

**TEMA 5: ÁCIDOS Y BASES**

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 1   | Evolución histórica del concepto de ácido y base.....                               | 147 |
| 1.1 | Primera clasificación: Robert Boyle.....  | 147 |
| 1.2 | Teoría de Arrhenius.....  | 148 |
| 1.3 | Teoría de Brönsted-Lowry:.....  | 149 |
| 1.4 | Teoría de Lewis (1923).....   | 150 |
| 1.5 | Ácidos y bases de la vida cotidiana.....  | 150 |
| 2   | Equilibrios de disociación ácido base: un caso de equilibrio homogéneo.....         | 151 |
| 2.1 | Equilibrio de ionización del agua. Concepto de pH.....                              | 151 |
| 2.2 | Tipos de disoluciones en el agua.....   | 152 |
| 2.3 | Concepto de pOH.....  | 153 |
| 3   | Fuerza de los ácidos y las bases.....   | 153 |
| 3.1 | Constante de acidez, $K_a$ . Fuerza de un ácido.....                                | 153 |
| 3.2 | Constante de basicidad, $K_b$ . Fuerza de una base.....                             | 154 |
| 4   | Ácidos polipróticos.....  | 157 |
| 5   | Relación entre la fuerza de especies conjugadas.....                                | 158 |
| 6   | Hidrólisis de sales.....  | 159 |
| 6.1 | Tipos de hidrólisis.....  | 159 |
|     | Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.....                                | 159 |
|     | Hidrólisis Básica: Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.....              | 159 |
|     | Hidrólisis Ácida: Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.....               | 160 |
|     | Sales procedentes de ácido débil y base débil.....                                  | 160 |
| 7   | Indicadores de pH.....  | 161 |
| 8   | Reacciones de neutralización. Valoraciones ácido-base.....                          | 162 |
| 8.1 | Otra medida de la concentración: La normalidad.....                                 | 163 |
| 8.2 | Cómo se realiza una valoración.....   | 163 |
| 9   | Disoluciones amortiguadoras (tampón).....   | 166 |
|     | EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-18.....   | 167 |
|     | NO PAU: ¿Cómo calcular el pH en una disolución muy diluida de un ácido fuerte?..... | 168 |

**1 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>

**1.1 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 tornasol<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> 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

- Algunos ácidos (especialmente los más fuertes, como el HCl o el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) reaccionan con los metales disolviéndolos. (veremos cuales en el tema siguiente, redox)
- Los ácidos, especialmente los más fuertes, reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos (CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o NaHCO<sub>3</sub>) para desprender CO<sub>2</sub>:  
2HCl (ac) + CaCO<sub>3</sub> (s) → CaCl<sub>2</sub> (ac)+H<sub>2</sub>O (l)+CO<sub>2</sub> (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.

**1.2 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<sup>+</sup>** (un protón, aunque suele aparecer **solvatado o hidratado**, es decir, rodeado de una molécula de agua, representándose entonces como **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**, catión hidronio<sup>2</sup>) y si esto era así, **seguramente podríamos achacar al H<sup>+</sup> las propiedades características de los ácidos**. Los ácidos que ya conoces son:

- Los ácidos oxácidos, como el HClO<sub>4</sub> o el HNO<sub>3</sub>, que se disociarán: HNO<sub>3</sub> (ac) → H<sup>+</sup> (ac)+ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ac)
- Los ácidos hidrácidos, como el HCl o el H<sub>2</sub>S, que se disociarán: HCl (ac) → H<sup>+</sup> (ac) + Cl<sup>-</sup> (ac)
- Los ácidos orgánicos, del tipo R-COOH, como el acético (etanoico) o el fórmico (metanoico), que se disociarán: CH<sub>3</sub>-COOH (ac) → H<sup>+</sup>(ac)+CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> (ac) (**OJO**, sólo produce protones el H unido al O. En el fórmico HCOOH (ac)→H<sup>+</sup>(ac)+HCOO<sup>-</sup> (ac))

Igualmente propuso que las **bases**, al disociarse en el agua, **producen un catión distinto pero siempre el mismo anión, el OH<sup>-</sup>, anión hidróxido**.

|                    |   |                           |  |
|--------------------|---|---------------------------|--|
| <b>Resumiendo:</b> | <b>Ácido→Productor de H<sup>+</sup>.</b>  | <b>Ejemplo: HCl (ac)</b>  | <b>→Cl<sup>-</sup> (ac)+H<sup>+</sup>(ac)</b>  |
|                    | <b>Base: Productor de OH<sup>-</sup>.</b> | <b>Ejemplo: NaOH (ac)</b> | <b>→Na<sup>+</sup> (ac)+OH<sup>-</sup>(ac)</b> |

- Escribiremos, en general, ácido como AH, que en disolución acuosa AH(aq)↔A<sup>-</sup> (aq)+H<sup>+</sup>(aq).
- Escribiremos, en general, base como BOH, que en disolución acuosa BOH(aq)↔B<sup>-</sup> (aq)+OH<sup>-</sup>(aq)

**Ácido: representado por AH: AH(aq)↔A<sup>-</sup> (aq)+H<sup>+</sup>(aq)**  
**Base: representado por BOH: BOH(aq)↔B<sup>-</sup> (aq)+OH<sup>-</sup>(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<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> 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 NH<sub>3</sub>, el carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o el bicarbonato HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (no tiene OH<sup>-</sup>). El bicarbonato y el carbonato se han empleado tradicionalmente para reducir la acidez estomacal.

<sup>2</sup> 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, podemos simplificar usando H<sup>+</sup> (ac) para representar al protón hidratado o bien usar la notación H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 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 OH<sub>3</sub><sup>+</sup>, pero su uso es aún muy limitado.

- 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 HNO<sub>3</sub>, existen ácidos denominados **polipróticos**, con varios hidrógenos con carácter ácido, que pueden producir varias disociaciones sucesivas. Por ejemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. El ácido sulfúrico, por ejemplo, puede producir el primer H<sup>+</sup>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → H<sup>+</sup> + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ese primer H<sup>+</sup> 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<sup>-</sup> son liberados al disolverse en agua, ya que son sustancias iónicas. Así, por ejemplo, cuando disolvemos Ca(OH)<sub>2</sub> en agua, todo la sustancia se disocia en Ca<sup>2+</sup> y OH<sup>-</sup>, 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 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] o [OH<sup>-</sup>]

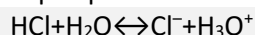
---

### 1.3 Teoría de Brønsted-Lowry<sup>3</sup>:

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.

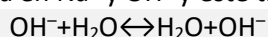
Según esta teoría **ácido es toda sustancia capaz de ceder H<sup>+</sup> a otra** (es decir, se necesita otra que los acepte, en el caso más habitual el disolvente, el H<sub>2</sub>O). **Base es toda sustancia que puede aceptar H<sup>+</sup>** (que alguien le da, en el caso más habitual el disolvente, el H<sub>2</sub>O 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<sup>+</sup>, transformándose en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Vemos que el agua, al aceptar un H<sup>+</sup>, se comporta como una base de Bronsted-Lowry).

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



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 NH<sub>3</sub>, que es capaz de aceptar un H<sup>+</sup> 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<sup>+</sup>, como base, mientras que si disolvemos NH<sub>3</sub> el agua se comportará como ácido y le cederá un protón al NH<sub>3</sub>. 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 H<sub>2</sub>O). Si un ácido da un H<sup>+</sup> es porque otra sustancia, la base, lo acepta, y viceversa.

---

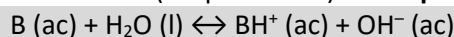
<sup>3</sup> Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico danés. Además de su teoría de ácidos y bases, Brønsted trabajó en termodinámica y en la separación de los isótopos de mercurio. En algunos textos, los ácidos y bases de Brønsted se denominan ácidos y bases Brønsted-Lowry. Thomas Martin Lowry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

Por lo tanto se deja de hablar de ácidos y bases y se habla de **reacciones acido-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<sup>+</sup> a una base (el H<sub>2</sub>O)

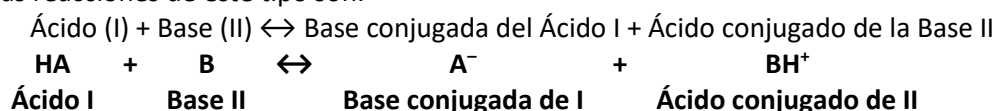


El anión A<sup>-</sup> podrá adquirir un H<sup>+</sup> y por tanto, en esta teoría, se habla de que el A<sup>-</sup> es la **base conjugada del ácido AH**. Su tendencia a captar el H<sup>+</sup> (su carácter básico) vendrá dado por el desplazamiento del equilibrio anterior, magnitud a la que denominaremos 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<sup>+</sup>). **Las representaremos por B**

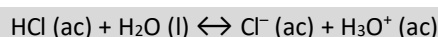


El BH<sup>+</sup> podrá actuar como ácido, liberando H<sup>+</sup> y volviendo a ser B. A BH<sup>+</sup> le llamaremos **ácido conjugado de la base B**. El catión NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, presente en muchas sales, tiene carácter ácido, como veremos luego.

