

TEMA 3: EQUILIBRIO DE TRANSFERENCIA DE PROTONES (ÁCIDO-BASE)

3.1 CARACTERÍSTICAS DE ÁCIDOS Y BASES. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LAS TEORÍAS ÁCIDO-BASE

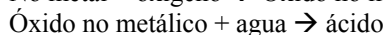
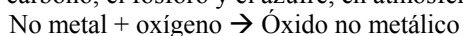
3.1.1. Características de ácidos y bases

ÁCIDOS	BASES
Tienen sabor agrio	Tienen sabor amargo (cáustico)
Corrosivos para la piel	Untuosos al tacto, corrosivos para la piel
Vuelven rojo el papel tornasol	Vuelven azul el papel tornasol
Disuelven muchas sustancias	Precipitan sustancias disueltas en ácidos
Atacan a muchos metales, desprendiendo hidrógeno	Disuelven las grasas
Se neutralizan al reaccionar entre sí, perdiendo sus propiedades	

3.1.2. Primeras teorías sobre ácidos y bases.

En el intento de explicar las propiedades observadas para las sustancias ácidas o básicas, y comprender el comportamiento químico de los ácidos y de las bases, la comunidad científica ha emitido distintas teorías a lo largo de la historia.

- Lavoisier, al observar que los ácidos se producían cuando el agua reaccionaba con los óxidos obtenidos al quemar no metales, como el carbono, el fósforo y el azufre, en atmósfera de oxígeno:



Lavoisier dedujo que las propiedades características de los ácidos se debían a la presencia de oxígeno en sus moléculas.

- En 1811, Humphrey Davy comprobó que existían ácidos como el clorhídrico, HCl, o el cianhídrico, HCN, que no contenían oxígeno en sus moléculas, por lo que la teoría de Lavoisier no era válida. Davy propuso además que era el hidrógeno, y no el oxígeno, el elemento característico que se hallaba presente en la composición de todos los ácidos.

- En 1830, Justus von Liebig mostró que todos los ácidos conocidos contenían un átomo de hidrógeno que podía ser sustituido por un metal. Esta última limitación es necesaria, porque sustancias con átomos de hidrógeno no sustituibles por metales, como el metano, CH₄, o el benceno, C₆H₆, no son ácidas.

Estas primeras teorías no daban ninguna explicación de las fuerzas diferentes que presentan los ácidos, ni relacionaban el carácter básico con algún elemento o agrupación química específica.

3.1.3. Teoría de Arrhenius

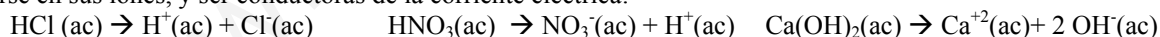
El primer modelo ácido-base utilizable cuantitativamente data del periodo 1880-1890, cuando el científico sueco Svante A. Arrhenius desarrolló su Teoría de la *disociación electrolítica*.

Según dicha teoría, hay sustancias, llamadas electrolitos, que manifiestan sus propiedades químicas y su conductividad eléctrica en disolución acuosa. Por ejemplo, las sales al disolverse en agua son conductoras de la corriente eléctrica, debido a la presencia de iones en la disolución:



(Esta fue una teoría innovadora en la época, ya que propone la existencia de átomos con carga, en un momento en que aún no se habían descubierto los electrones)

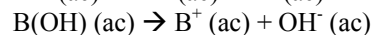
Al ampliar su estudio, Arrhenius comprobó que, además de las sales, había otras sustancias que al disolverse en agua podían descomponerse en sus iones, y ser conductoras de la corriente eléctrica:



Así, un ácido es aquella sustancia que, al disolverse en agua, libera iones H⁺:



Una base es aquella sustancia que, en disolución acuosa, libera iones OH⁻:



- Existen *electrolitos fuertes*, que se disocian completamente. La mayoría de las sales, algunos ácidos inorgánicos (HCl, H₂SO₄, HNO₃), algunas bases (NaOH, KOH, Ca(OH)₂)

- Por el contrario, son *electrolitos débiles* aquellos que tienen un grado de disociación muy pequeño ($\alpha \ll 1$, $K \ll 1$)

Esto explica:

- La conductividad eléctrica de las disoluciones ácidas y básicas.

- La neutralización entre disoluciones ácidas y básicas, en la proporción adecuada, ya que los iones A⁻ y B⁺ forman una sal AB, y los iones H⁺ y OH⁻ se unen para formar agua H₂O, con lo que desaparecen las características de ácido y base.

- Permite hacer cálculos, aplicando el grado de disociación, distinguiendo entre ácidos (bases) fuertes y débiles. Así, una sal como NaCl, o un ácido como el HCl, se disocian completamente, son *electrolitos fuertes*, mientras que el ácido acético sólo se disocia en un 0,4%, es un *electrolito débil*.

Sin embargo, presenta inconvenientes:

- Limita el carácter básico a los hidróxidos, y no explica el hecho de que sustancias como el amoníaco NH₃, o el carbonato de sodio NaCO₃ se comporten como base.

- Sólo explica el comportamiento ácido o básico en disoluciones acuosas. No incluye disolventes como amoníaco, benceno, o alcohol etílico.

- El ión H⁺, constituido únicamente por un protón, es muy inestable, y tiende a reaccionar rápidamente con las moléculas de agua de la disolución. Esto no lo explica la teoría de Arrhenius.

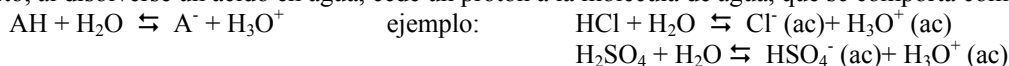
3.1.4. Teoría de Brønsted-Lowry

En 1923, el danés J. Brønsted y el británico T. Lowry proponen simultáneamente y de forma independiente una teoría que supera los inconvenientes de Arrhenius: la teoría protonica. Según esta, las reacciones ácido base consisten en transferencias de protones entre unas sustancias y otras.

-Una sustancia ácida es aquella que tiene tendencia a ceder protones.

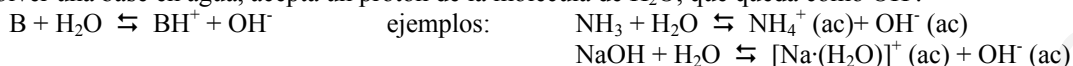
-Una sustancia básica es aquella que tiene tendencia a aceptar protones.

- Con esto, al disolverse un ácido en agua, cede un protón a la molécula de agua, que se comporta como base, aceptándolo:



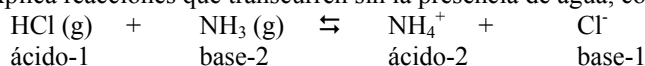
El ión H_3O^+ se denomina ión hidronio (también oxonio), y es mucho más estable que un protón aislado.

- Al disolver una base en agua, acepta un protón de la molécula de H_2O , que queda como OH^- .



Vemos que, según esta teoría, para que una sustancia se comporte como ácido, desprendiendo un protón, debe reaccionar con otra que se comporte como base, aceptándolo.

Esta teoría explica reacciones que transcurren sin la presencia de agua, como:



3.1.5. Teoría de Lewis

Hay muchos compuestos que sin tener hidrógeno en su composición, se comportan como ácidos frente a los indicadores, y frente a las bases que neutralizan. Así, algunos gases como el CO_2 y el SO_3 enrojecen el papel tornasol, y reaccionan con los óxidos metálicos formando sales: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$; $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{K}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$

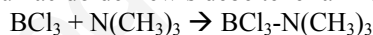
La teoría de Brønsted-Lowry no puede explicar el comportamiento ácido de estas sustancias porque debido a la ausencia de hidrógeno en sus moléculas, no puede haber transferencia de protones entre el ácido y la base.

