

## REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTONES

Desde la Antigüedad se conocen dos grupos de sustancias que comparten una serie de propiedades. A uno de ellos se les denominó ácidos (Boyle) mientras que se introdujo el término de álcali, (del árabe *al kali*, cenizas vegetales) para el otro. Mezclando una disolución ácida con otra alcalina se obtiene una sal, razón por la que a este segundo tipo de sustancias se les denominó bases, (del griego *basis*, fundamento para obtener sales).

Propiedades características de ácidos y bases:

ÁCIDOS	BASES
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poseen sabor agrio</li> <li>• Reaccionan con algunos metales desprendiendo H<sub>2</sub> gas</li> <li>• Atacan rocas carbonatadas (CaCO<sub>3</sub>) desprendiendo CO<sub>2</sub></li> <li>• Colorean determinadas sustancias denominadas indicadores</li> <li>• Sus disoluciones acuosas conducen la corriente eléctrica</li> <li>• Reaccionan con las bases neutralizando sus efectos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poseen sabor amargo</li> <li>• Reaccionan con las grasas para formar jabón</li> <li>• Colorean determinadas sustancias denominadas indicadores</li> <li>• Sus disoluciones acuosas conducen la corriente eléctrica</li> <li>• Reaccionan con los ácidos neutralizando sus efectos</li> </ul>
Los ácidos reaccionan con las bases (reacción de neutralización) produciendo sales	

Los ácidos y las bases, no sólo son sustancias frecuentes en el laboratorio o en la industria, sino que son habituales en nuestra vida diaria. En la limpieza, las disoluciones de HCl (sulfumán), de NaClO (lejía), de NH<sub>3</sub>,..., en los alimentos como el vinagre, frutas cítricas,... en productos farmacéuticos como la aspirina, bicarbonato de sodio, ... en las baterías de los coches, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ..., fertilizantes como el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, .. Tampoco nos podemos olvidar de los problemas medioambientales causados en zonas altamente industrializadas debido a la presencia de algunas de estas sustancias (lluvia ácida, mal de la piedra...)

### Teoría de Arrhenius

Las características que hemos indicado anteriormente no son lo suficientemente rigurosas como para explicar los conceptos de ácido y base. Desde el s.XVIII ya se intentó encontrar alguna relación entre las propiedades de estas sustancias y sus correspondientes composiciones químicas de forma que se dispusiera de conceptos objetivos con las que relacionar estos compuestos.

Científicos como Boyle, Lavoisier (que consideró erróneamente que el oxígeno formaba parte de todos los ácidos), Davy (quien afirmó que el carácter ácido de un compuesto se debía a la presencia de hidrógeno), Faraday (descubriendo que las disoluciones acuosas de ácidos y bases conducen la corriente eléctrica) pusieron las bases de las teorías acerca del comportamiento y naturaleza de estas sustancias.

Svante Arrhenius (1859-1927), basándose en el hecho de que las disoluciones de ácidos, bases y sales conducen la corriente eléctrica, presentó su **teoría de la disociación iónica** según la cual estas sustancias, que reciben el nombre de **electrólitos**, al disolverse en agua se disocian en iones positivos y negativos.

a) Electrólitos Iónicos son los que están formados por iones y al disolverse en agua *se disocian* en ellos (NaCl)

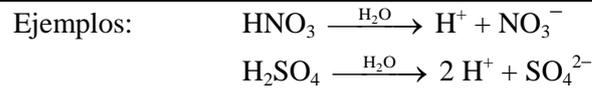
b) Electrólitos Moleculares. Constituidos por moléculas que al disolverse en agua *se ionizan* formando iones (HCl)



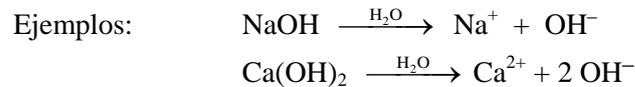
Para Arrhenius:

• un **ácido** es toda sustancia que, en disolución acuosa, se disocia produciendo iones hidrógeno o protones, **H<sup>+</sup>**



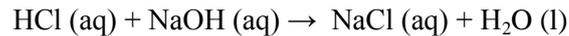


• y una **base** es toda sustancia que, al disolverse en agua, se disocia produciendo iones hidróxido  $\text{OH}^-$  (hidroxilo u oxidrilo)

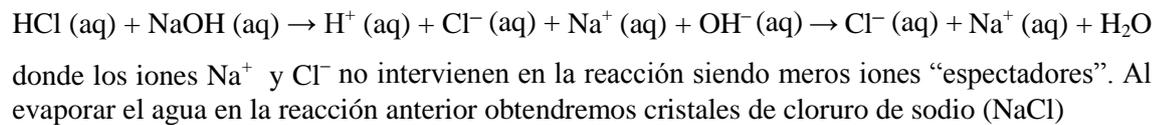


La reacción de **neutralización** se produce cuando un ácido se combina con una base formándose una sal y agua.

Por ejemplo, cuando el ácido clorhídrico reacciona con el hidróxido de sodio:



En realidad la *reacción de neutralización se debe a la combinación de iones  $\text{H}^+$  con iones  $\text{OH}^-$  para formar agua*, con la consiguiente formación de la sal. De esta forma, la anterior reacción de neutralización podríamos representarla:



AB1.- De acuerdo con la teoría de Arrhenius, representa la ecuación de disociación iónica de los siguientes compuestos: Ácido fluorhídrico, hidróxido de potasio, ácido fosfórico, hidróxido de hierro (III), ácido carbónico e hidróxido de magnesio.

AB2.- Indica el ácido y la base cuya neutralización produce las siguientes sales: Fluoruro de litio, sulfuro de potasio, nitrato de sodio, sulfato de cobre (II), fosfato de bario y sulfato de aluminio.

AB3.- ¿A qué crees que se debe que la entalpía estándar molar de neutralización del NaOH con el HCl sea la mitad que la de la neutralización de ese mismo ácido con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ?

La teoría de Arrhenius presenta algunas limitaciones:

- condiciona el comportamiento ácido o básico de las sustancias neutras cuando éstas se encuentran disueltas en agua
- no explica el comportamiento básico de sustancias como el  $\text{NH}_3$  o el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ni el marcado carácter ácido de especies como el  $\text{CO}_2$  o  $\text{SO}_3$

Por otra parte, en las disoluciones acuosas se sabe que el ion  $\text{H}^+$  no aparece aislado sino que tiende a rodearse de moléculas de agua. Con frecuencia se encuentra unido a una molécula de agua formando el **ion hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$** .

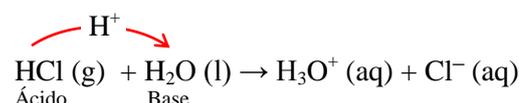
## Teoría de Brönsted - Lowry

En 1923, el danés J. N. Brönsted y el inglés T. M. Lowry propusieron, simultánea e independientemente, una teoría sobre la naturaleza y comportamiento de los ácidos y las bases que ampliaba la propuesta anteriormente por Arrhenius. Según esta nueva teoría:

- Una sustancia se comporta como **ácido** cuando es capaz de **ceder** protones ( $\text{H}^+$ ) a otra sustancia
- Una especie química se comporta como **base** cuando es capaz de **aceptar** un protón ( $\text{H}^+$ ) de otra sustancia

La tendencia a transferir protones marca la característica ácida de una sustancia, mientras que la de aceptarlos marca la básica.

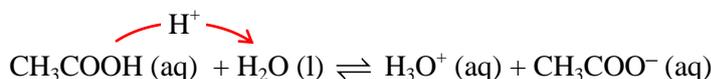
Así, cuando el HCl se disuelve en agua, éste se comporta como ácido cediendo un protón al agua que, de esta manera, se comporta como base aceptándolo:



Los conceptos de ácido y base son complementarios. La sustancia que actúa como ácido cediendo protones sólo puede hacerlo si se encuentra en presencia de otra especie que sea capaz de aceptarlos. A su vez, una sustancia se comportará como base aceptando protones si se encuentra ante otra especie que tenga tendencia a transferirlos.

Algunas disoluciones acuosas de compuestos que actúan como ácidos o como bases presentan una conductividad eléctrica mucho menor que la que deberían mostrar si todas sus moléculas se encontrasen disociadas.

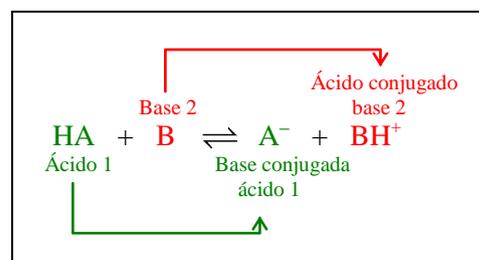
Por ejemplo, en las disoluciones acuosas del ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), en las que *no todas* sus moléculas se encuentran disociadas, se establece el siguiente equilibrio dinámico:



Como podemos observar, en la reacción directa el ácido acético cede un protón al agua que se comporta como una base, mientras que en la reacción inversa, es el ion hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , quien se comporta como ácido transfiriendo un protón al ion acetato que de esta manera actúa como una base.