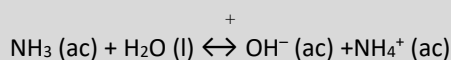
Resumiendo, las reacciones de este tipo son:



**Ejemplos:**



Ácido I base II base I ácido II



Ácido I base II base I ácido II

#### 1.4 Teoría de Lewis (1923)

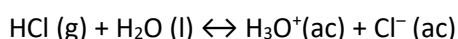
Esta teoría, la más moderna de todas, afirma que:

**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<sup>+</sup>)

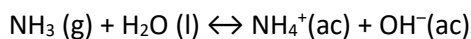
**Base:** Sustancia que contiene al menos un átomo capaz de **aportar un par de electrones** para formar un enlace covalente coordinado. (Hasta ahora había sido nuestro OH<sup>-</sup>)

Ejemplos de ácidos de Lewis (ácidos que solo se explica su acidez con esta teoría): Ag<sup>+</sup>, AlCl<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>.

**Ejemplos:**

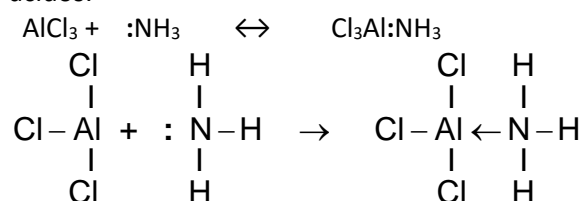


En este caso el HCl es un ácido porque contiene un átomo (de H) que al disociarse y quedar como H<sup>+</sup> va a aceptar un par de electrones del H<sub>2</sub>O formando un enlace covalente coordinado (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).



En este caso el NH<sub>3</sub> es una base porque contiene un átomo (de N) capaz de aportar un par de electrones en la formación del enlace covalente coordinado (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Las bases con el grupo OH<sup>-</sup> 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<sub>3</sub> pueden actuar como ácidos:



Esta teoría sólo se usa para explicar la acidez de sustancias como el AlCl<sub>3</sub>, sin H.

#### 1.5 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-dihidroxibutanodioico,  $C_4H_6O_6$ ), 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.



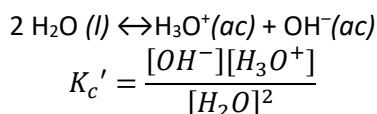
- 1.- (MGE1) Disponemos de las siguientes sustancias: a)  $NH_3$ ; b)  $H_2PO_4^-$ ; c)  $SO_4^{2-}$ . Indica si actúan como ácidos o bases frente al agua de acuerdo con la teoría de Bronsted-Lowry. Escribe las ecuaciones químicas que justifiquen esta clasificación y nombra las especies que intervienen en los equilibrios.
- 2.- (MGA1) Indica cuál es la base conjugada de las siguientes especies químicas cuando actúan como ácidos en una reacción ácido-base:  $H_2O$ ,  $NH_4^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ .
- 3.- (MGA2) Indica cuál es el ácido conjugado de las siguientes especies químicas cuando actúan como base en una reacción ácido-base:  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ .
- 4.- (MGA1) Completa las siguientes reacciones ácido-base, indica qué especies químicas son el ácido I y la base II y cuáles sus conjugados.
  - a)  $HCl + OH^- \rightarrow$
  - b) (Ácido benzoico)  $C_6H_5COOH + H_2O \rightarrow$
  - c)  $CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow$
  - d)  $NH_3 + H_2O \rightarrow$

## 2 Equilibrios de disociación ácido base: un caso de equilibrio homogéneo.

Como ya vimos en el tema anterior, el término **equilibrio homogéneo** se aplica a las reacciones en las que todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase. Según lo visto en ese tema en la constante deberían aparecer las concentraciones de todas las especies que están en el mismo estado. Sin embargo, en el caso de las disoluciones diluidas ocurren unas circunstancias muy especiales que pasamos a analizar.

### 2.1 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 disociado en iones. La única disociación que podemos plantear es la denominada **autoprotólisis del agua** o **auto ionización**, reacción en la que con 2 moléculas de agua una adopta el papel de ácido, de dador de protones, a otra, que actúa como base, produciéndose además un grupo hidróxido  $OH^-$ . La reacción la podemos representar como:



Analicemos cuál será el valor de la concentración del agua. La gran mayoría del agua estará sin disociar (al ser la conductividad muy pequeña) por lo que la concentración del agua será constante y muy grande.

Para una masa  $m$  de agua, su concentración será:

$$[H_2O] = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{18}}{V} = \frac{d}{18} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ L}} = 55,56 \frac{\text{moles}}{\text{L}} = 55,56 \text{ M}$$

Vemos que aunque el equilibrio es homogéneo, podemos incluir la  $[H_2O]$ , por tratarse de un líquido puro, dentro de la constante de equilibrio. Si llamamos:

$$K_w = K_c' \cdot [H_2O]^2$$

Entonces la nueva constante de equilibrio quedará como:

$$K_w = [OH^-(ac)] \cdot [H_3O^+(ac)]$$

$K_w$  es conocida como **producto iónico del agua**, aunque como hemos visto hasta ahora no deja de ser la constante de equilibrio de la reacción de auto ionización, nuestra clásica  $K_c$ . El valor de dicho producto iónico del agua es:  $K_w$  (a 25°C) =  $1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$ .

**Dicha constante de equilibrio se cumplirá no sólo en el agua pura, sino en cualquier disolución acuosa, lo que usaremos en este tema reiteradamente. En cualquier disolución acuosa se cumplirá que:**

$$K_w = [OH^-(ac)] \cdot [H_3O^+(ac)]$$

En el caso del agua pura:  $[H_3O^+] = [OH^-]$  y como su producto debe ser  $10^{-14}$ , eso implica que  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$ .

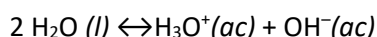
Como la mayoría de las concentraciones que manejaremos serán de exponente grande y negativo, como las anteriores, se introduce un concepto muy útil para manejar dichas concentraciones. Se denomina pH:

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

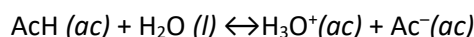
y para el caso de agua pura, como  $[H_3O^+] = 10^{-7} M$ ,  $pH = -\log 10^{-7} = 7$

## 2.2 Tipos de disoluciones en el agua

Cuando se disuelve en agua un ácido se van a producir 2 equilibrios simultáneamente (no hay que asustarse. Uno de ellos será despreciable al lado del otro). Por una parte el agua seguirá auto disociándose:



Y además el ácido, por ejemplo, el acético ( $CH_3COOH$ , representado por  $AcH$ ), también se disociará y estará en equilibrio con sus iones



La concentración de  $H_3O^+$  aumentará, será mayor que en el agua pura,  $10^{-7} M$ , al provenir de 2 fuentes distintas (el ácido y el agua), y como el producto  $[OH^-][H_3O^+]$  debe ser igual a  $10^{-14}$ , la concentración de  $[OH^-]$  debe ser  $< 10^{-7} M$ . ¿Cómo es posible? Si recordamos el efecto de ion común (o el principio de Le Chatelier) veremos que la disociación del ácido ha conseguido desplazar la auto ionización del agua, la única fuente de los  $OH^-$ , hacia la derecha. Al añadir un ácido hemos inhibido la auto disociación del agua, bajando la concentración de  $OH^-$  y aumentando la de  $H_3O^+$ . En las disoluciones ácidas se cumplirá que:

$$[H_3O^+] > 10^{-7}$$

$$[OH^-] < 10^{-7}$$

Análogamente, si disolvemos una base en agua aumentará la concentración de  $OH^-$ , ya que los  $OH^-$  de la base se sumarán a los  $OH^-$  del agua (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  $OH^-$ ), pero como el producto  $[OH^-][H_3O^+]$  debe ser igual a  $10^{-14}$ , es evidente que la  $[H_3O^+]$  debe disminuir. La única explicación es que se ha inhibido, como antes, la auto ionización del agua. Por tanto, al aumentar  $[OH^-]$ , la  $[H_3O^+]$  será inferior a  $10^{-7} M$ .

