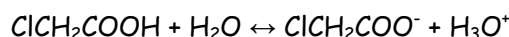


**TEMA VI: ACIDOS Y BASES**

1.- El ácido cloroacético (ClCH_2COOH) en concentración 0,01M y a 25°C se encuentra disociado en 31%. Calcular:

- La constante de disociación de dicho ácido.
- El pH de la disolución.

La reacción de disociación es:



Representando en una tabla:

	ClCH_2COOH	$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	H_3O^+
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en Equilibrio	$C(1 - \alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

La Constante de disociación será:

$$K_a = \frac{[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,01\text{mol} \cdot (0,31)^2}{1-0,31} = 1,39 \cdot 10^{-3}$$

Y el pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[0,01 \cdot 0,31] = 2,51$$

2.- Dados los siguientes pares: Acido clorhídrico - Cloruro sódico ; Acido cianhídrico - Cianuro potásico ; ácido nítrico - nitrato amónico; hidróxido amónico - cloruro amónico.

- Defina el concepto de "disolución reguladora"
- Indique que pares formarán una disolución reguladora.

a) Disolución reguladora es una disolución formada por un ácido débil y una sal derivada de él, o por una base débil y una sal derivada de ella, en la que no intervienen los ácidos o bases fuertes, y que tienen la propiedad de modificar muy poco su pH cuando se le añaden ciertas cantidades de ácido o de base.

b) Son disoluciones reguladoras:

- Acido clorhídrico - Cloruro sódico: NO, tenemos ácido Fuerte y Sal.
- Acido cianhídrico - Cianuro potásico: SI, tenemos sal y ácido débil.
- Acido nítrico - nitrato amónico: NO Sal y ácido fuerte
- Hidróxido amónico - cloruro amónico: SI, sal y base débil.

3.- Se tiene una disolución de ácido acético 0,055N. Calcular:

- El pH de la misma.
- El grado de disociación, en tanto por ciento, o porcentaje de ionización del ácido acético.
- La normalidad que debería tener una disolución de HCl para que su pH fuera igual que el de la disolución problema.

$$K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}, K_w = 3,9 \cdot 10^{-10}$$



a) Tenemos que:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

La molaridad de la concentración es $M=N$ -Val, y como la valencia del ácido acético es 1, la molaridad es igual a la normalidad:

De donde:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [CH_3COOH]} = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,055} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto, el pH:

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2,99$$

b) Como $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$, si despejamos el grado de ionización tenemos: $\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot C \cdot K_a}}{2C}$

y operando obtenemos: $\alpha = 0,018 = 1,8\%$

b) Si el pH de la disolución de HCl tiene que ser de 2,99, entonces la concentración de ión oxonio tiene que ser:

$$[H_3O^+] = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

Y como el ácido clorhídrico es un ácido fuerte que se disocia completamente, entonces la concentración del ácido es igual a la concentración del ión oxonio. Por tanto:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Y como el ácido clorhídrico tiene valencia 1, su normalidad es igual a su molaridad.

$$[HCl] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

4.- Calcular el pH de las disoluciones siguientes:

a) Disolución de ácido acético 1M. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

b) Disolución de NaOH 0,01M

c) Disolución de HCN 0,1M. $K_a = 3,9 \cdot 10^{-10}$

a) En la disolución de ácido acético tenemos:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en Equilibrio	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

De donde:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]}$$



y

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [CH_3 - COOH]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,24 \cdot 10^{-3}$$

Otra forma de calcular sería:

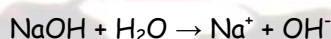
Como $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$, despejando α , obtenemos: $C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$, de donde:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot C \cdot K_a}}{2C} = 4,23 \cdot 10^{-3}$$

Y de aquí:

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2,36$$

b) En la disolución de hidróxido sódico 0,01M, como es una base fuerte, la concentración de $[OH^-]$ es igual que la de NaOH porque se disocia completamente:



Por tanto:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(0,01) = 2$$

y

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$$

c) En la disolución de HCN 0,1M, tenemos que:

$$K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HCN]}$$

Y de aquí:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [HCN]} = \sqrt{3,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 6,24 \cdot 10^{-6}$$

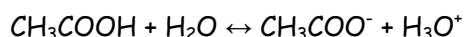
De donde:

$$pH = -\log[H_3O^+] = 5,2$$

5.- Calcular el pH de una disolución 0,2M de ácido monoprótico de $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$ que es 0,85M en la sal potásica del ácido. Ejemplo: Acido acético y acetato potásico.