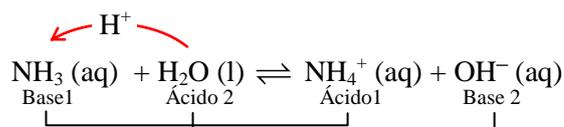
Al conjunto formado por un ácido y una base que sólo se diferencian en un protón, como es el caso del ácido acético y el ion acetato ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), se le denomina **par ácido/base conjugado**: decimos que el ion acetato es la base conjugada del ácido acético del mismo modo que el ion hidronio es el ácido conjugado del agua cuando ésta se comporta como base.

En general, si una especie (HA) se comporta como un ácido transfiriendo un protón, la especie resultante ( $\text{A}^-$ ) será su base conjugada adquiriendo la capacidad de captar un protón. De igual forma una especie (B), que se comporte como base aceptando un protón, se transformará en otra ( $\text{BH}^+$ ), que será su ácido conjugado, con capacidad para cederlo.

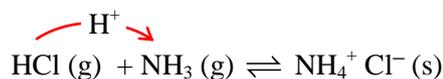


De esta forma, la reacción de neutralización consiste en la transferencia de un protón desde la sustancia que actúa como ácido a la que lo hace como base, dando lugar a la base conjugada del ácido y al ácido conjugado de la base. En este tipo de reacciones intervienen dos pares ácido/base conjugados.

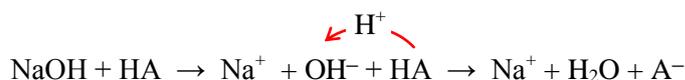
La teoría Brönsted-Lowry también es capaz de explicar el carácter básico de sustancias que, como el amoníaco, no podía interpretar la de Arrhenius:



El comportamiento ácido o básico de las sustancias no queda limitado a que éstas se encuentren en disolución acuosa. Son válidas para cualquier disolvente:



Los hidróxidos, como lo eran para Arrhenius, son bases de Brönsted-Lowry. Aunque no aceptan protones, se disocian produciendo iones  $\text{OH}^-$  que sí son capaces de captarlos:



AB4.- Escribir la fórmula y nombrar las bases conjugadas de los siguientes ácidos:  $\text{HBr}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$

AB5.- Formular y nombrar los ácido conjugados de las siguientes bases:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

AB6.-Completar las siguientes reacciones, indicando el carácter ácido o básico de cada especie:



En los ejemplos vistos anteriormente hemos podido comprobar como el agua puede presentar un doble comportamiento: en unos casos actúa como base captando  $H^+$  (como cuando reacciona con el HCl) y en otros como ácido cediéndolo (reacción con el amoníaco). A las sustancias que, como el agua, se comportan unas veces como ácidos y otras como bases se les denomina **anfóteros** o **anfólitos**.

El ion hidrogenosulfuro ( $HS^-$ ) es un anfótero porque puede actuar:

- como base:  $HS^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2S + H_2O$
- como ácido:  $HS^- + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + S^{2-}$

TEORÍA	Arrhenius	Brönsted-Lowry
Ácido	En agua, da $H^+$	Cede $H^+$
Base	En agua da $OH^-$	Capta $H^+$
Neutralización	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$
Disolvente	Agua	Cualquiera

La teoría de Brönsted-Lowry, aunque supuso una ampliación de la de Arrhenius, no puede explicar el comportamiento de determinados compuestos que, aunque no contienen hidrógeno se comportan como ácidos.

G. Lewis amplió el concepto de ácido y base desarrollando una nueva teoría en términos de estructura electrónica, en la cual:

- Ácido es toda sustancia que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente dativo y
- Base es toda sustancia que es capaz de ceder un par de electrones

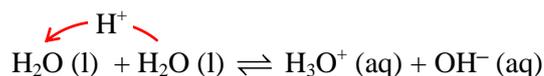
La reacción de neutralización de un ácido y una base Lewis consistirá, por tanto, en la formación de un enlace covalente coordinado.

## Ionización del agua.

Aunque las reacciones ácido-base pueden producirse en cualquier disolvente, centraremos nuestro estudio a las que, como en los seres vivos, transcurren en medio acuoso.

Experimentalmente se comprueba que, aunque en pequeña proporción, el agua conduce la corriente eléctrica. Esta propiedad implica la existencia de iones que, aunque sea en pequeña cantidad, provienen del equilibrio de su propia ionización.

En la reacción de **autoionización** del agua, una pequeña proporción de moléculas reaccionan entre sí para dar iones  $OH^-$  y  $H_3O^+$ ; unas moléculas actúan como ácido cediendo protones a otras, que se comportan como bases, estableciéndose el siguiente equilibrio:



Para este proceso la constante de equilibrio adopta la forma:

$$k = \frac{[H_3O^+].[OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Como la cantidad de moléculas de agua disociadas es muy pequeña, podemos considerar prácticamente constante la  $[H_2O]$  y englobar el término  $[H_2O]^2$  con k.

Representando el término  $k.[H_2O]^2$  por  $k_w$ , obtenemos la expresión:

$$K_w = [H_3O^+].[OH^-]$$

El valor de esta constante ( $K_w$ ) recibe el nombre de **producto iónico del agua**. Su valor, que como la de cualquier equilibrio varía con la temperatura, es  $1.10^{-14}$ , a 25 °C.

En el equilibrio de autoionización del agua, por cada ion  $H_3O^+$  formado se obtiene otro ion  $OH^-$ . Por lo tanto, en el agua pura, las concentraciones molares de ambos iones serán iguales y, teniendo en cuenta el valor de  $k_w$ :

$$K_w = [H_3O^+].[OH^-] \Rightarrow \text{como } [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+]^2 = 1.10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = 1.10^{-7} \text{ M}$$

- Las disoluciones acuosas que cumplen esta condición se denominan **disoluciones neutras**.

- Si al agua pura le añadimos una sustancia que incremente la concentración de iones  $H_3O^+$ ,

Variación de $k_w$ con la temperatura	
0 °C	$1,14.10^{-15}$
10 °C	$2,92.10^{-15}$
20 °C	$6,8.10^{-15}$
30 °C	$1,47.10^{-14}$
40 °C	$2,92.10^{-14}$

el equilibrio de autoionización del agua se desplazará "hacia la izquierda". Para alcanzar de nuevo el equilibrio, la concentración de iones  $\text{OH}^-$  deberá disminuir logrando, de esa forma, mantener constante el producto iónico del agua. Estas disoluciones se denominan **disoluciones ácidas** y en ellas:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-], \text{ es decir } [\text{H}_3\text{O}^+] > 1.10^{-7} \text{ M y } [\text{OH}^-] < 1.10^{-7} \text{ M}$$

- Si por el contrario, adicionamos una sustancia que aumente la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , obtendremos **disoluciones básicas**. Siguiendo un razonamiento análogo al anterior:

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 1.10^{-7} \text{ M y } [\text{OH}^-] > 1.10^{-7} \text{ M}$$

D. Neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.10^{-7} \text{ M};$	D. Ácida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1.10^{-7} \text{ M};$	D. Básica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1.10^{-7} \text{ M}$
--	---	---

Para facilitar los cálculos con los valores de las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  en las disoluciones acuosas el químico danés S. Sørensen introdujo, en 1909, el concepto de pH.

Se define **pH** de una disolución como el **logaritmo decimal de la concentración molar de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  cambiado de signo**:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

A partir de esta definición, tendremos, a 25 °C, que una disolución:

- será neutra si su pH es igual a 7

- será ácida si su  $\text{pH} < 7$

- será básica si su  $\text{pH} > 7$

De modo similar se puede hablar de pOH, al que se define como:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

Partiendo del valor de  $K_w$  se cumple, a 25 °C, que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1.10^{-14},$$

tomando logaritmos y cambiando de signo:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14 \Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

En la tabla adjunta se puede observar el pH de algunas sustancias de uso cotidiano.