Para justificar el comportamiento ácido de sustancias que no contienen hidrógeno en su composición, **G.N. Lewis** desarrolló entre 1923 y 1938 una nueva teoría más amplia y general que la de Brønsted-Lowry. Según Lewis:

- Un ácido, es toda sustancia que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.

- Una base, es toda sustancia capaz de donar un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.

De acuerdo con las definiciones dadas, un ácido de Lewis debe tener al menos un orbital libre, y una base, un par de electrones no compartido. Así, por ejemplo:



la trimetilamina, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, es una base, ya que cede un par de electrones al tricloruro de boro, BCl_3 , que, de esta forma, se comporta como ácido.

El proceso de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte ocurre cuando el ión H^+ , que presenta orbitales vacíos, y el ión OH^- , que presenta pares de electrones no compartidos, forman un enlace covalente coordinado.



3.2. ESTUDIO DE ÁCIDOS Y BASES SEGÚN BRÖNSTED-LOWRY

Como hemos visto en el apartado anterior, según la teoría de Brønsted-Lowry, las reacciones ácido-base se explican a partir de la transferencia de protones entre unas sustancias y otras.

- Ácido es aquella sustancia que es capaz de desprenderse de un protón (H^+).

- Base es aquella sustancia que es capaz de aceptar un protón (H^+).

A partir de esta teoría, comprobamos que los conceptos de ácido y base son relativos. Para que un ácido pueda ceder un protón (o más) es necesario que otra sustancia (una base) acepte el protón. Existen sustancias que pueden comportarse como ácido o como base, dependiendo de con qué sustancia reaccione. Dado que las reacciones más importantes se dan en disolución acuosa, a partir de ahora los conceptos de ácido y base los referiremos respecto al agua.

3.2.1. Ácidos y bases conjugados.

- Supongamos un ácido AH, que reacciona con el agua cediendo un protón $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

El ión A^- resultante tiene tendencia a volver a aceptar un protón, por lo que será una base. Se denomina *base conjugada* del ácido AH (puede dar las reacciones $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$)

- Del mismo modo, dada una base B que tiende a aceptar protones $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

El ión BH^+ tiene tendencia a volver a desprenderse del protón, por lo que será un ácido. Se denomina *ácido conjugado* de la base B. (puede dar las reacciones $\text{BH}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$)

Es decir, a todo ácido le corresponde una base conjugada, y a toda base le corresponde un ácido conjugado.

El par ácido/base conjugados, se escribe por este orden: HCl / Cl^- $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $[\text{Na} \cdot (\text{H}_2\text{O})]^+ / \text{Na}(\text{OH})$

3.2.2. Sustancias anfóteras

Se denominan anfóteras aquellas sustancias que pueden comportarse como ácido o base, dependiendo de la sustancia con la que reaccionen.

El ejemplo más característico de sustancia anfótera es el agua. Puede comportarse como base, aceptando un protón de un ácido $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ De esta forma, el ión hidronio (H_3O^+) será el ácido conjugado del agua.

También puede comportarse como ácido, cediendo un protón $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ De esta forma, el ión hidróxido (OH^-) será la base conjugada del agua.

Otras sustancias anfóteras son: el amoníaco (NH_3), algunos iones procedentes de la disociación de ácidos polipróticos (HS^- , HCO_3^-)...

3.2.3. Fuerza relativa de ácidos y bases. Constante de disociación.

La tendencia a ceder o aceptar protones de una determinada sustancia es relativa. La intensidad con la que ácidos y bases desprenden o aceptan protones depende, en principio, de la propia sustancia, y en segundo lugar, de con qué sustancia reaccione. En adelante, siempre no referiremos a fuerza relativa al agua (es la que aparece reflejada en las tablas).

La fuerza de un ácido o una base se mide a partir de su *constante de disociación* K , que es la constante de equilibrio de su reacción con el agua. Hablaremos de constante de acidez K_a , o de basicidad K_b .

Un ácido o una base será *fuerte* cuando tiene gran tendencia a ceder o aceptar protones. El equilibrio de su reacción con el agua estará muy desplazado hacia la derecha. Su constante de disociación será muy grande, del orden de 10^{20} , y la consideraremos infinita, es decir, su reacción con el agua se considera irreversible, el ácido (o la base) se disocia en su totalidad.

Algunos ácidos fuertes: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4

Algunas bases fuertes: Hidróxidos de los grupos 1 y 2

Un ácido o una base será *débil* cuando tiene poca tendencia a ceder o aceptar protones. Su constante no puede ser considerada infinita (de hecho, suele ser mucho menor que uno). El equilibrio de su reacción con el agua estará normalmente desplazado hacia la izquierda.

Constantes de acidez (K_a) de algunos ácidos		
Ác. perclórico	$\text{HClO}_4 / \text{ClO}_4^-$	Muy grande
Ác. nítrico	$\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$	Muy grande
Ác. bromhídrico	HBr / Br^-	Muy grande
Ác. clorhídrico	HCl / Cl^-	Muy grande
Ác. sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	Muy grande $1,0 \cdot 10^{-2}$
Catión hidronio	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	1
Ác. fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Ác. fluorhídrico	HF / F^-	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Ác. fórmico	$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Ác. acético	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ác. Carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$ $4,7 \cdot 10^{-11}$
Ác. sulfhídrico	$\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$ $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-19}$
Ác. cianhídrico	HCN / CN^-	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Catión amonio	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$5,7 \cdot 10^{-10}$
agua	$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Constantes de basicidad (K_b) de algunas bases		
Hidróx. sodio	$\text{NaOH} / \text{Na}^+$	Muy grande
Hidróx. potasio	KOH / K^+	Muy grande
Hidróx. Cesio	$\text{CsOH} / \text{Cs}^+$	Muy grande
Hidróx. calcio	$\text{CaOH} / \text{Ca}^+$	Muy grande
Hidróx. bario	$\text{BaOH} / \text{Ba}^+$	Muy grande
Anión hidróxido	$\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$	1
Amoníaco	$\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
agua	$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$	$1,0 \cdot 10^{-14}$

$$\text{Constante de acidez: } \text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

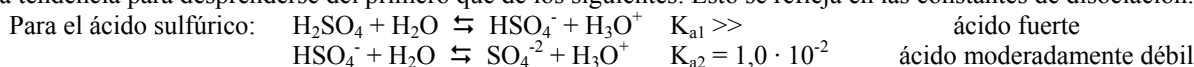
$$\text{Constante de basicidad: } \text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

En ambos casos, la concentración del agua apenas varía (consideraremos disoluciones diluidas), por lo que $[\text{H}_2\text{O}]$ aparece incluido en la constante de disociación.

Si un ácido o base es fuerte, su especie conjugada será muy débil.

3.2.4. Ácidos polipróticos

Algunos ácidos poseen varios átomos de hidrógeno en la molécula, y pueden ceder más de un protón. Sin embargo, no presentan la misma tendencia para desprenderse del primero que de los siguientes. Esto se refleja en las constantes de disociación.



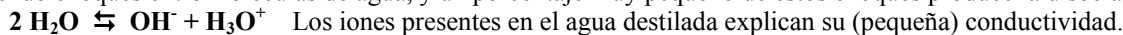
Lo mismo ocurre para los diversos ácidos polipróticos. La tendencia a ceder el segundo protón es mucho menor que para el primero, y así sucesivamente.

3.3.EQUILIBRIO IÓNICO DEL AGUA. CONCEPTO DE pH

3.3.1.Equilibrio iónico del agua

En teoría, el agua pura no conduce la corriente eléctrica. Sin embargo, se comprueba experimentalmente que sí presenta una cierta conductividad, aunque muy pequeña.

Este hecho se explica por el carácter anfótero del agua. Puede comportarse como ácido o como base. Constantemente se están produciendo choques entre moléculas de agua, y un porcentaje muy pequeño de estos choques produce la disociación de las moléculas



Los iones presentes en el agua destilada explican su (pequeña) conductividad.

