

7

# Reacciones ácido-base



# Reacciones ácido-base

## 7

### PARA COMENZAR (página 207)

- **Investiga qué sustancias químicas componen la tinta.**
  - Pigmentos. Es el elemento que da color a la tinta. Representa una proporción del 15 %.
  - Vehículo. Es un barniz que se prepara a altas temperaturas. Transporta el pigmento desde el tintero hasta el sustrato. Es donde residen las propiedades del secado, penetración, viscosidad, resistencia, etc. Pueden ser de base mineral o de base vegetal. Últimamente predomina el uso de bases vegetales.
  - Aditivos que supondrían el 10 % del compuesto. Catalizador para acelerar el secado, como el cobalto, el manganeso, o el calcio; ceras para evitar el rozamiento, como el polietileno...
- **¿Por qué la celulosa del papel se altera en un ambiente ácido?**

Porque el sulfato de aluminio,  $Al_2(SO_4)_3$ , que se usaba para la mejor fijación de la tinta, reaccionaba con la humedad ambiental en una reacción de hidrólisis. Al tratarse de una sal de ácido fuerte y base débil genera un pH ácido.

En este ambiente la celulosa del papel, que es un polisacárido formado por monosacáridos, se descompone en fragmentos menores hidrogenándose. La hidrogenación ocurre más fácilmente en ambientes de pH bajo (ácido).
- **Investiga qué tipo de sustancias se usan hoy en día en las imprentas para que la tinta quede fija en el papel.**

Las resinas fijan los pigmentos al soporte de impresión.

### PRACTICA (página 208)

1. Con 100 mL de una disolución de  $HNO_3$  de concentración  $0,3 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . ¿Qué volumen de agua hay que añadir para transformarla en otra de concentración  $0,1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ?

Calcula la masa de soluto que hay en 100 mL de disolución:

$$c_1 = \frac{m_{\text{soluto}}}{V_{\text{Disolución, 1}}} \Rightarrow m_{\text{soluto}} = c_1 \cdot V_{\text{Disolución, 1}} = 0,3 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 30 \text{ g}$$

Para que la concentración sea  $0,1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , el volumen de la disolución ha de ser:

$$V_{\text{Disolución, 1}} = \frac{m_{\text{soluto}}}{c_1} = \frac{30 \text{ g}}{0,1 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 300 \text{ mL}$$

Como el volumen de la disolución inicial era de 100 mL, **se han de añadir 200 mL de agua** para obtener la disolución con la concentración deseada.

2. Calcula la molalidad de 2,5 g de ácido acético en 400 mL de agua. La densidad final es  $1,01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

La definición de molalidad es:

$$m = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{disolvente}} \text{ (kg)}}$$

Necesitas conocer la cantidad de soluto en mol y la masa de disolvente en kilogramos.

A partir del dato de la densidad, usa el volumen de disolvente (agua) para calcular la masa de disolvente:

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d \cdot V = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 400 \text{ mL} = 404 \text{ g} = 0,404 \text{ kg}$$

Usa la masa molar del ácido acético para después calcular la cantidad de soluto:

$$M(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 12,01 \cdot 2 + 1,008 \cdot 4 + 16,00 \cdot 2 = 60,052 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{solutos}} = 2,5 \text{ g de } \text{CH}_3\text{-COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{-COOH}}{60,052 \text{ g de } \text{CH}_3\text{-COOH}} = 0,0416 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOH}$$

Sustituye en la definición y opera:

$$m = \frac{n_{\text{solutos}}}{m_{\text{disolvente}} (\text{kg})} = \frac{0,0416 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{-COOH}}{0,404 \text{ kg de agua}} = \mathbf{0,103 \text{ M}}$$

### PRACTICA (página 209)

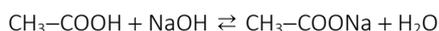
**3.** Con 9 mL de una disolución de hidróxido de sodio de concentración  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  se neutraliza el ácido acético presente en 5 mL de un vinagre comercial.

a) Determina la molaridad del ácido acético.

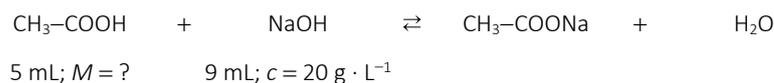
b) Calcula el porcentaje en masa de ácido acético en el vinagre.

Dato:  $d_{\text{vinagre}} \approx 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

a) Formula los compuestos y ajusta la reacción. Se trata de una reacción ácido-base en la que se obtiene sal más agua.



Los datos son:



Calcula ahora la concentración del ácido con la cantidad de NaOH consumida. Con el volumen y la concentración calcula la masa de NaOH:

$$c = \frac{m_{\text{solutos}}}{V_{\text{Disolución}}} \Rightarrow m_{\text{solutos}} = c \cdot V_{\text{Disolución}} = 20 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 9 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,18 \text{ g de NaOH}$$

Con la masa molar y la masa de NaOH, calcula la cantidad de NaOH:

$$M(\text{NaOH}) = 23,00 + 16,00 + 1,008 = 40,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} = 0,18 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40,008 \text{ g de NaOH}} = 4,499 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH}$$

Utiliza la estequiometría para calcular la cantidad de ácido acético:

$$n' = 4,499 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 4,499 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{CH}_3\text{-COOH}$$

Calcula ahora la molaridad del vinagre:

$$M = \frac{n_{\text{solutos}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} = \frac{4,499 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{CH}_3\text{-COOH}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,8998 \text{ M} \approx \mathbf{0,9 \text{ M}}$$

b) Calcula la pureza. Teniendo en cuenta la densidad del vinagre,  $d_{\text{vinagre}} \approx 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , calcula la masa de vinagre:

$$d_{\text{vinagre}} = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d_{\text{vinagre}} \cdot V \approx 1 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 5 \text{ mL} = 5 \text{ g de vinagre}$$

Calcula ahora la masa de ácido acético puro con la cantidad hallada en el apartado anterior y la masa molar:

$$M(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 12,01 \cdot 2 + 1,008 \cdot 4 + 16,00 \cdot 2 = 60,052 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = n \cdot M = 4,499 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{60,052 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,27 \text{ g de } \text{CH}_3\text{-COOH}$$

Compara ahora ambas masas (ácido acético puro y vinagre) para conocer el porcentaje en masa:

$$\% \text{ masa} = \frac{m_{\text{ácido acético}}}{m_{\text{vinagre}}} \cdot 100 = \frac{0,27 \text{ g de ácido}}{5 \text{ g de vinagre}} \cdot 100 = \mathbf{5,4\%}$$

**4. A temperatura ambiente, la densidad de una disolución de ácido sulfúrico del 30% de riqueza en masa es  $1,25 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Calcula:**

**a) Su molaridad.**

**b) El volumen de disolución necesario para neutralizar 80 mL de disolución 2,25 M de KOH.**

a) Calcula la masa de disolución empleando el dato de la densidad. Supón que disponemos de un volumen de litro:

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d \cdot V = 1,25 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 1000 \text{ mL} = 1250 \text{ g de disolución}$$

A partir del dato de la riqueza calcula la masa de ácido (en gramos):

$$\% \text{ masa} = \frac{m_{\text{soluta}}}{m_{\text{Disolución}}} \cdot 100 \Rightarrow m_{\text{soluta}} = \frac{\% \text{ masa}}{100} \cdot m_{\text{Disolución}} = \frac{30}{100} \cdot 1250 \text{ g} = 375 \text{ g de H}_2\text{SO}_4$$

Calcula la cantidad del ácido (en mol) usando la relación entre la masa y la masa molar:

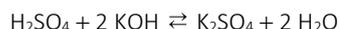
$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,008 \cdot 2 + 32,06 + 16,00 \cdot 4 = 98,076 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} = 375 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98,076 \text{ g de H}_2\text{SO}_4} = 3,824 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

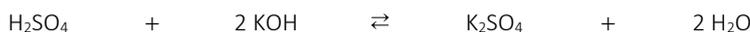
Por último, calcula la molaridad. Recuerda que supusimos inicialmente un litro de disolución:

$$M = \frac{n_{\text{soluta}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} = \frac{3,824 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} = \mathbf{3,82 \text{ M}}$$

b) Formula los compuestos y ajusta la reacción. Se trata de una reacción ácido-base en la que se obtiene la sal que proviene de la combinación de los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  más agua.



Los datos son:



$$V = ?; M = 3,82 \text{ M} \quad 80 \text{ mL}; M = 2,25 \text{ M}$$

Con el volumen y la molaridad, calcula la cantidad (en mol) de KOH:

$$[\text{KOH}] = \frac{n_{\text{KOH}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} \Rightarrow n_{\text{KOH}} = [\text{KOH}] \cdot V_{\text{Disolución}} (\text{L}) = 2,25 \text{ M} \cdot 0,08 \text{ L} = 0,18 \text{ mol de KOH}$$

Utiliza los coeficientes estequiométricos para encontrar la cantidad de ácido sulfúrico (en mol):

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,18 \text{ mol de KOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol de KOH}} = 0,09 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

Calcula el volumen a partir de la molaridad:

$$M = [\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} \Rightarrow V_{\text{Disolución}} (\text{L}) = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{0,09 \text{ mol}}{3,82356 \text{ M}} = 0,02354 \text{ L} \approx \mathbf{23,5 \text{ mL}}$$

**ACTIVIDAD (página 211)**

5. ¿Cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies cuando actúan como base en medio acuoso?

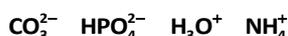


Como las especies se comportan como bases en medio acuoso, aceptan un protón del agua, generando los ácidos correspondientes:

- $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ . Su ácido conjugado es:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ . Su ácido conjugado es:  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ . Su ácido conjugado es:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**ACTIVIDADES (página 212)**

6. Empleando la teoría de Brönsted-Lowry, ¿cuál o cuáles de las siguientes especies pueden actuar solo como ácido, solo como base y como ácido o base? Escribe las reacciones ácido-base.



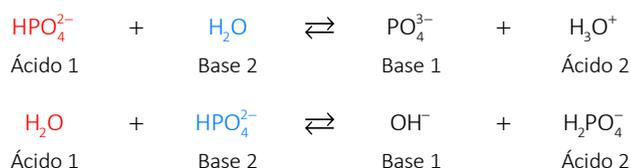
Según la teoría de Brönsted-Lowry:

- Un ácido es una especie química (molécula o ion) capaz de ceder iones  $\text{H}^+$  a una base. En disolución acuosa, es la especie capaz de ceder  $\text{H}^+$  al agua.
- Una base es una especie química (molécula o ion) capaz de captar iones  $\text{H}^+$  de un ácido. En disolución acuosa, especie capaz de captar  $\text{H}^+$  del agua.

El ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , actúa como una **base**, ya que capta iones  $\text{H}^+$  del agua:



El ion hidrogenofosfato,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , es un **anfótero**, ya que puede actuar como un ácido cediendo iones  $\text{H}^+$  o como una base captándolos:



El ion oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , actúa como un **ácido**, ya que cede iones  $\text{H}^+$  al agua:



El ion amonio,  $\text{NH}_4^+$ , actúa como un **ácido**, ya que cede iones  $\text{H}^+$  al agua:



7. Las siguientes reacciones se producen espontáneamente en el sentido de izquierda a derecha.



Con el uso de la teoría de Brönsted-Lowry, ordena de mayor a menor el carácter ácido de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Como las reacciones se producen espontáneamente hacia la derecha, la tendencia es que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cede un protón para formar el ion  $\text{HSO}_4^-$ . De la primera reacción se deduce que el ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es un ácido más fuerte que el ion hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ .

Como el equilibrio se desplaza hacia la derecha, la tendencia es que el ion  $\text{HSO}_4^-$  cede un protón al  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . De la segunda reacción se deduce que el ion hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ , es un ácido más fuerte que el ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

El orden de mayor a menor carácter ácido es:



## ACTIVIDADES (página 215)

### 8. Razona si las afirmaciones son ciertas o falsas:

a) Una disolución de pH trece es más básica que otra de pH ocho.

b) Cuanto menor es el pH de una disolución, mayor es su acidez.

a) Recuerda la definición de pH:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ . A una disolución de  $\text{pH} = 13$  le corresponde una concentración de oxonio,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13}$  M. A una disolución de  $\text{pH} = 8$  le corresponde  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8}$  M. Cuanto mayor es la concentración de oxonio, mayor es la acidez; y viceversa. Siendo que  $10^{-8}$  M  $>$   $10^{-13}$  M, entonces la afirmación es **verdadera**, la disolución de  $\text{pH} = 13$  tiene menor concentración de protones y es más básica.

b) Esta afirmación es **verdadera**, ya que, según la definición, cuanto menor es el pH, mayor es la concentración de protones de una especie y, por tanto, mayor es su acidez.

### 9. Indica cuáles de las siguientes afirmaciones sobre una disolución acuosa de un ácido son ciertas.

Razona tu respuesta:

a) El pH de la disolución es básico.

b) El producto  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  de la disolución es  $10^{-14}$  M.

c) La concentración de protones en disolución es mayor que  $10^{-7}$  M.

d) El pOH es menor que el pH.

a) Esta afirmación es **falsa**. Si se trata de una disolución ácida, el pH no puede ser básico. Deberá ser menor que 7 y, por tanto, ácido.

b) Esta afirmación es **verdadera**. En todas las disoluciones acuosas se cumple siempre que el producto de la concentración de iones oxonio multiplicado por la concentración de iones hidroxilo, a 25 °C, es  $10^{-14}$ . Esta igualdad se conoce como «producto iónico del agua».

c) Esta afirmación es **verdadera**. Las disoluciones acuosas de un ácido tienen  $\text{pH} < 7$  y, por tanto,  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$  M.

d) Esta afirmación es **falsa**. Siempre se cumple que  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . Si en una disolución ácida el pH es menor que 7, el pOH debe ser mayor que 7. En estos casos el pOH es mayor que el pH.

### 10. De cuatro disoluciones, A, B, C y D, conocemos los siguientes datos:

A:  $[\text{OH}^-] = 10^{-13}$

B:  $\text{pH} = 3$

C:  $\text{pH} = 10$

D:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$

a) Ordénalas de menor a mayor acidez.

b) Explica cuáles son ácidas, básicas o neutras.

Para poder compararlas es necesario que todos los datos estén en la misma escala. Pasamos todo a la escala de pH:

A:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-13} = 13$ . Como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , entonces:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 13 = 1$ .

B:  $\text{pH} = 3$ .

C:  $\text{pH} = 10$ .

D:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7$ .

a) Cuanto mayor es la acidez, mayor es  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y menor es el pH. El orden de menor a mayor acidez es:

$$\text{C (pH} = 10) < \text{D (pH} = 7) < \text{B (pH} = 3) < \text{A (pH} = 1)$$

b) El pH = 7 es el valor de las disoluciones neutras y separa las disoluciones ácidas, con pH < 7, de las básicas, con pH > 7. Por eso las disoluciones de este ejercicio son:

C (pH = 10) ⇒ básica

D (pH = 7) ⇒ neutra

B (pH = 3) y A (pH = 1) ⇒ ácidas

### ACTIVIDAD (página 216)

**11. El rojo de fenol es un indicador ácido-base cuya forma ácida es amarilla y su forma alcalina es roja. Sabiendo que el intervalo de viraje es 6-8, ¿de qué color serán una disolución de NaOH 0,1 M y una de HClO<sub>4</sub> 0,02 M a las que se ha añadido este indicador?**

Lo primero es determinar el pH de las dos disoluciones conociendo el valor de la concentración.

La disolución de NaOH de concentración 0,1 M se disocia completamente, de tal manera que  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$ . Luego:

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

El valor de pH indica que la disolución es alcalina. Según la información del indicador, la disolución es de **color rojo**.

Por otra parte, la disolución de HClO<sub>4</sub> de concentración 0,02 M se disocia completamente, de tal manera que  $[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] = 0,02 \text{ M}$ . Luego:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,02 = 1,699$$

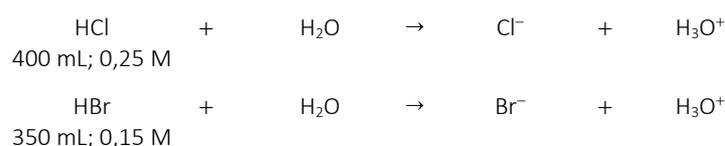
El valor de pH indica que la disolución es ácida. Según la información del indicador, la disolución es de **color amarillo**.

### ACTIVIDADES (página 218)

**12. Se toman 400 mL de una disolución de HCl 0,25 M. Por otra parte, se toman 350 mL de una disolución de HBr 0,15 M. Se mezclan ambas y se añade agua hasta 1 L. Calcula el pH de la disolución resultante.**

Como se trata de dos ácidos fuertes, se disociarán por completo en disolución acuosa.

Los ácidos fuertes se expresan con reacciones irreversibles, pues en disolución acuosa se disocian completamente:



En la estequiometría de las reacciones se puede ver que la proporción es mol a mol.

Calcula la cantidad de cada uno de ellos en sus respectivas disoluciones y tendrás la cantidad de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> que aporta cada disolución:

$$[\text{HCl}] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \cdot V_{\text{Disolución}} (\text{L}) = 0,25 \text{ M} \cdot 0,4 \text{ L} = 0,1 \text{ mol de HCl}$$

Luego, por la estequiometría hay 0,1 mol de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> procedente de la primera disolución.

$$[\text{HBr}] = \frac{n_{\text{HBr}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} \Rightarrow n_{\text{HBr}} = [\text{HBr}] \cdot V_{\text{Disolución}} (\text{L}) = 0,15 \text{ M} \cdot 0,35 \text{ L} = 0,0525 \text{ mol de HBr}$$

Luego, por la estequiometría hay 0,0525 mol de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> procedente de la segunda disolución.

Al mezclar ambas disoluciones habrá en total:

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,1 \text{ mol} + 0,0525 \text{ mol} = 0,1525 \text{ mol de H}_3\text{O}^+$$

Calcula la concentración de la disolución resultante sabiendo que se completa con agua hasta 1 L:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V(\text{L})} = \frac{0,1525 \text{ mol de H}_3\text{O}^+}{1 \text{ L}} = 0,1525 \text{ M}$$

Calcula ahora el pH con su definición:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [0,1525] = \mathbf{0,82}$$

### 13. Contesta a las preguntas:

- a) **¿Cuál es la concentración en  $\text{HNO}_3$  de una disolución cuyo pH es 1,5?**  
 b) **¿Cómo preparar 150 mL de una disolución de  $\text{HNO}_3$   $10^{-2}$  M a partir de la anterior?**

a) Construye la tabla:

	$\text{HNO}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_3^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	$M$						
Concentración final					$M$		$M$

A partir del pH de la disolución puedes calcular la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,5} = 0,0316$$

Como se trata de un ácido fuerte que se disocia por completo en disolución acuosa.