En las disoluciones básicas se cumplirá que:

$$[H_3O^+] < 10^{-7}$$

$$[OH^-] > 10^{-7}$$

Tendremos así 2 situaciones claramente diferenciadas en torno al valor  $[H_3O^+] = 10^{-7} M$

- **Disoluciones ácidas:**  $[H_3O^+] > 10^{-7} M \rightarrow pH < 7$
- **Disoluciones básicas:**  $[H_3O^+] < 10^{-7} M \rightarrow pH > 7$
- **Disoluciones neutras (solo agua):**  $[H_3O^+] = 10^{-7} M \rightarrow pH = 7$

En todos los casos:  $K_w = [H_3O^+(ac)] \cdot [OH^-(ac)]$

Luego si  $[H_3O^+]$  aumenta (disociación de un ácido), entonces  $[OH^-]$  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  $[OH^-]$ .
- 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  $10^{-7}$ .



### 2.3 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?

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

8.- (MGE7) En una disolución, la concentración de iones hidronio es  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , calcula: a) el pH, b) el pOH, e) la  $[\text{OH}^-]$ .

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

## 3 Fuerza de los ácidos y las bases

### 3.1 Constante de acidez, $K_a$ . Fuerza de un ácido.

No todos los ácidos 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, ahora entenderemos el porqué.

Sin duda no producen iguales efectos porque no producen la misma concentración de  $\text{H}^+$ . 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.<sup>4</sup>

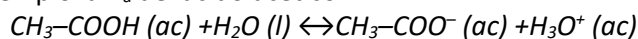
La expresión de esa constante de equilibrio será

$$K_c' = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

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,  $K_a$** .

$$K_a = K_c' \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Podemos escribir como ejemplo la  $K_a$  del ácido acético:

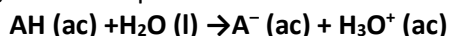


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$$

Dicha constante tiene valores muy diversos, según el ácido estudiado, pero clasificaremos a éstos, de una manera muy burda, en 2 grandes grupos.

- **Ácidos fuertes: Aquellos que tienen un gran valor de  $K_a$ . Su valor será tan alto que el equilibrio se encontrará totalmente desplazado hacia la derecha** (de hecho, no escribiremos la doble flecha de equilibrio, sino  $\rightarrow$ ). Su grado de disociación será de 100%. Todo el ácido original se hallará disociado en forma del anión correspondiente y el  $\text{H}^+$ .

Para hallar su pH Ácido fuerte, como el equilibrio:



Está totalmente desplazado hacia la derecha (de ahí la flecha), la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en el "equilibrio" será la inicial del ácido,  $[\text{AH}]_0$  (si es monoprótico), por lo que:

|                    |   |       |  |
|--------------------|---|-------|--|
| [ ] moles/L        | $\text{AH} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{A}^- (\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{ac})$ |       |  |
| Inicial            | $c_0$   |       | $10^{-7}$ (del agua, despreciable frente a la del ácido <sup>5</sup> ) |
| Gastado/Formado    | $-c_0$  | $c_0$ | $c_0$  |
| Equilibrio (final) | 0   | $c_0$ | $c_0$  |

$$\text{pH} = -\log(c_0) = -\log[\text{AH}]_0$$

<sup>4</sup> 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.

<sup>5</sup> Realmente será  $<10^{-7}$  ya que el ácido inhibirá la hidrólisis del agua. En todo caso, despreciable frente a la hidrólisis del ácido.

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



- **Ácidos débiles:** Serán aquellos cuya constante de equilibrio tenga un valor pequeño y por tanto estarán disociados parcialmente, coexistiendo en el equilibrio de disolución las formas iónicas y moleculares, los iones y el ácido sin disociar.

Aquí sí que existe un equilibrio entre  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , equilibrio gobernado por la  $K_a$ . En este caso debemos plantear el equilibrio:

|                 |  |    |  |
|-----------------|--|----|--|
| [ ] moles/L     | $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ |    |  |
| Inicial         | $c_0$  |    | $10^{-7}$ (del agua, despreciable frente a la del ácido) |
| Gastado/formado | -x   | +x | +x   |
| Equilibrio      | $c_0 - x$  | +x | +x   |

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Ecuación de segundo grado que podemos resolver sin ninguna dificultad. En muchos textos, para evitar resolver la ecuación de segundo grado, se hace la aproximación<sup>6</sup> de que x será mucho menor que la  $c_0$ , o sea,  $c_0 - x \approx c_0$ . Si se hace dicha aproximación,  $x \approx \sqrt{c_0 K_a}$  y el pH quedará:

$$\text{pH} \approx -\frac{1}{2} \log(c_0 K_a)$$

En los ácidos se define el **grado de disociación**  $\alpha$  como la fracción de moléculas disociadas del ácido que se puede expresar en tanto por uno o en tanto por ciento. 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 fuertes. Si estudiamos el equilibrio en función de  $\alpha$  nos quedará:

|                |                 |                        |          |                      |          |                                   |
|----------------|-----------------|------------------------|----------|----------------------|----------|-----------------------------------|
|                | <b>AH</b>       | <b>+H<sub>2</sub>O</b> | <b>↔</b> | <b>A<sup>-</sup></b> | <b>+</b> | <b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> |
| [ ] equilibrio | $c_0(1-\alpha)$ |                        |          | $c_0\alpha$          |          | $c_0\alpha$                       |

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

Si hacemos la aproximación anterior de que  $\alpha \ll 1$  y por tanto  $1-\alpha \approx 1$  obtendremos:

$$K_a = c_0\alpha^2$$

De donde

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} \text{ y } [\text{H}_3\text{O}^+] = c_0\alpha \approx c_0 \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{c_0 K_a}$$

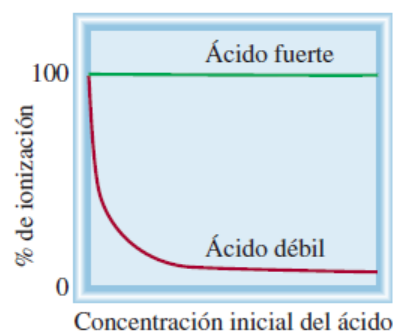
Por lo que el cálculo aproximado del pH se reduce a:

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

**Es importante observar que la proporción en la que se ioniza un ácido débil,  $\alpha$ , depende de su concentración inicial:** Cuanto más diluida sea la disolución, mayor será el porcentaje de ionización. Es fácil justificarlo con la expresión anterior:

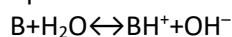
$$K_a = c_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Si  $c_0$  disminuye, al ser  $K_a$  constante, la fracción  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$  debe aumentar, lo que consigue aumentando  $\alpha$ : aumenta su numerador y disminuye el denominador, aumentando el cociente.



### 3.2 Constante de basicidad, $K_b$ . Fuerza de una base.

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



<sup>6</sup> La hipótesis habitual es que un ácido o base débil permanece prácticamente sin ionizar, de forma que  $c_0 - x \approx c_0$ . 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  $c_0/K_a > 100$  o  $c_0/K_b > 100$ . **En cualquier caso es importante verificar la validez de cualquier hipótesis introducida.** (*Química General, Petrucci, pg 715*)

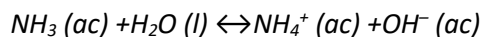


$$K_c' = \frac{[BH^+][OH^-]}{[H_2O][B]}$$

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

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

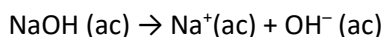
Para el amoníaco, por ejemplo:



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

Igual que en los ácidos podemos hacer una clasificación de las bases en 2 grandes grupos:

- **Bases fuertes: Aquellas que se encuentran totalmente disociadas en disolución acuosa.** Su  $K_b$  es muy elevada, de tal modo que el equilibrio se encuentra totalmente desplazado hacia la derecha. (de hecho, supondremos que no queda nada de base sin disociar, por eso  $K_b$  será tan alta y cambiaremos la doble flecha por  $\rightarrow$ ). Su  $\alpha=100\%$  y si representamos la reacción usando la teoría de Arrhenius (las bases fuertes habituales son los hidróxidos, que se representan perfectamente por esta teoría):



Vemos que en este caso, la  $[OH^-]$  final será la inicial de la sosa,  $c_0$ , y por tanto:

$$pOH = -\log c_0 \text{ (OJO, AHORA ES EL pOH)}$$

Si contiene un OH. Si es del tipo  $M(OH)_x$ , la  $[OH^-]$  será  $x \cdot c_0$ . Así, en el  $Mg(OH)_2$   $x=2$ .