1	Jugos gástricos
2	Zumo de limón
3	Vinagre Refresco de cola
	Vino Naranjas
4	Tomate
5	Lluvia ácida
6	Orina humana Leche de vaca
7	Agua pura
	Sangre humana Huevos
8	Agua del mar
	Bicarbonato
9	
10	Pasta de dientes
	Leche de magnesia
11	
12	
13	Amoniaco casero
14	

pH de algunas sustancias comunes

AB7.- Calcula el pH y pOH de las siguientes disoluciones: a) zumo de limón ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.10^{-3} \text{ M}$ ); b) limpiador amoniacal ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,26.10^{-11} \text{ M}$ ). Indica en cada caso si son ácidas o básicas. Sol: 2,3 y 11,7; 10,9 y 3,1

AB8.- El pH aproximado de las lágrimas es de 7,4. Calcula las  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$  Sol:  $4.10^{-8} \text{ M}$ ,  $2,5.10^{-7} \text{ M}$

*Ejemplo resuelto 1.- Calcula las concentraciones de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  en agua a 30 °C, sabiendo que, a esa temperatura, el pH es 6,77. Determina el producto iónico del agua a 30 °C*

$$\text{De la definición de } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,77 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,77} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7.10^{-7} \text{ M}$$

Como en agua pura:  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = 1,7.10^{-7} \text{ M}$$

Por lo que el producto iónico del agua a 30 °C será:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = (1,7.10^{-7})^2 = 2,88.10^{-14}$$

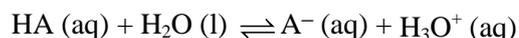
## Fuerza de ácidos y bases.

• Según la teoría de Brønsted-Lowry un ácido es toda sustancia que tiene capacidad de ceder protones y una base de captarlos. Un ácido será más fuerte cuanto mayor sea su tendencia a transferir protones, del mismo modo que una base será tanto más fuerte cuanto mayor sea su capacidad de aceptarlos.

La capacidad de un ácido para ceder protones se encuentra influenciada por la tendencia de la base con la que reacciona para aceptarlos y viceversa. Hablaremos, pues, de **fuerza relativa** de ácidos y bases. Así, por ejemplo, el ácido acético se comporta como un ácido débil con el agua mientras que con la metilamina se comporta como un ácido fuerte (Un ácido será fuerte cuando su base conjugada presente un carácter menos básico que el disolvente)

Para establecer una escala relativa sobre la fortaleza de ácidos y bases es necesario determinar una sustancia de referencia. En las disoluciones acuosas esta sustancia es el agua.

En las disoluciones diluidas la fuerza de un ácido (HA) estará relacionada con la tendencia de éste a ceder protones al agua. Cuanto más desplazado “hacia la derecha” se encuentre el equilibrio



mayor será la fortaleza del ácido HA. La constante de equilibrio para este proceso viene dada por la expresión:

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

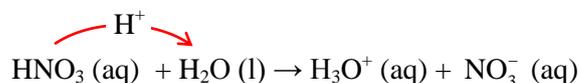
Como en las disoluciones diluidas, la concentración del agua puede considerarse constante, podemos englobarla en la k, obteniendo la ecuación:

$$k_a = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

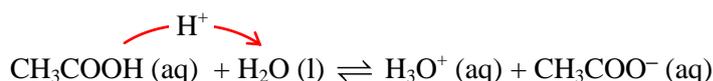
donde  $k_a$ , que recibe el nombre de constante de ionización del ácido o **constante de acidez**, nos informará sobre la fortaleza de un ácido.

Cuanto mayor sea  $k_a$ , mayor será la fracción de moléculas de HA que se habrán ionizado cediendo un protón al agua y más fuerte será el ácido:

- Ácidos como el clorhídrico, nítrico, perclórico que se encuentran completamente ionizados son **ácidos fuertes**: tienen una  $k_a$  muy elevada.



- Los **ácidos débiles**, como el ácido acético, poseen una  $k_a$  pequeña. Sólo una pequeña fracción de sus moléculas reaccionan con las del agua; estos ácidos se encuentran poco ionizados existiendo un equilibrio entre las moléculas no ionizadas y los correspondientes iones



Siendo la constante de acidez, para este equilibrio:

$$k_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Otros ácidos débiles (Tabla 1) son el ácido nitroso, el ácido benzoico, ácido carbónico, hipobromoso ... que presentan constantes de acidez muy pequeñas.

Es importante distinguir entre *ácido fuerte* y *ácido concentrado*: el HCl, que es un ácido fuerte, pueden encontrarse concentrado (5 M) o diluido (0,05 M) mientras que el ácido fosfórico, que es débil, puede encontrarse concentrado (6 M) o diluido (0,01 M)

### Fuerza de los ácidos y su estructura.

Si comparamos la fortaleza de distintos ácidos, en las mismas condiciones de concentración y temperatura, las diferencias que se encuentren estarán relacionadas con sus estructuras moleculares.

Cuanto más fácil resulte romper el enlace entre el H y el resto de la molécula más fuerte será el ácido. Este enlace se encuentra polarizado y al romperse, debido a la atracción que sobre el H ejercen las moléculas del disolvente, el elemento electronegativo unido al H se quedará con el

par de electrones compartido liberando el átomo de H en forma de  $H^+$ . Cuanto más polarizado se encuentre el enlace con el H, con mayor facilidad se cederá el  $H^+$  y mayor será la fortaleza del ácido

- En los hidrácidos, el H se encuentra unido a un elemento muy electronegativo. El enlace con el H será más polar cuanto más electronegativo y de menor tamaño sea el elemento con el que se encuentre enlazado.

En orden creciente de acidez:  $HI < HBr < HCl$

- En los oxácidos, cuanto mayor sea la tendencia del O unido al H de atraer hacia sí el par de electrones compartido, más polar será el enlace O-H y con mayor facilidad se desprenderá el  $H^+$ . El ácido será más fuerte.

Cuanto más electronegativo sea el conjunto formado por el resto de la molécula unido al hidrógeno ácido, mayor será la polaridad del enlace O-H. Para oxácidos con igual número de O la fortaleza del ácido aumentará al hacerlo la electronegatividad del no metal y para los formados por un mismo no metal, la fuerza del ácido se incrementará al hacerlo el número de átomos de O

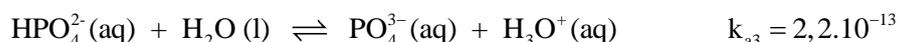
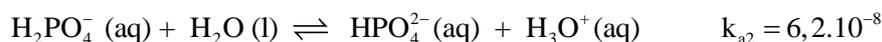
En orden creciente de acidez: a)  $H_2TeO_4 < H_2SeO_4 < H_2SO_4$

b)  $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$

### Ácidos polipróticos.

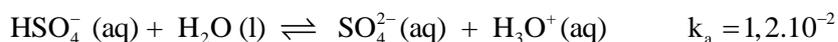
Son aquellos cuyas moléculas pueden ceder más de un protón. Los protones no se ceden todos a la vez, sino que lo hacen en etapas sucesivas. Cada una de éstas se caracteriza por una constante de acidez diferente.

Por ejemplo, el ácido fosfórico puede ceder tres protones, lo que dará lugar a la existencia de tres equilibrios de ionización consecutivos:

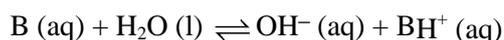


Las constantes de acidez de los sucesivos procesos suelen ser cada vez más pequeñas, poniendo de manifiesto que las especies que se ionizan en ellos se comportan como ácidos cada vez más débiles. En el ejemplo visto sólo en la primera ionización se producirán cantidades apreciables de iones  $H_3O^+$

En el caso del  $H_2SO_4$  la primera ionización es total comportándose como un ácido fuerte. Sin embargo la especie  $HSO_4^-$  ya se comporta como un ácido débil (tabla1) siendo su ionización parcial.



• Del mismo modo que ocurriría con los ácidos, la fortaleza de una base estará relacionada con la tendencia a aceptar protones. Cuanto más desplazado “hacia la derecha” se encuentre el equilibrio



mayor será la fortaleza de la base B. La constante de equilibrio para este proceso viene dada por la expresión:

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

Como en las disoluciones diluidas, la concentración del agua puede considerarse constante, podemos englobarla en la k, obteniendo la ecuación:

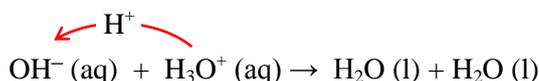
$$k_b = k \cdot [H_2O] = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]}$$

donde  $k_b$ , que recibe el nombre de constante de ionización de la base o **constante de basicidad**, nos informará sobre la fortaleza de una base.

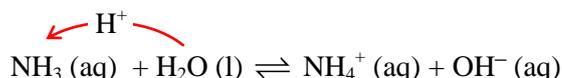
Cuanto mayor sea  $k_b$ , mayor será la fracción de moléculas de B habrán captado protones del agua y más fuerte será la base:

- Bases como el NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, que se encuentran completamente ionizadas, son **bases fuertes**: tienen una  $k_b$  muy elevada.