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

b) Al diluir una disolución se cumple:

$$n_{\text{solut}, \text{concentrada}} = n_{\text{solut}, \text{diluida}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

Por tanto:

$$V_{\text{con}} = \frac{M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}}{M_{\text{con}}} = \frac{M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}}{10^{-\text{pH}}} = \frac{0,01 \text{ M} \cdot 0,15 \text{ L}}{10^{-1,5} \text{ M}} = 0,0474 \text{ L} = \mathbf{47,4 \text{ mL}}$$

### ACTIVIDADES (página 220)

- 14. El ácido fórmico (ácido metanoico) es un ácido débil que inyectan algunas especies de hormigas al morder (hormiga en latín es *formica*, de ahí su nombre). La constante de acidez del ácido fórmico es  $1,8 \cdot 10^{-4}$ . Si tenemos una disolución de ácido fórmico cuyo pH es 2,63, calcula:**

- a) **La concentración inicial de la disolución de ácido fórmico.**  
 b) **La concentración de iones hidroxilo en el equilibrio.**  
 c) **El grado de disociación del ácido.**

a) Construye la tabla:

	$\text{HCOOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HCOO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	$C_i$						
Concentración final	$C_i - x$				$x$		$x$

A partir del pH de la disolución puedes calcular el valor de  $x$ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,63} = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Para calcular la concentración inicial del ácido utilizamos la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x^2}{C_i - x} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(2,34 \cdot 10^{-3})^2}{C_i - 2,34 \cdot 10^{-3}}$$

Resuelve la ecuación y encuentras que la concentración inicial de ácido fórmico es:  $C_i = \mathbf{0,033 \text{ M}}$ .

b) La concentración de iones hidroxilo  $[\text{OH}^-]$  en el equilibrio. Usando el producto iónico del agua, se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,34 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{4,27 \cdot 10^{-12} \text{ M}}$$

c) Para calcular el grado de disociación del ácido calcula el cociente entre la concentración de oxonio y la concentración inicial del ácido fórmico:

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \frac{2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{0,033 \text{ M}} = \mathbf{0,071}$$

**15. Dos disoluciones acuosas con la misma concentración, la primera de ácido acético,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , y otra de ácido salicílico,  $K_a = 1,0 \cdot 10^{-3}$ . Contesta.**

a) ¿Qué ácido es más débil?

b) ¿Qué disolución tiene menor pH?

a) El ácido más débil es el que tiene la constante de disociación más pequeña, ya que estará menos disociado y habrá menor cantidad de protones en disolución. Por tanto, **el más débil es el ácido acético.**

b) Como el  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , cuanto mayor sea la concentración de protones, y, por tanto, la constante de disociación del ácido, menor será su pH. En este caso, **el ácido salicílico tiene menor valor de pH.**

**16. El fluoruro de hidrógeno tiene una constante de acidez  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-4}$ . Al disolver 2,00 g de HF en cierta cantidad de agua el pH de la disolución es 2,5.**

a) ¿Qué volumen tiene la disolución?

b) ¿Cuál sería el pH de esta disolución si se añade agua hasta llegar a un volumen de 10 L?

a) Calcula la cantidad de fluoruro de hidrógeno iniciales:

$$M(\text{HF}) = 1,008 + 19,00 = 20,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = 2,00 \text{ g de HF} \cdot \frac{1 \text{ mol de HF}}{20,008 \text{ g de HF}} = 0,10 \text{ mol de HF}$$

Construye la tabla:

	HF	+	H <sub>2</sub> O	⇌	F <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	$\frac{0,10}{V}$						
Concentración final	$\frac{0,10-x}{V}$				$\frac{x}{V}$		$\frac{x}{V}$

Para calcular la concentración inicial del ácido utiliza el valor de la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{0,10-x}{V}} = \frac{x^2}{V \cdot (0,10-x)} = 6,3 \cdot 10^{-4} \quad [1]$$

A partir del pH de la disolución podemos calcular  $[H_3O^+]$  en el equilibrio y relacionar el valor de  $x$  y el volumen:

$$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow \frac{x}{V} = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \Rightarrow x = 3,16 \cdot 10^{-3} \cdot V$$

Sustituye en [1], simplifica y opera:

$$K_a = \frac{(3,16 \cdot 10^{-3})^2 \cdot V}{0,10 - (3,16 \cdot 10^{-3} \cdot V)} = 6,3 \cdot 10^{-4} \Rightarrow V = \mathbf{5,25 L}$$

b) Al diluir una disolución se cumple:

$$n_{concentrada} = n_{diluida} \Rightarrow M_{con} \cdot V_{con} = M_{dil} \cdot V_{dil}$$

Calcula a partir de la concentración de  $H_3O^+$  para poder hallar a continuación el pH:

$$M_{dil} = \frac{M_{con} \cdot V_{con}}{V_{dil}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-3} M \cdot 5,25 L}{10 L} = 1,66 \cdot 10^{-3} M$$

Luego, el pH de la concentración diluida es:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,66 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,78}$$

### ACTIVIDAD (página 221)

**17.** El ion hidrogenosulfato es anfótero. Escribe, con los nombres, todas las especies que participan en la reacción con agua cuando el ion actúa como ácido o como base. Identifica los pares ácido-base para las dos reacciones anteriores.

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

Su comportamiento es ácido cuando cede su protón al agua.



El par conjugado es:  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ .

Su comportamiento es básico cuando acepta un protón del agua.



En este otro caso, el par conjugado es:  $\text{HSO}_4^- / \text{H}_2\text{SO}_4$ .

### ACTIVIDAD (página 222)

**18.** El pH de 1,5 L de disolución acuosa de hidróxido de litio es 13. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcula:

- Los gramos de hidróxido que se han utilizado para prepararla.
- El volumen de agua que hay que añadir a la disolución anterior para que su pH sea 12.

a) Construye la tabla:

	LiOH	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}^+$	+	$\text{OH}^-$
Concentración inicial	M				
Concentración final			M		M

A partir del pH de la disolución calcula el pOH:

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - pH = 14 - 13 = 1$$

Calcula la concentración de  $\text{OH}^-$ :

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ M}$$

Al ser una base fuerte la concentración de hidróxido de litio inicial coincide con la concentración de  $\text{OH}^-$  en el equilibrio. Por eso puedes calcular la cantidad inicial de  $\text{LiOH}$ :

$$[\text{LiOH}] = \frac{n}{V} \Rightarrow n = [\text{LiOH}] \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 1,5 \text{ L} = 0,15 \text{ mol de LiOH}$$

Y a partir de la cantidad (en mol), usando la masa molar, calcula la masa (en gramos) de hidróxido de litio usada para preparar la disolución:

$$M(\text{LiOH}) = 6,94 + 1,008 + 16,00 = 23,948 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = n \cdot M = 0,15 \text{ mol de LiOH} \cdot \frac{23,948 \text{ g de LiOH}}{1 \text{ mol de LiOH}} = \mathbf{3,59 \text{ g de LiOH}}$$

- b) Cuando diluimos una disolución, se cumple que la cantidad de soluto es la misma en la disolución concentrada,  $n_{\text{con}}$ , como en la diluida,  $n_{\text{dil}}$ :

$$n_{\text{con}} = n_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

Como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , para que el pH valga 12, el pOH debe ser 2. Por eso la concentración de hidróxido,  $\text{OH}^-$ , y la de hidróxido de litio,  $\text{LiOH}$ :

$$M = [\text{LiOH}] = [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ M}$$

Sustituye los datos para calcular el volumen de la disolución diluida:

$$V_{\text{dil}} = \frac{M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}}}{M_{\text{dil}}} = \frac{0,1 \text{ M} \cdot 1,5 \text{ L}}{0,01 \text{ M}} = 15 \text{ L}$$

Como ya teníamos 1,5 L de disolución concentrada, suponiendo que los volúmenes son aditivos:

$$V_{\text{dil}} = V_{\text{con}} + V_{\text{agua}} \Rightarrow V_{\text{agua}} = V_{\text{dil}} - V_{\text{con}} = 15 \text{ L} - 1,5 \text{ L} = \mathbf{13,5 \text{ L}}$$

### ACTIVIDADES (página 223)

- 19.** Se disuelven 20 L de  $\text{NH}_3(\text{g})$  a 10 °C y 2 atm de presión en una cantidad de agua suficiente para alcanzar 4,5 L de disolución. Calcula el grado de disociación del amoníaco y su pH. Dato:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A partir de la ecuación de estado de los gases ideales calcula la cantidad inicial (en mol) de amoníaco:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 20 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (10 + 273) \text{ K}} = 1,724 \text{ mol}$$

Teniendo en cuenta que se añade agua suficiente para que el volumen de la disolución sea de 4,5 L, la concentración inicial de amoníaco es:

$$[\text{NH}_3] = \frac{n}{V} = \frac{1,724 \text{ mol}}{4,5 \text{ L}} = 0,383 \text{ M}$$

Construye la tabla:

	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
Concentración inicial (M)	0,383						
En reacción (M)	$-0,383 \cdot \alpha$				$+0,383 \cdot \alpha$		$+0,383 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio (M)	$0,383 \cdot (1 - \alpha)$				$0,383 \cdot \alpha$		$0,383 \cdot \alpha$

De la expresión de  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0,383 \cdot \alpha)^2}{0,383 \cdot (1 - \alpha)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Resuelve la ecuación:  $\alpha = \mathbf{0,006832}$ .

Conocida  $\alpha$ , calcula la concentración de  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{OH}^-] = 0,383 \cdot \alpha = 0,383 \cdot 6,832 \cdot 10^{-3} = 2,617 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Calcula el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,617 \cdot 10^{-3}) = 2,58$$

A partir del producto de solubilidad del agua, calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,58 = 11,42 \approx \mathbf{11,4}$$

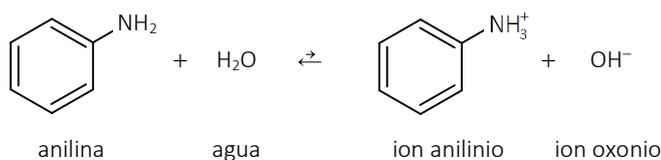
**20.** La anilina es una base muy débil que se disocia en agua resultando el ion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$ . Si la constante de ionización de la anilina en agua es  $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$ , y se añaden 9,3 g de anilina en agua hasta obtener 250 mL de disolución, calcula:

a) La ecuación ajustada.

b) El grado de disociación.

c) El pH de la disolución resultante.

a)



b) A partir de la masa molar, calcula la cantidad de anilina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ :

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2) = 12,01 \cdot 6 + 1,008 \cdot 7 + 14,01 = 93,126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = m \cdot M = 9,3 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2}{93,126 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2} = 0,0999 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$$

Luego, la concentración de la anilina en la disolución es:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2] = \frac{n}{V} = \frac{0,0999 \text{ mol}}{0,250 \text{ L}} = 0,3994 \text{ M}$$

Construye la tabla:

Concentración inicial (M)	0,3994			
En reacción (M)	$-0,3994 \cdot \alpha$		$+0,3994 \cdot \alpha$	$+0,3994 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio (M)	$0,3994 \cdot (1 - \alpha)$		$0,3994 \cdot \alpha$	$0,3994 \cdot \alpha$

De la expresión de  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]} = \frac{(0,3994 \cdot \alpha)^2}{0,3994 \cdot (1 - \alpha)} = 4,3 \cdot 10^{-10}$$

Resuelve la ecuación y queda que el grado de disociación:  $\alpha = \mathbf{3,28 \cdot 10^{-5}}$ .

Nota: Por las condiciones del problema, puedes hacer la aproximación  $1 - \alpha \approx 1$  y simplificar los cálculos.

- c) Conocido  $\alpha$ , calcula la concentración de  $\text{OH}^-$ .

$$[\text{OH}^-] = 0,3994 \cdot \alpha = 0,3994 \cdot 3,28 \cdot 10^{-5} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Calcula el pOH con su definición:

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

A partir del producto de solubilidad del agua, calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,88 = \mathbf{9,12}$$

### ACTIVIDAD (página 224)

- 21.** Los ácidos orgánicos monopróticos: **úrico, benzoico, láctico y butanoico**, tienen respectivamente  $K_a$ :  $5,1 \cdot 10^{-6}$ ,  $6,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-5}$ .

a) **Ordénalos en orden creciente de acidez en disolución acuosa.**

b) **¿Cuál de sus bases tiene menor valor de  $K_b$ ?**

c) **¿Cuál es la base conjugada más fuerte?**

**Justifica tus respuestas.**

Construye una tabla ordenada de mayor a menor de los valores de  $K_a$ :

Ácido	láctico	benzoico	butanoico	úrico
$K_a$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$

- a) Los ácidos se pueden ordenar en función de su  $K_a$ . Cuanto menor es  $K_a$ , el ácido es más débil:

$$5,1 \cdot 10^{-6} < 1,5 \cdot 10^{-5} < 6,6 \cdot 10^{-5} < 1,4 \cdot 10^{-4}$$

**ácido úrico < ácido butanoico < ácido benzoico < ácido láctico**

- b) Cuanto mayor es la constante de acidez ( $K_a$ ) de un ácido, menor es la fuerza de su base conjugada, ya que la reacción inversa (protonación) tendrá poca tendencia a producirse. De esta manera, cuanto mayor sea  $K_a$  del ácido, menor basicidad de la especie conjugada, menor valor de  $K_b$ . Luego la base conjugada de menor  $K_b$  es la del **ácido láctico**.

- c) Análogamente, cuanto menor es la constante de acidez ( $K_a$ ) de un ácido, mayor es la fuerza de su base conjugada. De esta manera, cuanto menor sea  $K_a$  del ácido, mayor basicidad de la especie conjugada. Luego la base conjugada más fuerte es la base conjugada del **ácido úrico**.

### ACTIVIDAD (página 225)

- 22.** Dadas las siguientes bases orgánicas:

**piridina**,  $K_b = 1,78 \cdot 10^{-9}$ ; **hidroxilamina**,  $K_b = 1,07 \cdot 10^{-8}$ ; **hidracina**,  $K_b = 1,70 \cdot 10^{-6}$ .

a) **¿Cuál es la base más débil?**

b) **¿Qué valor tiene  $K_a$  del ácido conjugado de mayor fortaleza?**

c) **Si se preparan disoluciones de igual concentración de dichas bases, ¿cuál de ellas será la de mayor pH?**

- a) La base más débil es la que tenga menor valor de la constante de basicidad, la **piridina** es la base más débil.

- b) Cuanto menor es la fuerza de una base, mayor es la fuerza de su ácido conjugado. Luego, para calcular  $K_a$  del ácido con mayor fortaleza, usando  $K_w$  calcula el valor de  $K_a$  del ácido conjugado de la base más débil, la piridina:

$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{5,62 \cdot 10^{-6}}$$

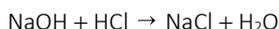
- c) Cuanto mayor sea el valor de  $K_b$ , más desplazado estará el equilibrio de disociación hacia la formación de iones, mayores serán la concentración de  $[\text{OH}^-]$ , el grado de disociación ( $\alpha$ ), la fuerza de la base y, por tanto,

mayor será el pH. Luego si se preparan disoluciones de igual concentración con dichas bases tendrá mayor pH la que tiene mayor valor de  $K_b$ : **hidracina**.

### ACTIVIDAD (página 226)

- 23.** Se añaden 2 gramos de hidróxido de sodio a 500 mL de una disolución 0,15 M de ácido clorhídrico. Suponiendo que el volumen se mantiene constante, calcula el pH para la disolución resultante.

La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización que se produce es:



Calcula la cantidad de HCl a partir del dato de la concentración:

$$[\text{HCl}] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Disolución}}(\text{L})} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \cdot V_{\text{Disolución}}(\text{L}) = 0,15 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,075 \text{ mol de HCl}$$

Calcula la cantidad de NaOH a partir de su masa molar:

$$M(\text{NaOH}) = 22,99 + 16,00 + 1,008 = 39,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m}{M} = 2 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{39,998 \text{ g de NaOH}} = 0,05 \text{ mol de NaOH}$$

Construye la tabla:

	NaOH	+	HCl	→	NaCl	+	H <sub>2</sub> O
Cantidad inicial (mol)	0,05		0,075		0		0
En reacción (mol)	-0,05		-0,05		+0,05		+0,05
Cantidad final (mol)	0		0,025		0,05		0,05

El ácido HCl es muy fuerte y se encuentra totalmente disociado en disolución acuosa.

	HCl	+	H <sub>2</sub> O	→	Cl <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Cantidad inicial (mol)	0,025				0		0
Cantidad final (mol)	0				0,025		0,025

Al final hay 0,025 mol de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> disueltos en un volumen de 500 mL:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V} = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

Calcula ahora el pH con la definición:

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

### ACTIVIDAD (página 227)

- 24.** Se preparan 400 mL de una disolución acuosa de ácido yódico que contiene 3,52 g de dicho compuesto. El pH de esta disolución es 1,39.

a) Calcula la constante de acidez,  $K_a$ , del ácido yódico.

b) Si a 20 mL de la disolución anterior se le añaden 10 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M, explica si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

a) Calcula la cantidad de ácido yódico a partir de su masa molar:

$$M(\text{HIO}_3) = 1,008 + 126,9 + 16,00 \cdot 3 = 175,908 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{HIO}_3} = \frac{m}{M} = 3,52 \text{ g de HIO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de HIO}_3}{175,908 \text{ g de HIO}_3} = 0,02 \text{ mol de HIO}_3$$

Calcula la concentración inicial del ácido:

$$[\text{HIO}_3] = \frac{n}{V} = \frac{0,02 \text{ mol de HIO}_3}{0,400 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

Calcula ahora la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el equilibrio a partir del dato del pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,39} = 0,041$$

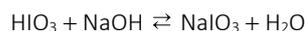
Construye la tabla:

	$\text{HIO}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{IO}_3^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial (M)	0,05				0		0
En reacción (M)	-0,041				+0,041		+0,041
Concentración equilibrio (M)	0,0093				0,041		0,041

Sustituye los valores en la expresión de la constante de acidez y opera:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{IO}_3^-]}{[\text{HIO}_3]} = \frac{(0,041)^2}{0,0093} = \mathbf{0,18}$$

b) Escribe la reacción de neutralización:



Calcula la cantidad de  $\text{HIO}_3$  a partir del dato de la concentración:

$$[\text{HIO}_3] = \frac{n_{\text{HIO}_3}}{V_{\text{Disolución}} \text{ (L)}} \Rightarrow n_{\text{HIO}_3} = [\text{HIO}_3] \cdot V_{\text{Disolución}} \text{ (L)} = 0,05 \text{ M} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,001 \text{ mol de HIO}_3$$

Calcula la cantidad de  $\text{NaOH}$  a partir del dato de la concentración:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Disolución}} \text{ (L)}} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{Disolución}} \text{ (L)} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,001 \text{ mol de NaOH}$$

Luego, como la reacción es 1:1 y hay el mismo número de moles de ácido que de base, se consume la misma cantidad de ácido que de base, por lo que la disolución **es de carácter neutro**; es decir, su  $\text{pH} = 7$ .

### ACTIVIDAD (página 228)

**25.** Calcula el pH de una disolución de amoníaco 0,1 M sabiendo que  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Calcula también el volumen de esta disolución necesario para neutralizar 100 mL de ácido sulfúrico 0,2 M.

Construye la tabla donde se muestra el equilibrio iónico:

	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
Concentración inicial (M)	0,1						
En reacción (M)	$-0,1 \cdot \alpha$				$+0,1 \cdot \alpha$		$+0,1 \cdot \alpha$
Concentración equilibrio (M)	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$				$0,1 \cdot \alpha$		$0,1 \cdot \alpha$

De la expresión de  $K_b$ :

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

Resuelve la ecuación y queda que el grado de disociación es:  $\alpha = 0,013327$ .

Conocido  $\alpha$ , calcula la concentración de  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \alpha = 0,1 \cdot 0,013327 = 1,3327 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Calcula el pOH con su definición:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,3327 \cdot 10^{-3}) = 2,88$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,88 = \mathbf{11,12}$$

Escribe ahora la reacción ajustada de neutralización:



Calcula la cantidad de ácido sulfúrico usando el dato de la concentración:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{Disolución}} \text{ (L)}} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot V_{\text{Disolución}} \text{ (L)} = 0,2 \text{ M} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,02 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, calcula la cantidad necesaria de amoníaco:

$$n_{\text{NH}_3} = 0,02 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol de } \text{NH}_3}{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4} = 0,04 \text{ mol de } \text{NH}_3$$

Con la definición de concentración, calcula el volumen de la disolución de amoníaco necesario para neutralizar la disolución anterior:

$$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V_{\text{Disolución}} \text{ (L)}} \Rightarrow V_{\text{Disolución}} \text{ (L)} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_3]} = \frac{0,04 \text{ mol de } \text{NH}_3}{0,1 \text{ M}} = 0,4 \text{ L} = \mathbf{400 \text{ mL}}$$

## ACTIVIDADES (página 230)

**26.** La lactosa, el azúcar de la leche, se degrada en contacto con el aire y forma ácido láctico,  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ .

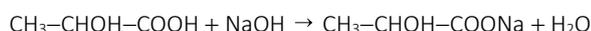
Si la concentración de ácido láctico es superior a  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , se considera que la leche está cuajada. Para determinar la acidez de una muestra de leche, se valora el ácido láctico de la muestra con una disolución acuosa de hidróxido de sodio  $0,100 \text{ M}$ .

a) Escribe la reacción de valoración.

b) Se valoran  $20,0 \text{ mL}$  de leche y se necesitan  $8,5 \text{ mL}$  de disolución acuosa de hidróxido de sodio para llegar al punto final. Explica si la leche está o no cuajada.

