

# 4 Ácidos y base protónicos

- 4.1 Definición
- 4.2 Cálculos de pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases
- 4.3 Hidrólisis de sales
- 4.4 Reacciones de neutralización
- 4.5 Disoluciones reguladoras

## 4.1 Definición

Una primera definición de ácido y base, sólo aplicable a ácidos y bases en disolución acuosa, podría ser:

- *ácido* es todo aquella sustancia que al disolverse en agua aumenta la concentración de iones hidrógeno.

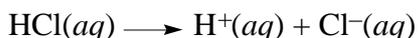


- *base* es todo aquella sustancia que al disolverse en agua aumenta la concentración de iones hidróxido.

Una sustancia puede ser básica porque aporte directamente iones  $\text{OH}^-$  al medio o porque tome  $\text{H}^+$  del medio:



**El ion hidrógeno en agua.** La naturaleza del ion hidrógeno en agua es compleja. Debido a su alto poder de polarización, algunas de las moléculas de agua que le rodean están unidas a él ya no sólo por fuerzas de Van de Waals sino por un enlace covalente. El ion hidrógeno en agua se suele representar como  $\text{H}^+(aq)$ , obviando la naturaleza real de la especie existente en disolución, o como  $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ , representación que sin ser más exacta que la anterior (el  $\text{H}^+$  se encuentra en realidad unido a más de una molécula de agua), presenta la ventaja de que resalta la participación del agua en los procesos ácido-base:



**Ácidos y bases de Brønsted.** El concepto de ácido-base definido anteriormente corresponde básicamente al propuesto por Arrhenius en 1884 (ácido es la sustancia que en agua disocia protones y base la que disocia iones hidróxido). En 1923 Brønsted y Lowry propusieron unas definiciones mejoradas:

Un **ácido de Brønsted** es cualquier molécula o ion dadora de protones (iones hidrógeno,  $\text{H}^+$ ).

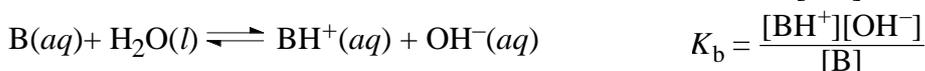
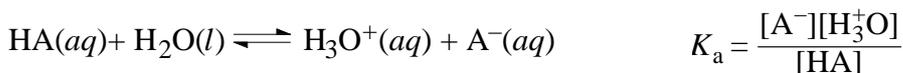
Una **base de Brønsted** es cualquier molécula o ion aceptora de protones (iones hidrógeno,  $\text{H}^+$ ).

Una reacción ácido-base es una transferencia de un  $\text{H}^+$  del ácido a la base  $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}^+$ , donde  $\text{HA}$  y  $\text{BH}^+$  son ácidos y  $\text{B}$  y  $\text{A}^-$  son bases. Los ácidos y bases relacionados entre sí se dice que son *conjugados*. Así  $\text{HA}$  y  $\text{BH}^+$  son ácidos conjugados de las bases  $\text{A}^-$  y  $\text{B}$ , respectivamente. Las sustancias que son a la vez ácidos y bases de Brønsted se llaman *anfipróticas*. Ejemplos:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$

**Ácidos y bases conjugados**

Ácido	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Base	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>

**Constante de ionización de un ácido o una base.** Los equilibrios de disociación de un ácido o una base quedan caracterizados mediante una constante de equilibrio llamada *constante de ionización ácida* o *básica* ( $K_a$  o  $K_b$ ):



El *grado de disociación* ( $\alpha$ ) de un ácido o una base es el tanto por uno de ácido o base que se encuentra en forma disociada.

**Ácidos y bases fuertes y débiles.** Son ácidos y bases *fuertes* aquellos para los que, en concentraciones ordinarias, prácticamente todas sus moléculas están disociadas ( $\alpha \approx 1$ ). Los ácidos y bases *débiles* tienen constantes de ionización pequeñas, de forma que cuando se disuelven con concentraciones ordinarias en

agua, gran parte de sus moléculas se mantienen sin disociar ( $\alpha \ll 1$ ).

**Ácidos polipróticos.** Algunos ácidos pueden ceder más de un protón. Estos ácidos reciben el nombre de *ácidos polipróticos*. Cada disociación de cada uno de los protones tiene su propia constante de disociación, observándose que su valor disminuye según se pierden protones:  $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \dots$  (tabla 4.2). De forma análoga se pueden definir las *bases polipróticas*.