La constante de equilibrio de la disociación del agua K_w , a 25 °C, es $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2$

Esta relación se conoce como producto iónico del agua, y se cumple en toda disolución acuosa.

En una disolución neutra, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Al introducir un ácido en la disolución, aumentamos $[\text{H}_3\text{O}^+]$, con lo que

$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, disminuye, manteniéndose el producto iónico del agua.

Algo similar sucede al introducir una base. Al aumentar la concentración de iones hidróxido, disminuye la de hidronio.

Dado un par ácido/base conjugados, de constantes K_a y K_b , se cumple que

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

3.3.2.Concepto de pH

La medida de la acidez o basicidad de una disolución nos la da la concentración iones hidronio $[\text{H}_3\text{O}^+]$ presentes en la misma. Dado que las disoluciones más usuales son muy diluidas, tendremos que trabajar con números muy pequeños, y potencias de 10 de exponente negativo.

Para evitar esto, se define el concepto de pH, mediante la operación:

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

Análogamente, definimos:

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

(El concepto de pH fue introducido por S.P. Sørensen en 1909)

La misma operación matemática podemos aplicarla a la constante de acidez o basicidad, definiendo

$$pK_a = -\log K_a \quad pK_b = -\log K_b$$

$$pK_w = -\log K_w$$

A partir del producto iónico del agua, es fácil probar, aplicando logaritmos, que, a una temperatura de 25 °C,

$$pH + pOH = 14$$

La tabla anterior es válida para $T = 25^\circ\text{C}$. En general, a cualquier temperatura, se cumple que $pH + pOH = pK_w$

Valores de K_w a diferentes T.	
0 °C	$0,11 \cdot 10^{-14}$
10 °C	$0,29 \cdot 10^{-14}$
20 °C	$0,67 \cdot 10^{-14}$
30 °C	$1,0 \cdot 10^{-14}$
40 °C	$1,47 \cdot 10^{-14}$
50 °C	$5,30 \cdot 10^{-14}$

(25°C)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	$[\text{OH}^-]$	pOH
Ácida	$> 10^{-7}$	< 7	$< 10^{-7}$	> 7
Neutra	10^{-7}	7	10^{-7}	7
Básica	$< 10^{-7}$	> 7	$> 10^{-7}$	< 7

pH de algunas disoluciones			
Sustancia	pH	ácido ó base	Fórmula
jugo gástrico	1	ácido clorhídrico	HCl
jugo de limón	2,3	ácido cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
vinagre	2,9	ácido acético	$\text{CH}_3\text{-COOH}$
gaseosa	4,1	ácido carbónico	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
ortiga	4,5	ácido fórmico	HCOOH
lluvia ácida	5,6	sulfúrico, nítrico	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$
orina	6	ácido úrico	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$
agua de lluvia	6,5	dióxido de carbono	CO_2
agua destilada	7	agua	H_2O
sangre	7,4	tampón carbonato	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
jabón	7,9	ácidos grasos, sosa	R-COONa
pasta de dientes	9,9	carbonato cálcico	CaCO_3
leche de magnesio	10,5	hidróxido de magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
cal apagada	11	hidróxido de calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
amoníaco doméstico	11,9	amoníaco	NH_3
limpiahornos	13	hidróxido de sodio	NaOH

3.4.INDICADORES

El control del pH de las disoluciones es muy importante en industrias, tales como manufacturas de alimentos, purificación de aguas, etc, ya que el pH determina muchas características notables de la estructura y la actividad de las macromoléculas biológicas y, por tanto de las células y de los organismos. Esto hace que la medida y regulación del pH sea una operación muy importante y utilizada.

La medida del pH de una disolución se realiza:

a) Mediante unos aparatos llamados pH-metros, basados en métodos electroquímicos, que miden el pH directamente con gran rapidez y exactitud.

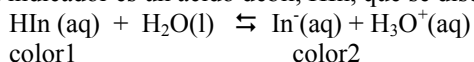
b) Mediante indicadores, que sólo determinan el pH de forma aproximada.

Algunos indicadores	Color ácido/básico	Zona viraje
Violeta de metilo	Amarillo / rojo	0 - 2
Amarillo de metilo	Rojo / Amarillo	2 - 3
Dinitrofenol	Incoloro / Amarillo	2,4 - 4
Anaranjado de metilo	Rojo / Amarillo	3,1 - 4,4
Rojo congo	Azul / Rojo	3 - 5
Rojo de metilo	Rojo / Amarillo	4,4 - 6,2
Azul de bromotimol	Amarillo / Azul	6 - 7,6
Tornasol	Rojo / Azul	4,5 - 8,3
Rojo de fenol	Amarillo / Rojo	6,4 - 8,2
Fenolftaleína	Incoloro / Violeta	8,3 - 10
Amarillo de alizarina	Amarillo / Rojo	10,1 - 11,1
Trinitrobenzeno	Incoloro / Naranja	12 - 14

Muchos de estos indicadores son colorantes orgánicos complejos, que tienen la característica de presentar distinto color según la zona del pH de la disolución en la que se encuentren. Un indicador usual es la fenolftaleína, incoloro para un pH menor que 8,2, y que cambia progresivamente a color rojo en el intervalo de pH entre 8,2 y 10,0.

El indicador se comporta, generalmente, como un ácido débil o como una base débil. La variación de color se debe a la existencia de un equilibrio ácido-base entre las dos formas del indicador, que presentan distintos colores.

Si el indicador es un ácido débil, HIn, que se disocia según el equilibrio:



la forma ácida del indicador presenta el color 1, mientras que la base conjugada presenta el color 2.

El uso de un indicador adecuado permite distinguir una disolución ácida de una básica, así:

- Cuando añadimos un indicador a una disolución ácida, la concentración de iones H_3O^+ presente en la disolución es elevada, por lo que, por el principio de Le Chatelier, la reacción evolucionará hacia la izquierda, predominando en la disolución la especie HIn. Observaremos entonces el color 1.

- Cuando a una disolución básica le añadimos un indicador, debido a la baja concentración de iones H_3O^+ , la reacción evolucionará hacia la derecha, predominando en la disolución la especie In^- . Observaremos entonces el color 2.

El papel indicador o papel de pH es una mezcla de varios indicadores, que cambia de color a medida que cambia el pH. Luego el pH de una disolución se puede conocer, aproximadamente, a partir del color que toma el papel indicador cuando se sumerge en la disolución problema.

3.4.1. Zona de viraje de un indicador

Un indicador sólo puede medirnos el pH de forma aproximada, ya que debe producirse un cambio de color apreciable por el ojo, es decir, debe pasar de predominar la especie HIn (en un 80-90%) hasta que la especie mayoritaria sea In^- , y esto ocurre en un rango de variación de pH de hasta 2 unidades, según el indicador.

La constante de ionización del indicador, K_{HIn} , será:

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}$$

Despejando $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}} \cdot \frac{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}$ tomando logaritmos $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log \frac{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}$

Suponiendo que observemos claramente el color 1 cuando $[\text{HIn}]_{\text{eq}} = 9 \cdot [\text{In}^-]_{\text{eq}}$, el pH correspondiente será:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log 9 = \text{p}K_{\text{HIn}} - 0,95$$

Observaremos el color 2 cuando $[\text{HIn}]_{\text{eq}} = 0,1 \cdot [\text{In}^-]_{\text{eq}}$, y el pH será $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log 0,1 = \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$

Es decir, la zona de viraje del indicador será aproximadamente $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

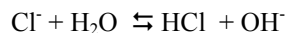
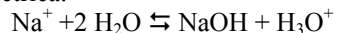
Evidentemente, cada indicador tendrá su propia zona de viraje, ya que depende de K_{HIn} , y de si existe mucha diferencia de color entre las formas ácida y básica del indicador.

