

Tema 5: Ácidos y Bases

1	Ácidos y bases de la vida cotidiana	1
2	Evolución histórica del concepto de ácido y base	2
2.1	Primera clasificación: Robert Boyle	2
2.2	Teoría de Arrhenius	2
2.3	Teoría de Brönsted-Lowry:	3
2.4	Teoría de Lewis (1923).....	4
3	Equilibrio de ionización del agua. Concepto de pH.	5
3.1	Tipos de disoluciones.....	6
3.2	Concepto de pOH.	6
4	Fuerza de los ácidos y las bases.....	6
4.1	Constante de acidez, K_a , o basicidad, K_b	6
4.2	Fortaleza de un ácido o una base	7
5	Ácidos polipróticos.	10
6	Hidrólisis de sales	11
6.1	Tipos de hidrólisis.	11
7	Indicadores de pH.....	13
8	Valoraciones ácido-base.....	14
9	Disoluciones amortiguadoras (tampón)	18
EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-15		19
NO PAU: ¿Cómo calcular el pH en una disolución muy diluida de un ácido fuerte?		20

1 Ácidos y bases de la vida cotidiana

Ácidos que quizás conozcas: Todos son relativamente débiles

- Zumo de limón o naranja: disolución de ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. $C_6H_8O_7$)
- Vinagre: disolución de ácido acético (ácido etanoico. $C_2H_4O_2$), procedente, entre otras posibilidades, de la oxidación del etanol del vino en ácido etanoico y agua mediante las bacterias del género acetobacter.
- Vino: disolución compleja que contiene varios ácidos, en especial el tartárico (ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico, $C_4H_6O_6$), presente en la uva y que ayuda a su conservación.

Bases que quizás conozcas: Productos de limpieza y por tanto fuertes:

- Sosa: hidróxido sódico, NaOH. Se vende en perlas de color blanco, que se disuelven directamente con el sudor.
- Amoníaco (o productos amoniacales), una disolución más o menos concentrada de amoníaco NH_3 (el amoníaco puro es gas a 25º y 1 atm)
- Los jabones son bases conjugadas procedentes de la reacción de ácidos grasos (ácidos orgánicos de cadena larga) con una base fuerte como la sosa. Al proceder de ácidos débiles (como son todos los ácidos orgánicos) los jabones son bases relativamente fuertes.
- Leche de magnesia, una disolución de hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ de color blanco que se usó como uno de los primeros antiácidos para los ardores.

2 Evolución histórica del concepto de ácido y base

Se conocen desde la antigüedad, como indica el origen de sus nombres. La palabra ácido procede del latín "acidus", que significa "agrio". Las bases, antiguamente se denominaban álcalis (del árabe: Al-Qaly, 'ceniza') o sustancias alcalinas. En el siguiente enlace se puede ver cómo obtener un detergente (lejía) a base de ceniza: <http://goo.gl/QW16cF>

2.1 Primera clasificación: Robert Boyle

Robert Boyle clasificó, en el siglo XVII, los ácidos y las bases por sus propiedades:

Ácidos:

- Tienen sabor ácido o agrio.
- Enrojecen el papel tornasol¹.
- Algunos ácidos (especialmente los más fuertes, como el HCl o el H₂SO₄) reaccionan con los metales disolviéndolos. (veremos cuales en el tema siguiente, redox)
- Los ácidos, especialmente los más fuertes, reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos (CaCO₃, que es la tiza básicamente, Na₂CO₃ o NaHCO₃) para desprender CO₂
 $2\text{HCl}(\text{ac}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- Neutralizan sus efectos al reaccionar con una base.

Bases:

- Tienen sabor amargo (café puro, endivias, chocolate, aceituna sin aliñar). La mayoría de los venenos (en especial el cianuro de potasio, KCN) son tan amargos que se combinaban con café.
- Oscurecen el papel de tornasol (lo vuelven azul)
- En disolución acuosa suelen presentar un tacto jabonoso.
- Neutralizan sus efectos al reaccionar con los ácidos. Ya se concebía que ácidos y bases eran antagónicos, pues unos neutralizan los efectos de los otros.

2.2 Teoría de Arrhenius

En el **S XIX: Arrhenius (1887)** denominó **electrolito** a cualquier sustancia que cuando se disuelve en agua conduce la electricidad. Pensó que dicho fenómeno ocurría porque la sustancia se dividía en una parte positiva (a la que llamó **catión**, porque viajará hacia el cátodo, conectado al polo negativo de la pila) y otra negativa, **anión** (viaja hacia el ánodo, conectado con el polo positivo de la pila). Arrhenius conocía el hecho de que para que una sustancia se comporte como ácido o base debe estar disuelta en agua. De hecho, el HCl es un gas, se denomina cloruro de hidrógeno y sólo es corrosivo en contacto con el sudor de la piel o al burbujear sobre agua y disolverse. Sólo cuando está disuelto se le puede denominar ácido clorhídrico (y se escribe así: HCl(ac)).

Arrhenius aplicó estas ideas a las disoluciones de ácidos y bases, que conducen la electricidad. Observó que cada **ácido**, al disociarse, **producía un anión distinto, pero siempre el mismo catión, el H⁺** (un protón, aunque suele aparecer **solvatado o hidratado**, es decir, rodeado de una molécula de agua, representándose entonces como **H₃O⁺**, catión hidronio²) y si esto era así, **seguramente podríamos achacar al H⁺ las propiedades características de los ácidos**. Los ácidos que ya conoces son:

- Los ácidos oxácidos, como el HClO₄ o el HNO₃, que se disociarán: $\text{HNO}_3(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{NO}_3^-(\text{ac})$
- Los ácidos hidrácidos, como el HCl o el H₂S, que se disociarán: $\text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$
- Los ácidos orgánicos, del tipo R-COOH, como el acético (etanoico) o el fórmico (metanoico), que se disociarán: $\text{CH}_3\text{-COOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{CH}_3\text{-COO}^-(\text{ac})$ (**OJO**, sólo produce protones el H unido al O. En el fórmico $\text{HCOOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{HCOO}^-(\text{ac})$)

Igualmente propuso que las **bases**, al disociarse en el agua, **producen un catión distinto pero siempre el mismo anión, el OH⁻, anión hidróxido**.

¹ papel impregnado de una disolución de un pigmento denominado tornasol, obtenido a partir de ciertos líquenes. Es un pigmento oscuro que se suele emplear como tintura o embebido en papel. Se utilizó por primera vez alrededor de 1300 dC por el alquimista español Arnau de Vilanova

² Los experimentos han demostrado que el ion hidronio se sigue hidratando, de manera que puede tener asociadas varias moléculas de agua. Como las propiedades ácidas del protón no se alteran por el grado de hidratación, simplificaremos usando H⁺(ac) para representar al protón hidratado, aunque la notación H₃O⁺ es más cercana a la realidad. Las dos notaciones representan la misma especie en disolución acuosa. Desde 2005 la IUPAC establece que se denomine ión oxonio y se escriba OH₃⁺, pero su uso es aún muy limitado.

Resumiendo:	Ácido→Productor de H⁺.	Ejemplo: HCl (ac)	→Cl⁻ (ac)+H⁺(ac)
	Base: Productor de OH⁻.	Ejemplo: NaOH (ac)	→Na⁺ (ac)+OH⁻(ac)

- Escribiremos, en general, ácido como AH, que en disolución acuosa $AH(aq) \leftrightarrow A^-(aq) + H^+(aq)$.
- Escribiremos, en general, base como BOH, que en disolución acuosa $BOH(aq) \leftrightarrow B^-(aq) + OH^-(aq)$

Ácido: representado por AH: $AH(aq) \leftrightarrow A^-(aq) + H^+(aq)$
Base: representado por BOH: $BOH(aq) \leftrightarrow B^-(aq) + OH^-(aq)$

Esta teoría es una gran teoría, ya que permite explicar por qué las sustancias son ácidas o básicas en una gran parte de los casos, así como explicar por qué neutralizan sus efectos (H⁺ y OH⁻ reaccionan y forman agua, desapareciendo los causantes de la acidez y la basicidad), aunque tiene algunas limitaciones, que básicamente son:

- No permite explicar el carácter básico de algunas sustancias, como el NH₃, el carbonato CO₃²⁻ o el bicarbonato HCO₃⁻ (no tiene OH⁻). El bicarbonato y el carbonato se han empleado tradicionalmente para reducir la acidez estomacal.
- Solo sirve para aplicarla a disoluciones acuosas. Nos gustaría disponer de una teoría en la que el disolvente pudiera ser cualquiera (en esta teoría no tiene ninguna intervención y de hecho ni se escribe en la reacción, salvo que se escriba el catión hidronio)

Seguiremos usando esta teoría, pero existen otras que resuelven sus limitaciones.

Además de ácidos con un solo H, como el HCl o el HNO₃, existen ácidos denominados **polipróticos**, con varios hidrógenos con carácter ácido, que pueden producir varias disociaciones sucesivas. Por ejemplo, H₂SO₄ o H₃PO₄. El ácido sulfúrico, por ejemplo, puede producir el primer H^+ $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$. Ese primer H⁺ se pierde con cierta facilidad (el H está fuertemente desprotegido de electrones al estar unido a un átomo de oxígeno y éste a uno de azufre, fuertemente positivizado por otros 3 átomos de oxígeno). El segundo protón no se desprende con igual facilidad, ya que debe salir de un anión. Además la reacción anterior está en equilibrio con su inversa, la posibilidad de que el anión hidrogenosulfato vuelva a tomar al protón.

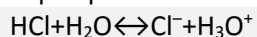
Muy importante: En el caso de **bases con varios grupos hidróxidos** no se dan la misma circunstancia, pues todos los hidróxidos OH⁻ son liberados al disolverse en agua, ya que son sustancias iónicas. Así, por ejemplo, cuando disolvemos Ca(OH)₂ en agua, toda la sustancia se disocia en Ca²⁺ y OH⁻, siendo la concentración de éste último doble de la inicial. Esta gran diferencia entre ácidos y bases con varios H u OH será remarcada más tarde, cuando calculemos las [H₃O⁺] o [OH⁻]

2.3 Teoría de Brønsted-Lowry³:

Propusieron en 1923 una nueva teoría de ácidos y bases. Esta engloba todos los aspectos de la teoría de Arrhenius, pero permite que el disolvente sea cualquiera, incluido el agua y amplía las sustancias que pueden considerarse ácidas y básicas.