**Dato:**  $K_a$  (ácido láctico,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $3,2 \cdot 10^{-4}$ .

a) Escribe la reacción de valoración:



b) Construye la tabla con los datos iniciales:

	$\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH} +$	$\text{NaOH}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{-CHOH-COONa} +$	$\text{H}_2\text{O}$
Datos iniciales	$M = ?; V = 20 \text{ mL}$	$M = 0,1 \text{ M}; V = 8,5 \text{ mL}$			

Calcula la cantidad de hidróxido de sodio con el dato de la concentración:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Disolución}} \text{ (L)}} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{Disolución}} \text{ (L)} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,0085 \text{ L} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NaOH}$$

Aunque el ácido láctico es un ácido débil, se disocia completamente por la presencia del hidróxido de sodio, que es una base fuerte. Calcula la cantidad del ácido teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$n_{\text{ac. láctico}} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de ácido láctico}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol de ácido láctico}$$

Calcula la masa del ácido teniendo en cuenta su masa molar:

$$M(\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}) = 12,01 \cdot 3 + 1,008 \cdot 6 + 16,00 \cdot 3 = 90,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = n \cdot M = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol de ácido láctico} \cdot \frac{90,078 \text{ g de ácido láctico}}{1 \text{ mol de ácido láctico}} = 0,0766 \text{ g de ácido láctico}$$

Ahora calcula la concentración del ácido:

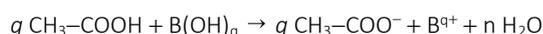
$$c = \frac{m_{\text{solute}}}{V_{\text{Disolución}}} = \frac{0,0766 \text{ g de ácido láctico}}{0,020 \text{ L}} = 3,828 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \approx \mathbf{3,83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Como es inferior a 5 g/L, **no estará cuajada**.

**27. Elabora un dibujo-esquema del montaje necesario para un experimento de laboratorio que explique de modo aproximado cómo determinar la acidez de un vinagre. Dato: la acidez del vinagre se debe al contenido de ácido etanoico.**

El ácido etanoico (ácido acético) es un ácido débil que se ha de neutralizar con una base fuerte dando como resultado un ambiente básico,  $\text{pH} > 7$ .

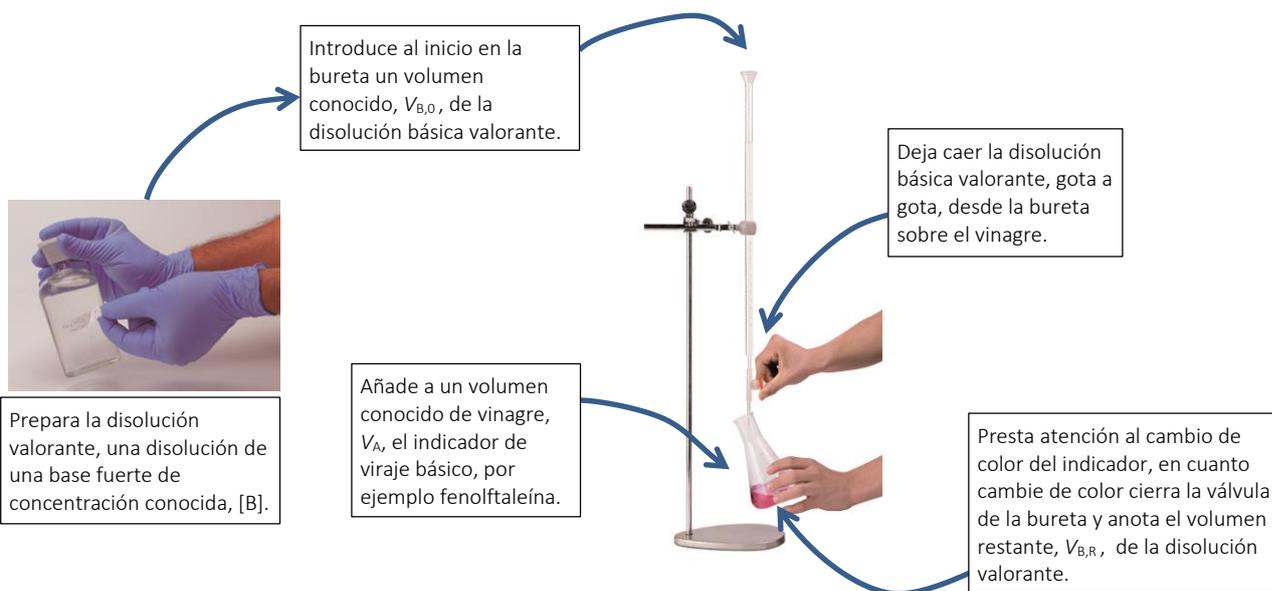
La reacción de neutralización es:



El ion acetato sí está provocando un ambiente básico:



Es necesario un indicador de viraje en ambiente básico.



Efectúa los cálculos:

1. Calcula el volumen de disolución básica,  $V_B$ , que interviene en la neutralización.

$$V_B = V_{B,0} - V_{B,R}$$

2. Calcula la cantidad de base con  $V_B$  y [B].

$$n_B = V_B \cdot [B]$$

3. Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de neutralización, calcula los moles de ácido etanoico en el vinagre.

$$n_{\text{ác. etanoico}} = q \cdot n_B$$

4. Con la definición de molaridad, calcula la concentración de ácido etanoico en el vinagre.

$$[\text{ác. etanoico}] = \frac{n_{\text{ác. etanoico}}}{V_A}$$

**ACTIVIDAD (página 231)**

**28.** Para desinfectar las instalaciones donde ordeñar a los animales se utiliza una disolución acuosa de hidróxido de sodio preparada con 28,8 g disueltos en agua, hasta 10 L de disolución.

a) Calcula el pH de esta disolución limpiadora.

Usando una muestra de 5 mL se valora la disolución de hidróxido de sodio con una disolución acuosa de HCl 0,05 M, utilizando un sensor de pH.

b) Escribe la reacción de valoración.

c) Haz un dibujo aproximado de la curva de valoración indicando las coordenadas del punto de equivalencia.

a) Calcula la cantidad de hidróxido de sodio usando la masa molar:

$$M(\text{NaOH}) = 22,99 + 16,00 + 1,008 = 39,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = \frac{n}{M} = 28,8 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{39,998 \text{ g de NaOH}} = 0,72 \text{ mol de NaOH}$$

Calcula la concentración de la disolución:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,72 \text{ mol de NaOH}}{10 \text{ L}} = 0,072 \text{ M}$$

Como es una base fuerte, se disocia completamente. Construye la tabla:

	NaOH	→	Na <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
Concentración inicial (M)	0,072				
Concentración final (M)			0,072		0,072

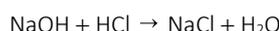
Luego  $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-]$ . Así, calcula el pOH a partir de la concentración de iones OH<sup>-</sup>.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,072 = 1,14$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,14 = \mathbf{12,85}$$

b) La reacción de valoración es:



c) Construye la tabla con los datos iniciales de los reactivos:

	NaOH	+	HCl	→	NaCl	+	H <sub>2</sub> O
Datos iniciales	M = 0,072 M; V = 5 mL		M = 0,1 M; V = ?				

Calcula la cantidad de hidróxido de sodio usando la concentración y el volumen:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n}{V} \Rightarrow n = [\text{NaOH}] \cdot V = 0,072 \text{ M} \cdot 0,005 \text{ L} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NaOH}$$

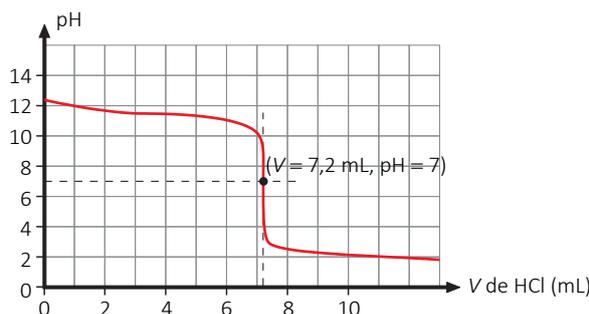
Según la estequiometría, los moles del hidróxido de sodio y de ácido clorhídrico reaccionan uno a uno, por tanto, se necesitan  $3,6 \cdot 10^{-4}$  mol de HCl para neutralizar la reacción. Calcula el volumen de la disolución de HCl que se necesita usando la concentración:

$$[\text{HCl}] = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{[\text{HCl}]} = \frac{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol de HCl}}{0,05 \text{ M}} = 0,0072 \text{ L} = \mathbf{7,2 \text{ mL}}$$

Debido a que la sal que se forma no se hidroliza, el NaCl está formado por:

- Na<sup>+</sup>. Ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.
- Cl<sup>-</sup>. Base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl) y tampoco tiene tendencia a reaccionar con el agua.

Los únicos iones hidroxilo y oxonio son los provenientes del agua, pH = 7. Gráficamente, la curva de valoración sería:



### ACTIVIDAD (página 230)

#### 29. Una disolución de nitrato de sodio, ¿es ácida, básica o neutra?

El nitrato de sodio se disocia completamente en sus iones y estos no se hidrolizan:



- $\text{Na}^+$ . Ácido conjugado muy débil de una base fuerte (hidróxido de sodio, NaOH). El catión  $\text{Na}^+$  no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.



- $\text{NO}_3^-$ . Base conjugada muy débil de un ácido fuerte (ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ ). El anión nitrato  $\text{NO}_3^-$  tampoco tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.



Como los únicos iones hidroxilo y oxonios son los provenientes del agua, pH = 7. Por eso, **la disolución de nitrato de sodio es neutra.**

### ACTIVIDADES (página 233)

#### 30. Tenemos nitrito de sodio, $\text{NaNO}_2$ , y el benzoato de sodio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$ , en disolución acuosa. Si se compara el pH de las dos disoluciones acuosas, con la misma concentración molar y a la misma temperatura, ¿cuál tendrá el pH más alto? Datos: $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}) = 6,3 \cdot 10^{-10}$ ; $K_a(\text{NaNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ .

El nitrito de sodio es una sal que en agua está disociada en sus iones:



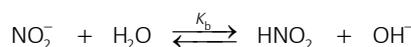
El benzoato de sodio en disolución acuosa está disociada en iones:



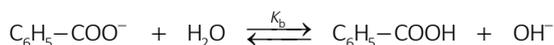
- $\text{Na}^+$ . Está presente en ambas disoluciones. Es ácido conjugado muy débil de una base fuerte (hidróxido de sodio, NaOH). El catión  $\text{Na}^+$  no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.



- $\text{NO}_2^-$ . Base conjugada débil de un ácido débil (ácido nítrico,  $\text{HNO}_2$ ). El nitrito  $\text{NO}_2^-$  sí reacciona con el agua.



- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ . Base conjugada débil de un ácido débil (ácido benzoico,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ ). El anión benzoato  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$  también reacciona con el agua.



Del producto iónico del agua sabemos que:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

En general, para una base débil:

Concentración (M)	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_b} \text{HA} + \text{OH}^-$			
Concentración inicial	$C_i$		0	0
Concentración que reacciona	$-C_i \cdot \alpha$		$+C_i \cdot \alpha$	$+C_i \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$C_i \cdot (1 - \alpha)$		$C_i \cdot \alpha$	$C_i \cdot \alpha$

Escribe la expresión para  $K_b$ , sustituye las concentraciones y simplifica usando la aproximación  $1 - \alpha \approx 1$ .

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{(C_i \cdot \alpha)^2}{C_i \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C_i \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx C_i \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_i}}$$

Por otra parte:

$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Una expresión para  $[\text{OH}^-]$  es:

$$[\text{OH}^-] = C_i \cdot \alpha = C_i \cdot \sqrt{\frac{K_b}{C_i}} = \sqrt{C_i \cdot K_b} = \sqrt{C_i \cdot \frac{K_w}{K_a}}$$

Así, sustituyendo en la expresión del pH:

$$\text{pH} = 14 + \log \sqrt{C_i \cdot \frac{K_w}{K_a}}$$

A igualdad de concentración inicial,  $c$ , el pH será mayor cuanto menor sea  $K_a$ . En nuestro problema, la disolución de benzoato de sodio era la que tiene menor  $K_a$ .

- $\text{pH}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}} = 14 + \log \sqrt{C_i \cdot \frac{K_w}{K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa})}} = 14 + \log \sqrt{C_i \cdot \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-10}}} = 11,6 + \log \sqrt{C_i}$
- $\text{pH}_{\text{NaNO}_2} = 14 + \log \sqrt{C_i \cdot \frac{K_w}{K_a(\text{NaNO}_2)}} = 14 + \log \sqrt{C_i \cdot \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-4}}} = 8,57 + \log \sqrt{C_i}$

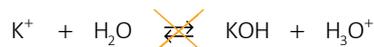
Luego **la disolución de benzoato de sodio tendrá un pH mayor** que la disolución de nitrito de sodio.

**31. ¿Qué pH le corresponde a una disolución de fluoruro de potasio 1,0 M en agua? Dato:  $K_a(\text{HF}) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ .**

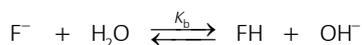
El fluoruro de potasio (KF) es la sal de un ácido débil y una base fuerte:



- $\text{K}^+$ . Es ácido conjugado muy débil de una base fuerte (hidróxido de potasio, KOH). El catión  $\text{K}^+$  no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.



- $\text{F}^-$ . Base conjugada débil de un ácido débil (ácido fluorhídrico, HF). El fluoruro  $\text{F}^-$  sí reacciona con el agua.



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

$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3,5 \cdot 10^{-4}} = 2,86 \cdot 10^{-11}$$

Necesitas conocer la concentración inicial del ion  $F^-$ . Para eso observa en la reacción de disociación, se ve que ocurre mol a mol. Por eso  $[F^-] = [HF] = 1,0 \text{ M}$ :

Plantea el equilibrio de hidrólisis:

Concentración (M)	$F^-$	+	$H_2O$	$\xrightleftharpoons{K_b}$	$HF$	+	$OH^-$
Concentración inicial	1				0		0
Concentración que reacciona	$-\alpha$				$+\alpha$		$+\alpha$
Concentración en equilibrio	$1 - \alpha$				$\alpha$		$\alpha$

Usa la expresión de la constante de equilibrio. Como conoces  $K_b = 2,86 \cdot 10^{-11}$  y por las condiciones del problema aproxima que  $1 - \alpha \approx 1$  y simplifica los cálculos

$$K_b = \frac{[HF] \cdot [OH^-]}{[F^-]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{K_b} = \sqrt{2,86 \cdot 10^{-11}} = 5,35 \cdot 10^{-6}$$

Calcula el pOH con su definición:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log \alpha = -\log 5,35 \cdot 10^{-6} = 5,27$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,27 = \mathbf{8,73}$$

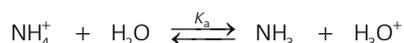
### ACTIVIDADES (página 234)

#### 32. ¿Qué pH tiene una disolución de cloruro de amonio 0,4 M? Dato: $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

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



- $NH_4^+$ : Ácido conjugado débil de una base débil (amoníaco,  $NH_3$ ). El amonio  $NH_4^+$  sí reacciona con el agua.



- $Cl^-$ : Base conjugada muy débil de un ácido fuerte (ácido clorhídrico, HCl). No reacciona con el agua.

Por tanto, para saber el pH de la disolución es necesario calcularlo con la hidrólisis del catión amonio, que es la reacción que tiene lugar. Como es un ácido débil, se hace como en un problema de este tipo. Calcula  $K_a$  a partir del dato de  $K_b$  del amonio y del producto iónico del agua  $K_w$ :

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

La concentración inicial del amonio se deduce de la estequiometría de la disociación de la sal (mol a mol). Por eso:

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl] = 0,4 \text{ M}$$

Se plantea el equilibrio de hidrólisis, siendo  $\alpha$  la parte de catión amonio hidrolizado:

Concentración (M)	$NH_4^+$	+	$H_2O$	$\xrightleftharpoons{K_b}$	$NH_3$	+	$H_3O^+$
Concentración inicial	0,4				0		0
Concentración que reacciona	$-0,4 \cdot \alpha$				$+0,4 \cdot \alpha$		$+0,4 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$0,4 \cdot (1 - \alpha)$				$0,4 \cdot \alpha$		$0,4 \cdot \alpha$

Sustituye en la expresión de la constante de equilibrio las expresiones de las concentraciones, ordena la expresión teniendo en cuenta la aproximación  $1 - \alpha \approx 1$ , y sustituye también el valor de la constante,  $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$ , para resolver el valor de  $\alpha$ :

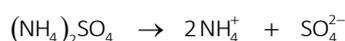
$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(0,4 \cdot \alpha)^2}{0,4 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx 0,4 \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{0,4}} = \sqrt{\frac{5,5 \cdot 10^{-10}}{0,4}} = 3,73 \cdot 10^{-5}$$

Calcula el pH con su definición y teniendo en cuenta la expresión de la concentración de oxonio. Sustituye y opera:

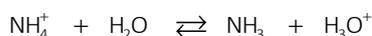
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,4 \alpha) = -\log(0,4 \cdot 3,73 \cdot 10^{-5}) = -\log 1,49 \cdot 10^{-5} = \mathbf{4,83}$$

**33. ¿Por qué una disolución de sulfato de amonio genera un pH ácido? Dato:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .**

El sulfato de amonio es la sal de una base débil y un ácido fuerte:



- $\text{NH}_4^+$ . Ácido conjugado débil de una base débil (amoníaco,  $\text{NH}_3$ ). Se hidroliza según la reacción:



- $\text{SO}_4^{2-}$ . Base conjugada muy débil de un ácido fuerte (ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). No reacciona con el agua.

La presencia de protones liberados en la hidrólisis del catión amonio,  $\text{NH}_4^+$ , incrementa la concentración de iones oxonio,  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ . Por esto la disolución será ácida,  $\text{pH} < 7$ .

### ACTIVIDADES (página 237)

**34. De entre la siguientes sustancias: HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—COONa}$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , indica qué par permite formar un tampón regulador del pH.**

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

De todas las sustancias que nos dan, la mezcla de dos de ellas, ácido acético o etanoico ( $\text{CH}_3\text{—COOH}$ ) y acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{—COONa}$ ), cumple este requisito. El ácido acético es un ácido orgánico monoprótico débil y el acetato de sodio es una sal que contiene la base conjugada de dicho ácido ( $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ ).

Hay otras combinaciones pero exceden los objetivos de este curso.

**35. ¿Cuál es el pH de una disolución reguladora que se prepara disolviendo 23,1 g de  $\text{HCOONa}$  en un volumen suficiente de  $\text{HCOOH}$  0,432 M para obtener 500 mL de disolución? Dato:  $\text{p}K_a(\text{HCOOH}) = 3,75$ .**

La capacidad amortiguadora y el pH que tiene una disolución tampón se pueden determinar con la ecuación de Henderson-Hasselbach:

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

Calcula la cantidad (en mol) de  $\text{HCOONa}$  usando la masa molar:

$$M(\text{HCOONa}) = 1,008 + 12,01 + 16,00 \cdot 2 + 22,99 = 68,098 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = 23,1 \text{ g de HCOONa} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCOONa}}{68,098 \text{ g de HCOONa}} = 0,339 \text{ mol de HCOONa}$$

Calcula la concentración de la sal en la disolución reguladora:

$$[\text{HCOONa}] = \frac{n_{\text{HCOONa}}}{V} = \frac{0,339 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,678 \text{ M}$$

Construye la tabla de los datos del equilibrio:

	HCOOH	+	H <sub>2</sub> O	⇌	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración (M)	0,432						0,678

Aplicando la ecuación:

$$\text{pH} = 3,75 + \log \frac{0,678 \text{ M}}{0,432 \text{ M}} = \mathbf{3,95}$$

### ACTIVIDAD (página 238)

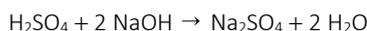
- 36.** El residuo de una industria contiene un 0,2 % en peso de ácido sulfúrico. Al día se emiten 120 L de residuo ácido. Debe ser neutralizado mediante la adición de hidróxido de sodio, NaOH 2,5 M, antes de ser vertido. Calcula.
- El volumen de disolución básica que es preciso utilizar para la neutralización completa del residuo ácido.
  - El pH de la disolución resultante si se añaden 25 mL más de los necesarios de la disolución básica.

