

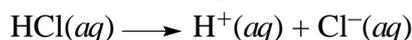
# 13 Equilibrio Ácido–Base

- 13.1 Ácidos y bases
- 13.2 Autoionización del agua
- 13.3 Cálculos de pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases
- 13.4 Hidrólisis de sales
- 13.5 Reacciones de neutralización
- 13.6 Valoraciones ácido–base
- 13.7 Disoluciones reguladoras

## 13.1 Ácidos y bases

El concepto de ácido y base en sus distintas acepciones se estudia en el Tema 16. Una primera definición de ácido y base fue introducida por Arrhenius en 1884 y mejorada por Brønsted y Lowry en 1923. Una definición alternativa fue dada por Lewis también en 1923. De momento usaremos una definición pragmática, intermedia entre la de Arrhenius y la de Brønsted, y sólo aplicable a ácidos y bases en disolución acuosa:

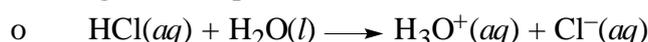
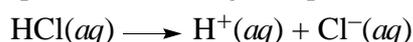
- *ácido* es toda aquella sustancia que al disolverse en agua aumenta la concentración de iones hidrógeno.



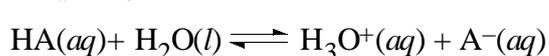
- *base* es toda aquella sustancia que al disolverse en agua aumenta la concentración de iones hidróxido. Una sustancia puede ser básica porque aporte directamente iones  $\text{OH}^-$  al medio (Arrhenius) o porque tome  $\text{H}^+$  del medio (Brønsted):



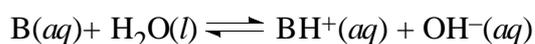
**El ion hidrógeno en agua.** La naturaleza del ion hidrógeno en agua es compleja. Debido a su alto poder de polarización, algunas de las moléculas de agua que le rodean están unidas a él ya no sólo por fuerzas de Van de Waals sino por un enlace covalente. El ion hidrógeno en agua se suele representar 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:



**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  $K_b$ ):



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



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

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 13,2). De forma análoga se pueden definir las *bases polipróticas*.

Tabla 13.1. Ácidos y Bases usuales en disolución acuosa

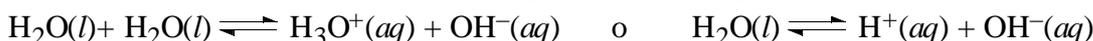
	Ácidos	$K_a$ (en mol l <sup>-1</sup> )	Bases	$K_b$ (en mol l <sup>-1</sup> )
<b>Fuertes</b>	HCl		NaOH	
	HBr		hidróxidos del grupo 1	
	HI		Ca(OH) <sub>2</sub>	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(fuerte en la 1ª disociación)	hidróxidos del grupo 2, salvo Be	
	HNO <sub>3</sub>			
<b>Débiles</b>	HClO <sub>4</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 13.2. 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)		

### 13.2 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,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_w^{1/2} = 1,0 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ .

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  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,0 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$  se convierte en  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$ .

**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 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

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

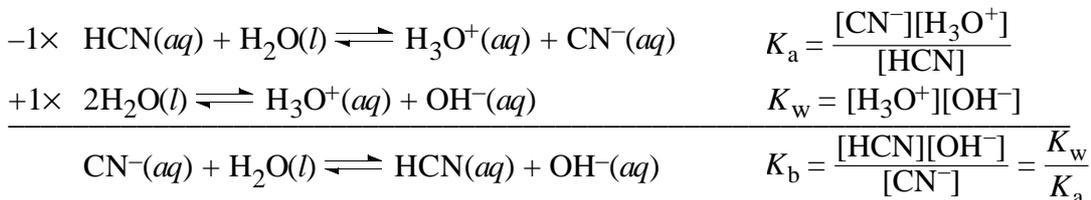
**Ácidos y bases fuertes.** Problemas 13.1 a 13.5.