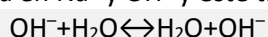
Según esta teoría **ácido es toda sustancia capaz de ceder H⁺ a otra** (es decir, se necesita otra que los acepte, en el caso más habitual el disolvente, el H₂O). **Base es toda sustancia que puede aceptar H⁺** (que alguien le da, en el caso más habitual el disolvente, el H₂O en nuestro caso).

Así, según esta interpretación el HCl es ácido porque en disolución acuosa:



El HCl es un ácido porque frente al agua le da a ésta un H⁺, transformándose en H₃O⁺. Vemos que el agua, al aceptar un H⁺, se comporta como una base de Bronsted-Lowry).

Las bases que se explicaban con la teoría de Arrhenius como formadoras de OH⁻ ahora explicaremos su comportamiento teniendo en cuenta que su basicidad viene de que dicho grupo OH⁻ es capaz de aceptar un H⁺ procedente del agua (vemos que en este caso el agua se comporta como dador de H⁺, como ácido de Bronsted-Lowry). Así, el NaOH se disocia en Na⁺ y OH⁻ y éste tiene carácter básico porque:



³ Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico danés. Además de su teoría de ácidos y bases, Brønsted trabajó en termodinámica y en la separación de los isótopos de mercurio. En algunos textos, los ácidos y bases de Brønsted se denominan ácidos y bases Brønsted-Lowry. Thomas Martin Lowry (1874-1936) fue un químico inglés. Brønsted y Lowry desarrollaron de manera independiente la misma teoría relativa a los ácidos y bases en 1923.

Para este tipo de bases, los hidróxidos, esta teoría no aporta nada nuevo (de hecho, seguiremos empleando para ellas la anterior, por su simplicidad), pero si explica las excepciones de la teoría de Arrhenius, como el amoníaco NH₃, que es capaz de aceptar un H⁺ del agua:



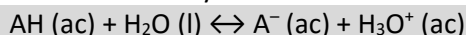
O el anión carbonato, que también es una base pues acepta protones del agua.



Podemos terminar con un par de observaciones:

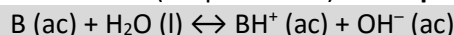
- Vemos que el agua tiene un doble papel, de ácido o base, según quien sea la sustancia disuelta. Cuando disolvemos en ella un ácido, como el HCl, el agua se comporta aceptando el H⁺, como base, mientras que si disolvemos NH₃ el agua se comportará como ácido y le cederá un protón al NH₃. Ese carácter doble del agua, dependiendo de con quien se enfrente, se denomina carácter **anfótero**. Se dice que el agua es una sustancia anfótera, que puede actuar como ácido o como base.
- También observamos que siempre necesitamos la pareja ácido-base (aunque en general el papel doble lo hará el H₂O). Si un ácido da un H⁺ es porque otra sustancia, la base, lo acepta, y viceversa. Por lo tanto se deja de hablar de ácidos y bases y se habla de **reacciones ácido-base**, porque siempre tienen que estar los 2 presentes, o **reacciones de transferencia de protones**, porque eso es lo que son.

En esta teoría representaremos a los **ácidos como AH** y actuarán dando un H⁺ a una base (el H₂O)



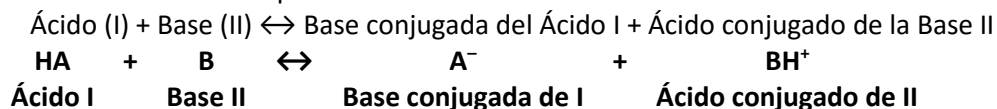
El anión A⁻ podrá adquirir un H⁺ y por tanto, en esta teoría, se habla de que el A⁻ es la **base conjugada del ácido AH**. Su tendencia a captar el H⁺ (su carácter básico) vendrá dado por el desplazamiento del equilibrio anterior, magnitud a la que denominaremos fortaleza del ácido y que estudiaremos más adelante. Bases conjugadas que ya hemos conocidos son el anión bicarbonato y el anión carbonato.

Exactamente igual podemos razonar con las bases (aceptor de H⁺). **Las representaremos por B**

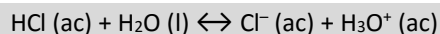


El BH⁺ podrá actuar como ácido, liberando H⁺ y volviendo a ser B. A BH⁺ le llamaremos **ácido conjugado de la base B**. El catión NH₄⁺, presente en muchas sales, tiene carácter ácido, como veremos luego.

Resumiendo, las reacciones de este tipo son:

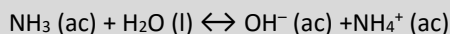


Ejemplos:



Ácido I base II base I ácido II

+



Ácido I base II base I ácido II

2.4 Teoría de Lewis (1923)

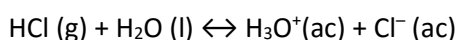
Esta teoría, la más moderna de todas, afirma que:

Ácido: Sustancia que contiene al menos un átomo **capaz de aceptar un par de electrones** y formar un enlace covalente coordinado. (Hasta ahora había sido nuestro H⁺)

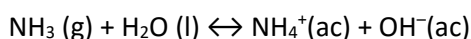
Base: Sustancia que contiene al menos un átomo capaz de **aportar un par de electrones** para formar un enlace covalente coordinado. (Hasta ahora había sido nuestro OH⁻)

Ejemplos de ácidos de Lewis (ácidos que solo se explica su acidez con esta teoría): Ag⁺, AlCl₃, CO₂, SO₃.

Ejemplos:

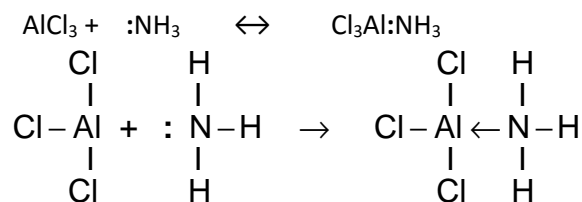


En este caso el HCl es un ácido porque contiene un átomo (de H) que al disociarse y quedar como H⁺ va a aceptar un par de electrones del H₂O formando un enlace covalente coordinado (H₃O⁺).



En este caso el NH_3 es una base porque contiene un átomo (de N) capaz de aportar un par de electrones en la formación del enlace covalente coordinado (NH_4^+). Las bases con el grupo OH^- tiene el oxígeno con un par de electrones extra capaz de aportarlos en un enlace covalente dativo.

De esta manera, sustancias que no tienen átomos de hidrógeno, como el AlCl_3 pueden actuar como ácidos:



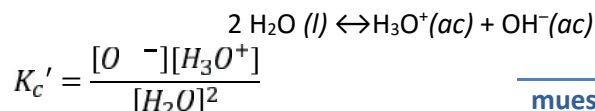
Esta teoría sólo se usa para explicar la acidez de sustancias como el AlCl_3 , sin H.



- (MGE1) Disponemos de las siguientes sustancias: a) NH_3 ; b) H_2PO_4^- ; c) SO_4^{2-} . Indica si actúan como ácidos o bases frente al agua de acuerdo con la teoría de Bronsted-Lowry. Escribe las ecuaciones químicas que justifiquen esta clasificación y nombra Las especies que intervienen en los equilibrios.
- (MGA1) Indica cuál es la base conjugada de las siguientes especies químicas cuando actúan como ácidos en una reacción ácido-base: H_2O , NH_4^+ , HCO_3^- , H_2PO_4^- .
- (MGA2) Indica cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies químicas cuando actúan como base en una reacción ácido-base: NH_3 , H_2O , OH^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- .
- (MGA1) Completa las siguientes reacciones ácido-base, indica qué especies químicas son el ácido I y la base II y cuáles sus conjugados.
 - $\text{HCl} + \text{OH}^- \rightarrow$
 - (Ácido benzoico) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

3 Equilibrio de ionización del agua. Concepto de pH.

La experiencia demuestra que el agua tiene una pequeña conductividad eléctrica lo que indica que está parcialmente dissociado en iones:



Como $[\text{H}_2\text{O}]$ es constante por tratarse de un líquido⁴, llamaremos:

$$K_w = K_c' \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

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

Constante conocida como **producto iónico del agua**.

El valor de dicho producto iónico del agua es: K_w (a 25°C) = $1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$.

En el caso del agua pura: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ y como su producto debe ser 10^{-14} , eso implica que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$.

Como la mayoría de las concentraciones que manejaremos serán de exponente grande y negativo, como las anteriores, se introduce un concepto muy útil para manejar dichas concentraciones. Se denomina pH:

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

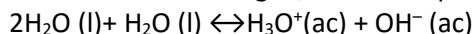
y para el caso de agua pura, como $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$

muestra	Valor del pH
Jugo gástrico en el estómago	1.0-2.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	3.0
Jugo de uva	3.2
Jugo de naranja	3.5
Orina	4.8-7.5
Agua expuesta al aire (añade CO_2 como H_2CO_3)	5.5
Saliva	6.4-6.9
Leche	6.5
Agua pura	7.0
Sangre	7.35-7.45
Lágrimas	7.4
Leche de magnesia	10.6
Amoniaco doméstico	11.5

⁴ De hecho, la concentración de agua en todas estas disoluciones es prácticamente la misma, ya que está muy poco disociada. Si todo fuese agua sin disociar su concentración sería $1000 \text{ g/L} = 55,56 \text{ moles/L}$,

3.1 Tipos de disoluciones

Cuando se disuelve en agua un ácido aumentará la concentración de H_3O^+ y por tanto, ésta será mayor que 10^{-7} M, por lo que, como el producto $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ debe ser igual a 10^{-14} , la concentración de $[\text{OH}^-]$ debe ser $<10^{-7}$ M. Si la concentración de OH^- ha disminuido y sabiendo que todos ellos proceden de la auto ionización del agua, la única explicación es que ésta ha disminuido, el equilibrio:



se ha desplazado hacia la izquierda, por el efecto del ion común (el H_3O^+). En las disoluciones ácidas se cumplirá que:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &> 10^{-7} \\ [\text{OH}^-] &< 10^{-7} \end{aligned}$$

Análogamente, si disolvemos una base en agua aumentará la concentración de OH^- , bien porque la base los produzca al disociarse, bien porque el H_2O , en su papel de ácido frente a la base NH_3 , por ejemplo, le ceda H^+ y produzca OH^- . Sea por lo que sea, al aumentar $[\text{OH}^-]$, la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ será inferior a 10^{-7} M.