En este ejercicio lo que nos preguntan es calcular el pH de una disolución amortiguadora 0,2 M de ácido acético y 0,85 M de acetato potásico.

Tenemos que:



En la ionización de la sal:

	$CH_3COO^- K^+$	\rightarrow	CH_3COO^-	K^+
Inicial	0,85M		0	0
Final	0		0,85M	0,85M



El equilibrio de disociación del ácido acético estará muy desplazado hacia la izquierda por el efecto del ión común Ac^- . Luego podemos aproximar:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{Acido}_{\text{inicial}}] = 0,2\text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Sal}_{\text{inicial}}] = 0,85\text{M}$$

De donde:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cong \frac{[\text{sal}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acido}]} = \frac{0,85\text{M} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,2\text{M}}$$

y

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{Acido}]}{[\text{sal}]} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2\text{M}}{0,85\text{M}} = 5,88 \cdot 10^{-6}$$

Por lo que:

$$\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5,88 \cdot 10^{-6}) = 5,23}$$

Si lo hubiéramos hecho de forma directa, utilizando la ecuación que vimos en clase, obtendríamos el mismo resultado: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{Acido}]} = 5,23$

- 6.- Calcular cuantos ml de una disolución 1N de hidróxido sódico serían necesarios para neutralizar 50 ml de una disolución 2N de ácido tartárico, y cuantos gramos de hidróxido sódico existen en ese volumen de disolución.

El ácido tartárico es: $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Las reacciones de neutralización se producen equivalente a equivalente, por tanto calculamos el nº de equivalentes que hay en 50 ml de disolución 2N de ácido tartárico.

$$n^\circ \text{ eq} = N \cdot V = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0,1 \text{ eq}$$

Por tanto necesitamos 0,1 eq de hidróxido sódico:

$$V = \frac{n^\circ \text{ eq}}{N} = \frac{0,1}{1} = 0,1\text{l} = 100\text{ml}$$

Los gramos de hidróxido sódico son:

$$m = n^\circ \text{ eq} \cdot P_{\text{eq}} = n^\circ \text{ eq} \cdot \frac{P_{\text{at}}}{\text{Val}} = 0,1 \text{ eq} \cdot \frac{23 + 16 + 1}{1} \text{ g / eq} = 4 \text{ g}$$

En ese volumen de disolución existen 4g de NaOH

- 7.- Una muestra de ácido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ que pesa 1,847 g, se neutraliza exactamente con 20 ml de una disolución de hidróxido sódico. ¿Cuál es la normalidad de ésta última? (Pesos atómicos: C=12, H=1, O=16)

Como ya sabemos, las reacciones de neutralización se realizan equivalente a equivalente, un equivalente de ácido neutraliza un equivalente de base y viceversa.



Vamos a calcular el nº de equivalentes que hay en 1,847 gramos de ácido benzóico:

El Peso equivalente del ácido tartárico es:

$$P_{eq} = 84 + 6 + 32 = 122 \text{ g / eq}$$

Y el número de equivalentes es:

$$n^{\circ} eq = \frac{m}{P_{eq}} = \frac{1,847 \text{ g}}{122 \text{ g / eq}} = 0,015 eq$$

Como tenemos 0,015 eq. De ácido tartárico, necesitamos 0,015 eq de hidróxido sódico para neutralizarlos.

$$\text{Por tanto: } N_b \cdot V_b = 0,015 eq \quad \rightarrow \quad N_b = \frac{0,015 eq}{0,020 l} = 0,76 eq / l = 0,76 N$$

8.- a) ¿Cuántos centímetros cúbicos de disolución de ácido clorhídrico de riqueza 40% y densidad $1,2 \text{ g/cm}^3$ hacen falta para preparar 5l de disolución 0,1N de dicho ácido?

b) Una vez preparada esa disolución, se toman 150 cm^3 y se valoran con una disolución de hidróxido sódico 0,4N, gastándose $38,5 \text{ cm}^3$ de esta última. ¿Cuál será la verdadera normalidad de la disolución de ácido clorhídrico?

a) Como tenemos el volumen y la concentración normal, calculamos en nº de equivalentes que hay en dicha disolución.

$$n^{\circ} eq = N \cdot V = 0,1 eq / l \cdot 5 l = 0,5 eq$$

De forma que para preparar esa disolución, necesitamos 0,5 eq de HCl.