**Ácidos y bases débiles.** Problemas 13.6 a 13.16.

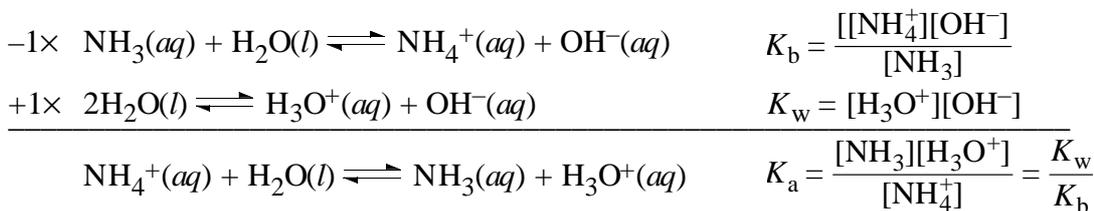
**Ácidos polipróticos.** Problemas 13.17 a 13.19. Al calcular el pH de un ácido poliprótico, es normalmente suficiente con tener en cuenta la primera ionización (la segunda es mucho menos importante que la primera). Este criterio se puede extrapolar a otros casos: cuando tenemos una mezcla de dos ácidos 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.

### 13.4 Hidrólisis de sales

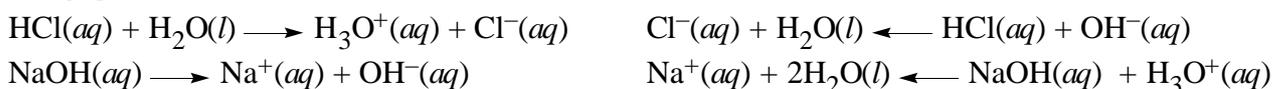
**Ácidos y bases conjugados.** El anión procedente de la ionización de un ácido es una base y recibe el nombre de *base conjugada* del ácido. A la reacción del anión con agua se le llama *hidrólisis básica* del anión.



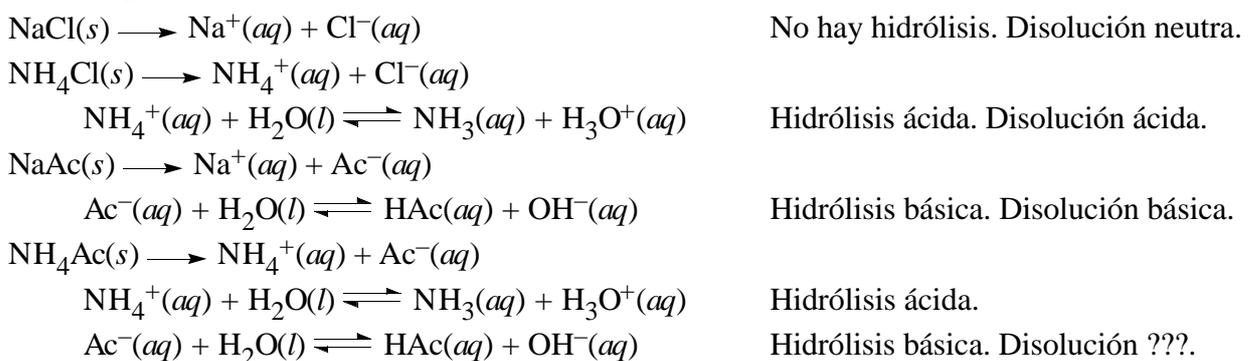
El catión procedente de la ionización de una base es un ácido y recibe el nombre de *ácido conjugado* de la base. A la reacción del catión con agua se le llama *hidrólisis ácida* del catión.



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 13.20 a 13.22.