**Dato:** densidad del residuo = 1 g/cm<sup>3</sup>.

- a) Calcula la cantidad (en mol) de ácido contenidos en los 120 L del residuo:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 120 \text{ L} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,2 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98,076 \text{ g de H}_2\text{SO}_4} = 2,447 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

Escribe la reacción de neutralización:



Utiliza los coeficientes estequiométricos para encontrar la cantidad de hidróxido de sodio:

$$n_{\text{NaOH}} = 2,447 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} = 4,894 \text{ mol de NaOH}$$

Calcula el volumen a partir de la concentración y la cantidad:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} \Rightarrow V_{\text{Disolución}} (\text{L}) = \frac{n_{\text{NaOH}}}{[\text{NaOH}]} = \frac{4,9 \text{ mol de NaOH}}{2,5 \text{ M}} = \mathbf{1,96 \text{ L}}$$

- b) Si se añaden 25 mL más de los necesarios a la disolución resultante, habrá hidróxido de sodio en exceso. Calcula la cantidad de NaOH en exceso a partir de la definición de molaridad y el volumen añadido:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{Disolución}} (\text{L}) = 2,5 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,0625 \text{ mol de NaOH}$$

Calcula la concentración de hidróxido de sodio excedente disuelto en el volumen del residuo, 120 L, y la disolución neutralizadora, 1,96 L + 0,025 L, suponiendo los volúmenes aditivos:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} = \frac{0,0625 \text{ mol de NaOH}}{(120 + 0,025 + 1,96) \text{ L}} = 5,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

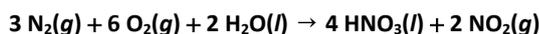
Al ser una base fuerte, se ioniza por completo, y  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$ . A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log[\text{OH}^-]) = 14 + \log[\text{NaOH}^-] = 14 + \log(5,12 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{10,7}$$

### ACTIVIDAD (página 241)

- 37.** Parte del ácido nítrico, ácido que participa en la lluvia ácida, se genera en los procesos de combustión en el interior de los motores. Los motores toman aire (78 % de N<sub>2</sub> y 21 % de O<sub>2</sub>) y en su interior alcanzan elevadas presiones

y temperaturas. En esas condiciones se produce la oxidación del nitrógeno del aire hasta ácido nítrico, según una cadena de reacciones cuyo balance total es:



Suponiendo un rendimiento de transformación del  $\text{N}_2$  del 0,05 % y un comportamiento ideal de los gases, calcula la masa de ácido que se producirá en un motor después de consumir 100  $\text{m}^3$  de aire medido a 20  $^\circ\text{C}$  y 1008 hPa.

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Calcula el volumen de  $\text{N}_2$  en litros:

$$V_{\text{N}_2} = 100 \text{ m}^3 \text{ de aire} \cdot \frac{78 \text{ m}^3 \text{ de N}_2}{100 \text{ m}^3 \text{ de aire}} \cdot \frac{1000 \text{ L de N}_2}{1 \text{ m}^3 \text{ de N}_2} = 7,8 \cdot 10^4 \text{ L de N}_2$$

Convierte el valor de la presión de pascales a atmósferas.

$$p = 1008 \text{ hPa} \cdot \frac{100 \text{ Pa}}{1 \text{ hPa}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0,995 \text{ atm}$$

Aplica la ecuación de estado de los gases ideales para calcular la cantidad de  $\text{N}_2$ .

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

Sustituye y opera.

$$n = \frac{0,995 \text{ atm} \cdot 7,8 \cdot 10^4 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (20 + 273) \text{ K}} = 3230,5 \text{ mol de N}_2$$

Calcula el volumen de ácido que se forma utilizando la estequiometría de la reacción y el rendimiento de la misma:

$$n_{\text{HNO}_3} = 3230,5 \text{ mol de N}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol de HNO}_3}{3 \text{ mol de N}_2} \cdot \frac{0,05}{100} = 2,15 \text{ mol de HNO}_3$$

Por último, calcula la masa empleando la masa molar:

$$M(\text{HNO}_3) = 1,008 + 14,01 + 16,00 \cdot 3 = 63,018 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = n \cdot M = 2,15 \text{ mol de HNO}_3 \cdot \frac{63,018 \text{ g}}{1 \text{ mol de HNO}_3} = 135,72 \text{ g} \approx \mathbf{136 \text{ g}}$$

## ACTIVIDADES FINALES (página 246)

### Teorías ácido-base

**38.** Razona si las siguientes especies químicas son ácidos o bases según la teoría de Brønsted-Lowry e indica la especie conjugada (en disolución acuosa) de cada una de ellas:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

Según la teoría de Brønsted-Lowry:

- Un ácido es una especie química (molécula o ion) capaz de ceder iones  $\text{H}^+$  a una base. En disolución acuosa, es la especie capaz de ceder  $\text{H}^+$  al agua.
- Una base es una especie química (molécula o ion) capaz de captar iones  $\text{H}^+$  de un ácido. En disolución acuosa, especie capaz de captar  $\text{H}^+$  del agua.

El ion cianuro,  $\text{CN}^-$ , actúa como una **base**, ya que capta iones  $\text{H}^+$  del agua:



Su ácido conjugado es el ácido cianhídrico, HCN.

El ion sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ , actúa como una **base**, ya que capta iones  $\text{H}^+$  del agua. Puede captar hasta dos protones:



Su ácido conjugado es el ion hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ . El segundo paso en la captación de protones es:



Su ácido conjugado es el ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

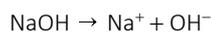
El ion amonio,  $\text{NH}_4^+$ , actúa como un **ácido**, ya que cede iones  $\text{H}^+$  al agua:



Su base conjugada es  $\text{NH}_3$ .

**39. Según la teoría de Brønsted-Lowry, ¿qué comportamiento (ácido, básico o ambos) tienen las siguientes especies químicas?  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .**

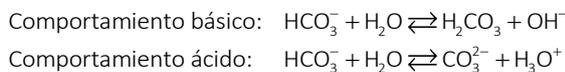
El hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , actúa como una **base** de Arrhenius, ya que libera iones hidroxilo  $\text{OH}^-$  en disolución acuosa:



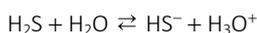
El anión carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , solo se puede comportar como **base**, ya que solo acepta protones:



El anión hidrogenocarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , es una sustancia **anfótera**, ya que puede aceptar protones, comportándose como base, o cederlos, comportándose como ácido:



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



### Fortaleza de ácidos y bases

**40. Una disolución 1 M de un ácido débil con  $K_a = 10^{-5}$  a 25 °C. Explica si son falsas o verdaderas las siguientes afirmaciones.**

- Su pH es mayor que 7.
  - El grado de disociación es aproximadamente 0,5.
  - El grado de disociación aumenta al diluir la disolución.
  - El pH aumenta si se diluye la disolución.
- Esta afirmación es **falsa**. Como se trata de la disolución de un ácido, aunque sea débil, el pH debe ser menor que 7. El producto iónico del agua es:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . En una disolución ácida se cumple que  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ , lo cual obliga a que  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ . Por tanto,  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] < 7$ .
  - Un grado de disociación de valor 0,5 correspondería a un ácido disociado al 50%, lo que es imposible para una disolución de un ácido débil con una constante de orden  $10^{-5}$  y una concentración 1 M. Como tienes todos los datos, se puede calcular el grado de disociación por aproximación:  $\alpha \approx 0,3 \%$ .
  - Esta afirmación es **verdadera**. Como la constante de equilibrio es constante, si la temperatura no varía, la relación entre la concentración inicial y el grado de disociación se debe mantener constante. Por tanto, si disminuye mucho la concentración de la disolución,  $c$ , el ácido estará más disociado, pues  $\alpha$  debe aumentar:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(C_i \cdot \alpha)^2}{C_i \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C_i \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow K_a = C_i \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

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

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$([H_3O^+]_{final} < [H_3O^+]_{inicial}) \Rightarrow (\log [H_3O^+]_{final} < \log [H_3O^+]_{inicial})$$

$$(\log [H_3O^+]_{final} < \log [H_3O^+]_{inicial}) \Rightarrow (-\log [H_3O^+]_{final} > -\log [H_3O^+]_{inicial})$$

$$(-\log [H_3O^+]_{final} > -\log [H_3O^+]_{inicial}) \Rightarrow (pH_{final} > pH_{inicial})$$

**41. Demuestra que el grado de disociación del ácido nitroso aumenta al diluir una disolución acuosa de este ácido desde 0,1 M hasta 0,01 M. Dato:  $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$ .**

Construye la tabla de equilibrio:

Concentración (M)	$HNO_2 + H_2O \xrightleftharpoons{K_a} NO_2^- + H_3O^+$			
Concentración inicial	$C_i$		0	0
En reacción	$-C_i \cdot \alpha$		$+C_i \cdot \alpha$	$+C_i \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$C_i \cdot (1 - \alpha)$		$C_i \cdot \alpha$	$C_i \cdot \alpha$

Sustituye las expresiones de la concentración en la expresión de  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[NO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[HNO_2]} = \frac{(C_i \cdot \alpha)^2}{C_i \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C_i \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

En este caso, como tenemos disoluciones muy diluidas, las aproximaciones dejan de ser válidas precisamente porque el grado de disociación aumenta mucho y deja de ser despreciable. Despeja el valor de  $\alpha$ :

$$C_i \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 + 4 \cdot C_i \cdot K_a}}{2 \cdot C_i}$$

Ten en cuenta que de las dos soluciones posibles solo tiene sentido la que da a  $\alpha$  un valor positivo. Sustituye los dos valores de la concentración para comprobar con qué concentración se disocia más:

$$c = 0,1 \text{ M} \Rightarrow \alpha = \frac{-(4,5 \cdot 10^{-4}) + \sqrt{(4,5 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 0,1 \cdot (4,5 \cdot 10^{-4})}}{2 \cdot 0,1} = 0,065$$

$$c = 0,01 \text{ M} \Rightarrow \alpha = \frac{-(4,5 \cdot 10^{-4}) + \sqrt{(4,5 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 0,01 \cdot (4,5 \cdot 10^{-4})}}{2 \cdot 0,01} = 0,19$$

Se muestra así que: si disminuye la concentración inicial del ácido, el grado de disociación aumenta.

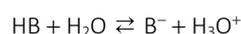
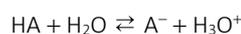
**42. Estudiando dos disoluciones, de la misma concentración, de dos ácidos débiles, HA y HB, se comprueba que  $[A^-]$  es mayor que  $[B^-]$ . Explica si son verdaderas o falsas las frases.**

a) El ácido HB es más débil que HA.

b) El valor de la constante de disociación del ácido HB es mayor que el valor de la constante de disociación de HA.

c) El pH de la disolución del ácido HB es menor que el pH de la disolución del ácido HA.

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



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

**43. Explica la veracidad o falsedad de las siguientes frases:**

- a) **A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones.**
- b) **A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.**
- c) **No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.**
- d) **El ácido sulfúrico es un ácido fuerte porque tiene dos hidrógenos en la estructura molecular.**
- a) Cuanto más débil es un ácido, menor es la concentración de protones en la disolución y mayor es el pH de la misma. Esta afirmación es **falsa**.
- b) Cuanto más fuerte es un ácido, más desplazado está el equilibrio hacia la formación de iones. Esta afirmación es **verdadera**.
- c) La concentración de la disolución de un ácido es independiente de su fuerza. La concentración puede ser mayor (concentrada) o menor (diluida) para el mismo ácido. Esta afirmación es **falsa**.
- d) El ácido sulfúrico es un ácido diprótico y se considera un ácido fuerte por el primer protón que se disocia con mucha facilidad ( $K_{a1} = 0,0102$ ). El segundo protón se disocia del anión hidrogenosulfato que en realidad es un ácido algo más débil ( $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ). Ocurre que de la primera disociación se produce hidrogenosulfato en gran cantidad. Tanto que el equilibrio de la segunda disociación está desequilibrado por exceso de reactivo, y se desplaza hacia los productos. No es una cuestión de disponer de más protones para que el ácido sea fuerte. Esta afirmación es **falsa**.

**44. Una disolución de amoníaco contiene 0,17 g de  $NH_3$  en cada litro y está ionizado en un 4,24 %. Calcula:**

- a) **La constante de ionización del amoníaco.**
- b) **El pH de la disolución.**
- a) Con la masa molar, calcula la cantidad de amoníaco presente en la disolución.

$$M(NH_3) = 14,01 + 1,008 \cdot 3 = 17,034 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow n_{NH_3} = \frac{0,17 \text{ g}}{17,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00998 \text{ mol de } NH_3$$

Calcula la concentración inicial de amoníaco.

$$[NH_3] = \frac{n_{NH_3}}{V} = \frac{0,00998 \text{ mol de } NH_3}{1,0 \text{ L}} = 0,00998 \text{ M}$$

Plantea el equilibrio de ionización, sabiendo que  $\alpha = 0,0424$ , y construye la tabla:

Concentración (M)	$NH_3$	+	$H_2O$	$\xrightleftharpoons{K_b}$	$NH_4^+$	+	$H_3O^+$
Concentración inicial	$C_i$				0		0
Concentración que reacciona	$-C_i \cdot \alpha$				$+C_i \cdot \alpha$		$+C_i \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$C_i \cdot (1 - \alpha)$				$C_i \cdot \alpha$		$C_i \cdot \alpha$
Valor	$9,56 \cdot 10^{-3}$				$4,23 \cdot 10^{-4}$		$4,23 \cdot 10^{-4}$

Calcula la constante de ionización del amoníaco,  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(4,23 \cdot 10^{-4})^2}{9,56 \cdot 10^{-5}} = 1,8736 \cdot 10^{-5} \approx \mathbf{1,9 \cdot 10^{-5}}$$

- b) Para calcular el pH usa la concentración de iones hidroxilo obtenida en el apartado anterior,  $[\text{OH}^-] = 4,23 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . A partir del producto de solubilidad del agua ( $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ) calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log (4,23 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{10,6}$$

**45.** El ácido butanoico es un ácido débil de  $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$ . Si tenemos una disolución de este ácido 0,02 M, calcula.

- a) El grado de disociación.  
 b) El pH de la disolución.  
 c) Suponiendo que no varía el volumen, calcula el pH de la disolución que resulta de añadir 0,05 moles de HCl a 250 mL de la disolución de ácido butanoico 0,02 M.

- a) Para calcular el grado de disociación plantea el equilibrio, y con los datos conocidos, construye la tabla:

Concentración (M)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_a}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	0,02				0		0
En reacción	$-0,02 \cdot \alpha$				$+0,02 \cdot \alpha$		$+0,02 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$0,02 \cdot (1 - \alpha)$				$0,02 \cdot \alpha$		$0,02 \cdot \alpha$

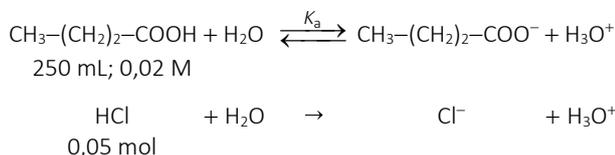
Como conoces el valor de  $K_a$ :

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

- b) Calcula el pH a partir de la concentración de oxonio usando la definición:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,02 \cdot 0,03) = \mathbf{3,22}$$

- c) Se trata de un problema de efecto ion común en equilibrio ácido-base. Se plantea la disociación del ácido butanoico y la del clorhídrico. El  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ion común.



Hay una gran presencia de oxonio procedente de la disociación del clorhídrico y el butanoico, que es un ácido débil, en su equilibrio estará desplazado hacia reactivos. Habrá menos oxonio en disolución procedente de butanoico de los que habría si estuviera él solo en la disolución. Como el HCl es un ácido fuerte, se disocia totalmente.

La cantidad de sustancia de cada uno antes del equilibrio:

- $n_{\text{butanoico}} = [\text{butanoico}] \cdot V = 0,02 \text{ M} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$
- $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ mol}$

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

Cantidad (mol)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_a}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Cantidad inicial	0,005				0		0,05
En reacción	$-x$				$+x$		$+x$
Cantidad en equilibrio	$0,005 - x$				$x$		$0,05 + x$

Como conoces  $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$ :

$$K_a = \frac{[\text{butanoato}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{butanoico}]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{0,05 + x}{V}}{\frac{0,005 - x}{V}} = \frac{x \cdot (0,05 + x)}{V \cdot (0,005 - x)} = \frac{x \cdot (0,05 + x)}{0,25 \cdot (0,005 - x)} = \frac{4x \cdot (0,05 + x)}{0,005 - x} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

$$4x^2 + 0,2000185x - 9,25 \cdot 10^{-8} = 0 \Rightarrow x = \frac{-0,2000185 \pm \sqrt{0,2000185^2 + 4 \cdot 4 \cdot 9,25 \cdot 10^{-8}}}{8} = \begin{cases} 4,624 \cdot 10^{-7} \\ -0,05 \end{cases}$$

Solo tiene sentido la solución positiva. Así que,  $x = 4,624 \cdot 10^{-7}$  mol.

Halla el pH a partir de la concentración total de oxonio en el nuevo equilibrio resultante de la mezcla de los dos ácidos:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{0,05 + x}{V} = -\log \frac{0,05 + 4,625 \cdot 10^{-7}}{0,250} = -\log 0,2000185 = 0,698965987 \approx \mathbf{0,699}$$

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

**46. Una disolución acuosa de amoníaco tiene de densidad  $0,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  y el 8% de  $\text{NH}_3$  en masa.**

- Calcula la concentración molar del amoníaco.
- Si la disolución anterior se diluye 10 veces, calcula el pH de la disolución resultante.
- ¿Qué concentración tienen el resto de las especies ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en la disolución diluida 10 veces?

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

- Para calcular la molaridad de la disolución inicial utiliza factores de conversión y los datos de la disolución comercial:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,85 \text{ g de Disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ de Disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ de Disolución}}{1 \text{ L de Disolución}} \cdot \frac{8 \text{ g de NH}_3}{100 \text{ g de Disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NH}_3}{17,034 \text{ g de NH}_3} = 3,992 \text{ M} \approx \mathbf{4 \text{ M}}$$

- Calcula la molaridad de la disolución diluida sabiendo que la cantidad de soluto es la misma en el concentrado y en el diluido,  $n_{\text{dil}} = n_{\text{con}}$ ; y que el volumen final es 10 veces el volumen inicial,  $V_{\text{dil}} = 10 \cdot V_{\text{con}}$ :

$$n_{\text{con}} = n_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{dil}} = M_{\text{con}} \cdot \frac{V_{\text{con}}}{V_{\text{dil}}} = M_{\text{con}} \cdot \frac{V_{\text{con}}}{10 \cdot V_{\text{con}}} = \frac{M_{\text{con}}}{10} = 0,4 \text{ M}$$

Construye la tabla del equilibrio para determinar la concentración de oxonio:

Concentración (M)	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_b}$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	0,4				0		0
En reacción	$-0,4 \cdot \alpha$				$+0,4 \cdot \alpha$		$+0,4 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$0,4 \cdot (1 - \alpha)$				$0,4 \cdot \alpha$		$0,4 \cdot \alpha$

A partir de la constante de ionización del amoníaco,  $K_b$ , calcula el grado de disociación:

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

$$\alpha = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{0,8} = \begin{cases} 6,686 \cdot 10^{-3} \\ -6,731 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

Solo tiene sentido la solución positiva:  $\alpha = 6,686 \cdot 10^{-3}$ . Para calcular el pH parte del producto de solubilidad del agua ( $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ) y despeja el pH. Sustituye, ordena y opera:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 + \log (0,4 \cdot \alpha) = 14 + \log (0,4 \cdot 6,686 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 14 + \log 2,674 \cdot 10^{-3} = \mathbf{11,43}$$

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

De las expresiones de la concentración en la tabla:

$$[\text{NH}_3] = 0,4 \cdot (1 - \alpha) = 0,4 \cdot (1 - 6,686 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{0,397 \text{ M}}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,4 \cdot \alpha = 0,4 \cdot 6,686 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,674 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

Del equilibrio iónico del agua,  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,674 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{3,740 \cdot 10^{-12} \text{ M}}$$

**47. Una disolución de ácido cianhídrico, HCN, 0,01 M tiene un pH de 5,6. Calcula.**

a) La concentración del resto de las especies químicas presentes en la disolución.

b) El grado de disociación de HCN y el valor de su  $K_a$ .

a) A partir del valor del pH y del equilibrio calcula la concentración de todas las especies químicas presentes sin olvidar el ion hidroxilo. Construye la tabla:

Concentración (M)	HCN	+	H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	CN <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	0,01				0		0
En reacción	- 0,01 · α				+ 0,01 · α		+ 0,01 · α
Concentración en equilibrio	0,01 · (1 - α)				0,01 · α		0,01 · α

A partir del pH calcula primero la concentración de oxonio:

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

A partir de la concentración de oxonio calcula el grado de disociación (que sirve como respuesta en el apartado b):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,01} = \frac{2,51 \cdot 10^{-6}}{0,01} = \mathbf{2,51 \cdot 10^{-4}}$$

De las expresiones de las concentraciones en la tabla:

$$[\text{HCN}] = 0,01 \cdot (1 - \alpha) = \mathbf{9,997 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$[\text{CN}^-] = 0,01 \cdot \alpha = \mathbf{2,51 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

Del equilibrio iónico del agua,  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,51 \cdot 10^{-6}} = \mathbf{3,98 \cdot 10^{-9} \text{ M}}$$

b) Conocidas las concentraciones, sustituye en la expresión de la constante:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{(2,51 \cdot 10^{-6})^2}{9,997 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{6,30 \cdot 10^{-10}}$$

### ACTIVIDADES FINALES (página 247)

**48. El pH de una disolución 0,01 M de ácido hipocloroso, HClO, es 4,75. Calcula la constante de disociación,  $K_a$ .**

Para calcular la constante de disociación necesitas conocer las concentraciones de las especies en el equilibrio.