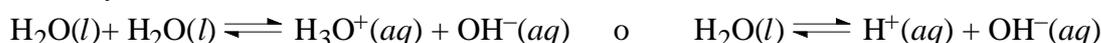
Tabla 4.1. Ácidos y Bases usuales en disolución acuosa

	Ácidos	$K_a$ (en mol l <sup>-1</sup> )	Bases	$K_b$ (en mol l <sup>-1</sup> )
<b>Fuertes</b>	HCl		NaOH	
	HBr		hidróxidos del grupo 1	
	HI		Ca(OH) <sub>2</sub>	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(fuerte en la 1ª disociación)	hidróxidos del grupo 2, salvo Be	
	HNO <sub>3</sub>			
<b>Débiles</b>	HClO <sub>4</sub>			
	HIO <sub>3</sub>	1,7 10 <sup>-1</sup>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,0 10 <sup>-3</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,6 10 <sup>-2</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,5 10 <sup>-5</sup>
	HClO <sub>2</sub>	1,0 10 <sup>-2</sup>	NH <sub>3</sub>	1,8 10 <sup>-5</sup>
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,1 10 <sup>-3</sup> (1ª disociación)	Piridina, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1,8 10 <sup>-9</sup>
	HNO <sub>2</sub>	4,3 10 <sup>-4</sup> (1ª disociación)	Urea, CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,3 10 <sup>-14</sup>
	HF	3,5 10 <sup>-4</sup>		
	HCOOH	1,8 10 <sup>-4</sup>		
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	6,5 10 <sup>-5</sup>		
	CH <sub>3</sub> COOH	1,8 10 <sup>-5</sup>		
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,3 10 <sup>-7</sup> (1ª disociación)		
	HClO	3,0 10 <sup>-8</sup>		
	HBrO	2,0 10 <sup>-9</sup>		
	B(OH) <sub>3</sub>	7,2 10 <sup>-10</sup>		
	HCN	4,9 10 <sup>-10</sup>		
HIO	2,3 10 <sup>-11</sup>			

Tabla 4.2. Constantes de ionización de algunos ácidos polipróticos

Ácidos	$K_a$ (en mol l <sup>-1</sup> )	Ácidos	$K_a$ (en mol l <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(fuerte en la 1ª disociación)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,3 10 <sup>-7</sup> (1ª disociación)
	1,20 10 <sup>-2</sup> (2ª disociación)		5,6 10 <sup>-11</sup> (2ª disociación)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,1 10 <sup>-3</sup> (1ª disociación)	H <sub>2</sub> S	1,32 10 <sup>-7</sup> (1ª disociación)
	6,3 10 <sup>-8</sup> (2ª disociación)		7,08 10 <sup>-15</sup> (2ª disociación)
	4,2 10 <sup>-13</sup> (3ª disociación)		

**Autoionización del agua.** El agua es un participante esencial en todos los equilibrios ácido-base que ocurren en ella. Incluso la definición realizada de ácido y base viene dada por el hecho de que el agua se ioniza en H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>:



En el equilibrio,  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ , donde  $K_w$  es una constante llamada *constante de ionización o producto iónico* del agua, y cuyo valor a 25 °C es 1,0 10<sup>-14</sup> mol<sup>2</sup> l<sup>-2</sup>. Por tanto, en el agua pura a 25 °C,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_w^{1/2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ .

El agua pura y las disoluciones acuosas que mantienen  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , se dice que son *neutras*. Una disolución acuosa es *ácida* cuando  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ . Una disolución acuosa es *básica* cuando  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ .

**El pH.** Sorenson propuso en 1903 el pH como método para expresar la acidez que evita el empleo de potencias negativas. El acrónimo pH procede de *potencial de hidrógeno* (ver tema 14).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log(1/[\text{H}^+]), \text{ donde la concentración de protones se expresa en mol l}^{-1}$$

Una disolución ácida presenta pH < 7, una neutra pH = 7 y una básica pH > 7.