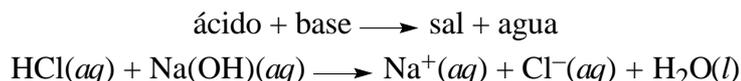
**Cálculo de pH de una disolución de una mezcla de ácido y base conjugados.** Problemas 13.23 a 13.25. La ecuación de Henderson–Hasselbach permite calcular el pH de estas mezclas:

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

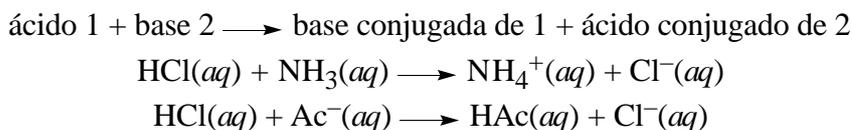
Aunque las concentraciones de ácido y base son las del equilibrio, una buena aproximación es hacerlas igual a las concentraciones de ácido y base adicionadas.

### 13.5 Reacciones de neutralización

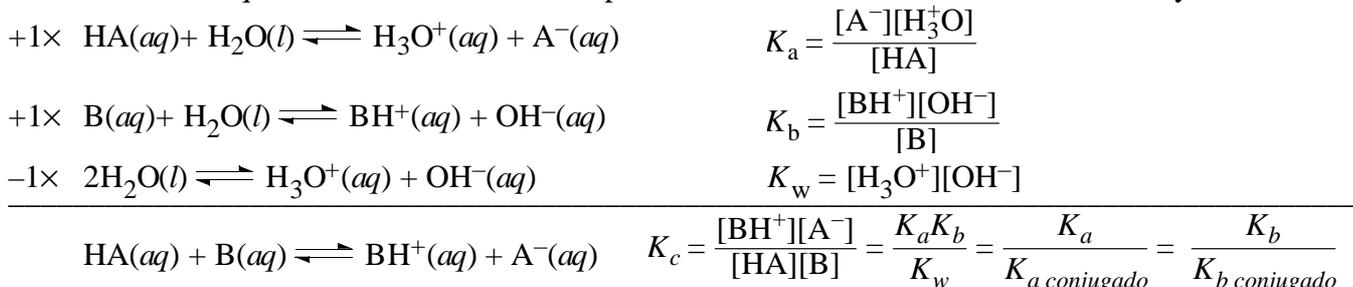
La reacción de un ácido y una base es una reacción de *neutralización*. Aunque en el concepto más tradicional de Arrhenius, las reacciones de neutralización son reacciones entre un ácido que aporta iones hidrógeno y una base que aporta iones hidróxido:



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 13.26.

**Cálculo de pH de una mezcla de ácido fuerte y base débil o ácido débil y base fuerte.** Problemas 13.27 a 13.31. 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.

### 13.6 Valoraciones ácido-base

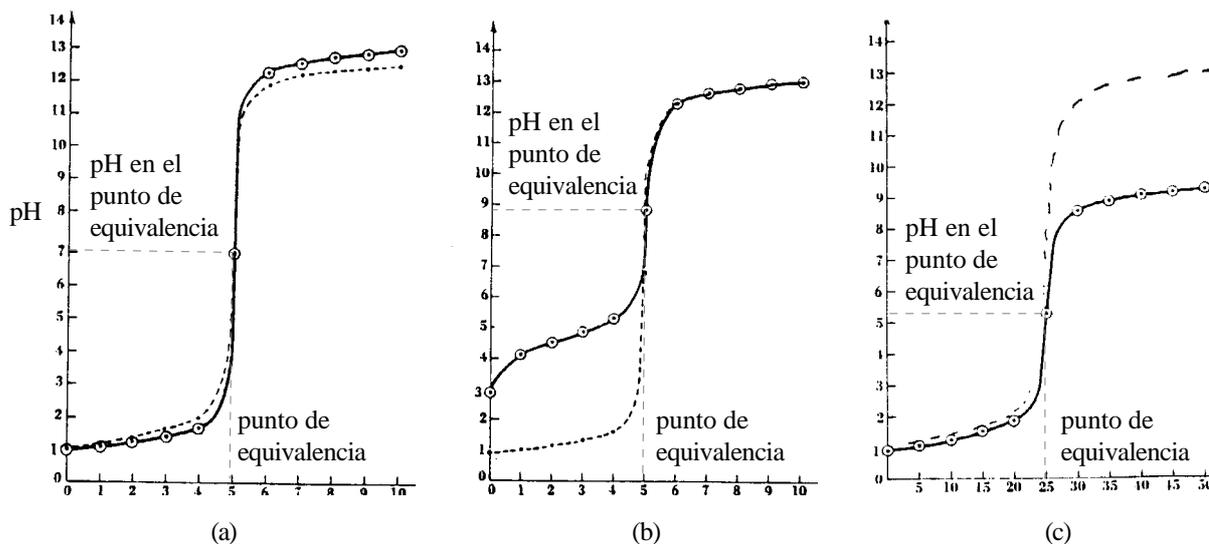
La valoración es una técnica analítica que se basa en la posibilidad de reconocer el *punto de equivalencia* de una reacción, es decir, el punto en el que se ha adicionado una cantidad equivalente de ácido y base (para el caso de una valoración ácido-base). El *punto de neutralidad* de una valoración es el punto en el que el pH es igual a 7. Conviene no confundir el punto de neutralidad y el de equivalencia de una valoración.

**Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.** Problema 13.33 y figura 13.1.

**Valoración de un ácido débil con una base fuerte.** Problema 13.34 y figura 13.1.

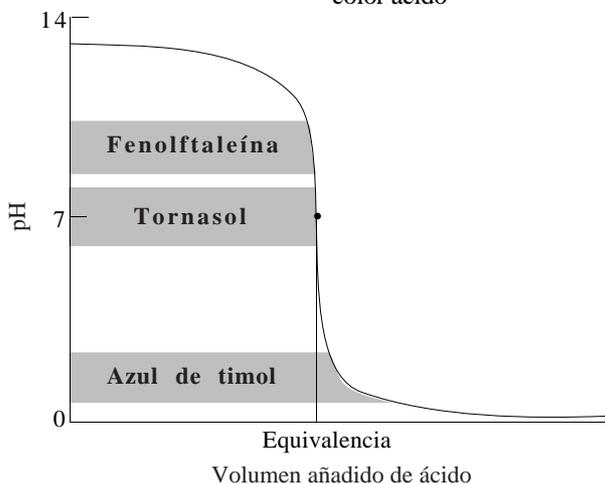
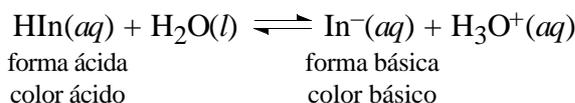
En una valoración, el pH depende de la concentración del ácido en exceso en medio ácido, y de la concentración de la base en exceso en medio básico. En el punto de equivalencia (igual cantidad de ácido que de base), el pH viene dado por la concentración de la sal formada, de forma que:

- es neutro en valoraciones de ácido fuerte con base fuerte (punto de equivalencia coincide con neutralidad).
- ácido para una valoración de ácido fuerte con base débil.
- básico para una valoración de ácido débil con base fuerte.



**Figura 13.1.** a) Curva de valoración de 25,0 ml de una disolución de HCl 0,100 M con porciones de  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol de NaOH. (La curva a trazos corresponde a la adición de porciones de 5,0 ml de NaOH 0,100 M).  
 b) Curva de valoración de 25,0 ml de una disolución de ácido acético 0,100 M con porciones de  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol de NaOH. (La curva a trazos es la del apartado a))  
 c) Curva de valoración de 25,0 ml de una disolución de amoníaco 0,120 M con porciones de  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol de HCl 0,120 M. (La curva a trazos es la del apartado a))

**Indicadores ácido-base.** El salto de pH que se produce en torno al punto de equivalencia se detecta mediante el uso de un indicador ácido-base que cambie de color al producirse el salto. Un indicador ácido-base tiene dos formas, una ácida y otra básica, de distinto color. En medio ácido predominan la forma y color ácidos, mientras que en medio básico predomina la forma y color básicos.