Aunque en principio todos los hidróxidos son bases fuertes, ya que son compuestos iónicos y contienen los iones ya formados, por lo que el agua sólo debe separarlos, hay muchos que al ser muy insolubles no tendrán un gran carácter básico. **Las bases fuertes más usadas son los hidróxidos de alcalinos y alcalinotérreos, muy solubles en agua.**

- **Base débil: en este caso la  $K_b$  será pequeña y habrá un equilibrio entre todas las especies.** En este caso tendremos:

$$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-; K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Ecuación de segundo grado sencilla de resolver, o bien podemos hacer la aproximación que hicimos en los ácidos débiles y obtener:

$$pOH = -\log(c_0 K_b)^{1/2}$$

**Tabla con la fuerza como ácido ( $K_a$ ) y como base conjugada ( $K_b$ ) de algunas sustancias (luego veremos que ambas constantes  $K_a$  y  $K_b$  de las especies conjugadas se relacionan por  $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ )**

| $K_a$ (a 25°C)          | Ácido fuerte                   | Base conjugada                              | $K_b$ (a 25°C)           |
|-------------------------|--------------------------------|---|--------------------------|
| muy grande              | HClO <sub>4</sub>              | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | muy pequeña              |
| muy grande              | HCl                            | Cl <sup>-</sup>                             | muy pequeña              |
| muy grande              | HNO <sub>3</sub>               | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | muy pequeña              |
| muy grande              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | muy pequeña              |
| 1,00                    | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | H <sub>2</sub> O                            | 1,0 · 10 <sup>-14</sup>  |
| 1,3 · 10 <sup>-2</sup>  | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | 7,69 · 10 <sup>-13</sup> |
| 1,7 · 10 <sup>-2</sup>  | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | 5,9 · 10 <sup>-13</sup>  |
| 7,5 · 10 <sup>-3</sup>  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,33 · 10 <sup>-12</sup> |
| 1,8 · 10 <sup>-5</sup>  | CH <sub>3</sub> COOH           | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>            | 1,45 · 10 <sup>-11</sup> |
| 4,3 · 10 <sup>-7</sup>  | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | 2,32 · 10 <sup>-8</sup>  |
| 9,1 · 10 <sup>-8</sup>  | H <sub>2</sub> S               | HS <sup>-</sup>                             | 1,1 · 10 <sup>-7</sup>   |
| 4,9 · 10 <sup>-10</sup> | HCN                            | CN <sup>-</sup>                             | 2,04 · 10 <sup>-5</sup>  |
| 5,6 · 10 <sup>-10</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | NH <sub>3</sub>                             | 1,78 · 10 <sup>-5</sup>  |
| 4,7 · 10 <sup>-11</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | 2,1 · 10 <sup>-4</sup>   |
| 1,1 · 10 <sup>-12</sup> | HS <sup>-</sup>                | S <sub>2</sub> <sup>-</sup>                 | 9,1 · 10 <sup>-3</sup>   |
| 4,5 · 10 <sup>-13</sup> | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>               | 2,2 · 10 <sup>-2</sup>   |
| 1,0 · 10 <sup>-14</sup> | H <sub>2</sub> O               | OH <sup>-</sup>                             | 1                        |
| $K_a$ (a 25°C)          | Ácido débil                    | Base fuerte                                 | $K_b$ (a 25°C)           |

En esta tabla puede leerse que según los valores de  $K_a$  pueden establecer una clasificación aproximada de los ácidos según<sup>7</sup>:

| Valores de $K_a$ | $K_a \gg 1$                   | $1 > K_a > 10^{-5}$ | $10^{-4} > K_a > 10^{-14}$ | $K_a < 10^{-14}$        |
|------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|
| Fuerza del ácido | Fuerte (más que el $H_3O^+$ ) | ácido débil         | Muy débil (base débil)     | Muy débil (base fuerte) |

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  $[H_3O^+]$  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  $[H_3O^+]$ . La disolución del  $CH_3COOH$ , un ácido débil, es una reacción reversible que alcanza una situación de equilibrio con un grado de disociación (mide el avance de la reacción) en general pequeño.



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)  $[H_3O^+] = 0,05 \text{ M}$ ; b)  $[H_3O^+] = 0,058 \text{ M}$ ; c)  $[H_3O^+] = 0,22 \text{ M}$ ; d)  $[H_3O^+] = 0,2 \text{ M}$ ; e)  $[H_3O^+] = 0,2 \text{ M}$

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)
- $HNO_3$ , cuyo pH es igual a 4. (0,7 puntos)

**S:** a)  $[OH^-] = 0,01 \text{ M}$ ; b)  $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ ; c)  $[OH^-] = 10^{-10} \text{ M}$ ;

12. (2-J07) Se disuelven 12,2 g de ácido benzoico ( $C_6H_5COOH$ ) en 10 L de agua. Determine:

- El pH de la disolución si la  $K_a$  es  $6,65 \times 10^{-5}$ . (1,5 puntos)
- Grado de disociación del ácido benzoico. (0,5 puntos)

**S:** pH=3,11;  $\alpha=7,83\%$ . Ojo, al ser muy diluida no es válida  $1-\alpha=1$

13. (223-J17) El grado de acidez indicado en la etiqueta de un vinagre es 5%. Esto equivale a una concentración de 5 g de ácido acético por cada 100 mL de vinagre. Determine:

- El grado de disociación del ácido acético en este vinagre. (1,5 puntos)
- El pH que tendrá dicho vinagre. (0,5 puntos). Dato:  $K_a (CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

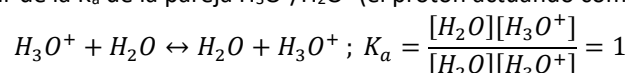
**S:** 0,46%, pH=2,41

14. (14-S07) El ácido monocloroacético ( $ClCH_2COOH$ ) es un ácido de fuerza media con un valor de su constante de disociación  $K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$ . Calcule:

- El pH de una disolución acuosa 0,05 M de ácido monocloroacético. (1,2 puntos)
- La concentración de iones monocloracetato y de ácido sin disociar. (0,8 puntos)

**S:** pH=2,1;  $[ClCH_2COO^-] = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . No es válido  $1-\alpha=1$

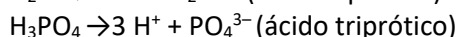
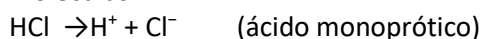
<sup>7</sup> El valor de 1 se toma a partir de la  $K_a$  de la pareja  $H_3O^+/H_2O$  (el protón actuando como ácido), cuya  $K_a$  sería:



15. **(248-J18)** Se disuelven 10,8 g de ácido cloroso,  $\text{HClO}_2$ , en agua suficiente hasta 525 mL finales de disolución.
- Calcule el pH de la disolución resultante. (Hasta 0,8 puntos)
  - Calcule el volumen de agua que hay que añadir a la disolución anterior para que el pH sea 2, considerando que los volúmenes sean aditivos. (Hasta 1,2 puntos). DATO:  $K_{\text{ácido}} = 0,0115$   
**S:  $\text{pH}=1,27$ ;  $7,912 \text{ L de H}_2\text{O}$**
16. **(37-S08)** El ácido clorhídrico es un ácido fuerte y el ácido acético,  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ , es un ácido débil con una constante de disociación igual a  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .
- Calcule el grado de disociación (en %) de una disolución 1 M de cada ácido. (0,7 puntos)
  - Calcule el grado de disociación (en %) de una disolución  $10^{-2}$  M de cada ácido. (0,7 puntos)
  - 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  $\alpha$  con la dilución**
17. **(49-J09)** a. Calcule la constante de ionización de un ácido débil monoprótico 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:  $K_a=1,28 \cdot 10^{-4}$ ;  $12,5 \text{ mL}$**
18. **(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  $\text{pH} = 2,9$ , y el frasco B,  $\text{pH} = 0,7$ .
- Explique qué frasco corresponde a cada uno de los ácidos. (0,6 puntos)
  - Calcule la constante de acidez del ácido acético. (0,7 puntos)
  - 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  $\text{pH}=0,7$ ;  $K_a=1,58 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{pH}=3,1$**
19. **(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:
- El volumen que hay que tomar de la disolución del 27 %. (1,2 puntos).
  - El pH de ambas disoluciones. (0,8 puntos). DATO:  $K_b$  (amoníaco) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .  
**S: a)  $17,49 \text{ mL}$ ; b)  $\text{pH} = 11,62$ ;  $\text{pH} = 12,2$**
20. **(218-S16)** Se dispone de 50 mL de una disolución de HCl 0,5 M.
- ¿Cuál es su pH? (0,8 puntos)
  - Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH? (0,8 puntos)
  - Describa el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución del apartado b). (0,4 puntos)  
**S:  $0,3$ ;  $1,3$**

#### 4 Ácidos polipróticos.

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

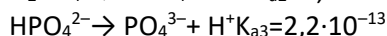
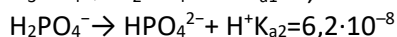
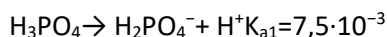


Los ácidos polipróticos no ceden a la vez, y con igual facilidad, todos los protones. El ácido sulfhídrico presenta dos disociaciones medidas por las constantes  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$ .