**El pOH, pK<sub>a</sub>, pK<sub>b</sub>, pK<sub>w</sub>.** Por comodidad, en ocasiones se emplean estas magnitudes que se definen de forma análoga al pH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad \text{pK}_a = -\log K_a \quad \text{pK}_b = -\log K_b \quad \text{pK}_w = -\log K_w$$

Obsérvese que la expresión  $[H^+][OH^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$  se convierte en  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$ .  
**Sustancias anfipróticas.** Una sustancia que como el agua es tanto capaz de dar como de aceptar protones, se dice que es *anfiprótica*. Otro ejemplo de sustancia anfiprótica es el anión  $\text{HCO}_3^-$ .

## 4.2 Cálculos de pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases

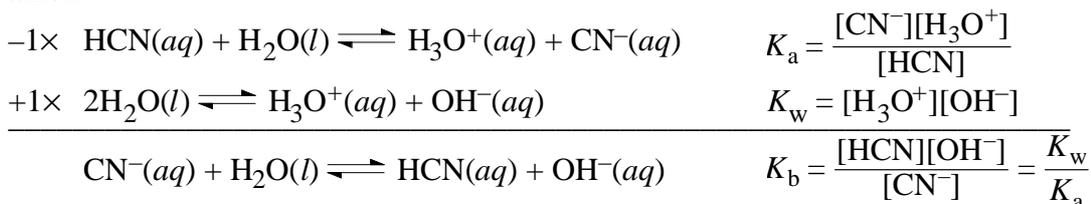
**Ácidos y bases fuertes.** Problemas 4.1 a 4.5.

**Ácidos y bases débiles.** Problemas 4.6 a 4.14.

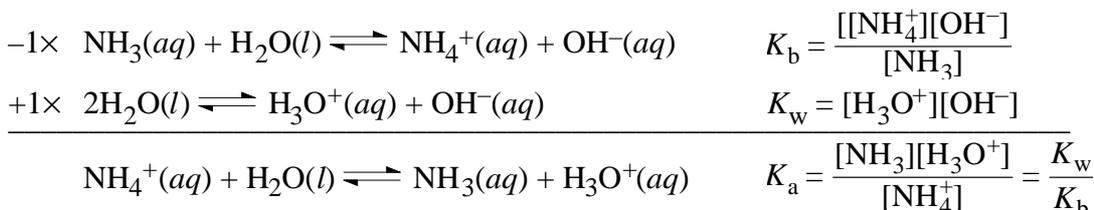
**Ácidos polipróticos.** Problemas 4.15 a 4.17. Al calcular el pH de un ácido poliprótico, es normalmente suficiente con tener en cuenta la primera ionización (la segunda es mucho menos importante que la primera). Este criterio se puede extrapolar a otros casos: cuando tenemos una mezcla de dos ácidos en concentraciones ordinarias y uno es significativamente más fuerte que el otro, la ionización del segundo se puede normalmente despreciar en el cálculo del pH. Esto es consecuencia de dos efectos, (a) el ácido más fuerte aporta más protones al medio y (b) la ionización del ácido débil será todavía menos importante debido a la concentración de protones aportada por el ácido más fuerte.

## 4.3 Hidrólisis de sales

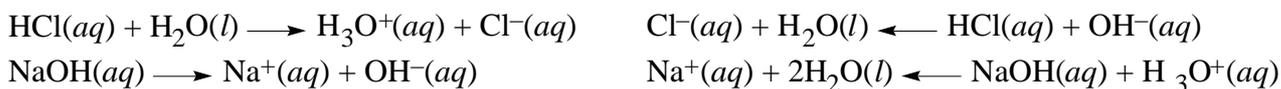
**Ácidos y bases conjugados.** El anión procedente de la ionización de un ácido es una base y recibe el nombre de *base conjugada* del ácido. A la reacción del anión con agua se le llama *hidrólisis básica* del anión.