En una disolución acuosa de NaOH este compuesto se encuentra totalmente ionizado en Na<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>. Es este último ion quien realmente se comporta como base, mientras que el Na<sup>+</sup> actúa como mero espectador:



- Las **bases débiles**, como el amoníaco, poseen una  $k_b$  pequeña. Sólo una pequeña fracción de sus moléculas reaccionan con las del agua; estas bases se encuentran poco ionizadas existiendo un equilibrio entre las moléculas no ionizadas y los correspondientes iones



Siendo la constante de basicidad, para este equilibrio:

$$k_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (a } 25^\circ \text{C)}$$

Otras bases débiles son algunos de los derivados del amoníaco (aminas) que presentan constantes de basicidad muy pequeñas.

### Cálculo de pH en disoluciones de ácidos o bases

*Ejemplo resuelto 2.- A 100 ml de una disolución de HCl 0,1 M le añadimos agua hasta completar un volumen de medio litro ¿cuál será el pH final?*

Calculamos los moles de HCl presentes en la disolución final, que serán los existentes en los 100 ml iniciales:

$$\text{A partir de } M = \frac{n}{V} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{En la disolución final la } [\text{HCl}] \text{ será: } M = \frac{n}{V} = \frac{0,01 \text{ mol HCl}}{0,5 \text{ litros}} = 0,02 \text{ M}$$

Como en agua el HCl actúa como un ácido fuerte, se encontrará totalmente ionizado (cada mol de HCl proporcionará un mol de Cl<sup>-</sup> y otro de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>):

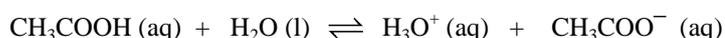
	HCl (aq) + H <sub>2</sub> O (l) →	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ Cl <sup>-</sup> (aq)
Molaridad inicial	0,02	-	-
Variación de molaridad	- 0,02	+ 0,02	+ 0,02
Molaridad Final	-	0,02	0,02

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,02) = 1,7 \text{ (disolución muy ácida)}$$

*Ejemplo resuelto 3.- ¿Cuál será el pH de una disolución 0,5 molar de ácido acético?  $k_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$*

(Como la ionización de un ácido o base débil es un el proceso de equilibrio, los cálculos para hallar concentraciones de las especies presentes en él serán similares a los vistos en la unidad de Equilibrio Químico)

Como el ácido acético es un ácido débil, al disolverse en agua se establecerá el siguiente equilibrio:



Por cada mol de ácido acético que reacciona con agua se forma un mol de iones acetato y otro de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Si denominamos por x los mol/litro de ácido que reaccionan con agua y despreciamos los iones hidronio que proceden de la autoionización del agua por ser una cantidad mucho menor que los que provienen de la ionización del ácido:

	$\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{(aq)}$	
Molaridad inicial	0,5	$10^{-7}$ (*)	-
Variación de molaridad	- x	+ x	+ x
Molaridad Final	$0,5 - x$	x	x

(\*) que proviene de la autoionización del agua, y se considera despreciable excepto para ácidos que proporcionan una concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  menor de  $10^{-7}$  (ácidos muy débiles o muy poco concentrados)

Sustituyendo los valores de las concentraciones molares finales en la expresión de la constante de equilibrio para el ácido acético obtendremos:

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

Al tratarse de la ionización de un ácido débil la concentración, x, que se disocia es muy pequeña y podemos aproximar  $0,5 - x \approx 0,5$ , de este modo la ecuación a resolver será:

$$1,8 \cdot 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,5} \Rightarrow x = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

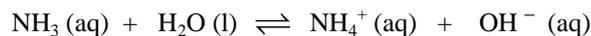
Por lo que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , y de acuerdo con la definición de pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3 \cdot 10^{-3}) = 2,52$$

Se puede comprobar que el valor de x que se obtendría sin realizar la aproximación ( $2,99 \cdot 10^{-3}$ ) difiere muy poco del resultado hallado. Podemos dar por correcta  $0,5 - x \approx 0,5$  puesto que  $3 \cdot 10^{-3} \ll 0,5$

*Ejemplo resuelto 4.- Si el pH de una disolución de amoníaco es de 11,48 ¿cuál es su concentración molar?  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . ¿Qué concentración debería tener una disolución de NaOH para tener ese mismo pH?*

- Como el amoníaco es una base débil, al disolverse en agua se establecerá el siguiente equilibrio:



Por cada mol de amoníaco que reacciona con agua se forma un mol de iones amonio y otro de iones  $\text{OH}^-$ .

Si denominamos por x los mol/litro de  $\text{NH}_3$  que reaccionan con agua y despreciamos los iones hidroxilo que proceden de la autoionización del agua por ser una cantidad mucho menor que los que provienen de la ionización de la base:

	$\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$	
Molaridad inicial	c	-	-
Variación de molaridad	- x	+ x	+ x
Molaridad Final	$c - x$	x	x

La expresión de la constante de basicidad para este equilibrio será:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(x) \cdot (x)}{(c - x)} \quad (*)$$

Como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow 11,48 + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 2,52 = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2,52} = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ M} = x$$

Sustituyendo el valor de x en la expresión de la constante de equilibrio para el amoníaco (\*) obtendremos:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(3,02 \cdot 10^{-3})^2}{(c - 3,02 \cdot 10^{-3})} \Rightarrow c = 0,51 \text{ M}$$

- El NaOH es una base fuerte que se encuentra totalmente disociada en agua:  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$  (cada mol de NaOH dará un mol de  $\text{OH}^-$ )

Como  $\text{pOH} = 14 - 11,48 = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{NaOH}]$  (al tratarse de una base fuerte será necesaria una concentración mucho menor para alcanzar un pH igual de básico que en el de la disolución de amoníaco)

Al igual que sucedía con los de los gases, los equilibrios de ácidos y bases pueden describirse mediante el **grado de disociación ( $\alpha$ )**, que nos informa de cuál es la fracción que se disocia en estos compuestos:

$$\alpha = \frac{\text{concentración de ácido (o base) que se disocia}}{\text{concentración de ácido (o base) inicial}};$$

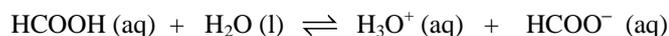
frecuentemente se da el porcentaje de disociación ( $\alpha \cdot 100$ )

A partir de la definición:  $0 < \alpha < 1$  y  $0 \% < \text{porcentaje de disociación} < 100 \%$ .

Para ácidos o bases fuertes  $\alpha$  es prácticamente igual a 1 (se encuentran totalmente disociados), mientras que en los ácidos o bases débiles toma valores mucho más pequeños.

*Ejemplo resuelto 5.- Calcula el grado de disociación y pH de medio litro de una disolución que contiene 3,45 g de ácido fórmico (metanoico).  $k_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$*

- El ácido fórmico es un ácido débil, por lo que al disolverse en agua se establecerá el siguiente equilibrio:



Calculamos la concentración inicial del ácido fórmico:

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow [\text{HCOOH}] = \frac{3,45 \text{ g} / 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,5 \text{ litros}} = 0,15 \text{ M}$$

Por cada mol de ácido que se disocia se forma un mol de iones formiato y otro de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Si denominamos por  $x$  los mol/litro de ácido que se disocian (despreciando los iones hidronio que proceden de la autoionización del agua por ser una cantidad mucho menor que los que provienen de la ionización del ácido):

Por definición:  $\alpha = \frac{\text{concentración de ácido que se disocia}}{\text{concentración de ácido inicial}} = \frac{x}{0,15} \Rightarrow x = 0,15 \cdot \alpha$

Completando nuestra tabla en función de  $\alpha$ :

	$\text{HCOOH (aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O ( )}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$	$+$	$\text{HCOO}^- \text{ (aq)}$
Molaridad inicial	0,15				-		-
Variación de molaridad	- 0,15 $\cdot$ $\alpha$				+ 0,15 $\cdot$ $\alpha$		+ 0,15 $\cdot$ $\alpha$
Molaridad Final	0,15 - 0,15 $\cdot$ $\alpha$				0,15 $\cdot$ $\alpha$		0,15 $\cdot$ $\alpha$

Sustituyendo los valores de las concentraciones molares finales en la expresión de la constante de equilibrio para el ácido metanoico obtendremos:

$$k_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,15 \cdot \alpha) \cdot (0,15 \cdot \alpha)}{(0,15 - 0,15 \cdot \alpha)} = \frac{0,15 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \Rightarrow$$

Al tratarse de un ácido débil el grado de disociación,  $\alpha$ , será muy pequeño y podemos aproximar  $1 - \alpha \approx 1$ . De esta manera la ecuación a resolver será:

$$1,8 \cdot 10^{-4} = 0,15 \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = 3,46 \cdot 10^{-2} \quad (3,46 \%)$$

- La  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,15 \cdot \alpha = 0,15 \cdot 3,46 \cdot 10^{-2} = 5,19 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , y de acuerdo con la definición de pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5,19 \cdot 10^{-3}) = 2,28$$