3.5. HIDRÓLISIS DE SALES

Por hidrólisis ("rotura del agua") se entiende la reacción que ocurre entre las moléculas de agua y los iones procedentes de la disolución de ciertas sales.

Al disolver una sal en agua, se disocia en cationes y aniones, que se reparten entre las moléculas de agua. Según las características de estos iones, pueden tener dos comportamientos distintos:

- Los iones procedentes de **ácidos fuertes** (sus bases conjugadas, que son muy débiles) o de **bases fuertes** (sus ácidos conjugados, muy débiles), no reaccionan con el agua, no producen hidrólisis. Estos iones simplemente se hidratan, se rodean de moléculas de agua, debido a su carga eléctrica.



Estas reacciones están completamente desplazadas hacia la izquierda, es decir, no se produce la reacción con el agua.

- Los iones procedentes de **ácidos o bases débiles** (sus bases o ácidos conjugados), reaccionan con el agua, producen hidrólisis, originando H_3O^+ u OH^- , y modificando el pH de la disolución.

Ejemplo: anión acetato, proveniente del ácido acético, débil ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ $K_b = K_w / K_a = 5,56 \cdot 10^{-10}$ Aunque es una constante pequeña, la reacción se produce en cierta medida, liberándose iones OH^- .

Ejemplo: catión amonio, proveniente del amoníaco, base débil ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_a = K_w / K_b = 5,56 \cdot 10^{-10}$ Aunque es una constante pequeña, la reacción se produce en cierta medida, liberándose iones H_3O^+ .

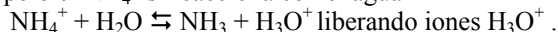
Por tanto, al disolver una sal en agua, debemos estudiar de qué ácidos o bases provienen los iones que la componen, y si éstos son fuertes o débiles.

3.5.1.Sales de ácido fuerte-base fuerte (por ejemplo: NaCl)

Al disolverse, el NaCl se disocia en Na^+ (ácido conjugado de NaOH, base fuerte), y Cl^- (base conjugada de HCl, ácido fuerte). Ninguno de estos iones reacciona con el agua, no se produce hidrólisis. No se liberan en la disolución iones hidronio ni hidróxido, por lo que el pH de la disolución será neutro, 7.

3.5.2.Sales de ácido fuerte-base débil (ejemplo: NH_4Cl)

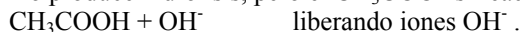
Al disolverse, el cloruro de amonio se disocia en NH_4^+ (ácido conjugado de NH_3 , base débil), y Cl^- (base conjugada de HCl, ácido fuerte). El anión Cl^- no produce hidrólisis, pero el NH_4^+ sí reacciona con el agua



Por lo tanto, la disolución se volverá ligeramente ácida ($\text{pH} < 7$)

3.5.3.Sales de ácido débil-base fuerte (ejemplo: NaCH_3COO)

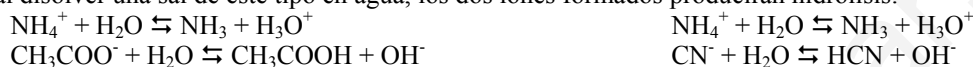
Al disolverse, el acetato de sodio se disocia en Na^+ (ácido conjugado de NaOH, base fuerte), y CH_3COO^- (base conjugada de CH_3COOH , ácido débil). El catión Na^+ no produce hidrólisis, pero el CH_3COO^- sí reacciona con el agua



Por lo tanto, la disolución se volverá ligeramente básica ($\text{pH} > 7$)

3.5.4.Sales de ácido débil-base débil (ejemplo: $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NH_4CN)

Vemos que, al disolver una sal de este tipo en agua, los dos iones formados producirán hidrólisis:



Para saber si el pH resultante será ácido o básico, debemos comparar las constantes de ambas reacciones de hidrólisis. Aquella con mayor valor de K, decidirá la acidez o basicidad de la disolución.

3.6.DISOLUCIONES REGULADORAS (DISOLUCIONES TAMPÓN)

En muchos procesos químicos realizados en el laboratorio, en los procesos industriales, y en muchas de las reacciones que tienen lugar en los sistemas vivos, el pH debe permanecer constante.

Por ejemplo: el pH de la sangre rara vez pasa de 7,45 o baja de 7,35, a pesar de que nuestro organismo recibe y produce grandes cantidades de ácido (como el carbónico, resultante de la reacción del CO_2 , desecho celular, con el agua). ¿qué mecanismos químicos utiliza nuestro cuerpo para mantener el pH prácticamente constante?

Las disoluciones que tienen la propiedad de mantener su pH prácticamente constante, aún cuando las diluimos o añadimos sobre ellas cantidades moderadas de ácidos o de bases, las conocemos como disoluciones reguladoras, amortiguadoras o tampón.

Las disoluciones tampón están formadas por:

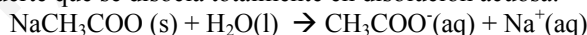
- Un ácido débil y una sal que contiene su base conjugada, por ejemplo el ácido acético, CH_3COOH , y el acetato de sodio, NaCH_3COO .

- Una base débil y una sal que contiene su ácido conjugado correspondiente, por ejemplo el amoníaco, NH_3 , y el cloruro de amonio, NH_4Cl .

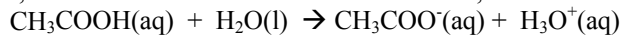
3.6.1. ¿Cómo regulan el pH estas disoluciones?

Vamos a estudiar qué es lo que ocurre cuando a una disolución que contiene la misma concentración en CH_3COOH y en NaCH_3COO , le añadimos una pequeña cantidad de un ácido cualquiera (o de una base)

El acetato de sodio es un electrolito fuerte que se disocia totalmente en disolución acuosa:



El ácido acético es un ácido débil que, cuando se encuentra en disolución acuosa, se disocia sólo parcialmente:



Si a la disolución formada al mezclar un ácido débil y una sal que contiene su base conjugada, añadimos una pequeña cantidad de ácido como el HCl, la concentración de H_3O^+ aumenta.

Un aumento de la concentración de H_3O^+ hace que el sistema se desplace hacia la izquierda; de esta forma, a la vez que la concentración de acético aumenta, la de acetato disminuye. Una vez restablecido el equilibrio, comprobamos que la concentración de H_3O^+ y, por tanto, el pH permanecen prácticamente constantes.

De la misma forma, si añadimos a la disolución una base fuerte como el hidróxido de sodio, disminuye la concentración de H_3O^+ y el sistema, por tanto, se desplaza hacia la derecha. Igual que antes, el pH casi no sufre modificación.

El principal sistema amortiguador en la sangre está integrado por ácido carbónico, H_2CO_3 , y carbonato ácido de sodio, NaHCO_3 . Otros sistemas amortiguadores nos ayudan, también, a mantener el pH, por ejemplo el par conjugado $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ es el tampón intracelular más importante.

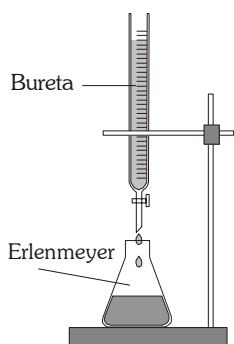
3.7.REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN. VALORACIONES ÁCIDO-BASE**Neutralización.**

La reacción de neutralización es aquella que se da entre un ácido y una base, para dar una sal y agua

Por ej: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Valoración ácido-base:

Tanto en los procesos industriales como en el laboratorio, es muy frecuente hallar la cantidad de ácido o de base que hay en una muestra. La volumetría, titulación o valoración ácido-base, es un método de análisis químico que permite determinar la concentración desconocida de una disolución ácida (o básica) formada a partir de la muestra, llamada disolución problema, mediante una disolución básica (o ácida) de concentración conocida, llamada disolución patrón.