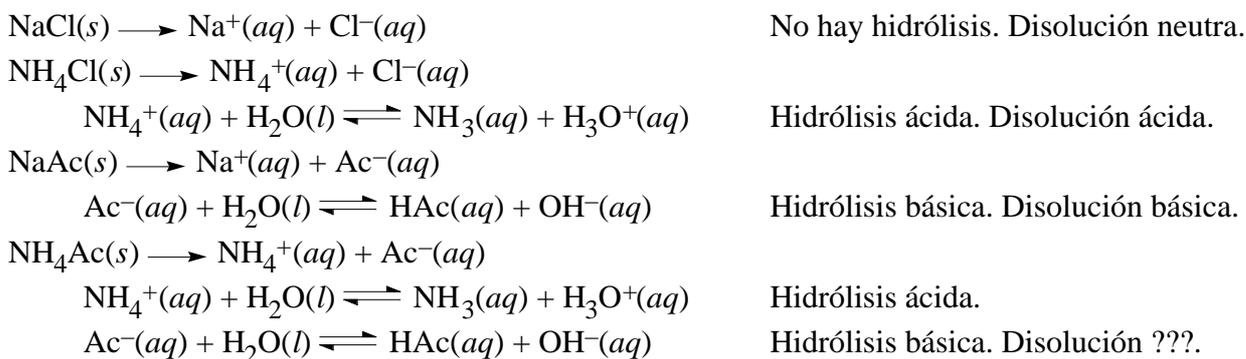
El catión procedente de la ionización de una base es un ácido y recibe el nombre de *ácido conjugado* de la base. A la reacción del catión con agua se le llama *hidrólisis ácida* del catión.



Obsérvese que para un ácido y base **conjugados**, se cumple que  $K_a \times K_b = K_w$  o que  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$ . Esta relación implica que “cuanto más fuerte es un ácido más débil es su base conjugada”. Las bases o ácidos conjugados de ácidos o bases fuertes no sufren hidrólisis:



**Hidrólisis de sales.** Las sales que contienen un catión o anión conjugado de un ácido débil, al disolverse en agua darán disoluciones no neutras:



**Cálculo de pH de una disolución de una sal.** Problemas 4.18 a 4.19.

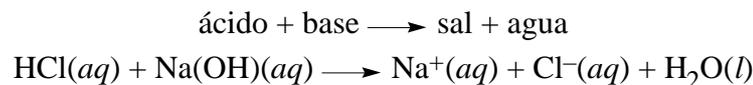
**Cálculo de pH de una disolución de una mezcla de ácido y base conjugados.** Problemas 4.20 a 4.22. La ecuación de Henderson–Hasselbach permite calcular el pH de estas mezclas:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

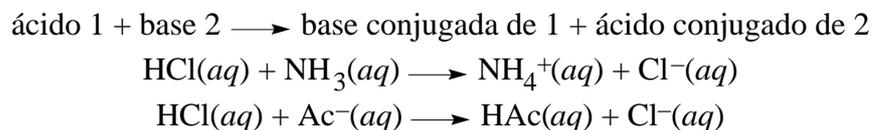
Aunque las concentraciones de ácido y base son las del equilibrio, una buena aproximación es hacerlas igual a las concentraciones de ácido y base adicionadas.

#### 4.4 Reacciones de neutralización

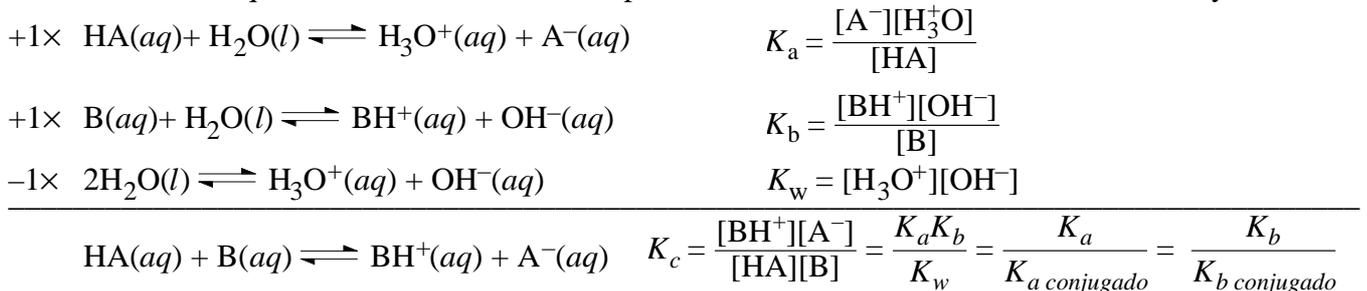
La reacción de un ácido y una base es una reacción de *neutralización*. Aunque en el concepto más tradicional de Arrhenius, las reacciones de neutralización son reacciones entre un ácido que aporta iones hidrógeno y una base que aporta iones hidróxido:



conviene ampliar el término a cualquier reacción entre un ácido y una base, para dar la base y el ácido conjugados (concepto de Brønsted):



La constante del equilibrio de neutralización se puede relacionar con las constantes del ácido y la base:



Como  $K_w$  es muy pequeño ( $10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), el equilibrio anterior suele estar muy desplazado hacia la derecha, excepto en el caso en el que el ácido y la base sean muy débiles. (En general se encontrará desplazado en el sentido en el que esté el ácido (y base) más débil).