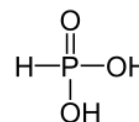


$K_{a1}$  es mucho mayor que  $K_{a2}$ , por lo que prácticamente todos los iones  $\text{H}^+$  que suministra la disociación de  $\text{H}_2\text{S}$  proceden de la primera disociación de  $\text{H}_2\text{S}$ .

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  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , que no es como podría parecer triprótico, sino sólo diprótico. El H unido al P directamente no es un H ácido, no dará  $\text{H}^+$  en disolución.

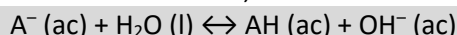


## 5 Relación entre la fuerza de especies conjugadas.

Como vimos en la teoría de Brønsted-Lowry, cuando un ácido cede un protón al agua se transforma en su base conjugada:



¿Qué relación existirá entre la fuerza del ácido AH, es decir, el valor de su  $K_a$ , y la fuerza del  $\text{A}^-$ , su base conjugada, como base, su  $K_b$ ? Cuando  $\text{A}^-$  actúe como base, su reacción será:



Las expresiones de  $K_a$  y  $K_b$  son:

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

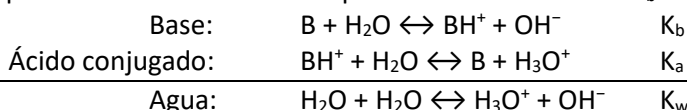
$$K_b = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

La relación que existe entre los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ ,  $K_w$ , no sólo se cumple en el agua pura, 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**

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ a } 25^\circ \text{C}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Esta expresión será también válida para la relación entre la  $K_b$  de una base y la  $K_a$  de su ácido conjugado.



Vemos que la suma de las 2 ecuaciones es la autoionización del agua, por lo que su producto será  $K_w$ .

$$K_b \cdot K_a = K_w$$

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  $K_a$ .

*Pensemos en los ácidos:*

- Para un ácido fuerte, con  $K_a$  muy grande (la suponemos  $\infty$ , pues  $[\text{AH}]_{\text{eq}} \approx 0$ ), su base conjugada tendrá una  $K_b$  prácticamente nula, no tendrá ningún comportamiento básico ( $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} \approx 0$ ). El HCl, por ejemplo, se disocia completamente y por tanto el ion resultante, el  $\text{Cl}^-$ , no deseara robar un protón al  $\text{H}_2\text{O}$  y transformarse en HCl. **Si un ácido es fuerte su base conjugada es extremadamente débil (No tiene ningún carácter básico, no actúa como base).**
- Para un ácido débil, como el acético, con  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , la  $K_b$  del ion acetato, su base conjugada, es  $\approx 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$ . Es una base muy débil, mucho más que el amoníaco ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), pero no es cero, como en el caso anterior. **Si un ácido es débil, su base conjugada es también débil. Su base conjugada tendrá un cierto carácter básico, como veremos ahora<sup>8</sup>.**

*Para las bases ocurre lo mismo:*

- Para una base fuerte, como el NaOH o el KOH, sus respectivos iones  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  no tienen carácter ácido. **El ácido conjugado de una base fuerte es extremadamente débil, no tiene carácter ácido.**

<sup>8</sup> Debemos insistir en lo anterior, pues es un error muy común entre los estudiantes aquello que "de ácido fuerte base conjugada débil" y de "ácido débil, base conjugada fuerte". Queda bonito como expresión, y por eso se cae en el error, **pero es rigurosamente falso**. De un ácido en el tope de la tabla (fuerte) se obtiene una base conjugada en lo más bajo de la tabla (sin carácter básico), con  $K_a = 0$ . Si el ácido está en medio de la tabla, su base conjugada también estará en el medio de la tabla, poco más o menos, como base.

- Si embargo, para el amoníaco,  $\text{NH}_3$ , su ácido conjugado, el ion  $\text{NH}_4^+$ , tiene una constante de áidez  $K_a$  pequeña, pero distinta de cero, por lo que será un ácido débil. **El ácido conjugado de una base débil se comporta como un ácido también débil.**

A veces, a la constante  $K_b$  de la base conjugada de un ácido o  $K_a$  del ácido conjugado de una base se las denomina  $K_h$ , **constante de hidrólisis**, por lo que veremos a continuación.

## 6 Hidrólisis de sales

En química se emplea el término "hidrólisis de un sal" con un doble matiz que es conveniente conocer. Por la propia etimología de la palabra, la hidrólisis de una sal es la división de este en sus iones cuando se disuelve en el agua. Este proceso ya lo hemos estudiado antes y hemos visto sus factores energéticos, la solubilidad, etc, en el tema anterior.

Ahora estudiaremos una segunda acepción, **qué hacen esos iones cuando se separan, cómo reaccionan los iones de una sal con el agua, si se comportarán como ácidos o como bases**. Así, las sales pueden producir que sus disoluciones puedan ser ácidas, básicas o neutras. Para adivinar cuál será el resultado final pensaremos en las especies originales que han dado lugar a esos iones. Veamos un par de ejemplos:  
**Ejemplo de hidrólisis ácida (en una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):** Al disolverlo en agua se separan los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_4^+$  (primer concepto de la hidrólisis). ¿Esos iones reaccionarán con el agua? (segundo concepto de hidrólisis). El  $\text{Cl}^-$  procede del  $\text{HCl}$  y éste era un ácido muy fuerte, por lo que el  $\text{Cl}^-$  como base conjugada será extremadamente débil (no lo será, vamos). Diremos que no sufre hidrólisis, es decir, no reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$ , simplemente se deja rodear por ella, pero no le roba protones liberando  $\text{OH}^-$  como haría una base, simplemente no hace nada. El  $\text{NH}_4^+$  procede de una base débil y por tanto es un ácido también débil. Por tanto, sufrirá hidrólisis, reaccionará con el agua, y dará a la disolución carácter ácido:  $\text{NH}_4^+ (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \leftrightarrow \text{NH}_3 (\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{ac})$ . **Tendremos una disolución con pH ácido.**

**Ejemplo de hidrólisis básica (en una disolución de  $\text{NaOOC-CH}_3$ ):** El  $\text{Na}^+$  y el  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  se separan al disolverse. El  $\text{Na}^+$  no sufre hidrólisis (proviene del  $\text{NaOH}$ ). El anión acetato proviene del ácido acético, débil, y por tanto será base débil, sufrirá hidrólisis:  $\text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$ . **Tendremos una disolución con pH básico.**

Vemos que el efecto sólo es apreciable cuando alguno de los iones procede de un **ácido o una base débil**.

### 6.1 Tipos de hidrólisis.

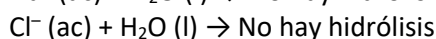
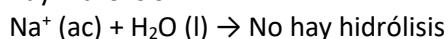
Según procedan el catión y el anión de un ácido o una base fuerte o débil, las sales se clasifican en:

- 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  $\text{Na}^+$  como el  $\text{Cl}^-$  no tienen carácter ácido-base. Diremos que no hay hidrólisis:

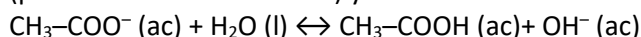


El pH de la disolución será neutro,  $\text{pH}=7$ .

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

##### Ejemplo: $\text{Na}(\text{CH}_3\text{-COO})$ (representado NaAc) o NaCN.

Se produce HIDRÓLISIS BÁSICA ya que el  $\text{Na}^+$  no tiene carácter ácido, pero el  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  es una base débil (proviene de un ácido débil) y sí reacciona con ésta de forma significativa:

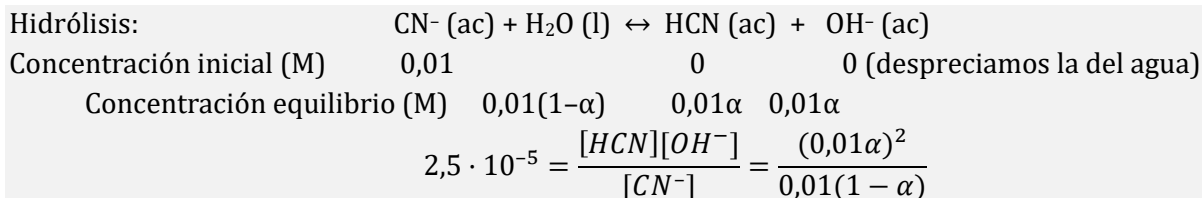


Lo que provoca que el  $\text{pH} > 7$  (disolución básica).