(Sin hacer la aproximación de  $1 - \alpha = \alpha$ , el valor del grado de disociación hubiese sido de  $3,4 \cdot 10^{-2}$  y el pH obtenido de 2,29)

AB9.- Preparamos una disolución disolviendo 2 g de NaOH en agua hasta completar un volumen de medio litro ¿cuál será su pH? ¿Y si la disolución hubiese sido preparada con la misma masa pero utilizando hidróxido de magnesio? Sol: 13; 13,13

AB10.- Indica, paso a paso, cómo prepararías 2 litros de disolución de  $\text{HNO}_3$  de pH = 1 partiendo de: a) una disolución de ese ácido 0,5 M y b) uno comercial del 64 % de riqueza y 1,45 g/ml de densidad. Sol: 0,4 l; 13,58 ml

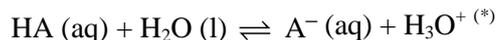
AB11.- Indica el pH de 250 ml de una disolución preparada disolviendo 630 mg de ácido acetilsalicílico (ácido monoprótico que es el principio activo de la aspirina) en agua.  $k_a(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 3,27 \cdot 10^{-4}$  Sol: 2,7

AB12.- Calcula la concentración molar de una disolución de ácido hipocloroso si éste se encuentra disociado en un 2 %. (Consultar la Tabla 1) ¿qué pH tendrá esa disolución? Sol:  $7,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 5,83

Hasta el momento en los equilibrios de ácidos y bases débiles hemos considerado que los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  procedían, exclusivamente de estos compuestos, despreciando los resultantes de la autoionización del agua. Sin embargo, si tenemos una disolución acuosa de un ácido (o una base) en la que la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (o  $[\text{OH}^-]$ ) sea menor que  $10^{-7} \text{ M}$ , habremos de tener en cuenta la contribución del agua.

**Relación entre la fuerza de los ácidos y bases conjugados.**

Si HA es un ácido débil, su equilibrio de disociación en agua



se encontrará muy poco desplazado “hacia la derecha”; predominará el proceso inverso, en el que A<sup>-</sup> captará un protón, portándose como una base fuerte. El mismo razonamiento podemos aplicar al caso de las bases, para llegar a la conclusión de que:

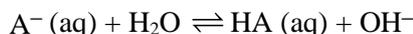
- Cuanto más fuerte sea un ácido (mayor  $k_a$ ) más débil será su base conjugada y
- cuanto más débil sea una base (menor  $k_b$ ) más fuerte será su ácido conjugado.

Se puede establecer una dependencia entre las fortalezas de los ácidos y sus bases conjugadas a partir de la relación entre sus correspondientes constantes.

En el equilibrio (\*) la  $k_a$  para el ácido HA, vendrá dada por la expresión:

$$k_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad (1)$$

Donde A<sup>-</sup> es su base conjugada. Ésta podrá reaccionar con agua, captando un protón, estableciéndose el equilibrio:



Siendo, entonces, el valor de su constante de basicidad,  $k_b$ , igual a:

$$k_b = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (2)$$

Multiplicando las expresiones (1) y (2):

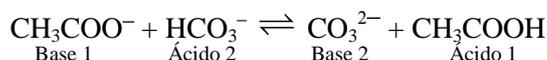
$$k_a \cdot k_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_w$$

$$\boxed{k_a \cdot k_b = k_w}$$

relación que nos permitirá conocer la constante de acidez o basicidad de una especie conocida la de su base o ácido conjugado.

**Fuerza relativa de ácidos y bases**

Las constantes de acidez (o basicidad) nos van a permitir determinar en qué sentido se encontrará desplazado un equilibrio cuando en él participan especies que pueden actuar como ácidos o como bases. El siguiente equilibrio se encontrará desplazado en uno u otro sentido según la fortaleza de las sustancias presentes que actúan como ácido; en él pueden actuar como ácido el ion hidrogenocarbonato (reacción “hacia la derecha”) o el ácido acético (equilibrio “hacia la izquierda”)



Como el CH<sub>3</sub>COOH es más fuerte como ácido (Tabla 1) que el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> el anterior equilibrio se encontrará desplazado “hacia la izquierda”. Podemos comprobarlo calculando la constante de equilibrio:

$$k_e = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}$$

Multiplicando y dividiendo por [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], agrupando términos y sustituyendo los valores de las constantes de los ácidos que intervienen en el equilibrio:

$$k_e \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{k_a(\text{HCO}_3^-)}{k_a(\text{CH}_3\text{COOH})} \Rightarrow$$

$$k_e = \frac{5,6 \cdot 10^{-11}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 3,1 \cdot 10^{-6}$$

Cuyo valor nos informa de que el equilibrio estudiado se encontrará muy poco desplazado “hacia la derecha”.

*Un equilibrio ácido-base se encontrará desplazado en el sentido en que el ácido más fuerte (el de mayor valor de  $k_a$ ) sea el que ceda el protón*

AB13.- A) ¿Hacia dónde se encontrará desplazado el siguiente equilibrio? (Tabla1)  $\text{HSO}_4^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$

B) Sabiendo que el siguiente equilibrio  $\text{HCN} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{HClO}$  se encuentra desplazado “hacia la izquierda” razona si el ácido cianhídrico es más fuerte que el ácido hipocloroso.

En Tabla 1 se indica que las  $k_a$  del  $\text{HClO}_4$ , del  $\text{HNO}_3$ , del  $\text{HCl}$ ,... son “muy grandes”, es decir, se trata de ácidos fuertes que en agua se encuentran completamente disociados. Pero ¿tienen todos ellos la misma fortaleza? Parece razonable pensar que debido a su diferente estructura, no sea así. Como el agua se comporta frente a ellos como una base fuerte reteniendo con intensidad el protón que le ha cedido el ácido, todos ellos se encuentran prácticamente disociados. Para estos ácidos el agua se comporta como un *disolvente nivelador*.

El uso de otro disolvente que tuviesen un comportamiento básico más débil que el agua (p.e. el metanol) nos permite diferenciar entre ellos pudiéndolos clasificar en función de su diferente fortaleza; decimos que el metanol actúa como un *disolvente diferenciador* para estos ácidos.

## Hidrólisis

Las sales son compuestos iónicos que en agua se encuentran totalmente disociadas (electrolitos). Si bien se forman en las reacciones de neutralización de ácidos y bases, las disoluciones obtenidas no siempre son neutras.

Al medir el pH de una disolución de acetato de sodio, proveniente de la neutralización del ácido acético con el hidróxido de sodio, se observa que es mayor de 7, mientras que si preparamos otra disolución de cloruro de amonio (formado a partir de la reacción entre el  $\text{HCl}$  y el  $\text{NH}_3$ ) el pH medido es inferior a 7.

La razón de que las disoluciones acuosas de algunas sales no sean neutras es debido a que alguno de los iones que provienen de la disociación de la sal reacciona con el agua. Este tipo de reacciones se denominan **reacciones de hidrólisis** y consisten en la transferencia de protones entre el anión o catión de la sal y el agua.

(La palabra hidrólisis proviene de los términos griegos “hidro”, agua, y “lisis”, rotura)

AB14.- Las sales son electrolitos fuertes que en agua se encuentran totalmente disociados. Escribe las correspondientes ecuaciones de disociación de  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCOOK}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$  e indica el ácido y la base de los que proceden.

El hecho de que alguno de los iones procedentes de la disociación de la sal, reaccione con el agua depende de la fortaleza del ácido y base de los que provienen.

Vamos a estudiar, a continuación, el carácter ácido o básico que presentan las disoluciones acuosas de algunas sales como consecuencia de las reacciones de alguno de sus iones constituyentes con el agua (reacciones de hidrólisis)

### • Hidrólisis de sal procedente de ácido fuerte y base débil

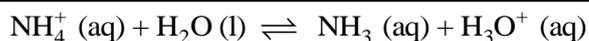
Al disolver en agua cloruro de amonio, por tratarse de un electrolito fuerte, se disociará completamente:



Vamos a estudiar qué sucede con cada uno de los dos iones presentes:

- el ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) por tratarse de la base conjugada de un ácido fuerte, el  $\text{HCl}$ , será lo suficientemente débil como para no reaccionar con el agua manteniéndose como tal en la disolución acuosa

- el ion amonio,  $\text{NH}_4^+$ , que por ser el ácido conjugado de una base débil, el  $\text{NH}_3$ , presentará la suficiente fortaleza como para ceder protones al agua, que se comportará como una base, experimentando la reacción de hidrólisis:



La presencia en la disolución acuosa de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  le confiere un determinado carácter ácido, que dependerá del grado de intensidad con el que se haya llevado a cabo la reacción de hidrólisis.