**Cálculo de pH de una mezcla de ácido fuerte y base fuerte.** Problema 4.23.

**Cálculo de pH de una mezcla de ácido fuerte y base débil o ácido débil y base fuerte.** Problemas 4.24 a 4.28. En todos estos casos, se puede suponer en primer lugar que la reacción de neutralización está totalmente desplazada hacia la derecha. El pH del medio final dependerá del reactivo que esté en exceso.

#### 4.5 Disoluciones reguladoras

Una disolución reguladora, amortiguadora, tampón o “buffer” tiene la propiedad de mantener un pH casi constante cuando se le adicionan pequeñas cantidades de ácidos o bases. Una disolución amortiguadora está compuesta por cantidades similares de un ácido o base débil y de su base o ácido conjugado (problema 4.29 a).

La *capacidad reguladora* de una disolución amortiguadora viene dada por la cantidad de ácido o base que se le puede adicionar sin destruir su capacidad amortiguadora y depende de la cantidad de ácido-base conjugada que contenga (problema 4.29 b).

El pH de una disolución amortiguadora *no* cambia al ser diluida (problema 4.31).

Atkins, págs. 521–524, 530–585; Dickerson, págs. 163–200; Masterton, págs. 532–588; Russell, págs. 456–497; Whitten, págs. 527–599

## Seminarios

- 4.1 ¿Por qué no aparece la concentración del agua en la expresión del producto iónico?
- 4.2 ¿Por qué factor cambia la concentración de ion hidrógeno cuando el pH varía dos unidades? ¿Por qué factor cambia la concentración de ion hidróxido cuando el pH varía una unidad?
- 4.3 ¿En qué dirección varía el pH del agua pura si se le agrega cada una de las siguientes sustancias?
  - a) HCN; b) HCl; c) NaCN; d) NaCl; e) NH<sub>4</sub>Cl; f) NH<sub>3</sub>; g) NH<sub>4</sub>CN; h) NaClO; i) Na<sub>2</sub>S; j) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- 4.4 ¿En qué sentido están desplazadas cada una de las siguientes reacciones de neutralización?
  - a)  $\text{NaOH}(aq) + \text{HBr}(aq) \rightleftharpoons \text{Na}^+(aq) + \text{Br}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$
  - b)  $\text{NH}_3(aq) + \text{HNO}_3(aq) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$
  - c)  $\text{Ac}^-(aq) + \text{HCl}(aq) \rightleftharpoons \text{HAc}(aq) + \text{Cl}^-(aq)$
  - d)  $\text{HAc}(aq) + \text{NaOH}(aq) \rightleftharpoons \text{Na}^+(aq) + \text{Ac}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$
  - e)  $\text{NH}_4^+(aq) + \text{NaOH}(aq) \rightleftharpoons \text{Na}^+(aq) + \text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$
  - f)  $\text{HAc}(aq) + \text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(aq) + \text{Ac}^-(aq)$
  - g)  $\text{HIO}(aq) + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}(aq) \rightleftharpoons \text{IO}^-(aq) + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+(aq)$
- 4.5 ¿Cuál es el efecto de la adición de cloruro de amonio sobre el grado de ionización de una disolución acuosa de amoníaco?
- 4.6 Da una explicación teórica a los siguientes hechos experimentales:
  - a) crece el pH cuando se añade benzoato de sodio a una disolución de ácido benzoico;
  - b) el pH del HNO<sub>2</sub> 0,10 M es mayor de 1,0;
  - c) un tampón resiste cambios en su pH ocasionados al añadir H<sup>+</sup> u OH<sup>-</sup>.
  - d) se puede destruir un tampón añadiendo gran cantidad de ácido o base fuerte.

