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  genera pH básico en disolución acuosa. **b)** Indique cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies, cuando actúan como base en medio acuoso:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ .

22.- **a)** Escriba la reacción de neutralización entre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{HCl}$ . **b)** ¿Qué volumen de una disolución 0'2 M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se necesitará para neutralizar 50 mL de una disolución 0'1 M de  $\text{HCl}$ ?. **c)** Describa el procedimiento e indique el material necesario para llevar a cabo la valoración anterior.

- 23.- **a)** ¿Cuál es la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en 200 mL de una disolución acuosa 0'1 M de HCl? **b)** ¿Cuál es el pH? **c)** ¿Cuál será el pH de la disolución que resulta al diluir con agua la anterior hasta un litro?
- 24.- **a)** ¿Cuál es el pH de 100 mL de una disolución acuosa de NaOH 0'01 M? **b)** Si añadimos agua a la disolución anterior hasta un volumen de un litro ¿cuál será su pH?
- 25.- Utilizando la teoría de Brønsted-Lowry, justifique el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes especies: **a)**  $\text{CO}_3^{2-}$ ; **b)**  $\text{Cl}^-$ ; **c)**  $\text{NH}_4^+$ .
- 26.- Complete las siguientes reacciones e indique, según la teoría de Brønsted-Lowry, las especies que actúan como ácido o como base, así como sus correspondientes pares conjugados: **a)**  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \dots$ ; **b)**  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \dots$ ; **c)**  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \dots$ .
- 27.- Justifique, mediante la formulación de las ecuaciones correspondientes, el carácter ácido, básico o neutro que presentarían las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias: **a)** Cloruro de sodio. **b)** Cloruro de amonio. **c)** Acetato de sodio.
- 28.- **a)** Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar 500 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0'001 M a partir de otra 0'1 M. **b)** ¿Cuál es el pH de la disolución preparada?
- 29.- Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** En las disoluciones acuosas de las bases débiles, éstas se encuentran totalmente disociadas. **b)** Un ácido débil es aquél cuyas disoluciones son diluidas.
- 30.- Escriba las reacciones de hidrólisis de las siguientes sales e indique si el pH resultante será ácido, básico o neutro: **a)** NaCN (HCN es un ácido débil). **b)** KCl. **c)**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 31.- Considere cuatro disoluciones A, B, C y D caracterizadas por: A:  $[\text{OH}^-] = 10^{-13}$ ; B: pH = 3; C: pH = 10; D:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ . **a)** Ordénelas de menor a mayor acidez. **b)** Indique, razonadamente, cuáles son ácidas, básicas o neutras.
- 32.- **a)** Justifique, mediante la reacción correspondiente, el pH ácido de una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . **b)** Indique cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies cuando actúan como base en medio acuoso:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- 33.- **a)** Justifique, mediante la teoría de Brønsted-Lowry, el carácter ácido, básico o neutro que presentarán las disoluciones acuosas de las siguientes especies:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HNO}_2$ . **b)** Describa el procedimiento y el material necesario para llevar a cabo la valoración de una disolución acuosa de HCl con otra de NaOH.
- 34.- Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución en agua de las siguientes sales y clasifíquelas en ácidas, básicas o neutras: **a)**  $\text{KNO}_3$ ; **b)**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; **c)**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- 35.- **a)** ¿Qué volumen de disolución de NaOH 0'1 M se necesitaría para neutralizar 10 mL de disolución acuosa de HCl 0'2 M? **b)** ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia? **c)** Describa el procedimiento experimental y nombre el material necesario para llevar a cabo la valoración.
- 36.- Al calentar cloruro de amonio en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$ . Justifique cómo afectará a la posición del equilibrio: **a)** Una disminución de la presión total. **b)** La extracción de amoniaco del recipiente. **c)** La adición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido.