El procedimiento experimental consiste en colocar en el matraz erlenmeyer un volumen conocido de la disolución que queremos valorar, y desde la bureta, dejamos caer gota a gota la disolución patrón, hasta que llegamos a un punto, denominado punto de equivalencia, en donde no queda en la muestra ni ácido ni base libre.

En ese punto se contrarrestan (igual nº de moles) los iones H_3O^+ aportados por el ácido y los OH^- aportados por la base. Para un ácido de concentración M_a , y cuya valencia es v_a , y una base de concentración M_b , y cuya valencia es v_b :

$$\text{n}^\circ \text{ de moles } \text{H}_3\text{O}^+ = v_a \cdot M_a \cdot V_a \quad \text{n}^\circ \text{ de moles } \text{OH}^- = v_b \cdot M_b \cdot V_b$$

El punto de equivalencia se alcanzará cuando $v_a \cdot M_a \cdot V_a = v_b \cdot M_b \cdot V_b$

Valencia de un ácido o de una base:
Número de protones que es capaz de ceder o aceptar dicho ácido o base.

pH del punto de equivalencia:

Puede pareceros que, dado que se igualan el nº de moles de H_3O^+ y de OH^- , el pH de la disolución en el punto de equivalencia debe ser 7, neutro. Sin embargo, debemos tener en cuenta que tendremos iones en la disolución, y que estos pueden producir hidrólisis si provienen de ácidos o bases débiles, con lo que el pH resultante en este punto podrá ser algo mayor o algo menor que 7.

Valoración de ácido fuerte – base fuerte (por ej.: HCl con NaOH): En el punto de equivalencia, quedan en disolución los iones Na^+ y Cl^- , que, al no producir hidrólisis, no influyen en el pH, que será neutro, 7.

Valoración de ácido fuerte – base débil (por ej.: HCl con NH_3): En el punto de equivalencia, quedan en disolución los iones NH_4^+ y Cl^- . El ión cloruro no produce hidrólisis, pero el catión amonio (ácido conjugado del amoníaco) sí, por lo que al reaccionar con el agua desprende protones, haciendo que el pH del punto de equivalencia sea ligeramente ácido (pH < 7).

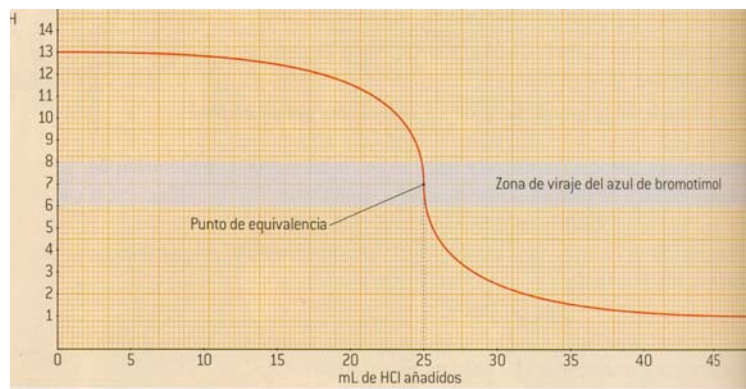
Valoración de ácido débil – base fuerte (por ej.: CH_3COOH con NaOH): En el punto de equivalencia, quedan en disolución los iones CH_3COO^- y Na^+ . El catión sodio no produce hidrólisis, pero el anión acetato (base conjugada del ácido acético) sí, por lo que al reaccionar con el agua acepta protones, liberando iones OH^- , haciendo que el pH del punto de equivalencia sea ligeramente básico (pH > 7).

Cálculo experimental del punto de equivalencia:

El punto de equivalencia es un concepto teórico, por tanto, ¿cómo sabremos cuando llegamos a él?

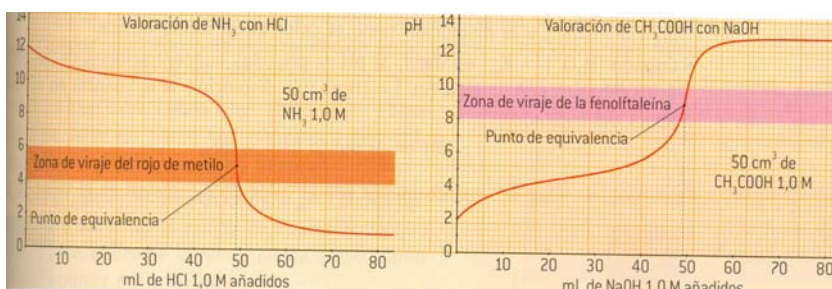
Para determinar experimentalmente el momento en que se alcanza el punto de equivalencia, añadimos a la disolución inicial unas gotas de indicador. El momento en que apreciamos un cambio en el color del indicador se llama punto final de la valoración.

El punto de equivalencia y el punto final de la valoración nunca pueden coincidir, porque el primero es un punto teórico, mientras que el segundo es un punto experimental. Una buena valoración será aquella en la que, mediante la elección adecuada del indicador, el punto final se aproxime mucho al punto de equivalencia. Cuánto más cerca esté el punto final del punto de equivalencia, cometeremos un error menor en la determinación de la concentración de la disolución problema.

**Estudio detallado de una valoración de ácido fuerte-base fuerte (HCl de concentración desconocida con NaOH conocida)**

Inicialmente el pH de la disolución contenida en el erlenmeyer será ácido (pH < 7). Al ir añadiendo lentamente la disolución de NaOH contenida en la bureta, y agitar, los OH^- añadidos van neutralizando poco a poco a los H_3O^+ , haciendo que el pH aumente ligeramente. Este aumento de pH es lento ya que, inicialmente, la cantidad añadida de NaOH es pequeña comparada con la cantidad de ácido presente en el erlenmeyer.

Poco a poco, el nº de moles de OH^- añadidos se va aproximando al de H_3O^+ que contenía la disolución (nos acercamos al punto de equivalencia). En las cercanías del punto de equivalencia, las concentraciones de protones y de iones hidróxido son muy pequeñas, por ello, la adición de una gota



de la base produce un salto brusco de pH, entre 4 y 10. El pH del punto de equivalencia en este caso será 7, por lo que debemos usar un indicador cuya zona de viraje esté en torno a este valor de pH.

A partir del punto de equivalencia, el pH aumenta de nuevo lentamente, ya que la concentración de OH⁻ en la disolución es grande, y la adición de una gota la modifica muy poco

Si es una base fuerte de concentración desconocida lo que valoramos añadiendo poco a poco un ácido fuerte, el estudio es similar, sólo que ahora inicialmente el pH es muy básico, y va disminuyendo conforme añadimos el ácido. Se producirá un cambio brusco de pH de 10 a 4 en las proximidades del punto de equivalencia.

Cuestión: Explica qué diferencias respecto a lo anterior existirán al realizar una valoración:

- Ácido débil con base fuerte
- Base débil con ácido fuerte
- Ácido débil con base débil.