A partir del dato de pH y con la concentración inicial de ácido, esto es posible. Construye la tabla en la que intervienen estos datos:

Concentración (M)	HClO	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	ClO <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	0,01			0	0
En reacción	-0,01 · α			+0,01 · α	+0,01 · α
Concentración en equilibrio	0,01 · (1 - α)			0,01 · α	0,01 · α

A partir del pH con la expresión de la concentración de oxonio calcula el grado de disociación, α:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0,01 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{0,01} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-2}} = 10^{2-\text{pH}} = 10^{2-4,75} = 1,778 \cdot 10^{-3}$$

Ahora, conocido α, puedes calcular la constante de disociación, K<sub>a</sub>:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{(0,01 \cdot \alpha)^2}{0,01 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,01 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,01 \cdot (1,778 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 1,778 \cdot 10^{-3}} = 3,1679 \cdot 10^{-8} \approx \mathbf{3,17 \cdot 10^{-8}}$$

**49.** Se ha de preparar 0,50 L de disolución de ácido acético, CH<sub>3</sub>-COOH, de concentración 1,2 M. Se dispone de ácido acético comercial del 96% de riqueza en masa y densidad 1,06 g · mL<sup>-1</sup>. Sabiendo que K<sub>a</sub> = 1,8 · 10<sup>-5</sup>, calcula:

- El volumen de disolución de ácido acético comercial necesario para preparar la disolución pedida.
- El pH de la nueva disolución.
- El grado de disociación del ácido acético en la nueva disolución.

a) Calcula la molaridad de la disolución comercial usando la densidad, la riqueza en masa y la masa molar del ácido acético:

$$M(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 12,01 \cdot 2 + 1,008 \cdot 4 + 16,00 \cdot 2 = 60,052 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{comercial}} = \frac{1,06 \text{ g de Dis.}}{1 \text{ mL de Dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL de Dis.}}{1 \text{ L Dis.}} \cdot \frac{96 \text{ g de CH}_3\text{-COOH}}{100 \text{ g de Dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_3\text{-COOH}}{60,052 \text{ g de CH}_3\text{-COOH}} = 16,945 \text{ M}$$

Calcula la cantidad necesaria de la disolución comercial concentrada, n<sub>con</sub>, para preparar la diluida:

$$n_{\text{con}} = n_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$V_{\text{con.}} = \frac{M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}}{M_{\text{con}}} = \frac{1,2 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L}}{16,945 \text{ M}} = 0,0354 \text{ L} \approx \mathbf{35 \text{ mL}}$$

b) Plantea el equilibrio de disociación en una tabla:

Concentración (M)	CH <sub>3</sub> -COOH	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	1,2			0	0
En reacción	-1,2 · α			+1,2 · α	+1,2 · α
Concentración en equilibrio	1,2 · (1 - α)			1,2 · α	1,2 · α

Conociendo el valor de la constante de disociación, sustituye las expresiones de las concentraciones y halla el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = \frac{(1,2 \cdot \alpha)^2}{1,2 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{1,2 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow 1,2 \cdot \alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 1,2 \cdot (-1,8 \cdot 10^{-5})}}{2 \cdot 1,2} = \begin{cases} 3,8655 \cdot 10^{-3} \\ -3,8805 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

Solo tiene sentido la solución positiva. Ahora es posible calcular la concentración de oxonio y con ella el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,2 \cdot \alpha) = -\log (1,2 \cdot 3,8655 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,33}$$

c) Ver el apartado anterior: α ≈ 3,87 · 10<sup>-3</sup>.

**50.** El ácido láctico, responsable de las «agujetas» que padecemos tras un ejercicio físico intenso, es un ácido débil que podemos abreviar como HLac. El pH de una disolución 0,05 M de este ácido es 2,59. Calcula:

a) La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la disolución.

b) El valor de  $K_a$ .

c) La concentración de  $\text{OH}^-$  de la disolución.

a) A partir del valor del pH se despeja la concentración de oxonio:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,59} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) Construye la tabla de las concentraciones en el equilibrio:

Concentración (M)	HLac	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	Lac <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	0,05			0	0
En reacción	- 0,05 · α			+ 0,05 · α	+ 0,05 · α
Concentración en equilibrio	0,05 · (1 - α)			0,05 · α	0,05 · α

Conocida la concentración de oxonio, es posible calcular el grado de disociación:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,05} = \frac{2,57 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,0514$$

A partir de aquí, con la concentración inicial sustituye los valores y opera para calcular el valor de la constante de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{Lac}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HLac}]} = \frac{(0,05 \cdot \alpha)^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,05 \cdot (0,0514)^2}{1 - 0,0514} = 1,39 \cdot 10^{-4}$$

c) Del equilibrio iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,57 \cdot 10^{-3}} = 3,89 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

**51.** En una disolución 0,2 M de ácido fórmico, HCOOH, su constante  $K_a$  es  $1,0 \cdot 10^{-4}$ .

a) Calcula el pH inicial.

A 40 mL de esta disolución de ácido fórmico se le añaden 10 mL de  $\text{HNO}_3$  0,05 M.

b) ¿Cuál es el nuevo pH?

c) ¿Cuál es el grado de disociación del ácido fórmico?

a) Construye la tabla:

Concentración (M)	HCOOH	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	HCOO <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	0,2			0	0
En reacción	- 0,2 · α			+ 0,2 · α	+ 0,2 · α
Concentración en equilibrio	0,2 · (1 - α)			0,2 · α	0,2 · α

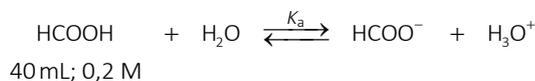
Como conoces  $K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$ , calcula el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(0,2 \cdot \alpha)^2}{0,2 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,2 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,0 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \alpha = 2,235 \cdot 10^{-2}$$

Conocido el grado de disociación, es posible calcular el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,2 \cdot \alpha) = -\log (0,2 \cdot 2,235 \cdot 10^{-2}) = -\log 4,47 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,35}$$

- b) La segunda parte corresponde a una mezcla de ácido fuerte (nitróico) y débil (fórmico), donde hay que tener en cuenta el efecto ion común en equilibrio ácido-base. Se plantea la disociación del ácido fórmico y la del ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ . Al ser el  $\text{H}_3\text{O}^+$  un ion común, el equilibrio del ácido fórmico está desplazado hacia la izquierda y habrá menos protones (procedentes del ácido fórmico) de los que había antes de añadir el ácido nítrico.



La cantidad inicial de ácido fórmico es:  $n_{\text{HCOOH}} = [\text{HCOOH}] \cdot V = 0,2 \text{ M} \cdot 0,040 \text{ L} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . En el equilibrio antes de mezclar con ácido nítrico es:

Cantidad de sustancia (mol)	HCOOH	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	HCOO <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Cantidad inicial	$8 \cdot 10^{-3}$			0	0
En reacción	$-x_0$			$+x_0$	$+x_0$
Cantidad en equilibrio	$8 \cdot 10^{-3} - x_0$			$x_0$	$x_0$

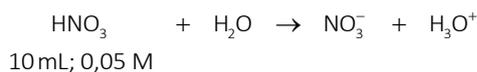
La expresión de la constante de disociación queda:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\frac{n_{\text{HCOO}^-}}{V} \cdot \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V}}{\frac{n_{\text{HCOOH}}}{V}} = \frac{n_{\text{HCOO}^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V \cdot n_{\text{HCOOH}}} = \frac{x_0^2}{V \cdot (8 \cdot 10^{-3} - x)}$$

Plantea la ecuación de 2.º grado con la incógnita en  $x_0$ , ordena la expresión, sustituye los valores conocidos ( $K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$  y  $V_{\text{fórmico}} = 0,04 \text{ L}$ ) y resuelve:

$$\begin{aligned} x_0^2 + K_a \cdot V \cdot x_0 - K_a \cdot V \cdot 8 \cdot 10^{-3} &= 0 \\ x_0^2 + 4 \cdot 10^{-6} \cdot x_0 - 3,2 \cdot 10^{-8} &= 0 \\ x_0 &= \frac{-4 \cdot 10^{-6} \pm \sqrt{(4 \cdot 10^{-6})^2 - 4 \cdot 1 \cdot 3,2 \cdot 10^{-8}}}{2 \cdot 1} = \begin{cases} 1,749 \cdot 10^{-4} \\ -1,829 \cdot 10^{-4} \end{cases} \end{aligned}$$

Solo tiene sentido la solución positiva,  $x_0 = 1,749 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ . Por otra parte, la disociación de ácido nítrico es:



Como el  $\text{HNO}_3$  es un ácido fuerte y se disocia totalmente:  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HNO}_3} = [\text{HNO}_3] \cdot V = 0,05 \text{ M} \cdot 0,010 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

El equilibrio ácido-base tras la adición del  $\text{HNO}_3$ , llamando  $x$  al número de moles de  $\text{HCOOH}$  que se disocian, es:

Cantidad de sustancia (mol)	HCOOH	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	HCOO <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Cantidad inicial	$8 \cdot 10^{-3}$			0	$5 \cdot 10^{-4}$
En reacción	$-x$			$+x$	$+x$
Cantidad en equilibrio	$8 \cdot 10^{-3} - x$			$x$	$5 \cdot 10^{-4} + x$

La expresión de la constante de disociación queda:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\frac{n_{\text{HCOO}^-}}{V} \cdot \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V}}{\frac{n_{\text{HCOOH}}}{V}} = \frac{n_{\text{HCOO}^-} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V \cdot n_{\text{HCOOH}}} = \frac{x \cdot (5 \cdot 10^{-4} + x)}{V \cdot (8 \cdot 10^{-3} - x)}$$

Plantea la ecuación de 2.º grado con la incógnita en  $x$ , sustituye los valores conocidos ( $K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$ , y suponiendo que los volúmenes son aditivos,  $V = V_{\text{fórmico}} + V_{\text{nitróico}} = 0,04 \text{ L} + 0,01 \text{ L} = 0,05 \text{ L}$ ) y resuelve:

$$x^2 - (K_a \cdot V + 5 \cdot 10^{-4}) \cdot x + K_a \cdot V \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x^2 - 5,05 \cdot 10^{-4} \cdot x + 4 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$x = \frac{-(-5,05 \cdot 10^{-4}) \pm \sqrt{(-5,05 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 1 \cdot 4 \cdot 10^{-8}}}{2 \cdot 1} = \begin{cases} 4,066 \cdot 10^{-4} \\ 0,984 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

Como los iones oxonio procedentes del fórmico deben ser menos que sin ácido nítrico, solo tiene sentido la solución menor que  $x_0 = 1,749 \cdot 10^{-4}$  mol. Por eso,  $x = 0,984 \cdot 10^{-4}$  mol.

Calcula el pH a partir de la concentración total de oxonio en el equilibrio de la mezcla de ambas disoluciones ácidas:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-4} + x}{V} = \frac{(5 \cdot 10^{-4} + 0,984 \cdot 10^{-4}) \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 0,011698 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,011698 = \mathbf{1,92}$$

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

$$\alpha = \frac{x}{n_{\text{HCOOH}}} = \frac{0,984 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,0123}$$

Como se indica en el apartado b), el ácido fórmico está menos disociado. Puedes comparar el valor que acabas de calcular con el valor que calculaste para  $\alpha$  en el apartado a).

**52.** Cuando se disuelven 23 g de ácido fórmico, HCOOH, en agua hasta obtener 10 L de disolución, la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  es 0,003 M.

a) ¿Cuál es el grado de disociación del ácido en disolución?

b) ¿Cuánto vale la constante  $K_a$ ?

a) Calcula la concentración de ácido fórmico usando la masa molar:

$$M(\text{HCOOH}) = 12,01 + 1,008 \cdot 2 + 16,00 \cdot 2 = 46,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n_{\text{HCOOH}}}{V} = \frac{m}{V} = \frac{23 \text{ g}}{46,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10 \text{ L}} \approx 0,05 \text{ M}$$

Construye la tabla:

Concentración (M)	HCOOH	+	H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	0,05				0		0
En reacción	-0,05 · α				+0,05 · α		+0,05 · α
Concentración en equilibrio	0,05 · (1 - α)				0,05 · α		0,05 · α

Como dispones del dato de la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , calcula el grado de disociación:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,05} = \frac{0,003 \text{ M}}{0,05 \text{ M}} = \mathbf{0,06}$$

b) Calcula el valor de  $K_a$  sustituyendo y operando en su expresión:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(0,05 \cdot \alpha)^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,05 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,05 \cdot 0,06^2}{1 - 0,06} = \mathbf{1,91 \cdot 10^{-4}}$$

**53.** Se prepara una disolución disolviendo 0,3 mol de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ , en agua hasta un volumen total de 50 mL. La disolución resultante tiene un pH = 2.

a) ¿Cuál es la concentración molar de los iones oxonio?

b) ¿Cuánto vale la constante  $K_a$ ?

a) Con la definición de pH es posible encontrar la concentración de oxonio:

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

b) Calcula la concentración de ácido acético con los datos disponibles de cantidad y volumen:

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

Construye la tabla:

Concentración (M)	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_a}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	6				0		0
En reacción	$-6 \cdot \alpha$				$+6 \cdot \alpha$		$+6 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$6 \cdot (1 - \alpha)$				$6 \cdot \alpha$		$6 \cdot \alpha$

Con el valor calculado de la concentración de oxonio puedes calcular el grado de disociación:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{6 \text{ M}} = \frac{0,01 \text{ M}}{6 \text{ M}} = \frac{1}{600}$$

Calcula el valor de  $K_a$  a partir de la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(6 \cdot \alpha)^2}{6 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{6 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{6 \cdot \left(\frac{1}{600}\right)^2}{1 - \frac{1}{600}} = \frac{6}{\frac{600^2}{599}} = \frac{1}{59900} = 1,669 \cdot 10^{-5} = \mathbf{1,67 \cdot 10^{-5}}$$

**54.** Una disolución comercial de ácido fluorhídrico, HF, concentrado indica 49 % en masa y una densidad  $d = 1,17 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

a) ¿Cuál es su molaridad?

b) ¿Cuál es su pH? Dato:  $K_a = 3,55 \cdot 10^{-4}$ .

Se mezclan 450 mL de esta disolución con 750 mL de otra disolución de ácido fluorhídrico 2,5 M.

c) ¿Cuál es la molaridad de la disolución resultante?

a) La molaridad de la disolución comercial se calcula con el dato de la densidad, la riqueza en masa y la masa molar. Emplea los factores de conversión adecuados:

$$M(\text{HF}) = 1,008 + 19,00 = 20,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{HF}]_{\text{comercial}} = \frac{1,17 \text{ g de Dis.}}{1 \text{ mL de Dis.}} \cdot \frac{1000 \text{ mL de Dis.}}{1 \text{ L de Dis.}} \cdot \frac{49 \text{ g de HF}}{100 \text{ g de Dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol de HF}}{20,008 \text{ g de HF}} = \mathbf{28,65 \text{ M}}$$

b) Conociendo la constante, plantea el equilibrio de disociación:

Concentración (M)	HF	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_a}$	$\text{F}^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	28,65				0		0
En reacción	$-28,65 \cdot \alpha$				$+28,65 \cdot \alpha$		$+28,65 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$28,65 \cdot (1 - \alpha)$				$28,65 \cdot \alpha$		$28,65 \cdot \alpha$

Conocidos el valor de la constante de disociación y su expresión, calcula el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[F^-] \cdot [H_3O^+]}{[HF]} = \frac{C_i \cdot \alpha \cdot C_i \cdot \alpha}{C_i \cdot (1-\alpha)} = \frac{C_i \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow C_i \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 - 4 \cdot C_i \cdot (-K_a)}}{2C_i} = \frac{-3,55 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(3,55 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 28,65 \cdot (-3,55 \cdot 10^{-4})}}{2 \cdot 28,65} = \begin{cases} 0,00351 \\ -0,00353 \end{cases}$$

Solo tiene sentido la solución positiva,  $\alpha = 0,00351$ . El pH será:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (28,65 \cdot \alpha) = -\log (28,65 \cdot 0,00351) = \mathbf{0,997 \approx 1}$$

c) Calcula ahora la molaridad de la mezcla, siendo el soluto la misma especie en ambas:

$$n_{HF_1} = [HF]_1 \cdot V_1 = 28,65 \text{ M} \cdot 0,450 \text{ L} = 12,894 \text{ mol}$$

$$n_{HF_2} = [HF]_2 \cdot V_2 = 2,5 \text{ M} \cdot 0,750 \text{ L} = 1,875 \text{ mol}$$

Y queda:

$$[HF]_{\text{mezcla}} = \frac{n_{HF_1} + n_{HF_2}}{V_1 + V_2} = \frac{12,894 + 1,875 \text{ mol}}{0,450 + 0,750 \text{ L}} = \mathbf{12,31 \text{ M}}$$

### 55. Tenemos 0,50 L de una disolución de KOH 0,1 M.

a) Calcula el pH.

Calcula el pH final si a la disolución anterior se le realizan las siguientes acciones.

b) Sumar 0,10 L de agua destilada a la disolución.

c) Evaporar el disolvente hasta reducir el volumen a la mitad.

d) Añadir 500 mL de una disolución de HCl 0,1 M.

e) Añadir 0,05 mol de KOH en medio litro de agua.

a) Al ser una base fuerte, se ioniza por completo, luego:  $[KOH] = [OH^-] = 0,1 \text{ M}$ . Por tanto, el pOH de la concentración diluida, será:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,1 = 1$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 1 = \mathbf{13}$$

b) Al diluir una disolución se cumple que:

$$n_{\text{concentrada}} = n_{\text{diluida}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{dil}} = M_{\text{con}} \cdot \frac{V_{\text{con}}}{V_{\text{dil}}} = 0,1 \text{ M} \cdot \frac{0,50 \text{ L}}{(0,50 + 0,10) \text{ L}} = 0,083 \text{ M}$$

De nuevo al ser una base fuerte:  $[KOH] = [OH^-] = 0,083 \text{ M}$ . Luego, el pOH y el pH de la concentración diluida será:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,083 = 1,079$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 1,079 = \mathbf{12,92}$$

c) Si se evapora parte del disolvente de una disolución, habrá una nueva disolución más concentrada que la primera. Y se cumple:

$$n_{\text{concentrada}} = n_{\text{diluida}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot \frac{V_{\text{dil}}}{V_{\text{con}}} = M_{\text{dil}} \cdot \frac{\frac{V_{\text{dil}}}{2}}{\frac{V_{\text{dil}}}{2}} = 2M_{\text{dil}} = 2 \cdot 0,1 \text{ M} = 0,2 \text{ M}$$

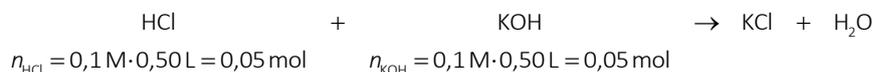
De nuevo al ser una base fuerte:  $[\text{KOH}] = [\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$ . Luego, el pOH y el pH de la concentración diluida será:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,2 = 0,699$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,699 = \mathbf{13,30}$$

- d) Al ser una base fuerte y un ácido fuerte se ionizan por completo, luego:  $[\text{KOH}] = [\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$ ; y  $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$ . Además, ocurre una reacción de neutralización entre ácido y base:



Por tanto, los únicos protones o iones hidroxilo que existen en la disolución son los procedentes del agua. Esto implica que:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ . Como tenemos el mismo volumen y la misma concentración de ambas disoluciones y atendiendo a la estequiometría de la reacción, la neutralización alcanza un  $\text{pH} = 7$ .