**Ejemplo:** Sabiendo que  $K_a (\text{HCN}) = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ , calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución acuosa de  $\text{NaCN}$  0,01 M.

Sol: Se producirá hidrólisis básica por ser el  $\text{CN}^-$  un anión procedente de un ácido débil. La reacción de hidrólisis será:  $\text{CN}^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \leftrightarrow \text{HCN} (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$

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



Despreciando  $\alpha$  frente a 1, se obtiene que  $\alpha = 0,05$

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

$$[\text{OH}^-] = 0,01\alpha = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 3,31$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{10,69}$$

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

#### Ejemplo: $\text{NH}_4\text{Cl}$

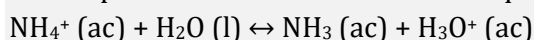
Se produce hidrólisis ácida ya que el  $\text{NH}_4^+$  es un ácido débil y reacciona con agua mientras que el  $\text{Cl}^-$  no tiene ningún carácter básico:



lo que provoca que el  $\text{pH} < 7$  (disolución ácida).

**Ejemplo:** Sabiendo que  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$  halla el grado de disociación y el pH de una disolución realizada disolviendo 10,7 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hasta conseguir 500  $\text{cm}^3$  de disolución.

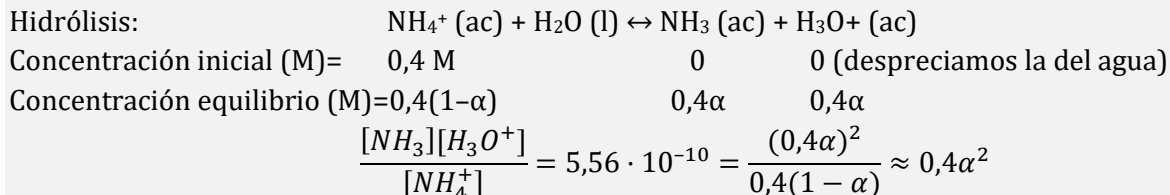
**Sol:** Se producirá la hidrólisis del  $\text{NH}_4^+$  que procede de una base débil, por lo que es un ácido débil.



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

La concentración inicial de  $\text{NH}_4^+$  es = 0,2 moles/0,5 L = 0,4 M

**(ojo, si hubiese sido  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  la concentración de  $\text{NH}_4^+$  sería el doble que la de la sal)**



Donde hemos despreciado  $\alpha$  frente a 1.  $\alpha = 3,72 \cdot 10^{-5}$  y **pH =  $-\log(0,4\alpha) = 4,83$**

### Sales procedentes de ácido débil y base débil.

#### Ejemplo: $\text{NH}_4\text{CN}$

En este caso tanto el catión  $\text{NH}_4^+$  como el anión  $\text{CN}^-$  se hidrolizan y la disolución será ácida o básica según qué ion se hidrolice en mayor grado.

Como  $K_b(\text{CN}^-) = 2 \cdot 10^{-5}$  y  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$ , en este caso, la disolución es básica ya que  $K_b(\text{CN}^-)$  es mayor que  $K_a(\text{NH}_4^+)$



**21. (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)  $\text{NH}_4^+$  (0,5 puntos)      b)  $\text{Cl}^-$  (0,5 puntos)      c)  $\text{K}^+$  (0,5 puntos)      d)  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  (0,5 puntos)

**S: ácida; neutra; neutra; básica**

**22. (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  $\text{NaCl}$  a la disolución. (0,5 puntos)

c. Añadir  $\text{HCl}$  a la disolución. (0,5 puntos)

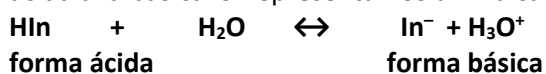
d. Ninguno, no es posible impedirla. (0,5 puntos)

- 23.- (PAU Madrid S15) En tres matraces sin etiquetar se dispone de disoluciones de la misma concentración de cloruro de sodio, hidróxido de sodio y acetato de sodio.
- Razone cómo podría identificar cada una de las disoluciones midiendo su pH.
  - Justifique, sin hacer cálculos, cómo se modifica el pH de las disoluciones si se añade a cada matraz 1 L de agua.
- Dato.  $pK_a$  (ácido acético) = 4,8.

## 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:



$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}; [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

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<sup>-</sup>**, 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:

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

- 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:  $\log [\text{H}_3\text{O}^+] < \log K_a - \log 10 = \log K_a - 1$ ;  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] > -\log K_a + 1$

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

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  $pK_a - 1$  el color empezará a desvanecerse y el cambio completo de color ocurrirá cuando el pH sea superior a  $pK_a + 1$ , es decir, **el cambio de color ocurre a un pH centrado en el  $pK_a$  del indicador y dura 2 unidades de pH, desde  $pK_a - 1$  a  $pK_a + 1$ .**

$$pH (\text{viraje}) = pK_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = pK_a \pm 1$$

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                 |

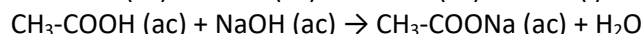
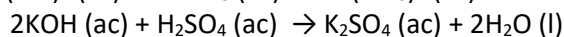
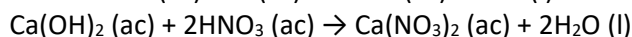
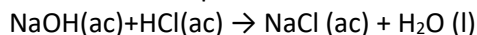
|               |          |      |      |
|---------------|----------|------|------|
| Tornasol      | Rojo     | Azul | 6-8  |
| Fenolftaleína | Incoloro | Rosa | 8-10 |

## 8 Reacciones de neutralización. Valoraciones ácido-base

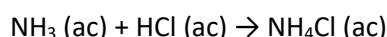
Empecemos dejando claro algunos conceptos:

- **Una reacción de neutralización es la reacción que ocurre entre un ácido y una base.**

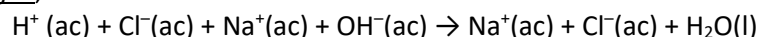
Generalmente, en las reacciones en medio acuoso entre un ácido y una base se formará agua y una sal, que como ya sabemos es todo compuesto iónico formado por un anión procedente del ácido al perder el H<sup>+</sup> y un catión metálico procedente del hidróxido al perder el OH<sup>-</sup>:



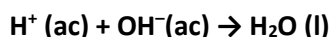
En algún caso podremos escribir la reacción sin que aparezca el H<sub>2</sub>O, como con las bases del tipo NH<sub>3</sub>



Lo de escribir los productos de reacción como una sal no es muy realista. En realidad, salvo que la sal formada sea muy insoluble en cuyo caso se producirá la precipitación, los iones quedan disueltos en el agua, solvatados a su alrededor.



La reacción neta de la neutralización ha sido la formación de agua a partir del H<sup>+</sup> del ácido y del OH<sup>-</sup> de la base.



A los otros iones (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>...) se les suele llamar iones espectadores.

- Cuando mezclamos una disolución de ácido con otra de una base ocurrirá la reacción de neutralización vista anteriormente y **puede ocurrir que ambos estén en la proporción estequiométrica, adecuada para que se gasten los 2 completamente.** En ese caso diremos que en la reacción se ha alcanzado el **punto de equivalencia**, ya que la concentración de H<sup>+</sup> que aporta el ácido es igual a la de OH<sup>-</sup> que aporta la base, ambas son equivalentes. Podremos escribir:

$$\text{Moles de H}^+ (\text{procedentes del ácido}) = \text{moles de OH}^- (\text{procedentes de la base})$$

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 (en L). Si el ácido tiene varios hidrógenos o la base varios iones hidróxido, para hallar el n<sup>º</sup> de moles de H<sup>+</sup> u OH<sup>-</sup> debemos multiplicar la expresión anterior por ese número, lo que nos quedaría:

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

- La reacción de neutralización en condiciones estequiométricas, el punto de equivalencia, se puede utilizar para valorar una disolución. **Valorar es medir la concentración de un determinado ácido o base a partir del volumen de la base o ácido utilizado para alcanzar el punto de equivalencia 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 ("punto de equivalencia"). En ese momento se cumplirá que:

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

En la ecuación anterior todo será conocido menos una de las concentraciones, bien la del ácido o la de la base, que podremos despejar de la igualdad.

En torno al tema de la valoración debemos hacer dos precisiones muy importantes:

- **Podría parecer que en el punto de equivalencia**, cuando n<sup>º</sup> de moles H<sup>+</sup>=n<sup>º</sup> de moles OH<sup>-</sup> los únicos H<sup>+</sup> que quedarían serían los procedentes de la autodisociación del H<sub>2</sub>O y **por tanto pH=7 y eso es cierto cuando reaccionan un ácido y una base fuertes, pero si el uno de ellos es débil**, por ejemplo, el ácido acético, al neutralizarse por completo todo el ácido original se habrá transformado en acetato, Ac<sup>-</sup>, 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 combinamos una disolución de  $\text{NH}_3$  de concentración desconocida con un ácido fuerte, como el  $\text{HCl}$ . En el punto de equilibrio todo el amoníaco se habrá transformado en  $\text{NH}_4^+$  que sufrirá hidrólisis y hará que el  $\text{pH}$  sea levemente ácido. En este caso, **los iones  $\text{Ac}^-$  y  $\text{NH}_4^+$  no son iones espectadores**, sino que sufren hidrólisis.