EJERCICIOS DE SELECTIVIDAD

CUESTIONES

- Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
 - A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones.
 - A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.
 - No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.
- Tenemos 250 mL de una disolución de KOH 0,2 M.
 - ¿Cuántos moles de KOH hay disueltos? **(0,05 moles KOH)**
 - ¿Cuántos gramos de KOH hay disueltos? **(2,8 g KOH)**
 - Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar la disolución.
- ¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución de HCl 0,5 M? **(pH = 0,3)**
 - Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH? **(pH = 1,3)**
 - Describa el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución más diluida.
- Complete las ecuaciones siguientes e indique los pares ácido-base conjugados, según la teoría de Brønsted-Lowry:
 - $\text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons$
 - $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons$
 - $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
- ¿Qué volumen de una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico se necesitará para neutralizar 50 mL de una disolución 0,05 M de hidróxido de sodio.
 - Escriba la reacción de neutralización. **(25 mL disolución HCl)**
 - Describa el procedimiento e indique el material necesario para llevar a cabo la valoración anterior.
- En 500 mL de una disolución acuosa 0,1 M de NaOH:
 - Cuál es la concentración de OH⁻. **([OH⁻] = 0,1M)**
 - Cuál es la concentración de H₃O⁺. **([H₃O⁺] = 10⁻¹³ M)**
 - Cuál es su pH. **(pH = 13)**
- Razone, mediante un ejemplo, si al disolver una sal en agua:
 - Se puede obtener una disolución de pH básico.
 - Se puede obtener una disolución de pH ácido.
 - Se puede obtener una disolución de pH neutro.
- Dadas las siguientes especies químicas: H₃O⁺, OH⁻, HCl, HCO₃³⁻, NH₃ y HNO₃, justifique, según la teoría de Brønsted-Lowry:
 - Cuáles pueden actuar sólo como ácidos.
 - Cuáles pueden actuar sólo como bases.
 - Cuáles pueden actuar como ácidos y como bases.
- En dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos HA y HB, se comprueba que [A⁻] es mayor que la de [B⁻]. Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
 - El ácido HA es más fuerte que HB.
 - El valor de la constante de disociación del ácido HA es menor que el valor de la constante de disociación de HB.
 - El pH de la disolución del ácido HA es mayor que el pH de la disolución del ácido HB.
- El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración 5 · 10⁻³ M es 2,3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razone la respuesta.
 - Explique si el pH de una disolución acuosa de NH₄Cl es mayor, menor o igual a siete.
- Considere cuatro disoluciones A, B, C y D caracterizadas por: A: pH = 4 ; B: [OH⁻] = 10⁻¹⁴ ; C: [H₃O⁺] = 10⁻⁷ ; D: pH = 9.
 - Ordénelas de menor a mayor acidez.
 - Indique cuáles son ácidas, básicas o neutras.
- De los ácidos débiles HNO₂ y HCN, el primero es más fuerte que el segundo.
 - Escriba sus reacciones de disociación en agua, especificando cuáles son sus bases conjugadas.
 - Indique, razonadamente, cuál de las dos bases conjugadas es la más fuerte.
- ¿Qué significado tienen los términos fuerte y débil referidos a un ácido o a una base?
 - Si se añade agua a una disolución de pH = 4 ¿qué le ocurre a la concentración de H₃O⁺?
- Dadas las especies en disolución acuosa: NH₄⁺, CH₃COOH, HCO₃⁻ y OH⁻
 - Justifique el comportamiento como ácido y/o base de cada una de ellas, según la teoría de Brønsted-Lowry.
 - Indique cuál es el par conjugado en cada caso.
- Justifique si las siguientes afirmaciones son correctas:
 - El ion HSO₄⁻ puede actuar como ácido según la teoría de Arrhenius.
 - El ion CO₃²⁻ es una base según la teoría de Brønsted y Lowry.
- De acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry, indique cuáles de las siguientes especies:

HSO₄⁻, HNO₃, S²⁻, NH₃, H₂O y H₃O⁺.

 - Actúan sólo como ácido.
 - Actúan sólo como base.
 - Actúan como ácido y base.

16.- Calcule los datos necesarios para completar la tabla siguiente e indique, en cada caso, si la disolución es ácida o básica.

	pH	$[H_3O^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)
a)	1		
b)		$2 \cdot 10^{-4}$	
c)			$2 \cdot 10^{-5}$

$$([H_3O^+] = 0,1 \text{ M}; [OH^-] = 10^{-13} \text{ M})$$

$$(pH=3,7; [OH^-] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ M})$$

$$(pH=9,3; [H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ M})$$

17.- De las siguientes especies químicas: H_3O^+ ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; H_2O ; NH_3 ; NH_4^+ , explique según la teoría de Brønsted-Lowry:

a) Cuáles pueden actuar sólo como ácido. b) Cuáles sólo como base. c) Cuáles como ácido y como base.

18.- Complete los siguientes equilibrios ácido-base identificando, de forma razonada, los pares conjugados:

a) + $H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$ b) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + \dots$ c) $F^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + \dots$

19.- a) El pH de una disolución de un ácido monoprotico (HA) de concentración $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ es 2'3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razone su respuesta. b) Razone si el pH de una disolución acuosa de CH_3COONa es mayor, menor o igual a 7.

20.- Justifique el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:

a) KCl b) NH_4Cl

21.- Una disolución acuosa 0'1 M de un ácido HA, posee una concentración de protones de 0'03 mol/L. Calcule:

a) El valor de la constante K_a del ácido y el pH de esa disolución. ($K_a = 0,013$; $pH = 1,52$)

b) La concentración del ácido en la disolución para que el pH sea 2'0. ($[HA]_0 = 0,017 \text{ M}$)

22.- Razone y, en su caso, ponga un ejemplo si al disolver una sal en agua se puede obtener:

a) Una disolución de pH básico. b) Una disolución de pH ácido.

23.- a) Escriba el equilibrio de ionización y la expresión de K_b para una disolución acuosa de NH_3 .

b) Justifique cualitativamente el carácter ácido, básico o neutro que tendrá una disolución acuosa de KCN, siendo K_a (HCN) = $6'2 \cdot 10^{-10}$

c) Indique todas las especies químicas presentes en una disolución acuosa de HCl.

24.- Calcule el pH de las siguientes disoluciones acuosas:

a) 100 mL de HCl 0'2 M. ($pH = 0,7$) b) 100 mL de $Ca(OH)_2$ 0'25 M. ($pH = 13,7$)

25.- Complete los siguientes equilibrios ácido-base e identifique los pares conjugados, según la teoría de Brønsted-Lowry:

a) $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons \dots$ b) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons \dots$ c) $NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons \dots$

26.- a) Explique por qué el CH_3COONa genera pH básico en disolución acuosa.

b) Indique cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies, cuando actúan como base en medio acuoso: NH_3 , H_2O , OH^- .

27.- a) Escriba la reacción de neutralización entre $Ca(OH)_2$ y HCl.

(125 mL de disolución $Ca(OH)_2$)

b) ¿Qué volumen de una disolución 0'2 M de $Ca(OH)_2$ se necesitará para neutralizar 50 mL de una disolución 0'1 M de HCl?

c) Describa el procedimiento e indique el material necesario para llevar a cabo la valoración anterior.

28.- a) ¿Cuál es la concentración de H_3O^+ en 200 mL de una disolución acuosa 0'1 M de HCl? (Selectividad 2006)

b) ¿Cuál es el pH? c) ¿Cuál será el pH de la disolución que resulta al diluir con agua la anterior hasta un litro?

29.- a) ¿Cuál es el pH de 100 mL de una disolución acuosa de NaOH 0'01 M? (Selectividad 2006)

b) Si añadimos agua a la disolución anterior hasta un volumen de un litro ¿cuál será su pH?

30.- Utilizando la teoría de Brønsted-Lowry, justifique el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes especies: (Selectividad 2006)

a) CO_3^{2-} b) Cl^- c) NH_4^+

31.- Complete las siguientes reacciones e indique, según la teoría de Brønsted-Lowry, las especies que actúan como ácido o como base, así como sus correspondientes pares conjugados: (Selectividad 2006)

a) $HCl + H_2O \rightleftharpoons \dots$ b) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \dots$ c) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons \dots$

32.- Justifique, mediante la formulación de las ecuaciones correspondientes, el carácter ácido, básico o neutro que presentarían las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias: (Selectividad 2006)

a) Cloruro de sodio. b) Cloruro de amonio. c) Acetato de sodio.