- e) Calcula la concentración resultante:

$$[\text{KOH}] = \frac{n_{\text{KOH}}}{V(\text{L})} = \frac{0,05 \text{ mol de KOH}}{0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

Como la concentración es la misma que la de la disolución inicial, el pH no varía, luego  $\text{pH} = 13$ .

**56.** La anilina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ , se disocia según el equilibrio:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+ + \text{OH}^-$ . Su constante  $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$ . Calcula:

- a) El grado de disociación y el valor de pH, para una disolución acuosa 5 M de anilina.  
 b) Si 2 mL de esta disolución se diluyen con agua hasta 1 L, calcula la nueva concentración molar de anilina, su grado de disociación y el valor de pH.
- a) Construye la tabla:

Concentración (M)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_b}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$	$+$	$\text{OH}^-$
Concentración inicial	5				0		0
En reacción	$-5 \cdot \alpha$				$+5 \cdot \alpha$		$+5 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$5 \cdot (1 - \alpha)$				$5 \cdot \alpha$		$5 \cdot \alpha$

A partir de  $K_b$  calcula el grado de disociación (Nota: Por las condiciones, puedes aproximar que  $1 - \alpha \approx 1$ ):

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]} = \frac{(5 \cdot \alpha)^2}{5 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{5 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 4,3 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \alpha = \mathbf{9,27 \cdot 10^{-6}}$$

Para averiguar el pH inicia el cálculo buscando la concentración de iones hidroxilo:

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot \alpha = 5 \cdot 9,27 \cdot 10^{-6} = 4,64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Calcula el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 4,64 \cdot 10^{-5} = 4,33$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,33 = \mathbf{9,67}$$

- b) Calcula la molaridad de la disolución diluida:

$$n_{\text{concentrada}} = n_{\text{diluida}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{dil}} = M_{\text{con}} \cdot \frac{V_{\text{con}}}{V_{\text{dil}}} = 5 \text{ M} \cdot \frac{0,002 \text{ L}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,01 \text{ M}}$$

Repite los cálculos del apartado anterior para la disolución diluida. Calcula el grado de disociación (Nota: Por las condiciones, puedes aproximar que  $1 - \alpha \approx 1$ ):

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]} = \frac{0,01 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 4,3 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \alpha = 2,07 \cdot 10^{-4}$$

Para calcular el pH parte de la concentración de iones hidroxilo:

$$[\text{OH}^-] = 0,01 \cdot \alpha = 0,01 \cdot 2,07 \cdot 10^{-4} = 2,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Calcula el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,07 \cdot 10^{-6} = 5,68$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,68 = \mathbf{8,32}$$

### ACTIVIDADES FINALES (página 248)

**57.** La codeína es una base de carácter débil cuya constante  $K_b$  es  $9 \cdot 10^{-7}$ . Calcula:

- ¿Cuál es el pH de una disolución 0,02 M de codeína?
- ¿Cuál es el valor de la constante de acidez del ácido conjugado de la codeína?

La codeína es un alcaloide que se extrae del opio con aplicación farmacológica. Se emplea como analgésico y antitusivo entre otras cosas. Su estructura es compleja e incluye una amina terciaria. En el nitrógeno de la amina hay un par libre de electrones que puede recibir un protón proporcionando así el carácter básico a la codeína.

a) Construye la tabla:

Concentración (M)	Cod	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_b}$	CodH <sup>+</sup>	+ OH <sup>-</sup>
Concentración inicial	0,02			0	0
En reacción	-0,02 · α			+0,02 · α	+0,02 · α
Concentración en equilibrio	0,02 · (1 - α)			0,02 · α	0,02 · α

A partir de  $K_b$  calcula el grado de disociación (Nota: Por las condiciones, puedes aproximar que  $1 - \alpha \approx 1$ ):

$$K_b = \frac{[\text{CodH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Cod}]} = \frac{(0,02 \cdot \alpha)^2}{0,02 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,02 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow 0,02 \cdot \alpha^2 \approx K_b \Rightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K_b}{0,02}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-7}}{0,02}} = 6,71 \cdot 10^{-3}$$

Para calcular el pH parte de la concentración de iones hidroxilo:

$$[\text{OH}^-] = 0,02 \cdot \alpha = 0,02 \cdot 6,71 \cdot 10^{-3} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Calcula el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,34 \cdot 10^{-4} = 3,87$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,87 = \mathbf{10,13}$$

b) Teniendo en cuenta la relación entre  $K_a$  y  $K_b$  de pares conjugados, calcula  $K_a$ :

$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{9 \cdot 10^{-7}} = \mathbf{1,11 \cdot 10^{-8}}$$

### Neutralización

**58.** Las disoluciones de ácido metanoico (fórmico) pueden producir dolorosas quemaduras en la piel. Algunas hormigas utilizan este ácido en sus mecanismos de defensa. Tenemos 250 mL con 1,15 g de ácido metanoico disueltos. Dato:  $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$ .

a) Calcula el pH de esta disolución.

b) A 9 mL de la disolución anterior se le añaden 6 mL de una disolución de NaOH 0,15 M. Explica si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.

a) Calcula la concentración de ácido metanoico usando la masa molar del ácido:

$$M(\text{HCOOH}) = 12,01 + 1,008 \cdot 2 + 16,00 \cdot 2 = 46,026 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n_{\text{HCOOH}}}{V} = \frac{m}{V} = \frac{1,15 \text{ g}}{46,026 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

Construye la tabla:

Concentración (M)	HCOOH	+	H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	0,1				0		0
En reacción	-0,1 · α				+0,1 · α		+0,1 · α
Concentración en equilibrio	0,1 · (1 - α)				0,1 · α		0,1 · α

Conocido  $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$ , calcula el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(0,1 \cdot \alpha)^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,1 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow 0,1 \cdot \alpha^2 \approx K_a \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{0,1}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,47 \cdot 10^{-2}$$

Calcula el pH a partir de la concentración de oxonio:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,1 \cdot \alpha) = -\log (0,1 \cdot 4,47 \cdot 10^{-2}) = -\log 4,47 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,35}$$

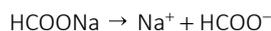
b) Se trata de una reacción de neutralización ácido-base.



Como la reacción es mol a mol, calcula la cantidad de sustancia de cada reactivo para valorar cuál está en exceso. La cantidad de sustancia de cada reactivo es:

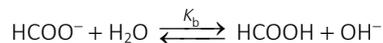
- $n_{\text{HCOOH}} = [\text{HCOOH}] \cdot V_{\text{HCOOH}} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,009 \text{ L} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .
- $n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,15 \text{ M} \cdot 0,006 \text{ L} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

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



Na<sup>+</sup>: ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no reacciona con el agua.

HCOO<sup>-</sup>: base conjugada débil de un ácido débil (HCOOH); se hidroliza según la reacción:



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

### 59. El pH de una disolución de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, es 2,30.

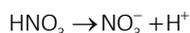
a) Determina la cantidad (en mol) de ion nitrato en disolución sabiendo que el volumen de la misma es de 250 mL.

b) Calcula la masa de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar 25 mL de la disolución anterior.

Se suman 25 mL de hidróxido de sodio 0,001 M a 25 mL de la primera disolución de ácido nítrico, suponiendo que los volúmenes son aditivos.

c) Determina el pH de la disolución obtenida.

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



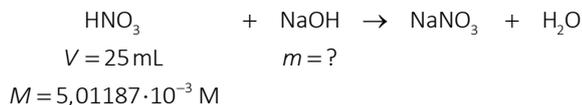
De la disociación y de la estequiometría de la reacción se deduce que:

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 5,01187 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Calcula la cantidad de nitrato usando el volumen y la concentración:

$$n_{\text{NO}_3^-} = 0,250 \text{ L de Dis.} \cdot \frac{5,01187 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NO}_3^-}{1 \text{ L de Dis.}} = 1,2530 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NO}_3^- \approx \mathbf{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NO}_3^-}$$

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

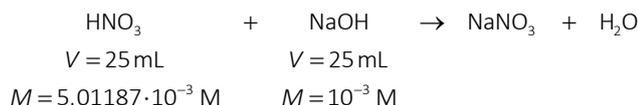


Calcula la masa usando la masa molar y factores de conversión:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,025 \text{ L de Dis.} \cdot \frac{5,01187 \cdot 10^{-3} \text{ mol de HNO}_3}{1 \text{ L de Dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de HNO}_3} \cdot \frac{39,998 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 5,0116 \cdot 10^{-3} \text{ g de NaOH}$$

$$m_{\text{NaOH}} \approx \mathbf{5,01 \cdot 10^{-3} \text{ g de NaOH}}$$

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



La cantidad de sustancia de cada uno es:

$$n_{\text{HNO}_3} = [\text{HNO}_3] \cdot V = 5,01187 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 1,2530 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V = 0,001 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

El HNO<sub>3</sub> está en exceso y, por tanto, el pH de la disolución será ácido:

$$n_{\text{HNO}_3 \text{ finales}} = n_{\text{HNO}_3 \text{ iniciales}} - n_{\text{HNO}_3 \text{ neutralizados}} = 1,2530 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1,0030 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Para calcular el pH hallamos la concentración [H<sup>+</sup>] que hay en exceso. Como el HNO<sub>3</sub> es un ácido fuerte, se disocia totalmente y [HNO<sub>3</sub>] = [H<sup>+</sup>].

$$[\text{H}^+] = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{Disolución}} \text{ (L)}} = \frac{1,0030 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(0,025 + 0,025) \text{ L}} = 2,006 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Luego, el pH será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2,006 \cdot 10^{-3} = 2,697 \approx \mathbf{2,7}$$

**60.** Se preparan dos disoluciones. La primera con 1,61 g de ácido fórmico, HCOOH, en agua hasta un volumen de 100 cm<sup>3</sup>. La segunda de ácido clorhídrico, HCl, de igual volumen y concentración. Dato:  $K_a(\text{HCOOH}) = 1,85 \cdot 10^{-4}$ .

- ¿Cuál es el grado de disociación del ácido fórmico?
- ¿Cuál es el pH de cada disolución?
- El volumen de hidróxido de potasio 0,15 M necesario para alcanzar el punto de equivalencia, en una neutralización ácido-base, de la primera disolución.
- ¿Qué masa de NaOH hay que añadir sobre la segunda disolución para que el pH sea 1? Considera que no hay variación en el volumen de la disolución.

a) Calcula la concentración de ácido metanoico usando la masa molar:

$$M(\text{HCOOH}) = 12,01 + 1,008 \cdot 2 + 16,00 \cdot 2 = 46,026 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}] = \frac{n_{\text{HCOOH}}}{V} = \frac{m}{M(\text{HCOOH}) \cdot V} = \frac{1,61 \text{ g}}{46,026 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}} = 0,3498 \text{ M} \approx 0,35 \text{ M}$$

Construye la tabla:

Concentración (M)	HCOOH	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightleftharpoons{K_a}$	HCOO <sup>-</sup>	+ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Concentración inicial	0,35			0	0
En reacción	-0,35 · α			+0,35 · α	+0,35 · α
Concentración en equilibrio	0,35 · (1 - α)			0,35 · α	0,35 · α

Conocido  $K_a = 1,85 \cdot 10^{-4}$ , calcula el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(0,35 \cdot \alpha)^2}{0,35 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,35 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow 0,35 \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 - 4 \cdot 0,35 \cdot (-K_a)}}{2 \cdot 0,35} = \frac{-1,85 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,85 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 0,35 \cdot (-1,85 \cdot 10^{-4})}}{2 \cdot 0,35} = \begin{cases} 0,02273 \\ -0,02326 \end{cases}$$

Solo tiene sentido la solución positiva:  $\alpha = 0,02273 \approx \mathbf{0,023}$ .

b) Calcula el pH de la disolución de ácido fórmico usando la expresión de la concentración de oxonio de la tabla:

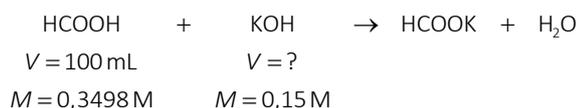
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,3498 \cdot \alpha = 0,3498 \cdot 0,02273 = 7,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 7,95 \cdot 10^{-3} = 2,0996 \approx \mathbf{2,1}$$

Como el HCl es un ácido fuerte, está completamente disociado y  $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,3498 \text{ M}$ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,3498 = 0,4562 \approx \mathbf{0,46}$$

c) Escribe la reacción de neutralización y calcula la concentración con la estequiometría:



$$V_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ L de HCOOH} \cdot \frac{0,35 \text{ mol de HCOOH}}{1 \text{ L de HCOOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol de KOH}}{1 \text{ mol de HCOOH}} \cdot \frac{1 \text{ L de KOH}}{0,15 \text{ mol de KOH}} = 0,233 \text{ L de KOH}$$

$$V_{\text{KOH}} = \mathbf{233 \text{ mL}}$$

d) Sigue teniendo pH ácido, porque la reacción de neutralización no es completa. Con el valor de pH, calcula la concentración final de HCl:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ M}$$

Como es ácido fuerte, está completamente disociado,  $[\text{HCl}]_{\text{final}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} = 0,1 \text{ M}$ . Y la cantidad de ácido en exceso que queda al final de la neutralización es:

$$n_{\text{final}} = [\text{HCl}]_{\text{final}} \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol de HCl}$$

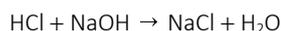
La cantidad inicial de ácido clorhídrico es:

$$n_{\text{inicial}} = [\text{HCl}]_{\text{inicial}} \cdot V = 0,3498 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,03498 \text{ mol de HCl}$$

Han reaccionado en la neutralización:

$$n_{\text{neutralizados}} = n_{\text{inicial}} - n_{\text{final}} = 0,02498 \text{ mol de HCl}$$

Como la reacción de neutralización es mol a mol:



Usando la masa molar y los coeficientes estequiométricos de las sustancias que intervienen en la reacción averiguamos la masa de NaOH que se debe añadir:

$$M(\text{NaOH}) = 22,99 + 1,008 + 16,00 = 39,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,02498 \text{ mol de HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{39,998 \text{ g de NaOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,999 \text{ g de NaOH} \approx \mathbf{1 \text{ g NaOH}}$$

**61.** En una disolución acuosa de ácido benzoico 0,05 M, este se encuentra ionizado en un 3,49%. Calcula:

- ¿Cuál es la constante  $K_a$  de dicho ácido?
  - Al diluir con agua 3 mL del ácido 0,05 M hasta un volumen de 10 mL, ¿cuál es el nuevo pH?
  - ¿Qué volumen de KOH 0,1 M es necesario para neutralizar 20 mL del ácido benzoico 0,05 M?
- a) Para calcular la constante tenemos en cuenta que el grado de ionización es 3,49% ( $\alpha = 0,0349$ ):

Concentración (M)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	0,05						
Concentración final	$0,05 \cdot (1 - \alpha)$				$0,05 \cdot \alpha$		$0,05 \cdot \alpha$
Valor con $\alpha = 0,0349$	0,048255				0,001745		0,001745

A partir de la expresión del grado de disociación calcula  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}]} = \frac{(0,001745)^2}{0,048255} = \mathbf{6,31 \cdot 10^{-5}}$$

- b) Calcula la concentración de la disolución diluida teniendo en cuenta que se conserva la cantidad de soluto:

$$n_{\text{con}} = n_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \Rightarrow M_{\text{dil}} = \frac{M_{\text{con}} \cdot V_{\text{con}}}{V_{\text{dil}}} = \frac{0,05 \text{ M} \cdot 3 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,015 \text{ M}$$

Por tanto:

Concentración (M)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial	0,015						
Concentración final	$0,015 \cdot (1 - \alpha)$				$0,015 \cdot \alpha$		$0,015 \cdot \alpha$

Conocido el valor de  $K_a$ , calcula el grado de disociación

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{(0,015 \cdot \alpha)^2}{0,015 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,015 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 6,31 \cdot 10^{-5}$$

$$0,015 \cdot \alpha^2 + 6,31 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 6,31 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-6,31 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(6,31 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 0,015 \cdot (-6,31 \cdot 10^{-5})}}{2 \cdot 0,015} = \begin{cases} 0,06279 \\ -0,06700 \end{cases}$$

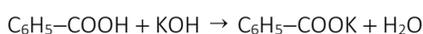
Solo tiene sentido la solución positiva y con ella se calcula la concentración de oxonio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,015 \cdot \alpha = 0,015 \cdot 0,06279 = 9,418 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Calcula el pH con su definición:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,418 \cdot 10^{-4} = 3,026 \approx \mathbf{3,0}$$

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



Emplea los datos del enunciado y los coeficientes estequiométricos como factores de conversión para calcular la respuesta:

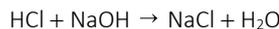
$$V_{\text{KOH}} = 0,02 \text{ L de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} \cdot \frac{0,05 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}}{1 \text{ L de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol de KOH}}{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ L de KOH}}{0,1 \text{ mol de KOH}} = \mathbf{0,01 \text{ L de KOH}}$$

**62.** Disponemos de 200 mL una de disolución de ácido clorhídrico 0,4 M. Suponiendo que los volúmenes son aditivos.

a) ¿Cuál es el pH al añadir 15 mL de hidróxido de sodio 0,15 M a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M?

b) ¿Qué volumen de hidróxido de sodio 0,15 M neutralizan a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M?

La reacción de neutralización ajustada es:



a) La reacción ocurre mol a mol. Calcula la cantidad de cada reactivo para averiguar cuál queda en exceso. Este determinará el pH de la mezcla final. La cantidad de sustancia de cada uno es:

$$n_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \cdot V_{\text{HCl}} = 0,4 \text{ M} \cdot 0,005 \text{ L} = 0,002 \text{ mol}$$

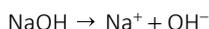
$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,15 \text{ M} \cdot 0,015 \text{ L} = 0,00225 \text{ mol}$$

Hay exceso de la base, por lo que el pH final de la mezcla será básico.

Calcula la cantidad de sustancia en exceso:

$$n_{\text{exceso}} = n_{\text{iniciales}} - n_{\text{neutralizados}} = 0,00225 \text{ mol} - 0,002 \text{ mol} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NaOH}$$

Como la NaOH es una base fuerte, se disocia totalmente:



Como consecuencia,  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$ . El volumen final se considera aditivo:

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Disolución}} (\text{L})} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{(0,005 + 0,015) \text{ L}} = 0,0125 \text{ M}$$

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,0125 \approx \mathbf{12,1}$$

b) La neutralización completa tiene lugar cuando la reacción se lleva a cabo mol a mol. Usa los datos y los coeficientes estequiométricos de la reacción como factores de conversión para encontrar la respuesta.

$$V_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ L de HCl} \cdot \frac{0,4 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ L de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ L de NaOH}}{0,15 \text{ mol de NaOH}} = 0,01\bar{3} \text{ L} \approx \mathbf{13,33 \text{ mL de NaOH}}$$

**63.** Justifica, suponiendo volúmenes aditivos, si la disolución resultante de cada una de las siguientes mezclas será ácida, básica o neutra.

a) 50 mL de HCl 0,1 M + 10 mL de NaOH 0,2 M.

b) 20 mL de HAc 0,1 M + 10 mL de NaOH 0,2 M.

c) 30 mL de NaCl 0,2 M + 30 mL de NaOH 0,1 M.

d) 10 mL de HCl 0,1 M + 10 mL de HCN 0,1 M.