**Figura 13.2.** Idealmente, un indicador debería cambiar de color justo en el punto de equivalencia (pH = 7 para una valoración ácido fuerte-base fuerte como la que se muestra en la gráfica). Sin embargo, el cambio de pH es tan brusco que se puede emplear fenolftaleína. El azul de timol daría un resultado erróneo. Las áreas coloreadas muestran el intervalo de pH en el cual se produce cada cambio de color.

**Tabla 13.3. Cambios de color de los indicadores**

Indicador	Color en medio ácido	Color en medio básico	Margen de pH del cambio de color	$pK_a$ del indicador
Azul de timol	rojo	amarillo	1,2 a 2,8	1,7
Anaranjado de metilo	rojo	amarillo	3,2 a 4,4	3,4
Azul de bromofenol	amarillo	azul	3,0 a 4,6	3,9
Verde de bromocresol	amarillo	azul	4,0 a 5,6	4,7
Rojo de metilo	rojo	amarillo	4,5 a 6,0	5,0
Azul de bromotimol	amarillo	azul	6,0 a 7,6	7,1
Azul de timol	amarillo	azul	8,0 a 9,6	8,9
Fenolftaleína	incoloro	rosa	8,3 a 10,0	9,4
Alizarina	rojo	violeta	11,0 a 12,4	11,7



- b) el pH del  $\text{HNO}_2$  0,10 M es mayor de 1,0;  
 c) un tampón resiste cambios en su pH ocasionados al añadir  $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$ .  
 d) se puede destruir un tampón añadiendo gran cantidad de ácido o base fuerte.

## Problemas

### pH de disoluciones de ácidos y bases fuertes

- 13.1 Calcula el pH de las siguientes disoluciones:  
 a) HCl 0,235 M. c) HCl  $10^{-8}$  M.  
 b) NaOH 0,150 M.
- 13.2 Calcula el pH de la disolución obtenida al añadir:  
 a) 5,023 gramos de  $\text{HClO}_4$  a 0,500 l de  $\text{HClO}_4$  0,100 M. Suponer que no hay variación de volumen.  
 b) 18,5 g de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0,25 l de disolución de  $\text{Ca(OH)}_2$  0,100 M, completando la disolución con agua hasta obtener 1,000 litros.
- 13.3 Calcula el pH en cada una de las siguientes disoluciones:  
 a) 0,010 M en HCl.  
 b) 0,010 M en NaOH.  
 c)  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M en  $\text{Ca(OH)}_2$ .
- 13.4 Hallar el pH y el pOH de cada una de las siguientes disoluciones:  
 a) 0,250 moles de  $\text{HNO}_3$  en 0,250 litros de disolución.  
 b) 0,110 M en  $\text{KNO}_3$ .  
 c) 0,010 moles de NaOH en 0,100 litros de disolución.
- 13.5 Calcula la concentración en iones y el pH de las siguientes disoluciones de electrólitos fuertes:  
 a) 5,15 g de  $\text{HClO}_4$  ( $M = 100,46 \text{ g mol}^{-1}$ ) en 0,250 l de una disolución acuosa de  $\text{HClO}_4$  0,150 M.  
 b) 1,65 g de  $\text{Ba(OH)}_2$  ( $M = 171,36 \text{ g mol}^{-1}$ ) a una mezcla de 47,6 ml de una disolución acuosa de  $\text{Ba(OH)}_2$  0,0562 M y 23,2 ml de  $\text{Ba(OH)}_2$  0,100 M.