33.- (Selectividad 2006)

a) Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar 500 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0'001 M a partir de otra 0'1 M.

b) ¿Cuál es el pH de la disolución preparada?

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

(Selectividad 2007)

a) NaCN (HCN es un ácido débil). b) KCl. c) NH_4Cl .

35.- Considere cuatro disoluciones A, B, C y D caracterizadas por: (Selectividad 2007)

A: $[OH^-] = 10^{-13}$; B: $pH = 3$; C: $pH = 10$; D: $[H_3O^+] = 10^{-7}$

a) Ordénelas de menor a mayor acidez.

b) Indique, razonadamente, cuáles son ácidas, básicas o neutras.

36.- Complete los siguientes equilibrios e identifique los pares ácido-base conjugados: (Selectividad 2007)

a) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons \dots + \dots$

b) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons \dots + \dots$

c) $CN^- + \dots \rightleftharpoons HCN + OH^-$

37.- (Selectividad 2007)

a) Justifique, mediante la reacción correspondiente, el pH ácido de una disolución acuosa de NH_4Cl .

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

38.-(Selectividad 2007) a) Justifique, mediante la teoría de Brønsted-Lowry, el carácter ácido, básico o neutro que presentarán las disoluciones acuosas de las siguientes especies: NH_3 , CO_3^{2-} y HNO_2 .

b) Describa el procedimiento y el material necesario para llevar a cabo la valoración de una disolución acuosa de HCl con otra de NaOH.

39.-Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución en agua de las siguientes sales y clasifíquelas en ácidas, básicas o neutras: **(Selectividad 2008)**

- a) KNO_3 b) NH_4Cl c) Na_2CO_3

40.-(Selectividad 2008)

a) ¿Qué volumen de disolución de NaOH 0'1 M se necesitaría para neutralizar 10 mL de disolución acuosa de HCl 0'2 M?

b) ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?

c) Describa el procedimiento experimental y nombre el material necesario para llevar a cabo la valoración.

41.- Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **(Selectividad 2008)**

a) Las disoluciones acuosas de acetato de sodio dan un pH inferior a 7.

b) Un ácido débil es aquél cuyas disoluciones son diluidas.

c) La disociación de un ácido fuerte en una disolución diluida es prácticamente total.

42.- Calcule el pH de 50 mL de: **(Selectividad 2008)**

a) Una disolución acuosa 0'01 M de cloruro de hidrógeno. **b)** Una disolución acuosa 0'01 M de hidróxido de potasio.

c) Una disolución formada por la mezcla de volúmenes iguales de las dos disoluciones anteriores.

4.- (Selectividad 2008) a) Explique por qué el NH_4Cl genera un pH ácido en disolución acuosa.

b) Indique cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies cuando actúan como base en medio acuoso: CO_3^{2-} , H_2O y NH_3

PROBLEMAS

K_a , K_b , pH y α .

1.- La constante K_b del NH_3 , es igual a $1'8 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C. Calcule:

a) La concentración de las especies iónicas en una disolución 0'2 M de amoníaco. ($[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

b) El pH de la disolución y el grado de disociación del amoníaco. ($\text{pH} = 11,2$; $\alpha = 0,95\%$)

2.- Calcule:

a) El pH de una disolución 0'1 M de ácido acético, CH_3COOH , cuyo grado de disociación es 1'33%. ($\text{pH} = 2,87$)

b) La constante K_a del ácido acético. ($K_a = 1,9 \cdot 10^{-4}$)

3.- Se disuelven 23 g de ácido metanoico, HCOOH , en agua hasta obtener 10 litros de disolución. La concentración de iones H_3O^+ es 0'003 M. Calcule:

a) El pH de la disolución y el grado de disociación. ($\text{pH} = 2,52$; $\alpha = 6\%$) **b)** La constante K_a del ácido. ($K_a = 1,9 \cdot 10^{-4}$)

4.- En una disolución acuosa de HNO_2 0'2 M, calcule:

a) El grado de disociación del ácido. ($\alpha = 4,63\%$) **b)** El pH de la disolución. ($\text{pH} = 2$)

Dato: $K_a = 4'5 \cdot 10^{-4}$.

5.- Sabiendo que la constante de ionización del ácido acético (K_a) tiene un valor de $1'8 \cdot 10^{-5}$, calcule:

a) El grado de disociación. ($\alpha = 4,15\%$)

b) El pH de una disolución 0'01 M. de ácido acético (CH_3COOH). ($\text{pH} = 3,38$)

6.- Se preparan 100 mL de disolución acuosa de HNO_2 que contienen 0'47 g de este ácido. Calcule:

a) El grado de disociación del ácido nitroso. ($\alpha = 6,75\%$) **b)** El pH de la disolución. ($\text{pH} = 2,17$)

Datos: $K_a(\text{HNO}_2) = 5'0 \cdot 10^{-4}$.

7.- En una disolución acuosa 0'01 M de ácido cloroacético (ClCH_2COOH), éste se encuentra disociado en un 31 %. Calcule:

a) La constante de disociación del ácido. ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$) **b)** El pH de esa disolución. ($\text{pH} = 2,5$)

8.- Un ácido monoprótico, HA, en disolución acuosa de concentración 0'03 M, se encuentra ionizado en un 5 %. Calcule:

a) El pH de la disolución. ($\text{pH} = 2,82$) **b)** La constante de ionización del ácido. ($K_a = 7,9 \cdot 10^{-5}$)

9.- El pH de una disolución de ácido acético (CH_3COOH) es 2'9. Calcule:

a) La molaridad de la disolución. ($[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,09 \text{ M}$)

b) El grado de disociación del ácido acético en dicha disolución. ($\alpha = 1,4\%$)

Datos: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1'8 \cdot 10^{-5}$.

10.- Se añaden 7 g de amoníaco a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución.

a) Calcule el pH de la disolución. ($\text{pH} = 11,58$) **b)** Calcule el grado de disociación del amoníaco. ($\alpha = 0,47\%$)

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

11.- Una disolución acuosa de amoníaco 0'1 M tiene un pH de 11'11. Calcule:

a) La constante de disociación del amoníaco. ($K_b = 1,68 \cdot 10^{-5}$) **b)** El grado de disociación del amoníaco. ($\alpha = 1,3\%$)

12.- El ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) es un buen conservante de alimentos ya que inhibe el desarrollo microbiano, siempre y cuando el medio posea un pH inferior a 5. Calcule:

a) Si una disolución acuosa de ácido benzoico de concentración 6'1 g/L es adecuada como conservante. (**Si**; $\text{pH} = 2,75$)

b) El grado de disociación del ácido en disolución. ($\alpha = 3,54\%$)

Datos: $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6'5 \cdot 10^{-5}$.

13.- Al disolver 0'23 g de HCOOH en 50 mL de agua se obtiene una disolución de pH igual a 2'3. Calcule:

a) La constante de disociación de dicho ácido. ($K_a = 2,63 \cdot 10^{-4}$) **b)** El grado de disociación del mismo. ($\alpha = 5\%$)

14.- A 25 °C, una disolución de amoníaco contiene 0'17 g de este compuesto por litro y está ionizado en un 4'24 %.