En las disoluciones básicas se cumplirá que:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &< 10^{-7} \\ [\text{OH}^-] &> 10^{-7} \end{aligned}$$

Tendremos así 2 situaciones claramente diferenciadas en torno al valor $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7}$ M

- **Disoluciones ácidas:** $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ M \rightarrow pH < 7
- **Disoluciones básicas:** $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ M \rightarrow pH > 7
- **Disoluciones neutras:** $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ M \rightarrow pH = 7

En todos los casos: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

Luego si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta (disociación de un ácido), entonces $[\text{OH}^-]$ debe disminuir y así el producto de ambas concentraciones continúa valiendo 10^{-14} .



- 5.- (MGA8) Establece un criterio para determinar si una disolución es ácida, básica o neutra en términos de la $[\text{OH}^-]$.
- 6.- (MGA9) Explica por qué aunque la concentración de un ácido sea 10^{-12} M, o incluso menor, la concentración de iones hidronio en la disolución va a ser mayor de 10^{-7} .

3.2 Concepto de pOH.

A veces se usa este otro concepto, complementario al de pH:

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

Como $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Aplicando logaritmos y cambiando el signo tendríamos:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{para una temperatura de } 25^\circ\text{C})$$

Esta igualdad se cumplirá tanto en agua pura como en disoluciones ácidas o básicas.



- 7.- (MGE6) a) ¿Cuál es el pH de una disolución 0,1 M de NaOH?
b) Si a 50 ml de la disolución anterior se le añade agua hasta que su volumen sea 10 veces mayor, ¿cuánto valdrá el pH?
- 8.- (MGE7) En una disolución, la concentración de iones hidronio es $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol·L⁻¹, calcula: a) el pH, b) el pOH, e) la $[\text{OH}^-]$.

$$S: \text{pH}=13; \text{pH}=12$$

$$S: \text{pH}=4,4; \text{pOH}=9,6; 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

4 Fuerza de los ácidos y las bases

4.1 Constante de acidez, K_a , o basicidad, K_b .

No todos los ácidos (ni las bases) **tienen la misma fuerza, es decir, no todos producen, a igual concentración, iguales efectos**. No produce el mismo efecto una disolución de ácido clorhídrico que de ácido acético de idéntica concentración.

Sin duda no producen iguales efectos porque no producen la misma concentración de H^+ . Es decir, el equilibrio que se establece en la disolución $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ no se encuentra igual de desplazado hacia la derecha en uno u otro caso. Dicho de otra manera, no tienen la misma constante K de equilibrio.⁵ La expresión de esa constante de equilibrio será

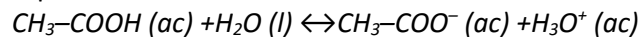
⁵ Es evidente que la tendencia a perder protones, la fortaleza de un ácido, tendrá relación con el disolvente que actúe como base. En nuestro caso nuestro disolvente, salvo que se indique lo contrario, será el agua.

$$K_c' = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[H_2O][H^+]}$$

Pero, en disoluciones acuosas diluidas, que son las de uso habitual, casi todo es agua y se puede pasar al primer miembro su concentración y englobarla en la constante de equilibrio, K_c , con lo que se obtiene la que denominaremos **constante de acidez**, K_a .

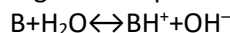
$$K_a = K_c' \cdot [H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[H^+]}$$

Podemos escribir como ejemplo la K_a del ácido acético:



$$K_a = \frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH]}$$

Se puede hacer un razonamiento análogo para las bases. Cuando una base débil B, se encuentra en disolución acuosa capta un protón, según el siguiente equilibrio:

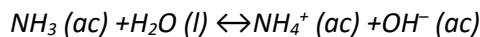


$$K_c' = \frac{[BH^+][OH^-]}{[H_2O][B]}$$

Es igual que en el caso anterior, para disoluciones diluidas, podremos agrupar la concentración del agua, prácticamente constante, en la K_c , denominándose la nueva constante K_b (**constante de basicidad**)

$$K_b = K_c' \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Para el amoníaco, por ejemplo:

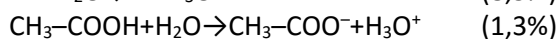


$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Valores de K_a y K_b mucho mayores que la unidad representan concentraciones de las formas iónicas grandes, y valores mucho menores que la unidad lo contrario (pequeña disociación).

4.2 Fortaleza de un ácido o una base

Cuando realizamos disoluciones acuosas de varios ácidos en la misma concentración, por ejemplo, 0,1 M, se observa que el equilibrio estudiado anteriormente tiene diversos grados de disociación, diverso valor de K_a , según la sustancia de la que se trate:

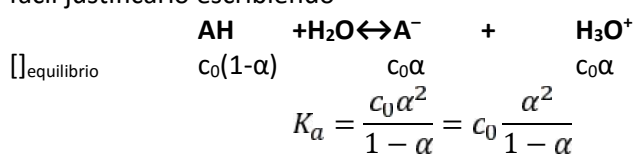


Diremos que el ácido clorhídrico es un ácido muy fuerte, el HF débil y el acético más débil.

Teóricamente se consideran **ácidos y bases fuertes** aquellos que están totalmente disociados en disoluciones diluidas. De suerte que la concentración de las formas moleculares tendería a ser nula y los valores de K_a y K_b infinitamente grandes.

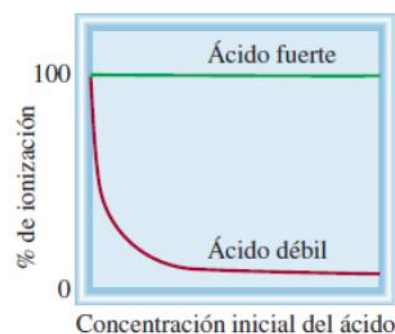
Ácidos y bases débiles son los que están disociados parcialmente y en ellos coexisten en el equilibrio las formas iónicas y moleculares.

En los ácidos y bases débiles se define el **grado de disociación** α como la fracción de moléculas disociadas inicialmente del ácido o de la base que se puede expresar en tanto por uno o en tanto por cien. Cuanto más pequeño sea el grado de disociación, más débil será el ácido o la base, teniendo en cuenta que $\alpha=100\%$ o $\alpha=1$ en los ácidos y bases fuertes. Es importante observar que la proporción en la que se ioniza un ácido débil, α , depende de su concentración inicial: Cuanto más diluida sea la disolución, mayor será el porcentaje de ionización. Es fácil justificarlo escribiendo



Si c_0 disminuye, al ser K_a constante, la fracción $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ debe aumentar, lo

que consigue aumentando α : aumenta su numerador y disminuye el denominador, aumentando el cociente.



Los valores de K_a pueden establecer una clasificación aproximada de los ácidos según:

Valores de K_a	$K_a > 1$	$1 > K_a > 10^{-4}$	$10^{-4} > K_a > 10^{-14}$	$K_a < 10^{-14}$
Fuerza del ácido	Fuerte (más que el H_3O^+)	Intermedio (ácido débil)	Débil (base débil)	Muy débil (base fuerte)

Nota importante: Cuanto más débil es una sustancia como ácido (donando protones) más tendencia tendrá a aceptarlo. Ya veremos más adelante que esas 2 tendencias son inversas, por eso un ácido de $K_a \approx 10^{-9}$ se considera base débil (el NH_3 , con $K_b \approx 10^{-5}$). El valor de 1 se toma a partir de la K_a de la pareja H_3O^+/H_2O (el protón actuando como ácido), cuya K_a sería:

$$H_3O^+ + H_2O \leftrightarrow H_2O + H_3O^+ ; K_a = \frac{[H_2O][H_3O^+]}{[H_3O^+][H_2O]} = 1$$

En este sentido pueden citarse como ácidos fuertes el ácido perclórico, el yodhídrico, el bromhídrico, el clorhídrico, el sulfúrico y el nítrico y el clórico:



Para hallar la fuerza relativa de esos ácidos fuertes se usa otro disolvente, ya que en el agua, que frente a ellos se comporta como base, el equilibrio está totalmente desplazado para la derecha en todos los casos. Este efecto es conocido como "efecto nivelador del disolvente". Para medir la fuerza relativa entre ellos se puede usar como disolvente ácido acético, que al ser un ácido débil, pero más fuerte que el agua, actúa frente a esos otros ácidos como base débil, aceptando H^+ :

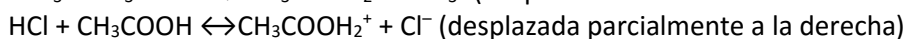
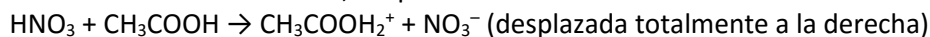


Tabla con la fuerza como ácido (K_a) y como base conjugada (K_b) de algunas sustancias

K_a (a 25°C)	Ácido fuerte	Base conjugada	K_b (a 25°C)
muy grande	$HClO_4$	ClO_4^-	muy pequeña
muy grande	HCl	Cl^-	muy pequeña
muy grande	HNO_3	NO_3^-	muy pequeña
muy grande	H_2SO_4	HSO_4^-	muy pequeña
1,00	H_3O^+	H_2O	$1,0 \cdot 10^{-14}$
$1,3 \cdot 10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$7,69 \cdot 10^{-13}$
$1,7 \cdot 10^{-2}$	H_2SO_3	HSO_3^-	$5,9 \cdot 10^{-13}$
$7,5 \cdot 10^{-3}$	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$1,33 \cdot 10^{-12}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,45 \cdot 10^{-11}$
$4,3 \cdot 10^{-7}$	H_2CO_3	HCO_3^-	$2,32 \cdot 10^{-8}$
$9,1 \cdot 10^{-8}$	H_2S	HS^-	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$4,9 \cdot 10^{-10}$	HCN	CN^-	$2,04 \cdot 10^{-5}$
$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1,78 \cdot 10^{-5}$
$4,7 \cdot 10^{-11}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$1,1 \cdot 10^{-12}$	HS^-	S_2^-	$9,1 \cdot 10^{-3}$
$4,5 \cdot 10^{-13}$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$1,0 \cdot 10^{-14}$	H_2O	OH^-	1
K_a (a 25°C)	Ácido débil	Base fuerte	K_b (a 25°C)

Podemos distinguir por tanto dos tipos de disoluciones de ácidos o bases y dos diferentes formas de calcular el pH:

Ácido fuerte:

Como el equilibrio $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ está totalmente desplazado hacia la derecha (de ahí la flecha), la $[H_3O^+]$ en el "equilibrio" será la inicial del ácido, c_0 (si es monoprótico), por lo que:

$$pH = -\log c_0$$

Ácido débil:

Aquí sí que existe un equilibrio entre $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$, equilibrio gobernado por la K_a . En este caso debemos plantear el equilibrio:

⁶ A veces a esa K_a del H_3O^+ se le da el valor de $[H_2O]$, es decir, 55,56 en vez de 1, ya que la $[H_2O]$ se incluye, como para otros ácidos, en la K_a .