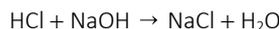
Datos:  $\text{p}K_a(\text{HAc}) = 5$ ;  $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9$ .

a) Es una neutralización de ácido fuerte con base fuerte. El pH resultante dependerá de qué reactivo quede en exceso. Calcula la cantidad de cada uno de ellos y atendiendo a la estequiometría de la reacción de neutralización justifica:

$$n_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \cdot V_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ mol de HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,002 \text{ mol de NaOH}$$

La reacción de neutralización es:



La reacción ocurre mol a mol y se detiene cuando se agota el NaOH. Al final de la reacción quedará NaCl (sal neutra) y el exceso de HCl sin neutralizar. El HCl al ser un ácido fuerte se disocia por completo:



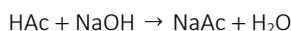
Por eso el pH final de la mezcla es **ácido** ( $\text{pH} < 7$ ).

b) Es una neutralización de ácido fuerte con base fuerte. Calcula la cantidad de sustancia de cada uno inicialmente:

$$n_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] \cdot V_{\text{HAc}} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,002 \text{ mol de HAc}$$

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,002 \text{ mol de NaOH}$$

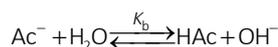
La reacción de neutralización es:



La reacción ocurre mol a mol y se consumen completamente ambos reactivos. En los productos queda una sal, NaAc, que se disocia en sus iones:



- $\text{Na}^+$ . Es ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH). No tiene tendencia a reaccionar con el agua, no se hidroliza.
- $\text{Ac}^-$ . Es base conjugada débil de un ácido débil (NaAc) que sí reaccionará con el agua:



La presencia de aniones hidroxilo indica que el pH de la hidrólisis es **básico** ( $\text{pH} > 7$ ).

c) Es una mezcla de sal neutra con base fuerte. No se produce reacción:

- El NaCl se disocia completamente en sus iones ( $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ). Estos son ácido y base conjugados muy débiles de una base y un ácido fuerte respectivamente y no se hidrolizan.
- El NaOH al ser una base fuerte se disocia por completo:  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ .

La presencia de aniones hidroxilo de la disociación del NaOH indica que el pH es **básico** ( $\text{pH} > 7$ ).

d) Será **ácida**, ya que se mezclan dos ácidos.

**64. Una mezcla de 46,3 g de hidróxido de potasio, KOH, con 27,6 g de hidróxido de sodio, NaOH, puros, se disuelven en agua hasta alcanzar 500 mL. Calcula el volumen de una disolución 0,5 M de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se necesitará para neutralizar 30 mL de la mezcla alcalina anterior.**

Como se trata de dos bases fuertes, se disociarán por completo en disolución acuosa. Calcula la cantidad de cada uno de ellos en sus respectivas disoluciones usando la masa molar de cada una de las bases:

$$M(\text{KOH}) = 39,10 + 1,008 + 16,00 = 56,108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(\text{NaOH}) = 22,99 + 1,008 + 16,00 = 39,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{KOH}} = 46,3 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{56,108 \text{ g}} = 0,825 \text{ mol de NaOH} \quad n_{\text{NaOH}} = 27,6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{39,998 \text{ g}} = 0,690 \text{ mol de NaOH}$$

Construye las tablas de las reacciones:

Cantidad (mol)	KOH	+	H <sub>2</sub> O	⇌	K <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>	NaOH	+	H <sub>2</sub> O	⇌	Na <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
Inicial	0,825							0,690						
Final					0,825		0,825					0,690		0,690

La cantidad total de iones  $\text{OH}^-$  que se obtienen al mezclar ambas disoluciones:

$$n_{\text{total}} = 0,825 \text{ mol} + 0,690 \text{ mol} = 1,515 \text{ mol de OH}^-$$

Calcula ahora la concentración de la mezcla alcalina teniendo en cuenta que los volúmenes son aditivos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V} = \frac{1,515 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 3,03 \text{ M}$$

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte que cuando se disocia libera dos protones:

Concentración (M)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$			
Inicial	0,5			
Final			0,5	1,0

Cuando se produce la neutralización completa de los hidróxidos con el ácido sulfúrico, se obtienen:

$$[\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{equilibrio}} \Rightarrow \frac{n_{\text{OH}^-}}{V_T} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_T} \Rightarrow [\text{OH}^-] \cdot V_{\text{Base}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Despeja el volumen pedido y sustituye los datos conocidos:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot V_{\text{Base}} = \frac{3,03 \text{ M}}{1 \text{ M}} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,0909 \text{ L} = \mathbf{90,9 \text{ mL}}$$

## ACTIVIDADES FINALES (página 249)

### Volumetrías ácido-base

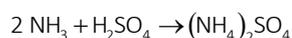
**65.** En la valoración del  $\text{NH}_3$  contenido en 50 mL de un producto de limpieza se gastaron 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

- Dibuja un esquema del montaje experimental para llevar a cabo esta volumetría, indicando los materiales y las sustancias utilizadas.
- En el laboratorio se dispone de fenolftaleína (intervalo de viraje 8,3-10) y anaranjado de metilo (intervalo de viraje 3,1-4,4). ¿Cuál es el indicador más adecuado para esta valoración? Escribe las reacciones químicas que justifican la elección.
- Calcula la concentración molar de amoníaco en el producto de limpieza.

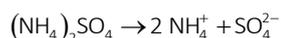
a) El montaje experimental de una volumetría ácido-base se puede ver en la figura 7.5 en la página 229 del libro.

Para este ejercicio sería necesario poner los 50 mL del producto de limpieza en el matraz Erlenmeyer, y abundante volumen de la disolución valorante de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la bureta (es la disolución de la conocemos la concentración y se debe controlar el volumen que se añade).

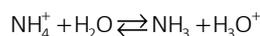
b) Se trata de una valoración de una base débil ( $\text{NH}_3$ ) con un ácido fuerte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), cuya reacción es:



La sal que se produce está disociada en la disolución:



El catión amonio proviene de una base débil y sí se hidroliza:



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

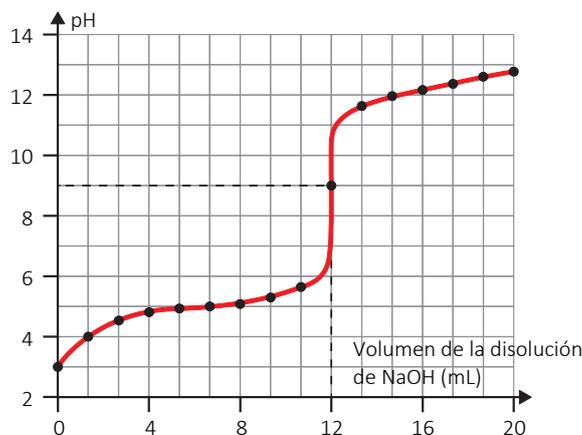
Por esta razón no se podría utilizar fenolftaleína para detectar el punto de equivalencia, ya que su intervalo de viraje se sitúa a pH básico. Sería mejor usar el **anaranjado de metilo**, ya que sí tiene un intervalo de viraje situado en la zona de pH ácido (3,1-4,4).

c) Teniendo en cuenta la reacción de neutralización y los datos del ejercicio, calcula la concentración de amoníaco:

$$[\text{NH}_3] = 0,020 \text{ L de H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{0,1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L de H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{2 \text{ mol de NH}_3}{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1}{0,050 \text{ L de NH}_3} = \mathbf{0,08 \text{ M}}$$

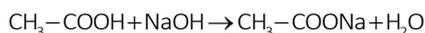
**66.** El ácido acético es un ácido débil que proviene de la oxidación del etanol (alcohol etílico) y se encuentra en el vinagre del vino. Valoramos 15 mL de vinagre con una disolución de NaOH 0,860 M, y la curva de valoración obtenida es la que se representa en la figura.

- Calcula la molaridad del ácido acético en el vinagre
- ¿Qué pH tiene el vinagre? Calcula el grado de ionización del ácido acético en el vinagre.
- ¿Cuánto vale la constante  $K_a$ ?



a) De la gráfica tomamos la lectura del volumen de NaOH gastado en la neutralización del ácido acético. Se puede ver que la curva efectúa su viraje cuando el volumen de disolución de NaOH utilizado es 12 mL.

La reacción de neutralización ajustada es:



Viendo que la reacción es mol a mol, utiliza los datos conocidos para calcular la concentración del ácido:

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}] = 0,012 \text{ L de NaOH} \cdot \frac{0,860 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ L de NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} \cdot \frac{1}{0,015 \text{ L de CH}_3\text{-COOH}} = \mathbf{0,688 \text{ M}}$$

b) En la curva se observa que el pH en el equilibrio del ácido acético antes de iniciar la neutralización es 3. Con el equilibrio de ionización, calcula el grado de ionización del ácido:

Concentración (M)	CH <sub>3</sub> -COOH	+	H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Inicial	0,688						
En el equilibrio	0,688 · (1 - α)				0,688 · α		0,688 · α

Utiliza la definición de pH para calcular el grado de disociación, α:

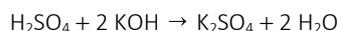
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,688 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{0,688} = \frac{10^{-3}}{0,688} = \mathbf{1,45 \cdot 10^{-3}}$$

c) La constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = \frac{(0,688 \cdot \alpha)^2}{0,688 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,688 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,688 \cdot (1,45 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 1,45 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{1,46 \cdot 10^{-6}}$$

**67.** Al valorar 36 mL de una disolución de hidróxido de potasio, KOH, se necesitaron 10 mL de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, del 98% en masa y densidad 1,8 g · mL<sup>-1</sup>. ¿Qué concentración, expresada en g · L<sup>-1</sup>, tenía la disolución del hidróxido de potasio?

Ajusta la reacción de neutralización:



Calcula la cantidad de ácido sulfúrico (en mol) usando los datos de la disolución de ácido sulfúrico y la masa molar:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,008 \cdot 2 + 32,06 + 16,00 \cdot 4 = 98,076 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \text{ mL de Dis. H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1,8 \text{ g de Dis. H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mL de Dis. H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{98 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g de Dis. H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{98,076 \text{ g de H}_2\text{SO}_4} = 0,180 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

Calcula la cantidad de KOH usando como factores de conversión los coeficientes estequiométricos:

$$n_{\text{KOH}} = 0,180 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol de KOH}}{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} = 0,360 \text{ mol de KOH}$$

Calcula la masa de KOH que le corresponde usando la masa molar:

$$M(\text{KOH}) = 39,10 + 16,00 + 1,008 = 56,108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{KOH}} = 0,360 \text{ mol de KOH} \cdot \frac{56,108 \text{ g de KOH}}{1 \text{ mol de KOH}} = 20,2 \text{ g de KOH}$$

Calcula ahora la concentración de KOH en las unidades pedidas:

$$c_{\text{KOH}} = \frac{20,2 \text{ g de KOH}}{0,036 \text{ L de Dis. KOH}} = \mathbf{561 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

**68.** Se necesitaron 32,6 mL de una disolución de hidróxido de sodio, NaOH, de concentración desconocida, para valorar 50 mL de una disolución de ácido acético, CH<sub>3</sub>-COOH, 0,112 M. Sabiendo que K<sub>a</sub> = 1,85 · 10<sup>-5</sup>:

a) ¿Cuál es el pH de la disolución de ácido acético?

b) ¿Cuál es la concentración de la disolución de hidróxido de sodio?

a) Para calcular el pH del ácido acético plantea el equilibrio y calcula [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]:

Concentración (M)	CH <sub>3</sub> -COOH	+	H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Inicial	0,112						
En el equilibrio	0,112 · (1 - α)				0,112 · α		0,112 · α

Conociendo la constante, plantea el equilibrio de disociación y calcula el grado de disociación teniendo en cuenta que es válida la aproximación 1 - α = 1:

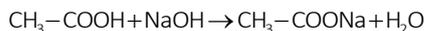
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = \frac{(0,112 \cdot \alpha)^2}{0,112 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,112 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx 0,112 \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{0,112}} = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{0,112}} = 1,28 \cdot 10^{-2}$$

Calcula el pH con la expresión de la concentración de oxonio:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,112 \cdot \alpha) = -\log (0,112 \cdot 1,28 \cdot 10^{-2}) = \mathbf{2,84}$$

b) La reacción de neutralización ajustada es:



Para calcular la concentración de NaOH que ha neutralizado al ácido acético utiliza factores de conversión, como la concentración de ácido acético y los coeficientes estequiométricos:

$$[\text{NaOH}] = 0,050 \text{ L de Dis. de CH}_3\text{-COOH} \cdot \frac{0,112 \text{ mol de CH}_3\text{-COOH}}{1 \text{ L de Dis. de CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol de CH}_3\text{-COOH}} \cdot \frac{1}{0,0326 \text{ L de NaOH}} = \mathbf{0,17 \text{ M}}$$

**69.** Se prepara una disolución de 100 mL disolviendo en agua 10 mL de un HCl comercial, de densidad es 1,19 g · cm<sup>-3</sup> y riqueza 36% en masa. Esta disolución se valora, utilizando como indicador fenolftaleína, con otra disolución de NaOH preparada disolviendo 4,0 g de la base hasta 200 mL de disolución. Calcula, justificando tus respuestas.

a) Las concentraciones molares de ambas disoluciones.

**b) El volumen de disolución del NaOH necesario para valorar 20 mL de la disolución del HCl preparada.**

a) Calcula la cantidad de HCl usando los datos de los que disponemos y la masa molar:

$$m_{\text{HCl}} = 10 \text{ mL de HCl comercial} \cdot \frac{1,19 \text{ g de HCl comercial}}{1 \text{ cm}^3 \text{ de HCl comercial}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{36 \text{ g de HCl puro}}{100 \text{ g de HCl comercial}} = 4,284 \text{ g de HCl}$$

$$n_{\text{HCl}} = 4,284 \text{ g de HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol de HCl}}{36,458 \text{ g de HCl}} = 0,1175 \text{ mol de HCl}$$

Y con este valor de cantidad en mol, su concentración:

$$[\text{HCl}] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} = \frac{0,1175 \text{ mol de HCl}}{0,1 \text{ L}} = 1,175 \text{ M} \approx \mathbf{1,2 \text{ M}}$$

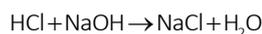
Calcula la cantidad del NaOH usando los datos de los que disponemos y la masa molar:

$$n_{\text{NaOH}} = 4,0 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{39,998 \text{ g de NaOH}} = 0,100 \text{ mol de NaOH}$$

Y con este valor de cantidad en mol, su concentración:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{0,100 \text{ mol de NaOH}}{0,2 \text{ L}} = \mathbf{0,5 \text{ M}}$$

b) La reacción de neutralización ajustada es:



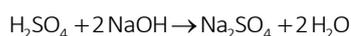
Calcula el volumen de disolución de NaOH necesario para valorar 20 mL de la disolución de HCl usando como factores de conversión las concentraciones y los coeficientes estequiométricos:

$$V_{\text{NaOH}} = 0,020 \text{ L de Dis. de HCl} \cdot \frac{1,175 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ L de Dis. de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de HCl}} \cdot \frac{1 \text{ L de Dis. de NaOH}}{0,50 \text{ mol de NaOH}} = 0,047 \text{ L de Dis. de NaOH}$$

$$V_{\text{NaOH}} = \mathbf{47 \text{ mL}}$$

**70. Se dispone de una disolución de ácido sulfúrico 2 M. Calcula el volumen de ácido necesario para neutralizar 50 mL de una disolución acuosa que contiene 2,4 g de hidróxido de sodio.**

La reacción de neutralización ajustada es:



Calcula la cantidad del NaOH usando los datos de los que disponemos y la masa molar:

$$n_{\text{NaOH}} = 2,4 \text{ g de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{39,998 \text{ g de NaOH}} = 0,060 \text{ mol de NaOH}$$

Y con este valor de cantidad en mol, su concentración:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{0,060 \text{ mol de NaOH}}{0,050 \text{ L}} = 1,2 \text{ M}$$

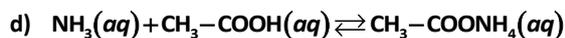
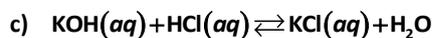
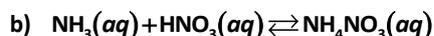
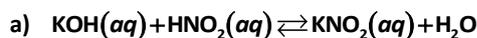
Calcula el volumen de disolución de ácido sulfúrico necesario para valorar 50 mL de la disolución de NaOH usando como factores de conversión las concentraciones y los coeficientes estequiométricos:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,050 \text{ L de Dis. de NaOH} \cdot \frac{1,2 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ L de Dis. de NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol de NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ L de Dis. de H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4} = 0,015 \text{ L de Dis. de H}_2\text{SO}_4$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mathbf{15 \text{ mL}}$$

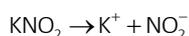
## Hidrólisis

**71.** Explica cualitativamente cuál de los siguientes indicadores: azul de bromofenol, azul de bromotimol o fenolftaleína, sería el más adecuado en las valoraciones:

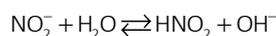


Datos:  $K_a(\text{HNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ . Intervalos de viraje: azul de bromofenol pH = 3,0-4,6; azul de bromotimol pH = 6,0-7,6; fenolftaleína pH = 8,3-10,00.

a) Se trata de una valoración de una base fuerte (KOH) con un ácido débil ( $\text{HNO}_2$ ). La sal que se produce se disocia en los iones:

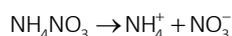


El ion  $\text{NO}_2^-$ , al provenir de un ácido débil, sí se hidroliza:

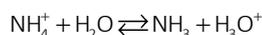


Como en esta hidrólisis se producen iones  $\text{OH}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$  y  $\text{pH} > 7$ ; la disolución resultante será básica en el punto de equivalencia. Por esta razón utilizaríamos la **fenolftaleína** para detectar el punto de equivalencia, ya que su intervalo de viraje se sitúa a pH básico.

b) Se trata de una valoración de una base débil ( $\text{NH}_3$ ) con un ácido fuerte ( $\text{HNO}_3$ ). La sal que se produce se disocia en los iones:



El ion amonio, al provenir de una base débil, sí se hidroliza:



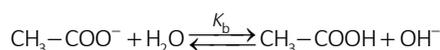
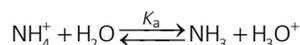
Como en esta hidrólisis se producen iones oxonio,  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  y  $\text{pH} < 7$ ; la disolución resultante será ácida en el punto de equivalencia. Por esta razón es mejor utilizar el **azul de bromofenol** que tiene un intervalo de viraje situado en la zona de pH ácido (3,0-4,6).

c) Se trata de una valoración de una base fuerte (KOH) con un ácido fuerte (HCl). La sal que se produce se disocia en los iones:



Ninguno de estos iones se hidroliza por ser conjugados de ácido y base fuertes ambos. El punto de equivalencia de una neutralización se produce a  $\text{pH} = 7$ . Como los únicos iones hidroxilo y oxonio son los provenientes del agua, la disolución será neutra. Por esta razón sería mejor utilizar el **azul de bromotimol** que tiene un intervalo de viraje situado en la zona de pH neutra (6,0-7,6).

d) Se trata de una valoración de una base débil con un ácido débil. Se hidrolizan ambos iones de la sal producida:



Al haber iones hidroxilo y oxonio en la disolución, el pH final depende ahora de las constantes de acidez y basicidad de los iones. Calcula  $K_a$  a partir del dato de  $K_b$  del amoníaco (su base conjugada) y del producto iónico del agua  $K_w$ :

$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10} \Rightarrow K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Análogamente:

$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-3}} = 5,5 \cdot 10^{-12} \Rightarrow K_b(\text{CH}_3\text{-COO}^-) = 5,5 \cdot 10^{-12}$$

Como  $K_b(\text{CH}_3\text{-COO}^-) < K_a(\text{NH}_4^+)$ , entonces  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ . Lo que hace que  $\text{pH} < 7$ . Por esta razón es mejor utilizar el **azul de bromofenol**, que tiene un intervalo de viraje situado en la zona de pH ácido (3,0-4,6).

**72. Disponemos de cuatro disoluciones salinas en agua. Sus características son:**

- **Disolución A:**  $\text{pH} = 2,6$ .
- **Disolución B:**  $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ .
- **Disolución C:**  $[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$ .
- **Disolución D:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ M}$ .

Contesta, justificando tu respuesta.