## Problemas

### pH de disoluciones de ácidos y bases fuertes

- 4.1 Calcula el pH de las siguientes disoluciones:
  - a) HCl 0,235 M.
  - b) NaOH 0,150 M.
  - c) HCl 10<sup>-8</sup> M.
- 4.2 Calcula el pH de la disolución obtenida al añadir:
  - a) 5,023 gramos de HClO<sub>4</sub> a 0,500 l de HClO<sub>4</sub> 0,100 M. Suponer que no hay variación de volumen.
  - b) 18,5 g de Ca(OH)<sub>2</sub> a 0,25 l de disolución de Ca(OH)<sub>2</sub> 0,100 M, completando la disolución con agua hasta obtener 1,000 litros.
- 4.3 Calcula el pH en cada una de las siguientes disoluciones:
  - a) 0,010 M en HCl.
  - b) 0,010 M en NaOH.
  - c) 1,0 10<sup>-4</sup> M en Ca(OH)<sub>2</sub>.
- 4.4 Hallar el pH y el pOH de cada una de las siguientes disoluciones:
  - a) 0,250 moles de HNO<sub>3</sub> en 0,250 litros de disolución.
  - b) 0,110 M en KNO<sub>3</sub>.
  - c) 0,010 moles de NaOH en 0,100 litros de disolución.
- 4.5 Calcula la concentración en iones y el pH de las siguientes disoluciones de electrólitos fuertes:
  - a) 5,15 g de HClO<sub>4</sub> ( $M = 100,46 \text{ g mol}^{-1}$ ) en 0,250 l de una disolución acuosa de HClO<sub>4</sub> 0,150 M.
  - b) 1,65 g de Ba(OH)<sub>2</sub> ( $M = 171,36 \text{ g mol}^{-1}$ ) a una mezcla de 47,6 ml de una disolución acuosa de

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,0562 M y 23,2 ml de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,100 M.

**pH de disoluciones de ácidos y bases débiles**

- 4.6 Queremos tener una disolución de amoníaco de  $\text{pH} = 11,111$ . ¿Qué molaridad de  $\text{NH}_3$  necesitamos sabiendo que  $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ?
- 4.7 Calcula las concentraciones de  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{HF}$  en una disolución 0,010 M en  $\text{HF}$ . ( $K_a = 3,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 4.8 Calcula la concentración de  $\text{H}^+$  en una disolución 0,010 M en  $\text{HCNO}$  ( $K_a = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 4.9 ¿Cuál es la constante de disociación del  $\text{HCN}$  si en disolución 0,025 M el grado de disociación es  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ?
- 4.10 ¿Cuál es la concentración necesaria para que una disolución acuosa de  $\text{HClO}_2$  ( $K_a = 7,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ ) tenga un  $\text{pH}$  de 4,5?
- 4.11 a) Calcula el  $\text{pH}$  de la 1,00 l disolución que contienen 2,48 g de  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $M = 17,031 \text{ g mol}^{-1}$ ).
- b) Calcula el grado de disociación ( $\alpha$ ) del amoníaco en una disolución  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .
- 4.12 Calcula la constante de ionización del ácido acético, sabiendo que al disolver  $2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{HAc}$  en 0,250 litros de agua, el  $\text{pH}$  resultante es 3,40.
- 4.13 Calcula la concentración en iones, el grado de disociación y el  $\text{pH}$  de las siguientes disoluciones de electrólitos débiles:
- a)  $0,0200 \text{ mol l}^{-1}$  en  $\text{HNO}_2$  ( $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- b)  $0,0136 \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{HCNO}$  ( $K_a = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- c)  $0,150 \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 4.14 La constante de disociación del ácido láctico a  $25^\circ\text{C}$  vale  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  y la del ácido benzoico  $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . ¿Qué concentración debe tener una disolución de ácido benzoico para dar un  $\text{pH}$  igual a una disolución de ácido láctico 0,10 M?

**pH de disoluciones de ácidos polipróticos**

- 4.15 a) La segunda constante de disociación ( $K_{a2}$ ) del ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vale  $1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ . Calcula las concentraciones de  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}^+$  en una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,150 M.
- b) Calcula el  $\text{pH}$  de una disolución  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 4.16 El sulfuro de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{S}$ , es un ácido diprótico, con  $K_{a1} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  y  $K_{a2} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$ . Calcula las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{H}^+$  en una disolución de  $\text{H}_2\text{S}$  0,10 M.
- 4.17 Calcula el  $\text{pH}$  de una disolución de  $\text{NaHSO}_4$  0,168 M sabiendo que  $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ .

**pH de disoluciones de sales**

- 4.18 Calcula el  $\text{pH}$  y el porcentaje de hidrólisis existente en las siguientes disoluciones:
- a) 0,100 M de  $\text{NaAc}$  ( $\text{Ac}^- = \text{anión acetato, CH}_3\text{COO}^-$ ) ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- b)  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{NaAc}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- c) 0,200 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- d)  $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 4.19 Calcula el  $\text{pH}$  y el porcentaje de hidrólisis existente en cada una de las siguientes disoluciones:
- a) 0,200 M en  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  ( $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- b) 0,010 M en  $\text{KCN}$  ( $K_a(\text{HCN}) = 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- c) 0,050 M en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- d) 1,00 M en  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ).

**pH de disoluciones (amortiguadoras) de ácido débil-base conjugada ó base débil-ácido conjugado**

- 4.20 Calcula la masa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que se debe añadir a 100 ml de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  6,0 M, para obtener una disolución de  $\text{pH} = 9,5$ . Suponer que no hay variación de volumen. ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).

- 4.21 Calcula el pH de una solución tampón preparada por disolución de 0,225 mol de ácido acético y 0,225 mol de acetato de sodio en agua suficiente para hacer 0,600 l de disolución ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 4.22 Calcula el pH de las siguientes disoluciones:
- 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4(aq)$  y 0,02 M  $\text{NaHSO}_4(aq)$  ( $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ).
  - 0,20 M de  $\text{NH}_3(aq)$  y 0,10 M  $\text{NH}_4\text{Cl}(aq)$  ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
  - 0,10 M de  $\text{NH}_3(aq)$  y 0,20 M  $\text{NH}_4\text{Cl}(aq)$ .

**pH de disoluciones de ácido fuerte–base fuerte**

- 4.23 Calcula el pH de una disolución de 25,0 ml de HCl 0,100 M a la que se añaden 5,0  $10^{-4}$  mol de NaOH, suponiendo que no varía el volumen de la disolución.

**pH de disoluciones de ácido débil–base fuerte ó base débil–ácido fuerte**

- 4.24 Calcula el pH de la disolución que resulta al mezclar:
- 20 ml de amoníaco 0,10 M y 10 ml de HCl 0,10 M ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
  - 55 ml de amoníaco 0,10 M y 45 ml de HCl 0,10 M.
- 4.25 Calcula el pH de la disolución que se obtiene al diluir a 100 ml una mezcla formada por 50 ml de ácido acético 0,10 M y
- 20 ml de NaOH 0,10 M, b) 30 ml de NaOH 0,10 M ( $K_a(\text{HAc}) = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 4.26 El cianuro de hidrógeno, HCN, es un ácido débil con  $K_a = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ . Si mezclamos 5,01 g de HCl ( $M = 36,46 \text{ g mol}^{-1}$ ) y 6,74 g de NaCN ( $M = 49,005 \text{ g mol}^{-1}$ ) en agua suficiente para hacer 0,275 l de disolución, ¿cuáles serán las concentraciones finales de  $\text{H}^+$ ,  $\text{CN}^-$  y HCN?
- 4.27 El fluoruro de hidrógeno, HF, es un ácido débil con  $K_a = 6,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Si mezclamos 5,01 g de HCl ( $M = 36,46 \text{ g mol}^{-1}$ ) y 5,77 g de NaF ( $M = 41,99 \text{ g mol}^{-1}$ ) en agua suficiente para hacer 0,275 l de disolución, ¿cuáles serán las concentraciones finales de  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$  y HF?
- 4.28 El amoníaco  $\text{NH}_3$ , es una base débil con  $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Si mezclamos 0,525 mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 0,525 mol de NaOH en agua suficiente para hacer 2,85 l de disolución, ¿cuáles serán las concentraciones finales de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_3$ ?

**cambios de pH en disoluciones amortiguadoras**

- 4.29 Tenemos 0,250 l de una disolución amortiguadora que contiene ácido acético 0,350 M y acetato de sodio 0,350 M. Calcula qué variación sufrirá el pH si se añaden (a) 30,0 ml de HCl 0,100 M, (b) 300 ml de HCl 0,350 M, suponiendo que los volúmenes son aditivos ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 4.30 Se obtiene una disolución reguladora, tampón o amortiguadora disolviendo 68 g de formiato de sodio en 1,000 litros de disolución de ácido fórmico 2,00 M ( $K_a(\text{HCOOH}) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ). Calcula:
- El pH de la disolución.
  - El pH cuando tras agregar 0,500 moles de HCl.
  - El pH cuando tras agregar a la disolución a) 8,0 gramos de NaOH.
- 4.31 Se prepara una disolución amortiguadora a partir de 0,0500 moles de HCNO ( $K_a = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) y 0,0250 moles de NaCNO en agua hasta obtener 1,000 litros de disolución. Calcula el pH de la disolución:
- inicialmente, b) si se diluye 10 veces, c) si se diluye 100 veces.