[] moles/L	AH + H ₂ O ↔ A ⁻ + H ₃ O ⁺		
Inicial	c ₀		
Gastado	c ₀ α		
Formado		c ₀ α	c ₀ α
Equilibrio	c ₀ (1-α)	c ₀ α	c ₀ α

$$K_a = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Como veíamos antes, a partir de una cierta concentración el α será muy pequeño y despreciable, por lo que la ecuación anterior se puede simplificar como 1-α≈1 y

$$K_a = c_0 \alpha^2$$

De donde

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} \text{ y } [H_3O^+] = c_0 \alpha \approx c_0 \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{c_0 K_a}$$

Por lo que el cálculo aproximado del pH se reduce a:

$$\text{pH} = -\log(c_0 K_a)^{1/2}$$

Para comprobar si esa aproximación α≈0 es buena, podemos verlo cuando obtengamos el valor de α aproximado, comparándolo con 1. También podemos no hacer la suposición y resolver en todos los casos la ecuación de 2º grado que se nos plantea.⁷

Idéntico planteamiento haremos para las base, llegando en este caso a los pOH.

Base fuerte: **pOH = -log c₀** (si contiene un OH. Si es del tipo M(OH)_x, la [OH⁻] será x·c₀)

Base débil: **pH = -log(c₀K_a)^{1/2}**

Como resumen, podemos ver que dos ácidos, uno fuerte y otro débil, pueden tener molaridades idénticas pero diferentes valores de pH. La molaridad de un ácido indica simplemente que se puso esa cantidad en la disolución, pero [H₃O⁺] y el pH dependen de lo que sucede en la disolución. La disolución de un ácido como el HCl, un ácido fuerte, puede suponerse que se produce de forma completa, aportando una gran concentración de [H₃O⁺]. La disolución del CH₃COOH, un ácido débil, es una reacción reversible que alcanza una situación de equilibrio.



9.- (MGA5) Escribe la ecuación de ionización y calcula la concentración de iones hidronio en las siguientes disoluciones acuosas de ácidos fuertes:

- 0,05 moles de HCl en 1 litro de disolución.
- 10 g de ácido perclórico en 1,7 litros de disolución.
- 35 g de ácido nítrico en 2,5 litros de disolución.
- Una disolución de ácido clorhídrico 0,2 M.
- Una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M (considera la disociación completa).

S: a) [H₃O⁺]=0,05 M; b) [H₃O⁺]=0,058 M; c) [H₃O⁺]=0,22 M; d) [H₃O⁺]=0,2 M; e) [H₃O⁺]=0,2 M

10.- (MGA6) Escribe la ecuación de ionización y calcula la concentración de iones hidróxido [OH⁻] en las siguientes disoluciones acuosas de hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos. Explica por qué sus disoluciones son básicas:

- 0,4 moles de KOH en 5 litros de disolución.
- 10 g de hidróxido sódico en 2 litros de disolución.
- 25 g de hidróxido bórico en 3 litros de disolución.
- 0,2 gr de Ca(OH)₂ en 250 ml de disolución .

S: a) 0,08 M; b) 0,125 M; c) 0,096 M; d) 0,022 M

11. (143-J13) Calcule la concentración de iones OH⁻ en las siguientes disoluciones acuosas:

- NaOH, 0,01 M. (0,6 puntos)
- HCl, 0,002 M. (0,7 puntos)
- HNO₃, cuyo pH es igual a 4. (0,7 puntos)

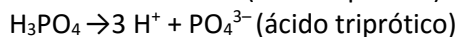
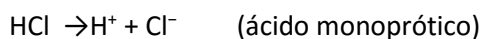
S: a) [OH⁻] = 0,01 M; b) [OH⁻] = 5 · 10⁻¹² M; c) [OH⁻] = 10⁻¹⁰ M;

⁷ La hipótesis habitual es que un ácido o base débil permanece prácticamente sin ionizar, de forma que c₀ - x ≈ c₀. En general esta hipótesis es válida si la molaridad del ácido débil o de la base débil supera el valor de K_a o K_b como mínimo por un factor de 100. Es decir c₀/K_a>100 o c₀/K_b>100. En cualquier caso es importante verificar la validez de cualquier hipótesis introducida. (Química General, Petrucci, pg 715)

12. (2-J07) Se disuelven 12,2 g de ácido benzoico (C_6H_5COOH) en 10 L de agua. Determine:
 a) El pH de la disolución si la K_a es $6,65 \times 10^{-5}$. (1,5 puntos)
 b) Grado de disociación del ácido benzoico. (0,5 puntos)
S: pH=3,11; α =7,83%. Ojo, al ser muy diluida no es válida $1-\alpha=1$
13. (14-S07) El ácido monocloraacético ($ClCH_2COOH$) es un ácido de fuerza media con un valor de su constante de disociación $K_a=1,4 \cdot 10^{-3}$. Calcule:
 a) El pH de una disolución acuosa 0,05 M de ácido monocloraacético. (1,2 puntos)
 b) La concentración de iones monocloraacetato y de ácido sin disociar. (0,8 puntos)
S: pH=2,1; $[ClCH_2-COO^-]=7,7 \cdot 10^{-3} M$. No es válido $1-\alpha=1$
14. (37-S08) El ácido clorhídrico es un ácido fuerte y el ácido acético, CH_3-COOH , es un ácido débil con una constante de disociación igual a $1,8 \cdot 10^{-5}$.
 a) Calcule el grado de disociación (en %) de una disolución 1 M de cada ácido. (0,7 puntos)
 b) Calcule el grado de disociación (en %) de una disolución 10^{-2} M de cada ácido. (0,7 puntos)
 c) Relacione las respuestas anteriores y justifique las variaciones que observe. (0,6 puntos)
S: HCl: $\alpha=100%$ en los 2 casos; AcH: a) $\alpha=0,42%$ y b) $\alpha=4,24%$. Aumenta α con la dilución
15. (49-J09) a. Calcule la constante de ionización de un ácido débil monoprotico que está ionizado al 2,5% en disolución 0,2 M. (1,0 punto)
 b. Se desea preparar 1 litro de disolución de ácido clorhídrico que tenga el mismo pH que la disolución anterior. ¿Qué volumen de HCl de concentración 0,4 M habrá que tomar? (1,0 punto)
S: $K_a=1,28 \cdot 10^{-4}$; 12,5 mL
16. (153-S13) Se dispone de dos frascos, sin etiquetar, con disoluciones 0,1 M de ácido sulfúrico y 0,1 M de ácido acético. Se mide su acidez, resultando que el frasco A tiene pH = 2,9, y el frasco B, pH = 0,7.
 a. Explique qué frasco corresponde a cada uno de los ácidos. (0,6 puntos)
 b. Calcule la constante de acidez del ácido acético. (0,7 puntos)
 c. Se toman 50 mL del frasco de ácido acético y se diluyen en un matraz aforado hasta 100 mL añadiendo agua. Calcule el pH de la disolución resultante. (0,7 puntos)
S: el de sulfúrico es el de pH=0,7; $K_a=1,58 \cdot 10^{-5}$; pH=3,1
17. (74-JE10) Se desean preparar 250 ml de una disolución de amoníaco 1,0 M a partir de una disolución de amoníaco del 27 % en masa y de $0,9 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de densidad. Calcule:
 a) El volumen que hay que tomar de la disolución del 27 %. (1,2 puntos).
 b) El pH de ambas disoluciones. (0,8 puntos). DATO: K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.
S: a) 17,49 mL; b) pH = 11,62; pH = 12,2.

5 Ácidos poliproticos.

La fuerza de los ácidos no depende del número de protones que cedan en su disociación cada una de sus moléculas:

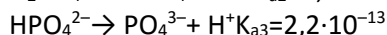
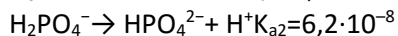
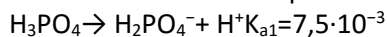


Los ácidos poliproticos no ceden a la vez, y con igual facilidad, todos los protones. El ácido sulfhídrico presenta dos disociaciones medidas por las constantes K_{a1} e K_{a2} .

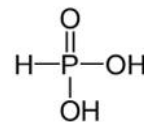


K_{a1} es mucho mayor que K_{a2} , por lo que prácticamente todos los iones H^+ que suministra la disociación de H_2S proceden de la primera disociación de H_2S .

En el ácido fosfórico se producen tres disociaciones:



En general, en todas las sustancias polipróticas se producen disociaciones graduales con constantes de disociación tales que la primera es mayor que las demás. Por cierto, hablando del ácido fosfórico, hay un primo hermano suyo, el fosforoso, de fórmula H_3PO_3 , que no es como podría parecer triprótico, sino sólo diprótico. El H unido al P directamente no es un H ácido, no dará H^+ en disolución.