### pH de disoluciones de ácidos y bases débiles

- 13.6 Queremos tener una disolución de amoníaco de  $\text{pH} = 11,11$ . ¿Qué molaridad de  $\text{NH}_3$  necesitamos sabiendo que  $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ?
- 13.7 Calcula las concentraciones de  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$  y HF en una disolución 0,010 M en HF ( $K_a = 3,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 13.8 Calcula la concentración de  $\text{H}^+$  en una disolución 0,010 M en HCNO ( $K_a = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 13.9 ¿Cuál es la constante de disociación del HCN si en disolución 0,025 M el grado de disociación es  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ?
- 13.10 ¿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 pH de 4,5?
- 13.11 a) Calcula el 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  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M.
- 13.12 Calcula la constante de ionización del ácido acético, sabiendo que al disolver  $2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de HAc en 0,250 litros de agua, el pH resultante es 3,40.
- 13.13 Se tiene una disolución  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en un ácido monoprótico HA que está ionizado al 3,41%. Calcula:  
 a) El pH, b) El  $\text{p}K_a$ .
- 13.14 Para una disolución 0,100 M y para otra 0,030 M de ácido benzoico ( $K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , en disolución acuosa). Calcula:  
 a) el grado de disociación en ambas disoluciones, b) el pH de cada disolución.
- 13.15 Calcula la concentración en iones, el grado de disociación y el pH de las siguientes disoluciones de electrólitos débiles:

- a) 0,0200 mol l<sup>-1</sup> en HNO<sub>2</sub> ( $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>).
- b) 0,0136 mol l<sup>-1</sup> de HCNO ( $K_a = 1,2 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>).
- c) 0,150 mol l<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub> ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- 13.16 La constante de disociación del ácido láctico a 25 °C vale  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> y la del ácido benzoico  $6,0 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>. ¿Qué concentración debe tener una disolución de ácido benzoico para dar un pH igual a una disolución de ácido láctico 0,10 M?

**pH de disoluciones de ácidos polipróticos**

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

**pH de disoluciones de sales**

- 13.20 El ácido HX es un ácido débil. Si el pH de una disolución 0,500 M en NaX es 9,20, calcula la constante de ionización del ácido.
- 13.21 Calcula el pH y el porcentaje de hidrólisis existente en las siguientes disoluciones:
- a) 0,100 M de NaAc (Ac<sup>-</sup> = anión acetato, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- b)  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M de NaAc ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- c) 0,200 M NH<sub>4</sub>Cl ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- d)  $2,00 \cdot 10^{-3}$  M NH<sub>4</sub>Cl ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- 13.22 Calcula el pH y el porcentaje de hidrólisis existente en cada una de las siguientes disoluciones:
- a) 0,200 M en C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa ( $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 3,6 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- b) 0,010 M en KCN ( $K_a(\text{HCN}) = 5,0 \cdot 10^{-10}$  mol l<sup>-1</sup>).
- c) 0,050 M en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,85 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- d) 1,00 M en NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ( $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,52 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>).

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

- 13.23 Calcula la masa de NH<sub>4</sub>Cl que se debe añadir a 100 ml de NH<sub>3</sub>(aq) 6,0 M, para obtener una disolución de pH = 9,5. Suponer que no hay variación de volumen. ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,81 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- 13.24 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 ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- 13.25 Calcula el pH de las siguientes disoluciones:
- a) 0,05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) y 0,02 M NaHSO<sub>4</sub>(aq) ( $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,26 \cdot 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>).
- b) 0,20 M de NH<sub>3</sub>(aq) y 0,10 M NH<sub>4</sub>Cl(aq) ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,81 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- c) 0,10 M de NH<sub>3</sub>(aq) y 0,20 M NH<sub>4</sub>Cl(aq).

**pH de disoluciones de ácido fuerte-base fuerte**

- 13.26 Calcula el pH de una disolución de 25,0 ml de HCl 0,100 M a la que se añaden  $5,0 \cdot 10^{-4}$  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**

- 13.27 Calcula el pH de la disolución que resulta al mezclar:
- a) 20 ml de amoníaco 0,10 M y 10 ml de HCl 0,10 M ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,85 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>).
- b) 55 ml de amoníaco 0,10 M y 45 ml de HCl 0,10 M.
- 13.28 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

- a) 20 ml de NaOH 0,10 M, b) 30 ml de NaOH 0,10 M ( $K_a(\text{HAc}) = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 13.29 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?
- 13.30 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?
- 13.31 El hidróxido amónico,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 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  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?