La expresión de la constante de equilibrio para la reacción de hidrólisis ( $k_h$ ) del ion amonio, considerando que la  $[\text{H}_2\text{O}]$  permanece, prácticamente, constante es:

$$k_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Por ser el ion amonio el ácido conjugado del  $\text{NH}_3$ , podemos relacionar su constante de hidrólisis ( $k_h$ ) con la  $k_b$  del amoníaco. Si la anterior expresión la multiplicamos y dividimos por  $[\text{OH}^-]$  y recordamos la definición de  $k_w$  (producto iónico del agua), se obtiene:

$$k_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

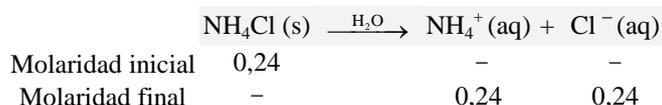
Para estos equilibrios se define el **grado de hidrólisis** ( $\alpha$ ) como el cociente entre la cantidad de ion hidrolizado y el inicialmente disuelto (el que proviene de la sal disuelta).

*Ejemplo resuelto 6.- Se disuelven 6,42 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en agua y se completa hasta obtener medio litro de disolución. Calcula el grado de hidrólisis y el pH esta disolución.  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$*

- Calculamos la concentración inicial del cloruro de amonio:

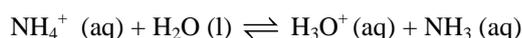
$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V(\text{litros})} = \frac{6,42 \text{ g} / 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,5 \text{ litros}} = 0,24 \text{ M}$$

El cloruro de amonio en agua se disocia totalmente y, por cada mol disuelto, se obtendrán 1 mol de iones amonio y otro de iones cloruro. Por lo tanto:

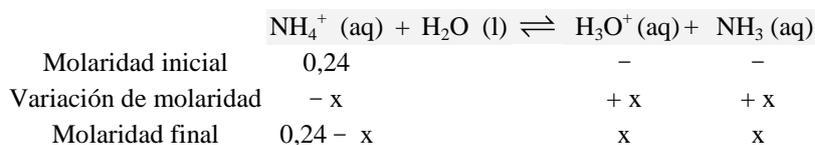


- El ion cloruro, por ser la base conjugada de un ácido fuerte no sufrirá hidrólisis

- Los iones amonio experimentarán hidrólisis, pues son los ácidos conjugados de una base débil.



Llamando x a la concentración de ion amonio que sufrirá hidrólisis, completamos la tabla:



Sustituyendo los valores de las concentraciones molares finales en la expresión de la constante de hidrólisis del ion amonio obtendremos:

$$k_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,24 - x} \Rightarrow$$

Como la  $k_h$  es muy pequeña, la cantidad que se hidroliza (x) se podrá despreciar frente a 0,24 ( $0,24 - x \approx 0,24$ ). De esta manera el valor obtenido es  $x = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$\text{El grado de hidrólisis: } \alpha = \frac{\text{Concentración de ion que se hidroliza}}{\text{Concentración de ion disuelto}} = \frac{1,15 \cdot 10^{-5}}{0,24} = 4,8 \cdot 10^{-5} \quad (0,0048 \%)$$

y el valor del pH =  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,15 \cdot 10^{-5}) = 4,94$

### • Hidrólisis de sal procedente de ácido débil y base fuerte

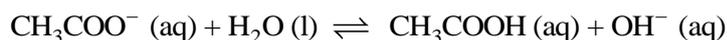
Al disolver en agua acetato de sodio, por tratarse de un electrolito fuerte, se encontrará completamente disociado:



Vamos a estudiar qué sucede con cada uno de los dos iones presentes:

- el ion sodio ( $\text{Na}^+$ ), que proviene de la base fuerte NaOH, tiene muy poco carácter ácido por lo que no reaccionará con el agua (no dará lugar a reacción de hidrólisis)

- el ion acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , que al ser la base conjugada de un ácido débil, el  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , presentará la suficiente fortaleza como para captar protones al agua, que se comportará como un ácido, experimentando la reacción de hidrólisis:



La presencia en la disolución acuosa de iones  $\text{OH}^-$  le confiere un determinado carácter básico, que dependerá del grado de intensidad con el que el equilibrio de hidrólisis anterior se encuentre desplazado “hacia la derecha”.

La expresión de la constante de equilibrio para la reacción de hidrólisis ( $k_h$ ) del ion acetato, considerando que la  $[\text{H}_2\text{O}]$  permanece, prácticamente, constante es:

$$k_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Al ser el ion acetato la base conjugada del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , podemos relacionar su constante de hidrólisis ( $k_h$ ) con la  $k_a$  del ácido acético. Si la anterior expresión la multiplicamos y dividimos por  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y teniendo en cuenta la definición de  $k_w$ , obtendremos:

$$k_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{k_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

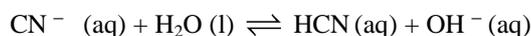
*Ejemplo resuelto 7.- Calcula la molaridad de una disolución de cianuro de potasio, sabiendo que posee un pH de 10,26. Halla, también, el grado de hidrólisis del ion cianuro  $K_a(\text{HCN}) = 3 \cdot 10^{-8}$*

El KCN en agua se encuentra totalmente disociado; por cada mol disuelto, se obtendrán 1 mol de iones  $\text{K}^+$  y otro de iones  $\text{CN}^-$ . Por lo tanto si la concentración disuelta de KCN es C:

	$\text{KCN (s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{K}^+ \text{ (aq)}$	$+$	$\text{CN}^- \text{ (aq)}$
Molaridad inicial	C	-		-
Molaridad final	-	C		C

- El ion potasio, que proviene de una base fuerte (KOH) no sufrirá hidrólisis

- Los iones cianuro experimentarán hidrólisis, pues son las bases conjugadas de un ácido débil:



Siendo la expresión de la constante de hidrólisis ( $k_h$ )

$$k_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{k_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}} = 3,33 \cdot 10^{-7}$$

Llamando x a la concentración de ion cianuro que sufrirá hidrólisis, completamos la tabla:

	$\text{CN}^- \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons$	$\text{HCN (aq)} +$	$\text{OH}^- \text{ (aq)}$
Molaridad inicial	C	-	-
Variación de molaridad	- x	+ x	+ x
Molaridad final	C - x	x	x

Conocido el pH de la disolución (10,26), podremos conocer  $[\text{OH}^-] = x$ :

Como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 10,26 = 3,74$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3,74} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ M} = x$$

Sustituyendo este valor en la expresión de la constante de hidrólisis del ion cianuro:

$$k_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \Rightarrow 3,33 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{C - x} = \frac{(1,82 \cdot 10^{-4})^2}{C - 1,82 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow$$

Resolviendo la ecuación se obtiene para C un valor de 0,1 M

$$\text{El grado de hidrólisis: } \alpha = \frac{\text{Concentración de ion que se hidroliza}}{\text{Concentración de ion disuelto}} = \frac{1,82 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,82 \cdot 10^{-3} \quad (0,182 \%)$$

### • Hidrólisis de sal procedente de ácido fuerte y base fuerte

Supongamos que preparamos una disolución de NaCl en agua. Al tratarse de un electrolito fuerte, se encontrará completamente disociado:



- el ion sodio ( $\text{Na}^+$ ), que proviene de la base fuerte NaOH, será débil por lo que no reaccionará con el agua (no dará lugar a reacción de hidrólisis)

- el ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) por tratarse de la base conjugada de un ácido fuerte, el HCl, es demasiado débil como para reaccionar con el agua.

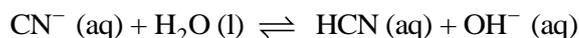
Ninguno de los iones procedentes de una sal de ácido y base fuerte se hidrolizará. El equilibrio de autoionización del agua no se verá alterado y la disolución será neutra, independientemente de la concentración de la sal disuelta.

### • Hidrólisis de sal procedente de ácido débil y base débil

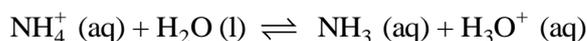
Por tratarse de un electrolito fuerte el cianuro de amonio se encontrará totalmente disociado en agua:



- el ion cianuro reaccionará con agua por tratarse de la base conjugada de un ácido débil:



- el ion amonio, al ser el ácido conjugado de una base débil (amoníaco), también experimentará la reacción de hidrólisis:



Como vemos, en las disoluciones de estas sales tanto el anión como el catión reaccionan con agua dando lugar a las correspondientes reacciones de hidrólisis. La acidez o basicidad de las disoluciones resultantes dependerán del grado de hidrólisis que experimente cada ion, es decir del valor de las constantes  $k_a$  del ácido del que proviene el anión y  $k_b$  de la base de la que procede el catión.