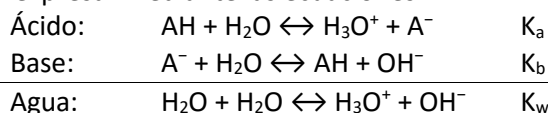
6 Hidrólisis de sales

Es la reacción de los iones de una sal con el agua. Así, las sales pueden producir que una disolución de las mismas sea ácida, básica o neutra. Sólo es apreciable cuando estos iones proceden de un **ácido o una base débil**:

Ejemplo de hidrólisis ácida (en una disolución de NH_4Cl): El Cl^- y el NH_4^+ se separan al disolverse. El Cl^- no sufre hidrólisis: $NH_4^+ (ac) + H_2O (l) \leftrightarrow NH_3 (ac) + H_3O^+ (ac)$

Ejemplo de hidrólisis básica (en una disolución de $NaOOC-CH_3$): El Na^+ y el CH_3-COO^- se separan al disolverse. El Na^+ no sufre hidrólisis. $CH_3-COO^- (ac) + H_2O (l) \leftrightarrow CH_3-COOH (ac) + OH^- (ac)$

Para entender lo que ocurre cuando añadimos a una disolución una sal procedente de un ácido o base débil, debemos recordar el concepto de ácido-base conjugadas de Brønsted-Lowry: Si el ácido es fuerte la base conjugada es muy débil, y viceversa, pero si el ácido no es muy fuerte, como el acético, su base conjugada, el acetato, presente en muchas sales, si será relativamente fuerte. Igual pasa con las bases relativamente débiles, como el NH_3 , que su ácido conjugado, el amonio, NH_4^+ , es un ácido relativamente fuerte. Vamos a calcular qué relación hay entre la fortaleza de un ácido y su base conjugada y viceversa. Sea un ácido monoprótico débil de fórmula general AH y su base conjugada A^- . Las disociaciones en agua se pueden expresar mediante las ecuaciones



Las expresiones de K_a y K_b son:

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

$$K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

La relación que existe entre los iones H_3O^+ y OH^- , K_w , no sólo se cumple en el agua, sino en cualquier **disolución acuosa** de un ácido y una base, y permite relacionar también los valores de las constantes K_a (disociación de un ácido) y K_b (disociación de la base conjugada) en cualquiera par ácido-base conjugado.

Si multiplicamos K_a por K_b queda

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] [OH^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Esta relación permite calcular K_a conocido K_b , o viceversa, de ahí que en las tablas de fuerza relativa de pares ácido-base conjugados solamente se pone uno de los dos valores, normalmente el de K_a . A veces, a la constante K_b de la sal básica conjugada de un ácido o K_a de la sal ácida conjugada de una base se la denomina **K_h , constante de hidrólisis**, por lo que veremos a continuación.

6.1 Tipos de hidrólisis.

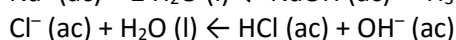
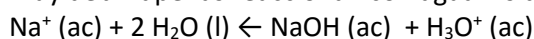
Según procedan el catión y el anión de un ácido o una base fuerte o débil, las sales se clasifican en:

- Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.
- Sales procedentes de ácido débil y base fuerte (Hidrólisis Básica)
- Sales procedentes de ácido fuerte y base débil. (Hidrólisis Ácida).
- Sales procedentes de ácido débil y base débil.

Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.

Ejemplo: NaCl

NO SE PRODUCE HIDRÓLISIS ya que tanto el Na^+ que es un ácido muy débil como el Cl^- que es una base muy débil apenas reaccionan con agua. Es decir los equilibrios:

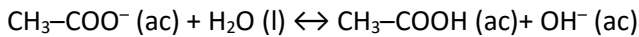


Están muy desplazado hacia la izquierda, y por tanto, su reacción con el agua es insignificante.

Hidrólisis Básica: Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.

Ejemplo: Na(CH₃-COO) o NaAc

Se produce HIDRÓLISIS BÁSICA ya que el Na⁺ es un ácido muy débil y apenas reacciona con agua, pero el CH₃-COO⁻ es una base relativamente fuerte (proviene de un ácido relativamente débil) y sí reacciona con ésta de forma significativa:



lo que provoca que el pH > 7 (disolución básica).

Hidrólisis Ácida: Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.

Ejemplo: NH₄Cl

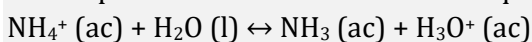
Se produce HIDRÓLISIS ÁCIDA ya que el NH₄⁺ es un ácido relativamente fuerte y reacciona con agua mientras que el Cl⁻ es una base débil y no lo hace de forma significativa:



lo que provoca que el pH < 7 (disolución ácida).

Ejemplo: Sabiendo que K_b(NH₃)=1,8·10⁻⁵ halla el grado de disociación y el pH de una disolución realizada disolviendo 10,7 g de NH₄Cl hasta conseguir 500 cm³ de disolución.

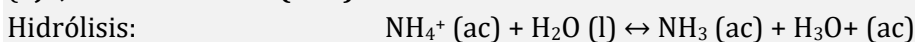
Sol: Se producirá la hidrólisis del NH₄⁺ que procede de una base débil, por lo que es un ácido débil.



$$K_h (K_a) = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

La concentración inicial de NH₄⁺ es = 0,2 moles/0,5 L=0,4 M

(ojo, si hubiese sido (NH₄)₂SO₄ la concentración de NH₄⁺ sería el doble que la de la sal)



Concentración inicial (M)= 0,4 M 0 0 (despreciamos la del agua)

Concentración equilibrio (M)=0,4(1-α) 0,4α 0,4α

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{(0,4\alpha)^2}{0,4(1-\alpha)} \approx 0,4\alpha^2$$

Donde hemos despreciado α frente a 1. α=3,72·10⁻⁵ y **pH=-log (0,4α)=4,83**

Sales procedentes de ácido débil y base débil.

Ejemplo: NH₄CN

En este caso tanto el catión NH₄⁺ como el anión CN⁻ se hidrolizan y la disolución será ácida o básica según qué ion se hidrolice en mayor grado.

Como K_b(CN⁻) = 2·10⁻⁵ M y K_a(NH₄⁺) = 5,6·10⁻¹⁰ M , en este caso, la disolución es básica ya que K_b(CN⁻) es mayor que K_a(NH₄⁺)

Ejemplo: Sabiendo que K_a (HCN) = 4,0·10⁻¹⁰ M, calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución acuosa de NaCN 0,01 M.

Sol: Se producirá hidrólisis básica por ser el CN⁻ un anión procedente de un ácido débil. La reacción

de hidrólisis será: CN⁻ (ac) + H₂O (l) ↔ HCN (ac) + OH⁻ (ac)

$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Hidrólisis: CN⁻ (ac) + H₂O (l) ↔ HCN (ac) + OH⁻ (ac)

Concentración inicial (M) 0,01 0 0 (despreciamos la del agua)

Concentración equilibrio (M) 0,01(1-α) 0,01α 0,01α

$$2,5 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{(0,01\alpha)^2}{0,01(1-\alpha)}$$

Despreciando α frente a 1, se obtiene que α = 0,05

Caso de no despreciar, puesto que se encuentra bastante al límite, resolveríamos la ecuación de segundo grado que nos daría un α = 0,0488.

[OH⁻]=0,01α=4,88·10⁻⁴ M

pOH= -log[OH⁻]=3,31

pH=14 - pOH=**10,69**

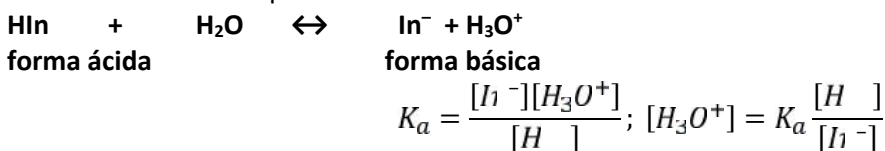


18. (24-J08) Escriba las ecuaciones iónicas para la reacción en disolución acuosa, en caso de haberla, de cada uno de los siguientes iones, indicando si la disolución final será ácida, básica o neutra.
- a) NH_4^+ (0,5 puntos)
 b) Cl^- (0,5 puntos)
 c) K^+ (0,5 puntos)
 d) $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ (0,5 puntos)
- S: ácida; neutra; neutra; básica**
19. (154-S13) Si se quiere impedir la hidrólisis que puede ocurrir después de disolver acetato sódico en agua, ¿cuál de los siguientes métodos será más eficaz? Razone todas las respuestas.
- a. Añadir ácido acético a la disolución. (0,5 puntos)
 b. Añadir NaCl a la disolución. (0,5 puntos)
 c. Añadir HCl a la disolución. (0,5 puntos)
 d. Ninguno, no es posible impedirla. (0,5 puntos)
- 20.- (MGA17) Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de HCl, NaCl, NH_4Cl y NaOH.
- a) ¿Qué disolución tendrá mayor pH?
 b) ¿Qué disolución tendrá menor pH?
 c) ¿Qué disolución es neutra?
 d) ¿Qué disolución no cambiará su pH al diluirla?
- S: a) NaOH. b) HCl. c) NaCl. d) NaCl**

7 Indicadores de pH.

Se denominan indicadores a un tipo especial de sustancias que cambian de color cuando se produce un cambio en el pH. En una determinada zona de pH (denominada **zona de viraje**) el indicador cambia de color (o bien pasa de incoloro a un determinado color), indicándonos precisamente que nos encontramos en esa zona de pH. Hay indicadores que cambian en la zona ácida (como el rojo congo, que cambia de azul a rojo en la zona 3-5 de pH) y otros que cambian en la zona básica (como la fenolftaleína, que cambia de incoloro a rosa en la zona 8-10 de pH).

Químicamente, los indicadores son ácidos débiles orgánicos que cambian de color al pasar de la forma ácida a la básica. Si representamos un indicador como HIn:



Se suele hacer la aproximación habitual de que percibiremos el color de la forma ácida si la concentración de ésta, HIn, es 10 veces mayor que la de la forma básica y viceversa, que percibiremos el color de la forma básica si ésta, In^- , predomina en una proporción 10:1 sobre la ácida. Si lo escribimos de forma matemática:

- Veremos el color de la forma ácida si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$. Al sustituir esta condición en la ecuación del equilibrio de arriba tendremos que $[\text{H}_3\text{O}^+] > K_a \cdot 10$. Si aplicamos logaritmos decimales y cambiamos el signo: $\log [\text{H}_3\text{O}^+] > \log K_a + \log 10 = \log K_a + 1$; $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] < -\log K_a - 1$. **Si denominamos pK_a al menos logaritmo decimal de la constante de acidez del indicador** nos queda que la forma ácida predomina cuando:

$$\text{pH (predominio forma ácida)} < \text{pK}_a - 1$$

- Veremos el color de la forma básica si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$ (o $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] > 10$ o $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] < 1/10$, ojo al cambio de mayor a menor al hallar el inverso de la desigualdad), entonces $[\text{H}_3\text{O}^+] < K_a/10$. Si aplicamos logaritmos y cambiamos el signo como antes para ver el pH al cual se produce esa condición encontramos que: $\log [\text{H}_3\text{O}^+] < \log K_a - \log 10 = \log K_a - 1$; $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] > -\log K_a + 1$

$$\text{pH (predominio forma básica)} > \text{pK}_a + 1$$

Si empezamos desde un cierto pH en el que predomine la forma ácida y lo vamos aumentando, mediante la adición de una base, por ejemplo, cuando lleguemos a $\text{pK}_a - 1$ el color empezará a desvanecerse y el cambio completo de color ocurrirá cuando el pH sea superior a $\text{pK}_a + 1$, es decir, **el cambio de color ocurre a un pH centrado en el pK_a del indicador y dura 2 unidades de pH, desde $\text{pK}_a - 1$ a $\text{pK}_a + 1$.**

$$p(v) = pK_a + \log \frac{[I^-]}{[H]} = pK_a \pm 1$$

Los indicadores se usan especialmente para hacer valoraciones, en las que el cambio de pH cuando estamos cerca de la neutralización es muy grande, como veremos a continuación, con lo que no es necesario que el indicador tenga su zona de viraje en torno al 7. De hecho, uno de los indicadores más utilizados es la fenolftaleína cuya forma ácida es incolora y la forma básica rosa fucsia, y cuyo intervalo de viraje se encuentra entre 8 y 10 de pH. Igualmente, para medir el pH de una disolución de manera aproximada en el laboratorio se utiliza habitualmente el papel de tornasol que da una tonalidad diferente según el pH, por contener una mezcla de distintos indicadores.