Calcule: **(Selectividad 2006)**

- a) La constante de ionización del amoníaco a la temperatura mencionada. b) El pH de la disolución.
- 15.- Se tiene una disolución acuosa de CH_3COOH 0'05 M. Calcule: **(Selectividad 2006)**
a) El grado de disociación del ácido acético. b) El pH de la disolución.
- 16.- En una disolución de un ácido monoprótico, HA, de concentración 0'1 M, el ácido se encuentra disociado en un 1'3 %. Calcule: **(Selectividad 2006)**
a) El pH de la disolución. b) El valor de la constante K_a del ácido.
- 17.- Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **(selectividad 2007)**
a) En las disoluciones acuosas de las bases débiles, éstas se encuentran totalmente disociadas.
b) Un ácido débil es aquél cuyas disoluciones son diluidas.
- 18.- Se disuelven 23 g de ácido metanoico, HCOOH , en agua hasta obtener 10 L de disolución. La concentración de H_3O^+ es 0'003 M. Calcule: **(Selectividad 2007)**
a) El grado de disociación del ácido en disolución. b) El valor de la constante K_a .
- 19.- Una disolución acuosa de ácido cianhídrico (HCN) 0'01 M tiene un pH de 5'6. Calcule: **(Selectividad 2007)**
a) La concentración de todas las especies químicas presentes.
b) El grado de disociación del HCN y el valor de su constante de acidez.
- 20.- Se preparan 10 L de disolución de un ácido monoprótico HA, de masa molar 74, disolviendo en agua 37 g de éste. La concentración de H_3O^+ es 0'001 M. Calcule: **(Selectividad 2008)**
a) El grado de disociación del ácido en disolución. b) El valor de la constante K_a .
- 21.- El ácido cloroacético es un ácido monoprótico. En una disolución acuosa de concentración 0'01 M se encuentra disociado en un 31 %. Calcule: **(Selectividad 2008)**
a) La constante de disociación del ácido. b) El pH de la disolución.
- 22.- Se disuelven 0'17 g de amoníaco en agua, obteniéndose 100 mL de disolución de $\text{pH} = 11'12$. Calcule: **(Selectividad 2008)**
a) El grado de disociación del amoníaco. b) El valor de la constante K_b de esta sustancia.

Neutralización y pH

- 1.- Una disolución acuosa de ácido clorhídrico tiene una riqueza en peso del 35% y una densidad de 1'18 g/cm^3 . Calcule:
a) El volumen de esa disolución que debemos tomar para preparar 500 mL de disolución 0'2 M de HCl . **(8,83 mL)**
b) El volumen de disolución de NaOH 0'15 M necesario para neutralizar 50 mL de la disolución diluida del ácido. **(66,6 mL)**
- 2.- Se disuelven 5 g de NaOH en agua suficiente para preparar 300 mL de disolución. Calcule:
a) La molaridad de la disolución y el valor del pH. **(0,42 M (NaOH); pH = 13,62)**
b) La molaridad de una disolución de HBr , de la que 30 mL de la misma son neutralizados con 25 mL de la disolución de la base. **(0,35 M (HBr))**
- 3.- Calcule: a) El pH de una disolución 0'03 M de ácido perclórico, HClO_4 , y el de una disolución 0'05 M de NaOH . **(pH = 1,52; pH = 12,7)**
b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 50 mL de cada una de las disoluciones anteriores (suponga que los volúmenes son aditivos). **(pH = 12)**
- 4.- En la etiqueta de un frasco comercial de ácido clorhídrico se especifican los siguientes datos: 35% en peso; densidad 1'18 g/mL . Calcule: a) El volumen de disolución necesario para preparar 300 mL de HCl 0,3 M. **(8 mL disolución comercial)**
b) El volumen de NaOH 0,2 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución 0,3 M de HCl . **(150 mL NaOH)**
- 5.- Calcule:
a) El pH de una disolución 0'02 M de ácido nítrico y el de una disolución 0'05 M de NaOH . **(pH = 1,7; pH = 12,7)**
b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 75 mL de la disolución del ácido con 25 mL de la disolución de la base. Suponga los volúmenes aditivos. **(pH = 2,6)**
- 6.- **(Selectividad 2006)**
a) Calcule el volumen de agua que hay que añadir a 100 mL de una disolución 0'5 M de NaOH para que sea 0'3 M.
b) Si a 50 mL de una disolución 0'3 M de NaOH añadimos 50 mL de otra de HCl 0'1 M, ¿qué pH tendrá la disolución resultante? Suponga que los volúmenes son aditivos.
- 7.- **(Selectividad 2007)**
a) Calcule el pH de una disolución de HClO_4 0'03 M y de una disolución 0'05 M de NaOH .
b) Calcule el pH de la disolución obtenida al mezclar 50 mL de cada una de las disoluciones anteriores. Suponga que los volúmenes son aditivos.
- 8.- **(Selectividad 2007)**
a) Calcule la masa de NaOH sólido del 80% de riqueza en peso, necesaria para preparar 250 mL de disolución 0'025 M y determine su pH.
b) ¿Qué volumen de la disolución anterior se necesita para neutralizar 20 mL de una disolución de ácido sulfúrico 0'005 M?
- 9.- Una disolución acuosa de ácido clorhídrico de densidad 1'19 g/mL contiene un 37 % en peso de HCl . Calcule: **(Selectividad 2008)**
a) La fracción molar de HCl .
b) El volumen de dicha disolución necesario para neutralizar 600 mL de una disolución 0'12 M de hidróxido de sodio.
- 10.- Se prepara una disolución tomando 10 mL de una disolución de ácido sulfúrico del 24% de riqueza en peso y densidad 1'17 g/mL , y añadiendo agua destilada hasta un volumen de 100 mL. Calcule: **(Selectividad 2008)**
a) El pH de la disolución diluida.
b) El volumen de la disolución preparada que se necesita para neutralizar 10 mL de disolución de KOH de densidad 1'05 g/mL y 15 % de riqueza en peso.
- 11.- **(Selectividad 2008)**
a) ¿Qué volumen de una disolución 0'03 M de HClO_4 se necesita para neutralizar 50 mL de una disolución 0'05 M de NaOH ?
b) Calcule el pH de la disolución obtenida al mezclar 50 mL de cada una de las disoluciones anteriores.
Nota: Suponga que los volúmenes son aditivos.

pH y concentración

1.-En 50 mL de una disolución acuosa de HCl 0'05 M se disuelven 1'5 g de NaCl. Suponiendo que no se altera el volumen de la disolución, calcule:

- a) La concentración de cada uno de los iones. ($[H^+] = 0,05 M$; $[Na^+] = 0,5 M$; $[Cl^-] = 0,65 M$)
 b) El pH de la disolución. ($pH = 1,3$)

2.-Se dispone de 80 mL de una disolución acuosa de NaOH 0'8 M. Calcule:

- a) El volumen de agua que hay que añadir para que la concentración de la nueva disolución sea 0'5 M. Suponga que los volúmenes son aditivos. ($V(\text{agua}) = 48 \text{ mL}$)
 b) El pH de la disolución 0'5 M. ($pH = 13,7$)

3.-Se disuelven 0'86 g de Ba(OH)₂ en la cantidad de agua necesaria para obtener 0'1 L de disolución. Calcule:

- a) Las concentraciones de las especies OH⁻¹ y Ba²⁺ en la disolución. ($[Ba^{+2}] = 0,05 M$; $[OH^{-1}] = 0,1 M$)
 b) El pH de la disolución. ($pH = 13$)

4.- a) Calcule los gramos de NaOH necesarios para preparar 250 mL de una disolución cuyo pH sea 12. (**0,1g NaOH**)

- b) ¿Qué volumen de una disolución de ácido clorhídrico 0'2 M será necesario para neutralizar 50 mL de la disolución de NaOH anterior? (**2,5 mL disolución**)

5.- Se mezclan 250 mL de una disolución 0'25 M de NaOH con 150 mL de otra disolución 0'5 molar de la misma base. Calcule: a)

La concentración, en gramos por litro, de la disolución resultante. ($1,375 \frac{gNaOH}{Ldisolución}$)

- b) El pH de la disolución final.

($pH = 13,53$)

6.- El pH de un litro de una disolución acuosa de hidróxido de sodio es 13. Calcule: (**Selectividad 2006**)

- a) Los gramos de hidróxido sódico utilizados para prepararla.

- b) El volumen de agua que hay que añadir a un litro de la disolución anterior para que su pH sea 12.