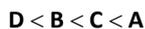
- El orden de las cuatro disoluciones por acidez creciente.
- ¿Cuál o cuáles de ellas pueden corresponder a una disolución de  $\text{KNO}_3$ ?
- ¿Cuál o cuáles de ellas pueden corresponder a una disolución de  $\text{NaNO}_2$ ?
- ¿Cuál o cuáles de ellas pueden corresponder a una disolución de  $\text{NH}_4\text{Br}$ ?

**Datos:**  $K_a(\text{HNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

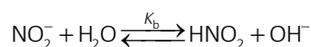
Para poder ordenarlas es necesario que todos los datos estén en la misma escala. Convierte todo a la escala pH:

- Disolución A:  $\text{pH} = 2,6$ .
- Disolución B:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 + \log 10^{-7} = 14 - 7 = 7$
- Disolución C:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 + \log 10^{-10} = 14 - 10 = 4$
- Disolución D:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-10} = 10$

- Cuanto mayor es la acidez, menor es el pH; por tanto, el orden pedido de menor a mayor acidez es el mismo que de mayor a menor pH:



- La **disolución B**. Ya que  $\text{KNO}_3$  es una sal neutra que procede de ácido fuerte y base fuerte, y que en disolución resulta  $\text{pH} = 7$ .
- La **disolución D**. Ya que  $\text{NaNO}_2$  es una sal que procede de ácido débil y base fuerte. En agua está disociada en sus iones:  $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$ . El catión  $\text{Na}^+$  es ácido conjugado muy débil de una base fuerte ( $\text{NaOH}$ ) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado. El anión  $\text{NO}_2^-$  es base conjugada débil de un ácido débil ( $\text{HNO}_2$ ) que sí reaccionará con el agua:



La presencia de aniones hidroxilo indica que el pH de la hidrólisis es básico,  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ . Luego el  $\text{pH} > 7$ .

- Las **disoluciones A o C**. Ya que  $\text{NH}_4\text{Br}$  es la sal de una base débil y un ácido fuerte. En agua está disociada en sus iones:  $\text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Br}^-$ . El catión  $\text{NH}_4^+$  es ácido conjugado débil de una base débil ( $\text{NH}_3$ ) que se hidroliza según la reacción:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_a} \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ . El anión  $\text{Cl}^-$  es base conjugada muy débil de un ácido fuerte ( $\text{HCl}$ ) que no reacciona con el agua. La presencia de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  indica que el pH de la hidrólisis será ácido,  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ . Luego el  $\text{pH} < 7$ .

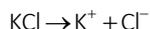
**73. Justifica tu respuesta a las siguientes cuestiones:**

- Ordena, de menor a mayor pH, las disoluciones acuosas de igual concentración de  $\text{KCl}$ ,  $\text{HF}$  y  $\text{HNO}_3$ .
- Ordena, de menor a mayor pH, las disoluciones acuosas de igual concentración de  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{HCOONa}$  y  $\text{NaIO}_4$ .

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

a) Estudia uno por uno el pH de las disoluciones y luego ordena:

- KCl: es sal de ácido y base fuerte. No se hidroliza.

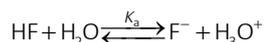


El catión  $\text{K}^+$  es ácido conjugado débil de una base fuerte (KOH); no se hidroliza.

El anión  $\text{Cl}^-$  es base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.

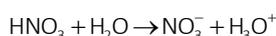
Como en esta hidrólisis no se producen iones hidroxilo ni oxonio,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  y  $\text{pH} = 7$ ; la disolución es neutra.

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



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

- $\text{HNO}_3$ : es un ácido fuerte, que se disocia completamente en disolución acuosa.



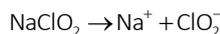
Su pH será ácido ( $\text{pH} < 7$ ).

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



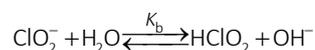
b) Estudiamos la hidrólisis de las sales propuestas y su pH en disolución:

- $\text{NaClO}_2$ : es sal de ácido débil y base fuerte.



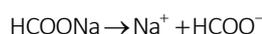
$\text{Na}^+$ : es ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.

$\text{ClO}_2^-$ : es base conjugada débil de un ácido débil ( $\text{HClO}_2$ ); sí se hidroliza según la reacción:



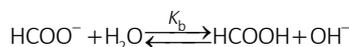
Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo,  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $\text{pH} > 7$ ; la disolución es básica.

- $\text{HCOONa}$ : es sal de ácido débil y base fuerte:



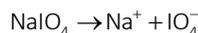
$\text{Na}^+$ : es ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.

$\text{HCOO}^-$ : es base conjugada débil de un ácido débil ( $\text{HCOOH}$ ); sí se hidroliza según la reacción:



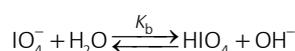
Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo,  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $\text{pH} > 7$ ; la disolución es básica.

- $\text{NaIO}_4$ : es sal de ácido débil y base fuerte:



$\text{Na}^+$ : ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua.

$\text{IO}_4^-$ : base conjugada débil de un ácido débil ( $\text{HIO}_4$ ); sí se hidroliza según la reacción:



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

Las tres disoluciones de las sales son básicas, así que para saber cuál de ellas tiene menor pH y poder ordenarlas necesitamos recurrir a sus constantes de basicidad. Cuanto mayor es la constante del ácido, menor es la de la base

conjugada. Por tanto, será menos básica y tendrá menor pH la disolución cuyo ácido conjugado sea más ácido, el que tenga mayor valor de  $K_a$ .

$$\left( \begin{array}{c} K_a(\text{HClO}_2) \\ 10^{-2} \end{array} \right) > \left( \begin{array}{c} K_a(\text{HCOOH}) \\ 10^{-4} \end{array} \right) > \left( \begin{array}{c} K_a(\text{HIO}_4) \\ 10^{-8} \end{array} \right)$$

$$\left( \begin{array}{c} K_b(\text{ClO}_2^-) \\ 10^{-12} \end{array} \right) < \left( \begin{array}{c} K_b(\text{COOH}^-) \\ 10^{-10} \end{array} \right) < \left( \begin{array}{c} K_b(\text{IO}_4^-) \\ 10^{-6} \end{array} \right)$$

Luego:

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

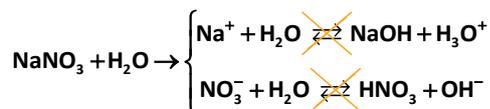
### ACTIVIDADES (página 249)

**74.** Escribe la ecuación química correspondiente al proceso químico que tiene lugar al disolver en agua cada una de las siguientes sustancias: nitrato de sodio, cianuro de potasio, bromuro de litio, cloruro de amonio y acetato de sodio. Indica si su pH será ácido, básico o neutro.

Datos:  $K_a(\text{HCN}) = 4,0 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

El nitrato de sodio se disocia completamente en sus iones y estos no se hidrolizan:

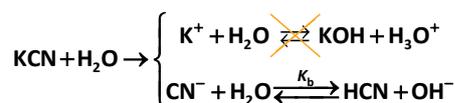
- $\text{Na}^+$ . Ácido conjugado muy débil de una base fuerte (NaOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.
- $\text{NO}_3^-$ . Base conjugada muy débil de un ácido fuerte ( $\text{HNO}_3$ ) y tampoco tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.



Como los únicos iones hidroxilo e hidronios son los provenientes del agua,  $\text{pH} = 7$ ; la disolución es **neutra**.

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

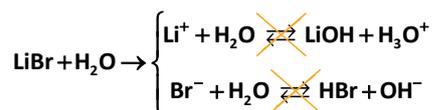
- $\text{K}^+$ . Ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.
- $\text{CN}^-$ . Base conjugada débil de un ácido débil (HCN); sí se hidroliza.



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

El bromuro de litio (LiBr) es una sal proveniente de ácido y base fuertes:

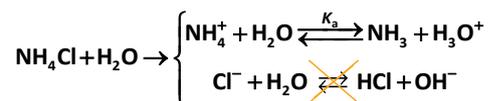
- $\text{Li}^+$ . Ácido conjugado débil de una base fuerte (LiOH); no se hidroliza.
- $\text{Br}^-$ . Base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HBr); no reacciona con el agua.



Como los únicos iones hidroxilo e hidronios son los provenientes del agua,  $\text{pH} = 7$ ; la disolución es **neutra**.

El cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) es la sal de una base débil y un ácido fuerte:

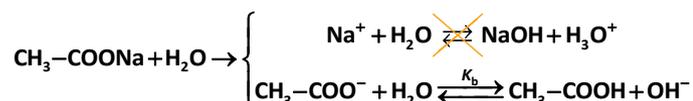
- $\text{NH}_4^+$ . Ácido conjugado débil de una base débil ( $\text{NH}_3$ ); se hidroliza según la reacción:
- $\text{Cl}^-$ . Base conjugada muy débil de un ácido fuerte (HCl); no reacciona con el agua.



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

El acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{-COONa}$ ) es una sal de ácido débil y base fuerte:

- $\text{Na}^+$ . Ácido conjugado muy débil de una base fuerte ( $\text{NaOH}$ ) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.
- $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ . Base conjugada débil de un ácido débil ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ); sí se hidroliza según la reacción:



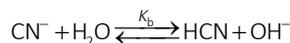
Como en esta hidrólisis se producen iones hidroxilo,  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $\text{pH} > 7$ ; la disolución es **básica**.

**75.** Tenemos una disolución de la sal cianuro de potasio, KCN, de concentración 0,5 M. Sabiendo que le corresponde la constante  $K_a = 7,25 \cdot 10^{-10}$ , y que  $K_w = 10^{-14}$ .

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

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

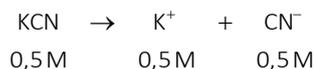
a) El KCN es una sal de ácido débil y base fuerte. Solo sufre hidrólisis el ion cianuro:



Para calcular el pH y el grado de disociación ten en cuenta este equilibrio. Halla primero  $K_b$ :

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

La concentración inicial del ion cianuro:



Plantea el equilibrio de la hidrólisis:

Concentración (M)	$\text{CN}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_b}$	$\text{HCN}$	+	$\text{OH}^-$
Concentración inicial	0,5				0		0
Concentración que reacciona	$-0,5 \cdot \alpha$				$+0,5 \cdot \alpha$		$+0,5 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$0,5 \cdot (1 - \alpha)$				$0,5 \cdot \alpha$		$0,5 \cdot \alpha$

De la expresión de  $K_b$ , considerando la aproximación  $1 - \alpha = 1$ :

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

A partir del producto de solubilidad del agua calcula el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log (0,5 \cdot \alpha) = 14 + \log (0,5 \cdot 5,25 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{11,4}$$

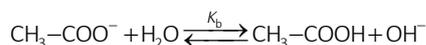
b) Como la concentración de la base, BOH, es la misma que la del ion cianuro, la concentración inicial también, así como el valor de pH de la disolución, el valor de la constante será también el mismo de la  $K_b$  ya calculada para el ion cianuro,  $K_b = \mathbf{1,38 \cdot 10^{-5}}$ .

**76. Calcula el pOH de una disolución de acetato de potasio 0,1 M. Dato:  $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .**

El acetato de potasio ( $\text{CH}_3\text{-COOK}$ ) es una sal de ácido débil y base fuerte:



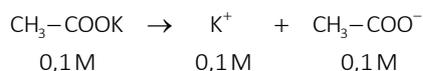
- $\text{K}^+$ . Ácido conjugado muy débil de una base fuerte (KOH) que no tiene tendencia a reaccionar con el agua, porque tiende a estar completamente ionizado.
- $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ . Base conjugada débil de un ácido débil ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ); sí se hidroliza según la reacción:



Para calcular el pH y el grado de disociación ten en cuenta este equilibrio. Halla primero  $K_b$ :

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

La concentración inicial de la base será:



Plantea el equilibrio de la hidrólisis:

Concentración (M)	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{K_b}$	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$+$	$\text{OH}^-$
Concentración inicial	0,1				0		0
Concentración que reacciona	$-0,1 \cdot \alpha$				$+0,1 \cdot \alpha$		$+0,1 \cdot \alpha$
Concentración en equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$				$0,1 \cdot \alpha$		$0,1 \cdot \alpha$

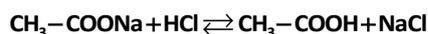
De la expresión de  $K_b$ , considerando la aproximación  $1 - \alpha = 1$ :

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{(0,1 \cdot \alpha)^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,1 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx 0,1 \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{0,1}} = \sqrt{\frac{5,5 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,45 \cdot 10^{-5}$$

Calcula el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (0,1 \cdot \alpha) = -\log (0,1 \cdot 7,45 \cdot 10^{-5}) = 5,1$$

**77. ¿Hacia qué lado (reactivos o productos) estarán desplazados los siguientes equilibrios?**



Datos:  $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{HCl}) \approx 10^8$ ;  $K_a(\text{Na}^+) \approx 10^{-15}$ .

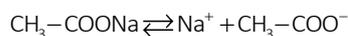
Cuanto mayor sea el valor de  $K_a$  de un ácido, más desplazado estará hacia la formación de iones.

- Para el primer equilibrio  $K_a(\text{HCl})$  es muy grande, la reacción se desplazará **hacia la formación de productos**.
- Para el segundo equilibrio  $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH})$  es mayor, la reacción se desplazará **hacia la formación de reactivos**.

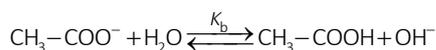
**78. Para impedir la hidrólisis que puede ocurrir después de disolver acetato de sodio en agua, ¿cuál de los siguientes métodos será más eficaz? Justifica cada respuesta.**

- Añadir ácido acético a la disolución.
- Añadir NaCl a la disolución.
- Añadir HCl a la disolución.
- Ninguno, no es posible impedirla.

$\text{HCOONa}$  es sal de ácido débil y base fuerte. En disolución acuosa se da el equilibrio:



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



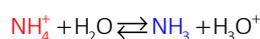
- Si se añade ácido acético (ácido débil), aumenta la concentración de este ácido. Por el principio de Le Châtelier el equilibrio de hidrólisis del acetato se desplazará hacia los reactivos. Va en contra de la hidrólisis pero no la impide.
- Si se añade  $\text{NaCl}$  (sal neutra) a la disolución, la sal se descompondría en sus iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Tiene un ion común ( $\text{Na}^+$ ) con la disociación del acetato de sodio, por eso este equilibrio se desplaza hacia reactivos. Afecta al equilibrio de hidrólisis indirectamente, pues consume iones acetato. Disminuye la presencia de acetato pero no impide su hidrólisis.
- Si se añade  $\text{HCl}$  (ácido fuerte) a la disolución, se produce la reacción:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . Los  $\text{H}_3\text{O}^+$  generados reaccionarán con los  $\text{OH}^-$  provenientes de la hidrólisis. Se consume este ion y por el principio de Le Châtelier el equilibrio de hidrólisis del acetato se desplazará hacia los productos. Se potencia la hidrólisis.
- Ninguno de los anteriores** es la respuesta correcta.

### Disoluciones reguladoras

**79.** Dispones de una disolución reguladora de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , y cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Escribe la ecuación química que muestre cómo reacciona la disolución reguladora preparada cuando:

- Se le añade una pequeña cantidad de ácido fuerte.
- Se le añade una pequeña cantidad de base fuerte.

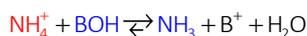
En la disolución reguladora están presentes el amoníaco y el amonio. Par conjugado de la base débil amoníaco,  $\text{NH}_3$ , y el ácido débil amonio procedente de la sal cloruro de amonio,  $\text{NH}_4^+$ .



- Un ácido fuerte se disocia totalmente:  $\text{HA} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$ . Al añadir poca cantidad de ácido fuerte se incorporan a la disolución iones oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Aumenta su concentración desplazando el equilibrio de la disolución reguladora hacia la izquierda. Aunque el pH de la disolución final apenas varía.



- Una base fuerte se disocia totalmente:  $\text{BOH} \rightarrow \text{B}^- + \text{OH}^-$ . Si se añade un poco de base entran en juego los iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$ . Estos reaccionan con los iones oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , haciendo que disminuya su concentración. El equilibrio de la disolución reguladora se desplaza hacia la derecha para compensar la pérdida de concentración de oxonio.

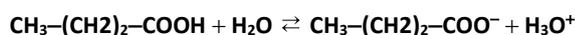


**80.** El ácido butanoico, de nombre común ácido butírico, se utiliza en la obtención de compuestos que se sirven en forma de jarabe. Hemos preparado en el laboratorio una disolución acuosa de este ácido y el pH medido experimentalmente ha sido de 2,72.

- Escribe la reacción del ácido butírico en agua.
- ¿Cuál era la concentración inicial de la disolución acuosa de ácido butírico?
- ¿Qué habría que añadir a la disolución de ácido butírico para tener una disolución amortiguadora de pH?

Justifica tus respuestas. Dato:  $K_a(\text{ác. butírico}) = 1,5 \cdot 10^{-5}$ .

- Escribe la reacción:



- Calcula la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la disolución a partir del pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,72} = 1,91 \cdot 10^{-3}$$

Construye la tabla con las concentraciones inicial y en el equilibrio:

Concentración (M)	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH + H <sub>2</sub> O ⇌ CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		
Inicial	C <sub>i</sub>		
En el equilibrio	C <sub>i</sub> · (1 - α)		C <sub>i</sub> · α

Calcula la concentración inicial usando la constante de disociación ( $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ) y la concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de la disolución en el equilibrio ( $[H_3O^+] = 1,91 \cdot 10^{-3}$ ):

$$K_a = \frac{[CH_3-(CH_2)_2-COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3-(CH_2)_2-COOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_i \cdot (1-\alpha)} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_i} \Rightarrow C_i = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} = \frac{(1,91 \cdot 10^{-3})^2}{1,5 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{0,24 \text{ M}}$$

Nota: Por las condiciones del problema, podemos aproximar que  $1 - \alpha \approx 1$  y simplificar los cálculos.

- c) Las disoluciones reguladoras o amortiguadoras se caracterizan porque en ellas solo se producen pequeñas variaciones en el pH a pesar de la adición de un ácido o una base. Suelen estar formadas por un ácido o base débil y su conjugado correspondiente.

Hay que añadir ion butanoato (base conjugada del ácido butírico) en la solución acuosa de ácido butírico. Hay que tener en la solución una mezcla de un ácido débil y su base conjugada en concentraciones similares. Esto nos permitirá neutralizar, y mantener el pH.

También es correcto: añadir un poco de una base fuerte, por ejemplo NaOH, para convertir una parte del ácido butírico en ion butanoato, y que en la solución haya al final ácido butírico y su base conjugada en concentraciones similares, que nos permitirá neutralizar (y mantener el pH).

## QUÍMICA EN TU VIDA (página 252)

### INTERPRETA

#### 1. ¿Por qué es necesario buscar nuevos materiales que sean capaces de eliminar la contaminación?

Porque la contaminación ambiental es un problema grave asociado a las emisiones de gases de efecto invernadero.

#### 2. ¿Cuál es la función de la luz del sol en este proceso? ¿Y la del TiO<sub>2</sub>?

Las emisiones que se realizan a la atmósfera desde las industrias químicas y, también, desde los vehículos a motor llevan en su composición los denominados NO<sub>x</sub>, óxidos de nitrógeno NO<sub>2</sub> y NO, que especialmente en la troposfera y por acción de la luz solar reaccionan con el oxígeno molecular, O<sub>2</sub>, produciendo ozono, O<sub>3</sub>, que es un gas tóxico.

Para paliar este problema, desde hace unos años, se están desarrollando diferentes tipos de pavimentos y asfaltos que llevan en su composición dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, un compuesto que actúa como fotocatalizador heterogéneo de una reacción y transforma los NO<sub>x</sub>, por acción de la luz solar, en sales de nitrato, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en lugar de en ozono.

### REFLEXIONA

#### 3. ¿En qué época del año será más eficaz la acción del TiO<sub>2</sub>? ¿Serán efectivas en los parking subterráneos?

La acción del TiO<sub>2</sub> será más eficaz en la época del año en que mayor insolación haya.

No, necesita la acción de la luz solar.

### USA LAS TIC

#### 4. Investiga en la web el proyecto Life+ EQUINOX, su objetivo es comprobar la duración de las capas asfálticas que contienen TiO<sub>2</sub> antes de perder eficacia.

Respuesta abierta.