- Si  $k_a = k_b \rightarrow k_h(\text{anión}) = k_h(\text{catión})$ , la disolución será neutra ( $\text{pH} = 7$ )
- Si  $k_a > k_b \rightarrow k_h(\text{anión}) < k_h(\text{catión})$ , la disolución será ácida ( $\text{pH} < 7$ )
- Si  $k_a < k_b \rightarrow k_h(\text{anión}) > k_h(\text{catión})$  la disolución será básica ( $\text{pH} > 7$ )

En nuestro ejemplo (tablas 1 y 2) como  $k_a(\text{HCN}) < k_b(\text{NH}_3)$ ,  $k_h(\text{CN}^-) > k_h(\text{NH}_4^+)$ , y por tanto la disolución del  $\text{NH}_4\text{CN}$  será básica ( $\text{pH} > 7$ )

AB15.- Justifica, ayudándote de las tablas 1 y 2, la acidez o basicidad de las disoluciones obtenidas al disolver, en agua, las siguientes sales: cianuro de sodio ( $\text{NaCN}$ ), nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ), yoduro de amonio ( $\text{NH}_4\text{I}$ ), hipoclorito de litio ( $\text{LiClO}$ ), acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) y perclorato de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$ ). Escribe las reacciones de hidrólisis que en cada caso se hubiesen producido.

AB16.- Disolvemos siguientes sales  $\text{LiCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCOOK}$  y  $\text{HSCs}$  hasta preparar disoluciones de concentración 1 M. Utilizando la Tabla1 clasifícalas de menor a mayor pH justificando tu decisión.

AB17.- Calcula el pH y el grado de hidrólisis de una disolución que hemos preparado disolviendo 6,5 g de formiato (metanoato) de calcio ( $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ) en agua hasta tener 200 ml de disolución. Sol: 8,72;  $1 \cdot 10^{-3} \%$

AB18.- Halla la masa de cloruro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ) necesaria para preparar 250 ml de una disolución cuyo pH tenga un valor de 5,6 Sol: 4,67 g

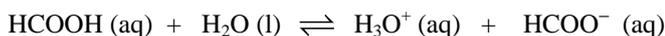
## Efecto del ion común

La adición, a un equilibrio ácido-base, de una sustancia que aporte alguno de los iones que intervienen en él, hará que el sistema evolucione de manera que se minimice esta adición (principio de Le Chatelier) alcanzándose un nuevo estado de equilibrio. Esta acción se denomina (como vimos en la unidad de reacciones de precipitación) **efecto del ion común**.

Vamos a ver algún ejemplo:

*Ejemplo resuelto 8.- Calcula el grado de disociación y pH de la disolución obtenida mezclando medio litro de una disolución 0,15 M de ácido fórmico (metanoico) y 100 ml de HNO<sub>3</sub> 0,5 M.  $k_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$*

- El ácido fórmico es un ácido débil, por lo que al disolverse en agua se establecerá el siguiente equilibrio:



Las cantidades iniciales de ambos ácidos serán:

$$n_{\text{HCOOH}} = M \cdot V = 0,15 \text{ mol/litro} \cdot 0,5 \text{ litros} = 0,075 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0,5 \text{ mol/litro} \cdot 0,1 \text{ litros} = 0,05 \text{ mol}$$

El HNO<sub>3</sub> por ser un ácido fuerte, se encontrará totalmente disociado, por lo que:  $n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,05^* \text{ mol}$

Estudiamos el equilibrio de ionización del ácido fórmico. El volumen total de la disolución será 0,5 l + 0,1 l = 0,6 litros y denominando por x el número de moles de HCOOH que se disocian en presencia del HNO<sub>3</sub>:

	HCOOH (aq)	+	H <sub>2</sub> O (l)	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	HCOO <sup>-</sup> (aq)
Moles iniciales	0,075				0,05*		-
Variación de moles	- x				+ x		+ x
Moles Finales	0,075 - x				0,05 + x		x
Molaridad final	(0,075 - x)/0,6				(0,05 + x)/0,6		x/0,6

Sustituyendo los valores de las concentraciones molares finales en la expresión de la constante de equilibrio para el ácido metanoico obtendremos:

$$k_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{\frac{0,05 + x}{0,6} \cdot \frac{x}{0,6}}{\frac{0,075 - x}{0,6}} \Rightarrow$$

Como el ácido fórmico se va encontrar mucho menos disociado en presencia del HNO<sub>3</sub> que si se encontrase solo (su equilibrio de disociación se desplazará "hacia la izquierda" debido al efecto del ion común H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) podremos despreciar x frente a 0,075 y a 0,05. La ecuación a resolver quedará reducida a:

$$\Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,05/0,6) \cdot (x/0,6)}{0,075/0,6} \Rightarrow x = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

(La resolución de la ecuación original proporciona un valor de 1,61 · 10<sup>-4</sup> mol para la x, por lo que hemos de considerar correctas las aproximaciones que hemos realizado)

$$\text{El grado de disociación: } \alpha = \frac{\text{cantidad de ácido que se disocia}}{\text{cantidad de ácido inicial}} = \frac{1,62 \cdot 10^{-4}}{0,075} = 2,16 \cdot 10^{-3} \Rightarrow 0,216 \% \text{ (mucho menor)}$$

$$\text{y el valor del pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[(0,05 + 1,62 \cdot 10^{-4})/0,6] = 1,08$$

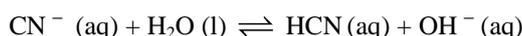
*Ejemplo resuelto 9.- Halla la variación en el grado de hidrólisis que se producirá cuando a 1 litro de una disolución 0,02 M de cianuro de sodio se le añada, sin que se produzca variación de volumen, 0,1 g de hidróxido de sodio (Tabla 1)*

- Calculamos el grado de hidrólisis del ion CN<sup>-</sup> en la disolución de NaCN.

En agua, este compuesto se encontrará totalmente disociado:



Por cada mol de NaCN disuelto se obtendrá 1 mol de CN<sup>-</sup>. Como este anión procede de un ácido débil (HCN), sufrirá hidrólisis:



Siendo su constante de hidrólisis ( $k_h$ )

$$k_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{k_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2,04 \cdot 10^{-5}$$

y denominando por x a la concentración de ion cianuro que sufrirá hidrólisis, completamos la tabla:

	$\text{CN}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCN} (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$		
Molaridad inicial	0,02	-	-
Variación de molaridad	- x	+ x	+ x
Molaridad final	0,02 - x	x	x

Sustituyendo en la expresión de  $k_h$ , aproximando  $0,02 - x = 0,02$  y operando:

$$k_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \Rightarrow 2,04 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,02 - x} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 6,39 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{\text{concentración de ion que se hidroliza}}{\text{concentración de ion inicial}} = \frac{6,39 \cdot 10^{-4}}{0,02} = 3,19 \cdot 10^{-2} \Rightarrow 3,19 \%$$

Al añadir 0,1 g de hidróxido de sodio (sin variación de volumen):

El NaOH por ser una base fuerte, se encontrará totalmente disociada:

$$n_{\text{NaOH}} = 1 \text{ g} / 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,025^* \text{ mol} = n_{\text{OH}^-}$$

Sustituyendo las cantidades de las diferentes especies presentes en el equilibrio de hidrólisis del ion cianuro y denominan por y a los moles de ion cianuro que sufrirán hidrólisis en presencia de iones  $\text{OH}^-$ , completamos la tabla:

	$\text{CN}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCN} (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$		
Moles iniciales	0,02	-	0,025*
Variación de moles	- y	+ y	+ y
Moles finales	0,02 - y	y	0,025 + y
Molaridad final	(0,02 - y)/1	y/1	(0,025 + y)/1

Sustituyendo en la expresión de  $k_h$ , despreciando y frente a 0,02 y a 0,025 y operando:

$$k_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \Rightarrow 2,04 \cdot 10^{-5} = \frac{y \cdot (y + 0,025)}{0,02 - y} \Rightarrow y = 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{\text{concentración de ion que se hidroliza}}{\text{concentración de ion inicial}} = \frac{1,63 \cdot 10^{-5}}{0,02} = 8,16 \cdot 10^{-4} \Rightarrow 0,0816 \%$$

Que es un valor mucho menor que en la disolución inicial. Al añadir un ion común ( $\text{OH}^-$ ) a la disolución el equilibrio de hidrólisis se ha desplazado "hacia la izquierda" disminuyendo de esta manera  $\alpha$

AB19.- Razona cómo se modificará el pH de una disolución de ácido cianhídrico a la que se le añade: a) ácido clorhídrico, b) cianuro de potasio y c) cloruro de sodio.

AB20.- Discute cómo afectará al grado de hidrólisis del ion acetato, en una disolución de acetato de sodio, el adicionar: a) hidróxido de sodio, b) cloruro de litio, c) acetato de potasio y d) ácido nítrico.