**valoraciones ácido fuerte–base fuerte, ácido débil–base fuerte y ácido fuerte–base débil**

- 13.32 Calcula el pH en el punto de equivalencia de la valoración de 50,0 ml de disolución 0,100 M en metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) con HCl 0,100 M ( $K_b(\text{CH}_3\text{-NH}_2) = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 13.33 Calcula el pH de una disolución de 25,0 ml de HCl 0,100 M al añadir 50,0 ml de NaOH 0,100 M en porciones sucesivas de 5,0 ml, suponiendo que los volúmenes son aditivos.
- 13.34 Calcula el pH de una disolución de 25,0 ml de ácido acético 0,100 M al añadir 50,0 ml de NaOH 0,100 M en porciones sucesivas de 5,0 ml, suponiendo que los volúmenes son aditivos ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 13.35 Calcula el pH de una disolución de 25,0 ml de amoníaco 0,100 M al añadir 50,0 ml de HCl 0,100 M en porciones sucesivas de 5,0 ml, suponiendo que los volúmenes son aditivos ( $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 13.36 Si se valoran 25,0 ml de ácido benzoico 0,100 M con NaOH 0,100 M, determina el pH de la disolución cuando el volumen de NaOH añadido es:  
a) 5,0 ml, b) 25,0 ml, c) 26,0 ml ( $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).  
¿En qué instante de la valoración se tiene una disolución reguladora?. Si el bromo de cresol es un indicador cuyo  $pK = 4,95$ , ¿se podrá utilizar como tal en esta valoración?.
- 13.37 Calcula el volumen de  $\text{NH}_3$  0,100 M que hay que añadir en la valoración de 50,0 ml de HCl 0,100 M para pasar de  $\text{pH} = 2,5$  a  $\text{pH} = 8,5$  ( $K_b(\text{NH}_3) = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).

**cambios de pH en disoluciones amortiguadoras**

- 13.38 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 ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).
- 13.39 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:  
a) El pH de la disolución.  
b) El pH cuando tras agregar 0,500 moles de HCl.  
c) El pH cuando tras agregar a la disolución a) 8,0 gramos de NaOH.
- 13.40 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:  
a) inicialmente, b) si se diluye 10 veces, c) si se diluye 100 veces.

**pH y solubilidad**

- 13.41 Calcula la solubilidad del hidróxido de aluminio ( $pK_s = 33,0$ ) si el pH final es  
a)  $\text{pH} = 7,0$  y b)  $\text{pH} = 4,5$ .
- 13.42 Calcula la solubilidad del hidróxido de cinc ( $pK_s = 16,7$ ) si el pH final es  
a)  $\text{pH} = 7,0$  y b)  $\text{pH} = 6,0$ .

- 13.43 Calcula la solubilidad del fluoruro de calcio ( $K_s = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ ) a los pH mencionados ( $K_a(\text{HF}) = 6,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ):  
a) pH = 7,0 y b) pH = 3,0.
- 13.44 ¿Precipitará acetato de plata,  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ , en una disolución 0,100 M en nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$ , y 0,100 M en ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ?  $K_s[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})] = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ ,  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ .

### Soluciones a los Seminarios

- 13.1 Porque la concentración del disolvente en disoluciones diluidas es casi constante y su valor se engloba dentro del valor del producto iónico.
- 13.2 Por 100. Por 10.
- 13.3 a) ácido; b) ácido; c) básico; d) invariable; e) ácido; f) básico; g) según las  $K$ ; h) básico; i) básico; j) básico.
- 13.4 Todas hacia la derecha, excepto la última.
- 13.5 Para la a) y la c).
- 13.6 Limitándonos a escoger, por ejemplo, entre fenolftaleína ( $\text{p}K_a = 9,4$ ) y naranja de metilo ( $\text{p}K_a = 3,4$ ): a) cualquiera de los dos; b) fenolftaleína; c) naranja de metilo; d) fenolftaleína.
- 13.7 Disminuir el grado de disociación del amoníaco y el valor del pH.
- 13.8 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