- **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 dicho compuesto puede ser elegido por nosotros y nos complicaría mucho la vida elegir uno débil, por la hidrólisis) **dicho ácido o base débil se ionizará completamente y se comportará como uno fuerte**, ya que los  $\text{H}^+$  o los  $\text{OH}^-$  que produce en su equilibrio de ionización se van retirando del medio al reaccionar con los  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}^+$  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

### 8.1 Otra medida de la concentración: La normalidad

La expresión anterior puede ser escrita en términos de otra unidad de concentración que 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 hay en un litro de disolución**. ¿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, como las que estamos planteando, **el equivalente es la masa de ácido o base que produce o reacciona con un mol de  $\text{H}^+$** . Por ejemplo, 1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiene 98 g, pero como en disolución produce 2 moles de  $\text{H}^+$  su masa equivalente será  $98/2=49$  g, es decir, un medio mol de ácido sulfúrico produce 1 mol de  $\text{H}^+$ , será un equivalente-gramo, o lo que es lo mismo, 1 mol de ácido sulfúrico son 2 equivalentes-gramo. Según eso, el peso equivalente de un ácido  $\text{H}_x\text{A}$  o base  $\text{B}(\text{OH})_x$  será la masa molar del ácido entre  $x$ , la denominada "valencia" del ácido o la base.

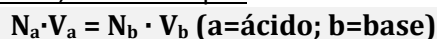
$$M_{\text{equivalente}} = \frac{M_m}{\text{valencia}}$$

La normalidad será, por tanto:

$$\begin{aligned} \text{Normalidad} = N &= \frac{n^\circ \text{ de equivalente de soluto}}{\text{Volumen de disolución (L)}} \\ &= \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (L)}} = \frac{M_{\text{equivalente}}}{V \text{ (L)}} \\ &= \frac{m(\text{g}) \cdot \text{valencia}}{V \text{ (L)}} = \frac{M_m}{V \text{ (L)}} = M \cdot \text{valencia} \end{aligned}$$

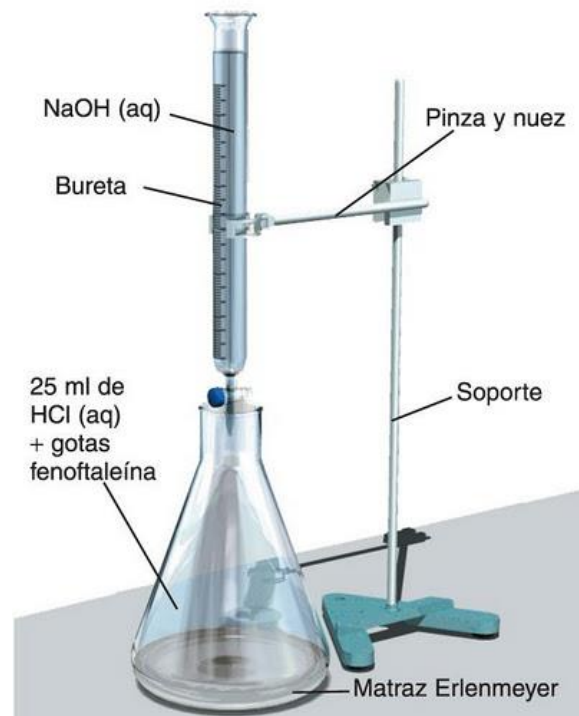
Así, una disolución 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  será 2 N (se lee "2 normal"), ya que contendrá 2 equivalentes de 49 g cada uno (o, lo que es lo mismo, 1 mol, 98 g) por litro de disolución. Cada uno de esos 49 g producirá 1 mol de  $\text{H}^+$  en disolución acuosa.

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



### 8.2 Cómo se realiza una valoración.

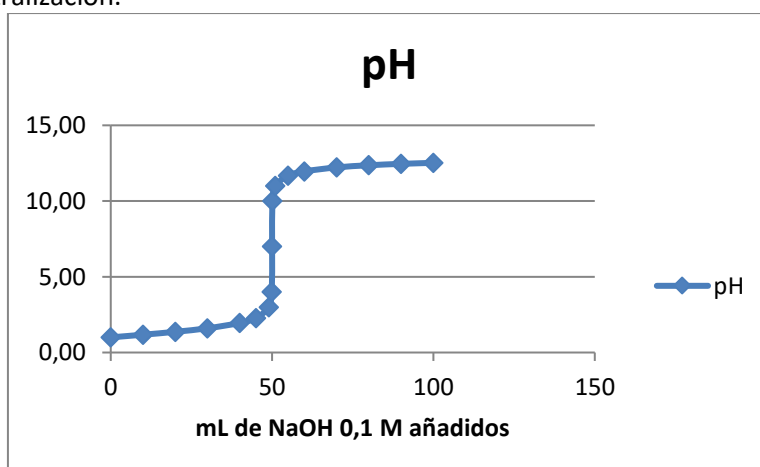
El dispositivo experimental empleado es como el de la figura. Para valorar un ácido de concentración desconocida (en nuestro ejemplo  $\text{HCl}$ ) se coge un volumen determinado de él, se coloca en un Erlenmeyer con unas gotas de indicador (en nuestro caso fenolftaleína, luego veremos porqué) y en la parte superior colocamos una bureta con una disolución de una  $\text{NaOH}$  de concentración conocida. Vamos dejando caer poco a poco la base y se irá produciendo la reacción de neutralización. ¿Cómo podemos saber que hemos alcanzado el punto de equivalencia, que la reacción ha sido completa, si el  $\text{pH}$  no tiene porqué ser 7? **Porque si vamos haciendo un seguimiento del valor del  $\text{pH}$  veremos un cambio brusco al llegar al punto de equivalencia**. Vamos a verlo con unos datos de ejemplo.



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 ( $n^\circ$  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               | $1,00 \cdot 10^{-01}$                                 | –   | <b>1,00</b>  |
| 10               | 0,001               | 0,004              | –                   | 60               | $6,67 \cdot 10^{-02}$                                 | –   | <b>1,18</b>  |
| 20               | 0,002               | 0,003              | –                   | 70               | $4,29 \cdot 10^{-02}$                                 | –   | <b>1,37</b>  |
| 30               | 0,003               | 0,002              | –                   | 80               | $2,50 \cdot 10^{-02}$                                 | –   | <b>1,60</b>  |
| 40               | 0,004               | 0,001              | –                   | 90               | $1,11 \cdot 10^{-02}$                                 | –   | <b>1,95</b>  |
| 45               | 0,0045              | 0,0005             | –                   | 95               | $5,26 \cdot 10^{-03}$                                 | –   | <b>2,28</b>  |
| 49               | 0,0049              | $1 \cdot 10^{-04}$ | –                   | 99               | $1,01 \cdot 10^{-03}$                                 | –   | <b>3,00</b>  |
| 49,9             | 0,00499             | $1 \cdot 10^{-05}$ | –                   | 99,9             | $1,00 \cdot 10^{-04}$                                 | –   | <b>4,00</b>  |
| <b>50</b>        | <b>0,005</b>        | <b>0</b>           |                     | <b>100</b>       | <b><math>1 \cdot 10^{-07}</math></b><br><b>(agua)</b> | <b><math>1 \cdot 10^{-07}</math></b><br><b>(agua)</b> | <b>7,00</b>  |
| 50,1             | 0,00501             | –                  | $1 \cdot 10^{-05}$  | 100,1            | –   | $9,99 \cdot 10^{-05}$                                 | <b>10,00</b> |
| 51               | 0,0051              | –                  | 0,0001              | 101              | –   | $9,90 \cdot 10^{-04}$                                 | <b>11,00</b> |
| 55               | 0,0055              | –                  | 0,0005              | 105              | –   | $4,76 \cdot 10^{-03}$                                 | <b>11,68</b> |
| 60               | 0,006               | –                  | 0,001               | 110              | –   | $9,09 \cdot 10^{-03}$                                 | <b>11,96</b> |
| 70               | 0,007               | –                  | 0,002               | 120              | –   | $1,67 \cdot 10^{-02}$                                 | <b>12,22</b> |
| 80               | 0,008               | –                  | 0,003               | 130              | –   | $2,31 \cdot 10^{-02}$                                 | <b>12,36</b> |
| 90               | 0,009               | –                  | 0,004               | 140              | –   | $2,86 \cdot 10^{-02}$                                 | <b>12,46</b> |
| 100              | 0,01                | –                  | 0,005               | 150              | –   | $3,33 \cdot 10^{-02}$                                 | <b>12,52</b> |

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, 0,1 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. La fenolftaleína tiene un intervalo de salto de pH de 8-10 (a  $pH < 8$  predomina la forma ácida, incolora, y a  $pH$  mayor de 10 la forma básica, rosa), por lo que cuando se produzca el cambio de color sabremos que se ha alcanzado la neutralización.