## Soluciones a los Seminarios

- Porque la concentración del disolvente en disoluciones diluidas es casi constante y su valor se engloba dentro del valor del producto iónico.
- Por 100. Por 10.
- a) ácido; b) ácido; c) básico; d) invariable; e) ácido; f) básico; g) según las  $K$ ; h) básico; i) básico; j) básico.
- Todas hacia la derecha, excepto la última.
- Disminuir el grado de disociación del amoníaco y el valor del pH.
- a) Se desplaza el equilibrio de disociación del ácido hacia la izquierda; b) se trata de un ácido débil, por lo que no está totalmente disociado (1,0 sería el pH esperado para un ácido fuerte); c) una disolución tampón está formada por una mezcla de

un ácido débil y de su base conjugada. El ácido/base adicionado reacciona con la base conjugada/ácido débil, con lo que se amortigua la variación del pH; d) si la cantidad adicionada de ácido/base es mayor que la de base conjugada/ácido débil, el efecto amortiguador se destruye.

### Soluciones a los Problemas

- 4.1 a) pH = 0,629; b) pH = 13,176; c) pH = 6,96.  
 4.2 a) pH = 0,70; b) pH = 13,7.  
 4.3 a) pH = 2,0; b) pH = 12,0; c) pH = 10,30.  
 4.4 a) pH = 0,0, pOH = 14,0; b) pH = 7,0, pOH = 7,0;  
 c) pH = 13,0, pOH = 1,0.  
 4.5 a)  $[H^+] = [ClO_4^-] = 0,355 \text{ mol l}^{-1}$ , pH = 0,45; b)  $[Ba^{2+}] = 0,206 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[OH^-] = 0,412 \text{ mol l}^{-1}$ , pH = 13,62.  
 4.6  $0,0932 \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.7  $[H^+] = [F^-] = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[HF] = 8,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.8  $[H^+] = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.9  $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.10  $1,41 \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.11 a) pH = 11,210; b)  $\alpha = 0,0416$ .  
 4.12  $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.13 a)  $[H^+] = [NO_2^-] = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,14$ , pH = 2,55; b)  $[H^+] = [CNO^-] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,089$ , pH = 2,9; c)  $[NH_4^+] = [OH^-] = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,0109$ , pH = 11,21.  
 4.14 0,21 M.  
 4.15 a)  $[HSO_4^-] = 0,139 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[SO_4^{2-}] = 0,0109 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[H^+] = 0,161 \text{ mol l}^{-1}$ ; b) pH = 4,0.  
 4.16  $[H_2S] = 0,10 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[HS^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.17 pH = 1,397.  
 4.18 a) 0,0075%, pH = 8,87; b) 0,075%, pH = 7,87; c) 0,00525%, pH = 4,98; d) 0,0525%, pH = 5,98.  
 4.19 a) pH = 8,74, 0,0027%; b) pH = 10,64, 4,4%; c) pH = 5,29, 0,010%; d) pH = 8,06, 0,000115%.  
 4.20 18,78 g.  
 4.21 4,74.  
 4.22 a) 2,4; b) 9,55; c) 8,95.  
 4.23 pH = 1,097.  
 4.24 a) pH = 9,27; b) pH = 8,61.  
 4.25 a) pH = 4,56; b) pH = 4,92.  
 4.26  $[H^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[CN^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[HCN] = 0,499 \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.27  $[H^+] = 0,0183 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[F^-] = 0,0183 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[HF] = 0,482 \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.28  $[NH_4^+] = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[OH^-] = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[NH_4OH] = 0,182 \text{ mol l}^{-1}$ .  
 4.29 a) Pasa de 4,74 a 4,72; b) pasa de 4,74 a 1,50.  
 4.30 a) pH = 3,49; b) pH = 3,10; c) pH = 3,62.  
 4.31 a) pH = 4,60, b) pH = 4,60, c) pH = 4,60.