Calculamos la masa de esos 0,5 eq. $m = n^{\circ} eq \cdot P_{eq} = 0,5 eq \cdot 36,5 \text{ g / eq} = 18,25 \text{ g}$

Por tanto necesitamos 18,25 gramos.

Como tenemos la densidad del HCl, calculamos cuanto volumen necesitamos:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{18,25 \text{ g}}{1,2 \text{ g / cm}^3} = 15,2 \text{ cm}^3$$

Este es el volumen de HCl que necesitaríamos para preparar la disolución problema, si su riqueza fuera del 100%, como su riqueza es del 40%, entonces necesitaremos más cantidad:

$$\frac{15,2 \text{ cm}^3}{40} = \frac{x}{100} \rightarrow \text{Necesitamos } 38 \text{ cm}^3 \text{ de HCl al } 40 \% \text{ para preparar 5l de disolución } 0,1N.$$

b) Sabiendo que en las neutralizaciones ácido base, un equivalente de ácido neutraliza uno de base y viceversa, tenemos que en el punto de equivalencia, el nº de equivalentes de ácido y de base han de ser iguales.

$$n^{\circ} eq_{acido} = n^{\circ} eq_{base} \quad \text{y como} \quad n^{\circ} eq = N \cdot V, \text{ entonces:}$$

$$N_{ac} \cdot V_{ac} = N_b \cdot V_b$$

Y de aquí:



$$N_{ac} = \frac{N_b \cdot V_b}{V_{ac}} = \frac{0,4N \cdot 38,5cm^3}{150cm^3} = 0,103N$$

9.- Una disolución de ácido sulfúrico, de concentración desconocida, se valora con una disolución 0,1N de NaOH, de la que se gastan 25,6 ml hasta que se aprecia el viraje del anaranjado de metilo. Calcular la concentración Molar de la disolución de ácido sulfúrico.

Se trata de una valoración en la que tenemos un indicador, cuando se aprecia el viraje del indicador (es cuando estamos en el punto de equivalencia), por tanto estamos en el punto de equilibrio, y ahí:

$$N_{ac} \cdot V_{ac} = N_b \cdot V_b$$

$$N_{ac} = \frac{N_b \cdot V_b}{V_{ac}} = \frac{0,1N \cdot 25,6cm^3}{20cm^3} = 0,128N$$

10.- Defina los conceptos de ácido y base según la teoría de Arrhenius. Clasificar por su acidez, de mayor a menor, las siguientes disoluciones:

- a) pH=10 b) pOH=5 c) $[OH^-]=10^{-12}M$ d) $[H^+]=10^{-6}M$

Acido según Arrhenius es toda sustancia que en disolución acuosa desprende iones H^+ , y base es toda sustancia que en disolución acuosa desprende iones $[OH^-]$

Para ordenar por acidez las 4 disoluciones, calculamos el pH de todas:

- a) pH=10
 b) pH=14-pOH=9
 c) pOH=12 \rightarrow pH=14-12=2
 d) pH=6

Por tanto de mayor a menor acidez son, c),d),b),a).

11.- El ácido ciánico (HCNO) y el ácido cianhídrico (HCN) son ácidos débiles monoproticos.

- a) Calcule el pH de una disolución 0,05M de ácido ciánico.
 b) Calcule la constante de basicidad del ión cianuro.
 c) Si tenemos 100 ml de una solución 0,1M de ácido cianhídrico y 100 ml de otra disolución de ácido ciánico de la misma concentración, ¿Cuál necesitará mas hidróxido de sodio para su neutralización?. Justifique la respuesta.