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  $[H_2SO_4]$ ?

**Solución:**

**Primer método (mi favorito): Es el mejor porque, además de hacer lo de siempre, nos servirá también cuando no estemos en el punto de equivalencia.**

Podríamos haber calculado  $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  a partir del cálculo estequiométrico, pues conocemos:

$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = V \cdot M = 25 \text{ ml} \times 2 \text{ M} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$ .  $3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Al}^{3+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$

$$50 \cdot 10^{-3} \text{ moles Al}(\text{OH})_3 \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles Al}(\text{OH})_3} = 75 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2\text{SO}_4$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{75 \cdot 10^{-3} \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{0,1 \text{ L}} = 0,75 \text{ M}$$

**Segundo método: Usando la ecuación con la molaridad.**

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 2 = n[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot 3$

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

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 25 \cdot 2 \cdot 3 / (100 \cdot 2) = 0,75 \text{ M}$

**Segundo método: Usando la ecuación con la normalidad.**

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

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

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

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



**24. (258-S18)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones, justificando cualquier aproximación que se haga.

**a.** El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarbóxico (con tres grupos  $-\text{COOH}$ ). Para neutralizar el ácido cítrico de 2 mL de zumo de naranja se necesitaron 10,5 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,102 M. ¿Cuál es la concentración de ácido cítrico en el zumo? (Hasta 1,0 puntos)

**b.** El ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) es un ácido orgánico monocarbóxico (con un solo grupo  $-\text{COOH}$ ) cuya constante de acidez es  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Calcule el pH de un vinagre que contiene 6 gramos de ácido acético por cada 100 mL de vinagre. (Hasta 1,0 puntos)

**S: 0,1785 M; pH=2,37**

**25. (238-S17)** Se valoran 50 mL de HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M. Calcule el valor del pH de la disolución resultante después de añadir los siguientes volúmenes de NaOH 0,1 M suponiendo que los volúmenes son aditivos:

**a.** 49,9 mL de NaOH. (0,5 puntos)

**b.** 50 mL de NaOH. (0,5 puntos)

**c.** 50,1 mL de NaOH. (0,5 puntos)

**d.** Explique cómo haría la valoración y describa el material que utilizaría. (Hasta 0,5 puntos)

**S: pH=3, pH=7 y pH=11**

**26. (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:

**a.** La masa molecular del ácido. (1,0 punto)

**b.** 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**

**27. (162-J14)** En la etiqueta de una botella de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  figura una densidad de  $1,84 \text{ g/cm}^3$  y una pureza del 96,0%. Calcule:

**a.** La molaridad y la fracción molar de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la disolución. (1,0 puntos)

**b.** El volumen de NaOH 2,0 M necesario para neutralizar 10  $\text{cm}^3$  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  $\text{cm}^3$**

28. (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.

29. (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.

30. (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.

31. (114-S11) Calcule:

- El pH de 50 mL de una disolución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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

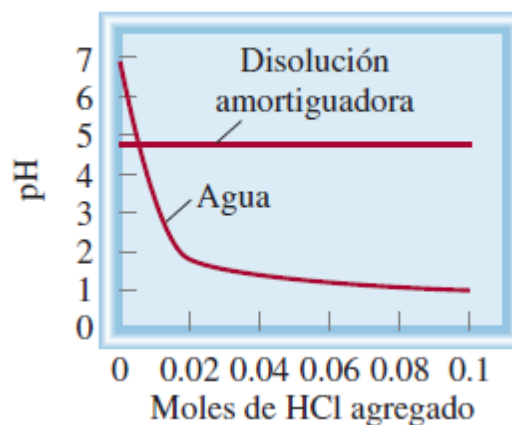
## 9 Disoluciones amortiguadoras (tampón)

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**.

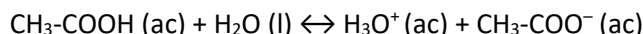
Una disolución amortiguadora debe contener una concentración **relativamente grande de ácido** para neutralizar los iones  $\text{OH}^-$  que se le añadan; y también debe contener una **concentración semejante de base** para neutralizar los iones  $\text{H}^+$  que se le agreguen. Además, los componentes **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.

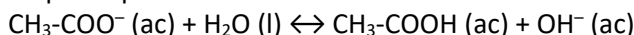
Veamos cómo funciona: Una disolución amortiguadora simple se puede preparar al mezclar cantidades molares semejantes de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y de su sal acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) en medio acuoso (supongamos 1 M de cada una, por ejemplo). Tendremos la disociación del ácido acético, débil,



fuertemente impedida (Le Chatelier) por la presencia de su base conjugada, el acetato, procedente de la sal:

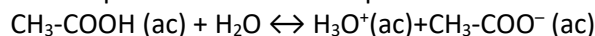


Por eso, el ácido casi no se disociará. Lo mismo podemos decir de la hidrólisis de la sal, del acetato, que estará fuertemente impedida por la presencia del ácido acético sin casi disociar.



Es decir, podremos suponer **que las concentraciones en el equilibrio del ácido y de la base conjugada (que proviene del CH<sub>3</sub>COONa) son iguales a las concentraciones iniciales.**

Para calcular el pH de esta disolución plantearemos:

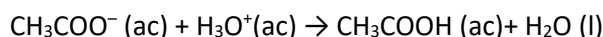


|            |     |    |     |
|------------|-----|----|-----|
| Inicial    | 1 M |    | 1 M |
| Cambio     | -x  | +x | +x  |
| Equilibrio | 1-x | +x | 1+x |

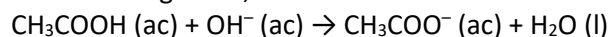
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(1+x) \cdot x}{1-x}$$

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  $-\log(x)=4,75$ . Lo importante en este curso no es tanto el cálculo sino entender cómo funciona:

- Si se añade un ácido, la base conjugada CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> del sistema amortiguador consumirá los iones H<sup>+</sup> de acuerdo con la ecuación



- Si se añade una base al sistema amortiguador, el ácido de éste neutraliza los iones OH<sup>-</sup>:



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<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 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 2007-18

32. (204-J16) Se toman 20 mL de ácido clorhídrico comercial de 35 % en masa y densidad 1,18 g/mL y se diluyen con agua destilada hasta un volumen final igual a 1,5 L.
- Determine el pH de la disolución resultante. (1 punto)
  - Calcule el volumen de una disolución de NaOH 0,5 M que se necesitaría para neutralizar 50 mL de la disolución diluida de HCl. (1 punto)
33. (210-J16) Se dispone de una disolución de hidróxido potásico de concentración 30 % en masa y densidad 1,29 g/mL.
- Calcule el volumen que hay que tomar de dicha disolución para preparar 2,50 L de disolución de KOH de pH = 12,5. (1,5 puntos)
  - Explique el proceso que seguiría y el material de laboratorio utilizado. (0,5 puntos)
34. (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<sup>-</sup> de la misma. (0,5 puntos).
  - La constante de la base K<sub>b</sub>. (1,0 puntos).

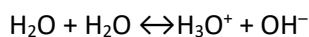
$$S: \text{ a) } [\text{AOH}] = 0,8 \text{ M}; \text{ b) } [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}; \text{ c) } K_b = 1,25 \cdot 10^{-6}$$

35. (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  $pH = 2,87$**
36. (123-J12) Una disolución 0,064 M de un ácido monoprótico, 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.**
37. (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)  $pH=7$**
38. (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  $NH_3$ ;  $pH=11,37$**
39. (179-S14) Se necesitan 60 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,1 M de NaOH para reaccionar completamente con 30 cm<sup>3</sup> 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) =  $1,8 \cdot 10^{-4}$
40. (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:  $pH=2,38$ ;  $\alpha=1,8\%$**
41. (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  $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-8}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$**  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  será la suma de las 2 contribuciones y al estar en disolución acuosa, el producto de las concentraciones de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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:

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

y el **pH = 6,98, que sería perfectamente razonable ya que está dentro del rango de pH ácidos (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  $\text{H}_3\text{O}^+$  aportada por el ácido frente a la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  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)