Algunos indicadores de los más utilizados son:

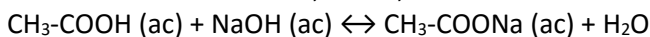
Indicador	Color forma ácida	Color forma básica	Zona de viraje (pH)
Violeta de metilo	Amarillo	Violeta	0-2
Rojo Congo	Azul	Rojo	3-5
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4-6
Tornasol	Rojo	Azul	6-8
Fenolftaleína	Incoloro	Rosa	8-10

8 Valoraciones ácido-base

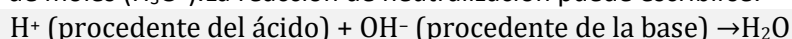
Valorar es medir la concentración de un determinado ácido o base a partir del volumen de la base o ácido utilizado en la reacción de neutralización.

En una valoración, una disolución de **concentración exactamente conocida**, denominada disolución estándar (o patrón), se agrega en forma gradual a otra disolución de **concentración desconocida** (la disolución a valorar) hasta que la reacción química entre las dos disoluciones se complete (se alcanza entonces el denominado **"punto de equivalencia"**)

La reacción entre un ácido y una base produce una sal y agua. Por ejemplo, si neutralizamos ácido acético (presente en el vinagre, por ejemplo, de concentración desconocida) con una disolución de concentración conocida de sosa caustica, NaOH, obtendremos:



La neutralización de un ácido/base con una base/ácido de concentración conocida se consigue cuando n° de moles (OH^-) = n° de moles (H_3O^+). La reacción de neutralización puede escribirse:



Teniendo en cuenta que la molaridad de una disolución es moles soluto/Volumen de disolución (en litros), los moles de ácido o base disueltos pueden calcularse como Molaridad·Volumen(L). Si el ácido tiene varios hidrógenos o la base varios hidroxilos, para hallar el n° de moles de H^+ u OH^- debemos multiplicar la expresión anterior por ese número, lo que nos quedaría:

$$M_a \cdot V_a \cdot n^\circ \text{ H del ácido} = M_b \cdot V_b \cdot n^\circ \text{ OH de la base}$$

Todavía se usa mucho la concentración expresada como **normalidad**. La **normalidad de una disolución es el número de equivalentes-gramo (o masa equivalente o equivalente, a secas) que contiene la disolución en cada litro de la misma**. ¿Y qué es un equivalente-gramo? Es un concepto cuyo significado depende de para qué tipo de reacción vayamos a usar la sustancia. Si la reacción es ácido-base, **el equivalente es la masa de ácido o base que produce o reacciona con un mol de H^+** . Por ejemplo, 1 mol de H_2SO_4 tiene 98 g, pero como en disolución produce 2 moles de H^+ su masa equivalente será $98/2=49$ g, es decir, un mol de ácido sulfúrico produce 2 equivalentes (produce 2 moles de H^+) o 1 mol de ácido sulfúrico son 2 equivalentes-gramo. Según eso, el peso equivalente de un ácido H_xA o base B(OH)_x será la masa molar del ácido entre x , la denominada "valencia" del ácido o la base.

$$M_e = \frac{M_m}{v}$$

La normalidad será, por tanto:

$$N = \frac{n^\circ d e}{V_l} = \frac{d s}{d d \text{ ó n (L)}} = \frac{\frac{m(g)}{M_e}}{V(L)} = \frac{\frac{m(g) \cdot v}{M_m}}{V(L)} = M \cdot v$$

Así, una disolución 1 M de H_2SO_4 será 2 N (se lee "2 normal"), ya que contendrá 2 equivalentes de 49 g cada uno (o, lo que es lo mismo, 1 mol, 98 g) por litro de disolución. Cada uno de esos 49 g producirá 1 mol de H^+ en disolución acuosa.

La ecuación de la neutralización, en términos de la normalidad, es más simple:

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b \text{ (a=ácido; b=base)}$$

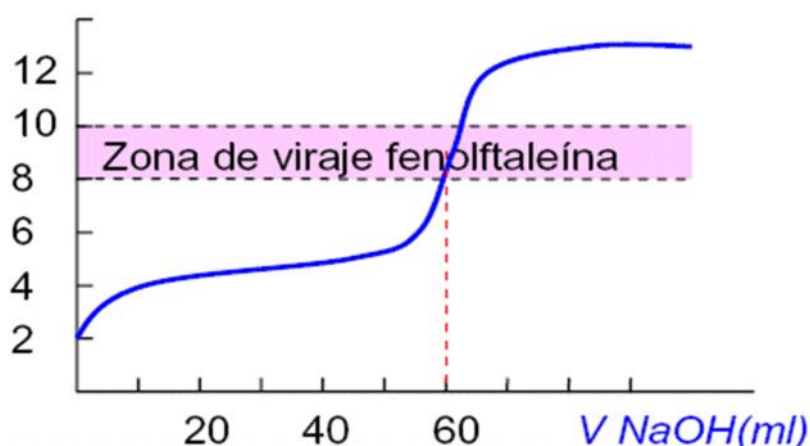
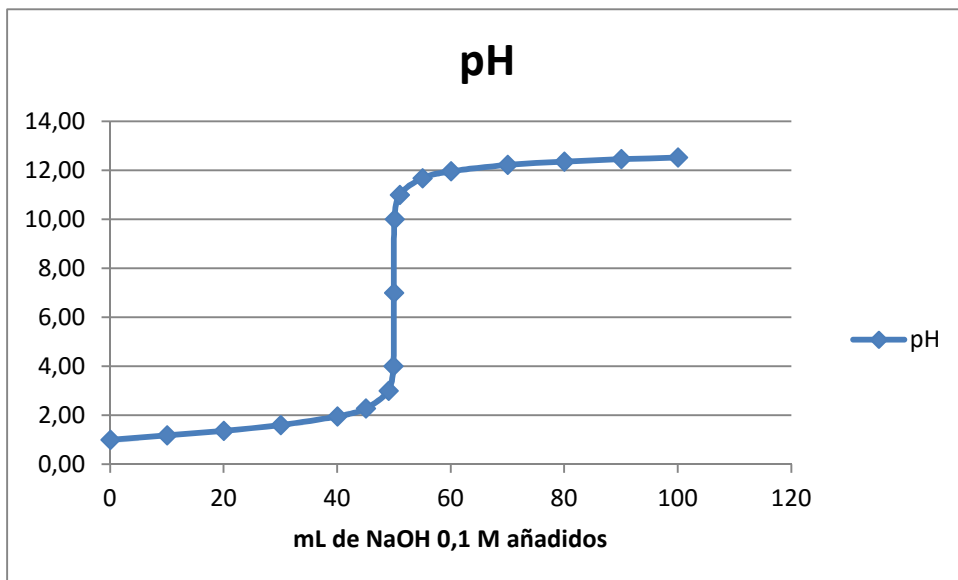
Un par de anotaciones sobre la valoración de ácido y bases:

- Cuando valoramos un ácido débil con base fuerte o base débil con ácido fuerte (nunca se valora con un ácido o base débil, ya que este le podemos elegir y nos complicaría mucho la vida, por lo que veremos luego, la valoración) **dicho ácido o base débil se ionizará completamente y se comportará como uno fuerte**, ya que los H^+ o los OH^- que produce en su equilibrio de ionización se van retirando del medio al reaccionar con los OH^- o H^+ de la disolución patrón, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido de la ionización. A todos los efectos se puede considerar que al añadir la disolución patrón el ácido o la base débil se vuelven “fuertes” y no es necesario plantearse su equilibrio
- Podría parecer que en el punto de equivalencia, cuando n° de moles $H^+ = n^\circ$ de moles OH^- , los únicos H^+ que quedarían serían los procedentes de la autodisociación del H_2O y por tanto $pH=7$ y eso es cierto cuando valoramos un ácido o base fuertes, pero si el valorado es débil, por ejemplo, el ácido acético, al neutralizarse por completo todo el ácido original se habrá transformado en acetato, Ac^- , que sufrirá el proceso de hidrólisis, por lo que, al ser una base débil el pH de la disolución será levemente básico. Lo mismo ocurrirá si valoramos una disolución de NH_3 de concentración desconocida. En el punto de equilibrio todo el amoníaco se habrá transformado en NH_4^+ que sufrirá hidrólisis y hará que el pH sea levemente ácido. ¿Entonces, cuando sabemos que hemos alcanzado el punto de equivalencia, si el pH no tiene porqué ser 7? **Porque si vamos haciendo un seguimiento del valor del pH veremos un cambio brusco al llegar al punto de equivalencia**. Eso se ve muy bien con el siguiente ejemplo, de valoración ácido fuerte-base fuerte.