- 13.1 a) pH = 0,629; b) pH = 13,176; c) pH = 6,96.
- 13.2 a) pH = 0,70; b) pH = 13,7.
- 13.3 a) pH = 2,0; b) pH = 12,0; c) pH = 10,30.
- 13.4 a) pH = 0,0, pOH = 14,0; b) pH = 7,0, pOH = 7,0; c) pH = 13,0, pOH = 1,0.
- 13.5 a)  $[\text{H}^+] = [\text{ClO}_4^-] = 0,355 \text{ mol l}^{-1}$ , pH = 0,45; b)  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,206 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{OH}^-] = 0,412 \text{ mol l}^{-1}$ , pH = 13,62.
- 13.6  $0,0932 \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.7  $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{HF}] = 8,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.8  $[\text{H}^+] = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.9  $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.10  $1,41 \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.11 a) pH = 11,210; b)  $\alpha = 0,0416$ .
- 13.12  $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.13 a) pH = 4,47, b)  $\text{p}K_a = 5,92$ .
- 13.14 Para la disolución 0,100 M, a)  $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ; b) pH = 2,60. Para la disolución 0,030 M, a)  $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-2}$ ; b) pH = 2,86.
- 13.15 a)  $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,14$ , pH = 2,55; b)  $[\text{H}^+] = [\text{CNO}^-] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,089$ , pH = 2,9; c)  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,0109$ , pH = 11,21.
- 13.16 0,21 M.
- 13.17 a)  $[\text{HSO}_4^-] = 0,139 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0109 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,161 \text{ mol l}^{-1}$ ; b) pH = 4,0.
- 13.18  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.19 pH = 1,397.
- 13.20  $K_a = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.21 a) 0,0075%, pH = 8,87; b) 0,075%, pH = 7,87; c) 0,00525%, pH = 4,98; d) 0,0525%, pH = 5,98.
- 13.22 a) pH = 8,74, 0,0027%; b) pH = 10,64, 4,4%; c) pH = 5,29, 0,010%; d) pH = 8,06, 0,000115%.
- 13.23 18,78 g.
- 13.24 4,74.
- 13.25 a) 2,4; b) 9,55; c) 8,95.
- 13.26 pH = 1,097.
- 13.27 a) pH = 9,27; b) pH = 8,61.
- 13.28 a) pH = 4,56; b) pH = 4,92.
- 13.29  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{CN}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{HCN}] = 0,499 \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.30  $[\text{H}^+] = 0,0183 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{F}^-] = 0,0183 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{HF}] = 0,482 \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.31  $[\text{NH}_4^+] = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{OH}^-] = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,182 \text{ mol l}^{-1}$ .
- 13.32 pH = 5,93.
- 13.33 1,000, 1,176, 1,368, 1,602, 1,954, 7,000, 11,959, 12,223, 12,364, 12,456, 12,523.
- 13.34 2,89, 4,15, 4,57, 4,92, 5,35, 8,72, 11,96, 12,223, 12,364, 12,456, 12,523.
- 13.35 11,127, 9,860, 9,434, 9,082, 8,656, 5,280, 2,04, 1,777, 1,636, 1,544, 1,478.
- 13.36 a) pH = 3,62, b) pH = 8,62, c) pH = 11,30. Se tiene una disolución reguladora en a). No se podrá utilizar bromo de cresol como indicador.
- 13.37 11,61 ml.
- 13.38 a) Pasa de 4,74 a 4,72; b) pasa de 4,74 a 1,50.
- 13.39 a) pH = 3,49; b) pH = 3,10; c) pH = 3,62.
- 13.40 a) pH = 4,60, b) pH = 4,60, c) pH = 4,60.
- 13.41 a)  $10^{-12} \text{ M}$ ; b)  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .
- 13.42 a)  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; b) 0,20 M.
- 13.43 a)  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; b)  $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .
- 13.44  $Q_s = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ , sí precipitará.