Datos: $K_a(HCNO)=2,2 \cdot 10^{-4}$; $K_a(HCN)=7,2 \cdot 10^{-10}$; $K_w=10^{-14}$

- a) Para calcular el pH del ácido ciánico:

Utilizando la ley de Ostwald, $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$, y despejando α , obtenemos: $C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$, obtenemos:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot C \cdot K_a}}{2C} = 0,064$$

Y de aquí:

$$[H_3O^+] = 3,2 \cdot 10^{-3}$$

y



$$pH = -\log[H_3O^+] = 2,49$$

b) Para calcular la constante de basicidad del ión cianuro utilizamos:

$$K_w = K_a \cdot K_b \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,39 \cdot 10^{-5}$$

c) Vamos a calcular el número de equivalentes que hay en cada una de las dos disoluciones, y como las neutralizaciones son equivalente a equivalente, la disolución que tenga más equivalentes, será la que necesite más cantidad de NaOH para su neutralización:

$$n^\circ eq_{HCNO} = N \cdot V = 0,1 \cdot 0,1N = 0,01eq$$

$$n^\circ eq_{HCN} = N \cdot V = 0,1 \cdot 0,1N = 0,01eq$$

Por tanto como las dos disoluciones tienen el mismo número de equivalentes, ambas necesitarán la misma cantidad de NaOH para su neutralización.

12.- Explique razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referidas al momento en el que se alcanza el punto de equivalencia en una valoración ácido-base.

- a) El pH de la disolución formada puede ser distinto de 7.
- b) El número de moles de ácido y de base que han reaccionado son iguales.
- c) Los volúmenes de ácido y base consumidos son iguales.

- a) Verdadero, el pH es 7 solo si ácido y base son fuertes, en cualquier otro caso puede ser perfectamente distinto de 7. Si el ácido es fuerte y la base es débil, el pH sería menor de 7. Si el ácido es débil y la base fuerte, el pH sería mayor de 7. Y si ambos son débiles puede ser ácido o básico.
- b) Falso, son iguales el número de equivalentes de ácido y de base, no el número de moles.
- c) Falso, esto solo ocurre si las disoluciones de ácido y de base tienen la misma concentración, en cualquier otro caso no. Como hemos dicho antes, las reacciones de neutralizaciones ocurren equivalente a equivalente, por tanto solo tienen que ser iguales el nº de equivalentes, no los volúmenes.

13.- Se preparan dos disoluciones de igual concentración: una con la sal sódica del ácido HA y otra con la sal sódica del ácido HB. Si la constante de disociación del ácido HB, ¿Cuál de las dos disoluciones es más básica?

En ambos casos tenemos una sal de ácido débil y base fuerte, por tanto ambas disoluciones son básicas, porque ocurre una hidrólisis y solo reacciona el ión del ácido débil.

Como el K_a del HA es mayor que el K_a del ácido HB, esta disolución será un poco más ácida, y la de HB será menos ácida y por tanto más básica.

Como $K_b = \frac{K_w}{K_a}$, el que tenga K_a mayor será el que tenga K_b menor, por tanto la disolución más básica es la de la sal de HB.

14.- Indicar razonadamente si el pH de las siguientes disoluciones es ácido, básico o neutro:

- a) Formiato sódico, b) Cloruro amónico, c) Hidróxido de bario, d) Nitrato de metilamonio.



Datos: $K_{a(\text{HCOOH})} = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{b(\text{CH}_3\text{NH}_2)} = 4,4 \cdot 10^{-4}$

- Formiato sódico:** Es una sal de ácido débil, ácido fórmico HCOOH , y una base fuerte NaOH , por tanto esta disolución será básica.
- Cloruro amónico:** Es una sal de ácido fuerte, HCl , y una base débil, NH_3 , por tanto la disolución será ácida.
- Hidróxido de bario:** Es una base fuerte, por tanto será básica, porque en disolución se disocia completamente.
- Nitrato de Metilamonio:** Es una sal de ácido fuerte, HNO_3 , ácido nítrico y una base débil el metilamonio $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, por tanto también será ácida.

15.- Se dispone de muestras puras de las siguientes sustancias: HCl , NH_4Cl , NaCl , NH_3 y NaCN . Razone a través de las reacciones químicas correspondientes, si al disolver estas sustancias en agua, se obtendrán disoluciones ácidas, básicas o neutras.

Datos: $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$

- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ Ácida
- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ Ácida
- $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow$ Neutra
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow$ Básica
- $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^- \rightarrow \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^- \rightarrow$ Básica