- 37.-** Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Las disoluciones acuosas de acetato de sodio dan un pH inferior a 7. **b)** Un ácido débil es aquél cuyas disoluciones son diluidas. **c)** La disociación de un ácido fuerte en una disolución diluida es prácticamente total.
- 38.-** Calcule el pH de 50 mL de: **a)** Una disolución acuosa 0'01 M de cloruro de hidrógeno. **b)** Una disolución acuosa 0'01 M de hidróxido de potasio. **c)** Una disolución formada por la mezcla de volúmenes iguales de las dos disoluciones anteriores
- 39.- a)** Explique por qué el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  genera un pH ácido en disolución acuosa. **b)** Indique cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies cuando actúan como base en medio acuoso:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ .
- 40.- a)** ¿Qué volumen de disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  2 M es necesario para neutralizar 25 mL de una disolución 0'5 M de  $\text{HNO}_3$ ? **b)** Justifique cuál será el pH en el punto de equivalencia. **c)** Describa el procedimiento experimental e indique el material y productos necesarios para llevar a cabo la valoración anterior.
- 41.- a)** El pH de una disolución acuosa de un ácido monoprótico (HA) de concentración 0,0050 M es 2'3. Razone si se trata de un ácido fuerte o débil. **b)** Justifique si el pH de una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es mayor, menor o igual a 7.
- 42.-** Justifique, mediante las reacciones correspondientes, el comportamiento de una disolución amortiguadora formada por ácido acético y acetato de sodio, cuando se le añaden pequeñas cantidades de: **a)** Un ácido fuerte, como  $\text{HCl}$ . **b)** Una base fuerte, como  $\text{KOH}$ .
- 43.-** Justifique, mediante las reacciones correspondientes: **a)** Qué le ocurre al equilibrio de hidrólisis que experimenta el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en disolución acuosa, cuando se añade  $\text{NH}_3$ . **b)** El comportamiento anfótero del  $\text{HCO}_3^-$  en disolución acuosa. **c)** El carácter ácido o básico del  $\text{NH}_3$  y del  $\text{SO}_3^{2-}$  en disolución acuosa.
- 44.-** Se dispone de una disolución acuosa saturada de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , compuesto poco soluble. **a)** Escriba la expresión del producto de solubilidad para este compuesto. **b)** Deduzca la expresión que permite conocer la solubilidad del hidróxido a partir del producto de solubilidad. **c)** Razone cómo varía la solubilidad del hidróxido al aumentar el pH de la disolución.
- 45.- a)** Ordene de menor a mayor acidez las disoluciones acuosas de igual concentración de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{KNO}_3$ . Razone su respuesta. **b)** Se tiene un ácido fuerte HA en disolución acuosa. Justifique qué le sucederá al pH de la disolución al añadir agua.
- 46.-** Al disolver en agua las siguientes sales:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , justifique mediante las reacciones correspondientes qué disolución es: **a)** Ácida. **b)** Básica. **c)** Neutra.
- 47.-** El hidróxido de magnesio es un compuesto poco soluble en agua. **a)** Escriba la expresión del producto de solubilidad del compuesto. **b)** Deduzca la expresión que relaciona la solubilidad con el producto de solubilidad del compuesto. **c)** Justifique cómo se modificará la solubilidad si se añade una cierta cantidad de hidróxido de sodio.
- 48.-** Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: **a)** Dos disoluciones acuosas de  $\text{pH} = 2$  de distintos ácidos siempre tienen la misma concentración de ácido. **b)** Una base débil es aquella cuyas disoluciones acuosas siempre son diluidas. **c)** La disociación de un ácido fuerte en agua es prácticamente total.



49.- Razone qué ocurrirá con el pH cuando: **a)** Se añade agua a una disolución acuosa de ácido fuerte. **b)** Se añade a 500 mL de una disolución acuosa de ácido fuerte 100 mL de la misma disolución. **c)** Se añade agua a una disolución acuosa de base fuerte.

50.- Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Una base fuerte es aquella cuyas disoluciones acuosas son concentradas. **b)** En las disoluciones acuosas de las bases débiles, éstas se encuentran totalmente disociadas. **c)** La disociación de un ácido fuerte en una disolución acuosa diluida es prácticamente total.

51.- Las constantes de acidez del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y del  $\text{HCN}$  en disolución acuosa son  $1,7 \cdot 10^{-5}$  y  $4,93 \cdot 10^{-10}$ , respectivamente. **a)** Escribe la reacción de disociación de ambos ácidos en disolución acuosa y las expresiones de la constante de acidez. **b)** Justifique cuál de ellos es el ácido más débil. **c)** Escribe la reacción química de acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry y justifica el carácter básico del cianuro de sodio.