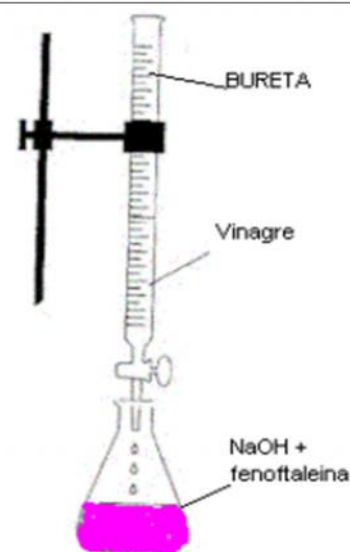
Esta hoja de cálculo está realizada con el supuesto de valorar 50 mL de una disolución de HCl, en este caso (al ser un ejercicio ilustrativo) de concentración conocida y supuesta 0,1 M (contiene, por tanto, $V \cdot M = 0,005$ moles de H^+). Vamos añadiendo mL de una disolución también 0,1 M de NaOH y calculamos los moles de OH^- añadidos (n° moles $OH^- = V \cdot M$), los moles de H^+ que quedan sin neutralizar ($0,005 - n^\circ$ de moles OH^-) o los de OH^- que sobran (a partir de la neutralización $= n^\circ$ de moles $OH^- - 0,005$) y, al dividir los moles de H^+ o OH^- entre el volumen total (supuesto aditivo), obtenemos la $[H^+]$ o $[OH^-]$ y el pH correspondiente (bien mediante $-\log[H^+]$ o mediante $14 - pOH$)

ml NaOH añadidos	moles OH^- (base)	moles H^+ exceso	moles OH^- exceso	volumen total ml	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
0	0	0,005	–	50	$1,00 \cdot 10^{-01}$	–	1,00
10	0,001	0,004	–	60	$6,67 \cdot 10^{-02}$	–	1,18
20	0,002	0,003	–	70	$4,29 \cdot 10^{-02}$	–	1,37
30	0,003	0,002	–	80	$2,50 \cdot 10^{-02}$	–	1,60
40	0,004	0,001	–	90	$1,11 \cdot 10^{-02}$	–	1,95
45	0,0045	0,0005	–	95	$5,26 \cdot 10^{-03}$	–	2,28
49	0,0049	$1 \cdot 10^{-04}$	–	99	$1,01 \cdot 10^{-03}$	–	3,00
49,9	0,00499	$1 \cdot 10^{-05}$	–	99,9	$1,00 \cdot 10^{-04}$	–	4,00
50	0,005	0		100	$1 \cdot 10^{-07}$ (agua)	$1 \cdot 10^{-07}$ (agua)	7,00
50,1	0,00501	–	$1 \cdot 10^{-05}$	100,1	–	$9,99 \cdot 10^{-05}$	10,00
51	0,0051	–	0,0001	101	–	$9,90 \cdot 10^{-04}$	11,00
55	0,0055	–	0,0005	105	–	$4,76 \cdot 10^{-03}$	11,68
60	0,006	–	0,001	110	–	$9,09 \cdot 10^{-03}$	11,96
70	0,007	–	0,002	120	–	$1,67 \cdot 10^{-02}$	12,22
80	0,008	–	0,003	130	–	$2,31 \cdot 10^{-02}$	12,36
90	0,009	–	0,004	140	–	$2,86 \cdot 10^{-02}$	12,46
100	0,01	–	0,005	150	–	$3,33 \cdot 10^{-02}$	12,52

La gráfica, que es muy ilustrativa, del pH frente al volumen de NaOH añadido. Vemos que cuando hemos añadido 49,9 mL el pH es 4,01 mL después es 7 y 0,1 mL después es 10. **Salta 6 unidades de pH con 0,2 mL de la base.** Así podemos medir el punto de equivalencia, independientemente de donde se produzca.



Gráfica de valoración de vinagre con NaOH



(Imagen de <http://goo.gl/EAx0Ce>). Simulaciones de neutralización puede encontrarse en: <http://goo.gl/8eLxbw> y <http://goo.gl/c5C7h>

Ejemplo de valoraciones ácido-base.

100 ml de una disolución de H_2SO_4 se neutralizan con 25 ml de una disolución 2 M de $Al(OH)_3$ ¿Cuál será la $[H_2SO_4]$?

Sol:

Primer método:

$$n(H_2SO_4) \cdot 2 = n[Al(OH)_3] \cdot 3$$

$$25 \text{ ml} \cdot 2 \text{ M} \cdot 3 = 100 \text{ ml} \cdot M_{\text{ácido}} \cdot 2, \text{ de donde:}$$

$$[H_2SO_4] = \frac{25 \cdot 2 \cdot 3}{(100 \cdot 2)} = 0,75 \text{ M}$$

Segundo método:

$$V_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot N_{\text{base}}$$

$$N_{\text{base}} = 3 \cdot M_{\text{base}} = 6 \text{ N}$$

$$100 \text{ ml} \cdot N_{\text{ácido}} = 25 \text{ ml} \cdot 6 \text{ N}; N_{\text{ácido}} = 1,5 \text{ N}$$

$$M_{\text{ácido}} = \frac{N_{\text{ácido}}}{2} = 0,75 \text{ M}$$

Tercer método:

Podríamos haber calculado $n(H_2SO_4)$ a partir del cálculo estequiométrico, pues conocemos:

$$n(Al(OH)_3) = V \cdot M = 25 \text{ ml} \times 2 \text{ M} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ moles. } 3 H_2SO_4 + 2 Al(OH)_3 \rightarrow 3 SO_4^{2-} + 2 Al^{3+} + 6 H_2O$$

$$50 \text{ m} \quad A(O)_3 \cdot \frac{3 \text{ m} \quad H_2SO_4}{2 \text{ m} \quad A(O)_3} = 75 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad H_2SO_4$$

$$[H_2SO_4] = \frac{75 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad H_2SO_4}{0,1 \text{ L}} = 0,75 \text{ M}$$



- 21.- (MGA19) Establece las condiciones del punto de equivalencia para las siguientes neutralizaciones, en términos de moles.
- Ácido clorhídrico + hidróxido sódico.
 - Ácido sulfúrico + amoníaco.
 - Ácido nítrico + hidróxido bórico.
 - Ácido ortofosfórico + hidróxido cálcico.
- S: a) $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$; b) $2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NH}_3)$; c) $n(\text{HNO}_3) = 2 \cdot n(\text{Ba}(\text{OH})_2)$; d) $2 \cdot n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot n(\text{Ca}(\text{OH})_2)$**
22. (59-S09) Una muestra de 500 mg de un ácido monoprótico fuerte se neutralizó con 33,16 ml de disolución 0,15 M de KOH. Calcule:
- La masa molecular del ácido. (1,0 punto)
 - El pH de la mezcla cuando se hubieran añadido 40 ml de la base, suponiendo un volumen final de 50 ml. (1,0 punto)
- S: 100,6 g/mol; pH = 12,3**
23. (162-J14) En la etiqueta de una botella de H_2SO_4 figura una densidad de 1,84 g/cm³ y una pureza del 96,0%. Calcule:
- La molaridad y la fracción molar de H_2SO_4 en la disolución. (1,0 puntos)
 - El volumen de NaOH 2,0 M necesario para neutralizar 10 cm³ de ese ácido. (1,0 puntos)
- S: 18,0 M, $X(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,82$; $X(\text{H}_2\text{O}) = 0,18$; 180 cm³**
24. (86-S10) Calcule el pH de:
- 40 mL de una disolución de HCl de concentración 0,02 M. (0,5 puntos).
 - 20 mL de una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentración 0,01 M. (0,5 puntos).
 - La mezcla de las dos disoluciones anteriores suponiendo que los volúmenes son aditivos. (1,0 puntos).
- S: a) pH = 1,7; b) pH = 12,3; c) pH = 2,18.**
25. (92-SE10) Calcule el pH de:
- 20 mL de una disolución de ácido acético, $\text{CH}_3\text{-COOH}$, de concentración 0,01 M. (0,8 puntos).
 - 5 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,05 M. (0,6 puntos).
 - La mezcla de las dos disoluciones suponiendo que los volúmenes son aditivos. (0,6 puntos).
- Datos: constante $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
- S: a) pH = 3,372; b) 12,70; c) pH = 11,301.**
26. (103-J11) A 400 mL de una disolución 0,1 M de NaOH le añadimos 250 mL de una disolución de HCl 0,2 M. Calcule, suponiendo que los volúmenes son aditivos:
- El pH de la disolución resultante. (1,0 puntos)
 - El volumen de una disolución 0,4 M de NaOH que es necesario para neutralizar la disolución resultante anterior. (1,0 puntos)
- S: a) pH = 1,81; b) 25 mL.**
27. (114-S11) Calcule:
- El pH de 50 mL de una disolución de CH_3COOH del 30 % en masa y densidad 1,04 g/mL. (0,8 puntos)
 - El pH de 1 L de una disolución de NaOH de concentración 0,3 M. (0,6 puntos)
 - El pH de la disolución resultante al añadir al litro de la disolución de NaOH anterior, 500 mL de una disolución 0,4 M de HCl. Considerar los volúmenes aditivos. (0,6 puntos)
- Datos: K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.
- S: a) 2,01; b) 13,48; c) 12,82**

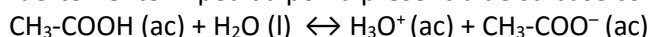
9 Disoluciones amortiguadoras (tampón)

Cuando añadimos una pequeña cantidad de ácido a una determinada disolución acuosa se producen cambios importantes en el pH. Si tenemos, por ejemplo, 1 L de agua y le agregamos 0,01 moles de HCl (0,365 g), su pH pasará de 7 a 2 (un cambio de 5 unidades). Como veremos a continuación podemos preparar **disoluciones en las que el pH apenas cambie cuando se añada a ellas pequeñas cantidades de ácido (o de base)**. Estas disoluciones son conocidas como **disolución tampón, reguladora, buffer o amortiguadora**.

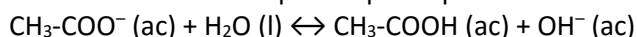
Una disolución amortiguadora debe contener una concentración **relativamente grande de ácido** para reaccionar con los iones OH^- que se le añadan; y también debe contener una **concentración semejante de base** para neutralizar los iones H^+ que se le agreguen. Además, los componentes ácidos y básicos del amortiguador no deben consumirse el uno al otro en una reacción de neutralización. Esto se consigue con un **par conjugado ácido-base**, por ejemplo, un ácido débil y su base conjugada (suministrada por una sal) o una base débil y su ácido conjugado (suministrado por una sal).