52.- A  $25^\circ\text{C}$  la constante del equilibrio de solubilidad del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sólido es,  $K_s = 3,4 \cdot 10^{-11}$ . **a)** Establezca la relación que existe entre la constante  $K_s$  y la solubilidad ( $s$ ) del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . **b)** Explique, razonadamente, cómo se podría disolver, a  $25^\circ\text{C}$  y mediante procedimientos químicos un precipitado de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . **c)** ¿Qué efecto tendría sobre la solubilidad del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $25^\circ\text{C}$  la adición de cloruro de magnesio? Razone la respuesta.

53.- **a)** Escriba el equilibrio de hidrólisis del ion amonio, identificando en el mismo las especies que actúan como ácidos o bases de Brønsted-Lowry. **b)** Razone como varía la concentración de ion amonio al añadir una disolución de hidróxido de sodio. **c)** Razone como varía la concentración de iones amonio al disminuir el pH.

54.- Indique la diferencia entre: **a)** Un ácido fuerte y un ácido débil. **b)** Un ácido fuerte y un ácido concentrado. **c)** Un anfótero y un ácido.

55.- Justifique el pH de las disoluciones acuosas de las siguientes sales mediante las correspondientes reacciones de hidrólisis: **a)**  $\text{NaNO}_2$ ; **b)**  $\text{KCl}$ ; **c)**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

56.- Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** Como el producto de solubilidad del cloruro de plata es  $2,8 \cdot 10^{-10}$ , la solubilidad en agua de esta sal es  $3 \cdot 10^{-3}$  M. **b)** En toda disolución saturada de hidróxido de magnesio se cumple:  $K_s = [\text{OH}^-][\text{Mg}^{2+}]^2$ . **c)** Todos los hidróxidos poco solubles se hacen aún más insolubles en medio básico.

57.- **a)** Ordene de menor a mayor acidez las disoluciones acuosas de igual concentración de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{KNO}_3$ . Razone la respuesta. **b)** Se tiene un ácido débil HB en disolución acuosa. Justifique qué le sucederá al pH de la disolución cuando se le añade agua.

58.- Dadas las constantes de ionización de los siguientes ácidos:  $K_a(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$ . **a)** Indique razonadamente qué ácido es más fuerte en disolución acuosa. **b)** Escriba el equilibrio de disociación del  $\text{HCN}$  indicando cuál será su base conjugada. **c)** Deduzca el valor de  $K_b$  del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

59.- Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: **a)** Cuanto mayor sea la concentración inicial de un ácido débil, mayor será la constante de disociación. **b)** El grado de disociación de un ácido débil es independiente de la concentración inicial del ácido. **c)** Una disolución acuosa de cloruro de amonio tiene un pH básico.

60.- Justifique razonadamente cuáles de las siguientes disoluciones acuosas constituirían una disolución amortiguadora. **a)**  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ . Sabiendo que  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ . **b)**  $\text{HCN} + \text{NaCl}$ . Sabiendo que  $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$ . **c)**  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Sabiendo que  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**61.- a)** Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad en agua del  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . **b)** Escriba la relación entre solubilidad y  $K_s$  para el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . **c)** Razone cómo afecta a la solubilidad del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  un aumento del pH.

**62.-** Responda razonadamente: **a)** En una disolución acuosa 0,1 M de ácido sulfúrico. ¿Cuál es la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y de iones  $\text{OH}^-$ ? **b)** Sea una disolución acuosa 0,1 M de hidróxido de sodio. ¿Cuál es el pH de la disolución?. **c)** Sea una disolución de ácido clorhídrico y otra de la misma concentración de ácido acético. ¿Cuál de las dos tendrá mayor pH?. Dato:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

**63.-** Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones es verdadera o falsa: **a)** De acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry el carácter básico del amoníaco, en disoluciones acuosas, se debe a que acepta un grupo  $\text{OH}^-$  de la molécula de agua. **b)** Si el pH de una disolución de un ácido monoprótico fuerte es 2,17 la concentración molar de la disolución respecto a dicho ácido estará comprendida entre 0,001 y 0,01. **c)** En disoluciones acuosas el ion  $\text{HCO}_3^-$  se comporta como un electrolito anfótero.