- Disoluciones de ácido débil + sal de dicho ácido débil con catión neutro: Ejemplo: ácido acético + acetato de sodio.
- Disoluciones de base débil + sal de dicha base débil con anión neutro: Ejemplo: amoníaco y cloruro de amonio.

Veamos cómo funciona: Una disolución amortiguadora simple se puede preparar al mezclar cantidades molares semejantes de ácido acético (CH_3COOH) y de su sal acetato de sodio (CH_3COONa) en medio acuoso (supongamos 1 M de cada una, por ejemplo). Tendremos la disociación del ácido acético, débil, fuertemente impedida por la presencia de su base conjugada, el acetato, procedente de la sal:

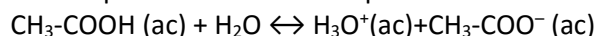


Por eso, el ácido casi no se disociará. Lo mismo podemos decir de la hidrólisis de la sal, del acetato, que estará fuertemente impedida por la presencia del ácido acético sin casi disociar.



Es decir, podremos suponer **que las concentraciones en el equilibrio del ácido y de la base conjugada (que proviene del CH_3COONa) son iguales a las concentraciones iniciales**.

Para calcular el pH de esta disolución plantearemos:



Inicial	1 M		1 M
Cambio	-x	+x	+x
Equilibrio	1-x	+x	1+x

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

Si hacemos la aproximación, como decíamos antes, de que $1-x=1$ y $1+x=1$, quedará $x=K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$ y el pH será $-\log(x)=4,75$.

- Si se añade un ácido, la base conjugada CH_3COO^- del sistema amortiguador consumirá los iones H^+ de acuerdo con la ecuación

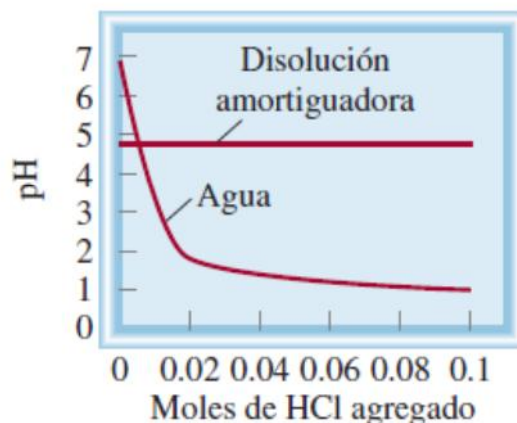
$$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (ac)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (ac)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$
- Si se añade una base al sistema amortiguador, el ácido de éste neutraliza los iones OH^- :

$$\text{CH}_3\text{COOH (ac)} + \text{OH}^- \text{ (ac)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$

Como podemos observar, las dos reacciones que son típicas de este sistema amortiguador son idénticas a las del efecto del ion común.

Veamos como afecta al pH de nuestra disolución de ejemplo la adición de 0,01 mol de HCl. Esa cantidad de ácido liberará 0,01 M de H_3O^+ que harán que se produzca, como veíamos en el primer punto anterior, 0,01 M más de acético (1,01 M al final) y desaparecerá 0,01 M de acetato (0,99 M de acetato al final). Si hacemos la operación de antes (la misma aproximación) con estos valores obtenemos:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,99+x) \cdot x}{1,01-x} \approx \frac{0,99 \cdot x}{1,01}$$



De donde $x=1,036 \cdot 10^{-5}$ M y el $pH=4,74$. El cambio de pH (que en el agua pura fue de 5 unidades) es ahora de ¡0,01! solamente.

EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-15

28. (64-J10) La adición de 0,4 moles de una base débil a un determinado volumen de agua permite la obtención de 0,5 L de una disolución con pH igual a 11. Calcule:
- La concentración inicial de la base en esta disolución. (0,5 puntos).
 - La concentración de iones OH^- de la misma. (0,5 puntos).
 - La constante de la base K_b . (1,0 puntos).
- S: a) $[AOH] = 0,8$ M; b) $[OH^-] = 10^{-3}$ M; c) $K_b = 1,25 \cdot 10^{-6}$**
29. (68-J10) Una disolución 0,20 M de ácido acético está ionizada el 0,95 %. Calcule:
- La constante del ácido K_a . (0,7 puntos).
 - El grado de disociación de una disolución 0,10 M de dicho ácido. (0,7 puntos).
 - El pH de ambas disoluciones ácidas. (0,6 puntos).
- S: a) $K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$; b) $\alpha = 1,34$ %; c) $pH = 2,72$ y $pH = 2,87$**
30. (123-J12) Una disolución 0,064 M de un ácido monoprotido, de masa molecular 60,06 g/mol, tiene un pH de 3,86. Responda razonadamente las siguientes cuestiones:
- ¿Cuántos gramos de ácido hay en 150 mL de dicha disolución? (0,5 puntos)
 - ¿Cuál es el valor de la constante de acidez? (1,0 puntos)
 - ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? (0,5 puntos)
- S: a) 0,58 g; b) $K_a = 2,98 \cdot 10^{-7}$; c) Muy débil.**
31. (134-S12) Calcule el valor del pH de cada una de las siguientes disoluciones:
- 200mL de disolución de KOH 0,1 M. (0,5 puntos)
 - 200mL de disolución de NH_3 0,1 M. (0,7 puntos)
 - 200mL de disolución de KOH 0,1 M más 100 mL de disolución de HCl 0,2 M. (0,8 puntos)
- Datos: $K_b NH_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$
- S: a) $pH=13$; b) $pH=11,13$; c) $pH=7$**
32. (167-J14) Se preparan 100 mL de una disolución de amoníaco diluyendo con agua 2 mL de amoníaco del 30 % en masa y de densidad 0,894 g/mL. Calcule:
- La concentración molar de la disolución diluida. (1,0 puntos)
 - El pH de esta disolución (K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$) (1,0 puntos)
- S: 0,316 M de NH_3 ; $pH=11,37$**
33. (179-S14) Se necesitan 60 cm³ de una disolución 0,1 M de NaOH para reaccionar completamente con 30 cm³ de una disolución de ácido fórmico diluida. Considerando los volúmenes aditivos:
- Calcule la molaridad de la disolución diluida de ácido fórmico y su pH. (1,0 puntos)
 - Indique, razonando la respuesta, si el pH al final de la reacción será ácido, básico o neutro. (1,0 puntos)
- Datos: K_a (HCOOH) = $1,8 \cdot 10^{-4}$
34. (194-S15) Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:
- Escriba el equilibrio de ionización en agua del ácido fluorhídrico. Si el valor de K_a , a 25 °C, es igual a $1,1 \cdot 10^{-3}$, calcule el pH de una disolución 0,02 M de ácido fluorhídrico. (1,0 puntos)
 - Calcule el grado de disociación del ácido acético 0,05 M sabiendo que su K_a es $1,8 \cdot 10^{-5}$. (1,0 puntos)
- S: $pH=2,38$; $\alpha=1,8$ %**
35. (189-J15) Se prepara una disolución de concentración 0,5 M de ácido benzoico ($C_6H_5 -COOH$):
- ¿Cuál será el valor del pH de la disolución? (1,0 puntos)
 - ¿Cuál sería el grado de disociación del ácido? (0,5 puntos)
 - Calcule la concentración de una disolución de HCl cuyo pH sea igual a 2. (0,5 puntos)
- Dato: K_a (ácido benzoico) = $6,5 \cdot 10^{-5}$
- S: $pH= 2,25$; $\alpha=1,1$; 10^{-2} M**

NO PAU: ¿Cómo calcular el pH en una disolución muy diluida de un ácido fuerte?

El método empleado hasta ahora no sirve para este caso porque hemos despreciado la producción de H_3O^+ del agua en su autoprotólisis. Eso era correcto cuando la concentración de H_3O^+ procedente del ácido era grande (ya que, por el efecto del ion común, el equilibrio de disociación del H_2O se desplazaba hacia la izquierda, retrayéndose la producción de H_3O^+ hasta valores inferiores a 10^{-7} M). Esa aproximación no sirve para calcular el pH de una disolución de HCl tan diluida como, por ejemplo, $1,0 \cdot 10^{-8}$ M. Según este método, escribiríamos $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M y el pH = 8,0. Pero, **¿cómo puede tener un pH mayor que 7 una disolución de un ácido fuerte, aunque sea muy diluida?**

La dificultad es que con esta dilución extrema debemos considerar **las dos fuentes de H_3O^+** que hay en equilibrio en el agua, **la disociación del agua y la del ácido**. La disociación del agua tiene lugar según:



Concentración: x x

La disociación del ácido será:



Concentración: 10^{-8} 10^{-8} (al ser un ácido fuerte lo supondremos totalmente disociado)

La concentración total de H_3O^+ será la suma de las 2 contribuciones y al estar en disolución acuosa, el producto de las concentraciones de OH^- y H_3O^+ debe ser K_w , aunque ahora $[\text{OH}^-]$ no será igual a la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, ya que ésta última procede de 2 fuentes, x del H_2O y 10^{-8} del ácido. Es decir:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (x + 1,0 \cdot 10^{-8}) \cdot x = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Resolviendo esta ecuación de 2º grado nos queda:

$$x^2 + 1,0 \cdot 10^{-8} \cdot x - 1,0 \cdot 10^{-14} = 0$$

Las soluciones a esta ecuación son $x_1 = 9,51 \cdot 10^{-8}$ M y $x_2 = -1,05 \cdot 10^{-7}$ M. Descartamos la segunda de las soluciones y hallamos el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sumando lo que procede de cada fuente y obtenemos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (9,51 \cdot 10^{-8}) + (1,0 \cdot 10^{-8}) = 1,051 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

y el **pH = 6,98**, que sería perfectamente razonable ya que está dentro del rango de pH ácidos ($\text{pH} < 7$). A partir de este resultado, se concluye que el pH es ligeramente menor que 7, como es de esperar para una disolución muy diluida, y que la autodisociación del agua contribuye a la concentración del ion hidronio casi diez veces más que el ácido fuerte. Si nos pidiesen un resultado sin hacer cálculos vemos que en realidad lo que podemos despreciar ahora es la concentración de H_3O^+ aportada por el ácido frente a la concentración de H_3O^+ aportada por el agua, que en este caso sería 10^{-7} . Es decir, que si decimos que el **pH es de 7** cometemos un ínfimo error (0,02 en el pH, 0,3% de error)