AB21.- Halla la variación en el grado de disociación del ácido benzóico y en el pH de la disolución que se obtendrá al añadir, a 190 ml de dicho ácido 0,5 M: a) 10 ml de agua y b) 10 ml de HCl 0,1 M (Tabla 1) Sol:  $\Delta\alpha(0,03 \%$  y  $-0,39)$ ;  $\Delta\text{pH}(0,01$  y  $-0,18)$

## Disoluciones amortiguadoras.

Se denominan disoluciones **amortiguadoras, reguladoras o tampón**, a aquellas que tienen la capacidad de mantener el valor del pH casi constante aún después de la adición de pequeñas cantidades de ácido o de base.

Muchos procesos industriales y biológicos requieren que el pH de la disolución acuosa en el que se desarrollan, se mantenga dentro de un intervalo específico. Así, la sangre humana, por ejemplo, que se trata de una disolución acuosa compleja, debe mantener su pH entorno a 7,4; un cambio de 0,6 unidades podría resultar mortal.

Las disoluciones amortiguadoras más comunes son las formadas por:

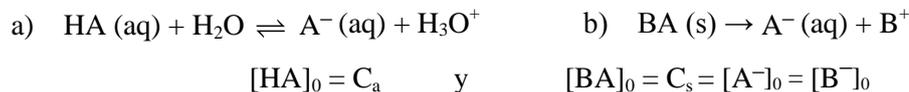
- Un ácido débil y una sal de dicho ácido débil con catión no hidrolizable
- Una base débil y una sal de esa base con un anión que no reaccione con agua.

Un ejemplo de las primeras es la formada por una disolución de ácido acético y acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ), mientras que del segundo tipo sería la formada por una mezcla de amoníaco y cloruro de amonio ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ )

### Disolución amortiguadora de ácido débil y sal del ácido débil

Antes de estudiar el mecanismo por el que una disolución amortiguadora regula el pH, vamos a determinarlo.

Si, en una disolución acuosa, denominamos por  $C_a$  a la concentración inicial de un ácido débil (HA) y por  $C_s$  a la de una sal suya (BA), tendremos, por una parte, el equilibrio de ionización del ácido, y por la otra la sal totalmente disociada:



Sustituyendo en el equilibrio a)	$\text{HA (aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{A}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$
Molaridad inicial	$C_a \qquad \qquad \qquad C_s \qquad \qquad -$
Variación de molaridad	$-x \qquad \qquad \qquad +x \qquad \qquad +x$
Molaridad final	$C_a - x \qquad \qquad \qquad C_s + x \qquad \qquad x$

Si llevamos estos valores a la expresión de la constante de ionización del ácido:

$$k_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{(C_s + x) \cdot x}{(C_a - x)} \quad \text{si } \begin{cases} C_s + x \approx C_s \\ C_a - x \approx C_a \end{cases} \Rightarrow k_a = \frac{C_s \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a}$$

expresión a partir de la cual podremos calcular el valor del pH para la disolución amortiguadora.

*Ejemplo resuelto 10.- Calcula el pH de 1 litro de una disolución amortiguadora que tiene una concentración 0,1 M en ácido acético y 0,1 M en acetato de sodio*

El  $\text{CH}_3\text{COONa}$  en agua se encuentra totalmente disociado; por cada mol disuelto, se obtendrán 1 mol de iones  $\text{Na}^+$  y otro de iones  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Por lo tanto si la concentración disuelta de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  es 0,1 M:

	$\text{CH}_3\text{COONa (s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{(aq)}$
Molaridad inicial	$0,1 \qquad \qquad \qquad - \qquad \qquad -$
Molaridad final	$- \qquad \qquad \qquad 0,1 \qquad \qquad 0,1^{(*)}$

El ácido acético presentará el siguiente equilibrio:



Si denominamos por  $x$  la concentración de ácido acético que se ionizará, y teniendo presente que la concentración inicial de iones acetato (procedentes de la sal) es  $0,1 \text{ M}^{(*)}$ , podremos completar la siguiente tabla:

	$\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$
Molaridad inicial	$0,1 \qquad \qquad \qquad 0,1^{(*)} \qquad \qquad -$
Variación de molaridad	$-x \qquad \qquad \qquad +x \qquad \qquad +x$
Molaridad final	$0,1 - x \qquad \qquad \qquad 0,1 + x \qquad \qquad x$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de disociación del ácido acético:

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

<sup>(1)</sup> Puesto que la presencia inicial en el equilibrio de iones acetato, que provienen de la sal, hace que la cantidad ionizada del ácido acético sea menor que si este ácido se encontrase como único soluto, podemos despreciar  $x$  frente a  $0,1$ , de forma que:

$$0,1 - x = 0,1 \quad \text{y} \quad 0,1 + x = 0,1. \quad (\text{Sin hacer la aproximación el resultado de } x \text{ es } 1,799 \cdot 10^{-5})$$

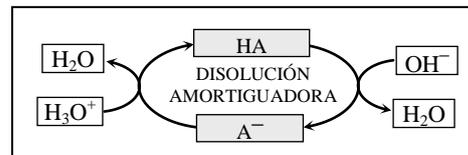
$$\text{Como } x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

AB22.- Calcula el pH de una disolución obtenida al mezclar 100 ml de benzoato de sodio 0,5 M con 200 ml de ácido benzoico 0,25 M Sol: 4,18

AB23.- Calcula la masa de acetato de calcio monohidratado ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) que deberemos añadir a 100 ml de una disolución de ácido acético 0,5 M para obtener una disolución amortiguadora de pH igual a 4,5 Sol: 2,5 g

¿Cuál es el mecanismo por el que una disolución amortiguadora,  $\text{HA}/\text{A}^-$ , mantiene el pH prácticamente constante ante la adición de pequeñas cantidades de ácido o base?

La capacidad reguladora de estas disoluciones va a depender de la proporción entre  $[\text{HA}]$  y  $[\text{A}^-]$ . Al añadir un ácido fuerte, los  $\text{H}_3\text{O}^+$  reaccionarán con  $\text{A}^-$ , que es la base conjugada de HA, regenerando el ácido débil, mientras que si se adiciona una base fuerte, ésta se combinará con el ácido débil, HA, produciendo iones  $\text{A}^-$ ; de este modo se contrarrestará la adición de pequeñas cantidades de ácido o base.



Mientras no se agoten los componentes de la disolución amortiguadora ( $\text{HA}$  y  $\text{A}^-$ ), la adición de ácido o base no producirá variaciones importantes de pH.

**Ejemplo resuelto 11.-** Determina la variación de pH que se produce cuando, a 1 litro de una disolución amortiguadora que es 0,1 M en ácido acético y 0,1 M en acetato de sodio se le añade: a) 10 ml de HCl 0,1 M y b) 10 ml de NaOH 0,1 M.

El pH de la disolución amortiguadora es, como hemos calculado en el ejemplo resuelto anterior, de 4,74. En ella la sal se encuentra totalmente disociada (a) y el ácido experimenta su equilibrio de ionización (b):



a) Las cantidades iniciales de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  son:

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = M \cdot V = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ mol} \quad \text{y} \quad n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = M \cdot V = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ mol}$$

y la cantidad de ácido HCl añadida es:

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ litro} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl},$$

que reaccionarán con  $1 \cdot 10^{-3}$  mol de la base del equilibrio ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) para formar  $1 \cdot 10^{-3}$  mol de ácido acético. Por lo tanto las cantidades presentes después de esta reacción de neutralización serán:

	$\text{CH}_3\text{COO}^- (aq)$	$\text{HCl} (aq)$	$\text{CH}_3\text{COOH} (aq)$	$\text{Cl}^- (aq)$
Moles iniciales	0,1	$10^{-3}$	0,1	-
Variación de moles	$-10^{-3}$	$-10^{-3}$	$+10^{-3}$	$+10^{-3}$
Moles finales	0,099	0	0,101	$10^{-3}$

Llevando estos valores al equilibrio de disociación del ácido acético, llamando x a la nueva cantidad de ácido que se disocia y teniendo en cuenta que el volumen final de la disolución será  $1 \text{ l} + 0,01 \text{ l} = 1,01$  litros:

	$\text{CH}_3\text{COOH} (aq)$	$\text{H}_2\text{O} (l)$	$\text{CH}_3\text{COO}^- (aq)$	$\text{H}_3\text{O}^+ (aq)$
Moles iniciales	0,101		0,099	-
Variación de moles	-x		+x	+x
Moles finales	$0,101 - x$		$0,099 + x$	x
Molaridad final	$(0,101 - x)/1,01$		$(0,099 + x)/1,01$	$x/1,01$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de disociación del ácido acético y aproximando  $0,099 + x$  y  $0,101 - x$  a 0,099 y 0,101 respectivamente:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \frac{(0,099/1,01) \cdot (x/1,01)}{(0,101/1,01)} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Como } [\text{H}_3\text{O}^+] = x/1,01 = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/1,01 \text{ litros} = 1,83 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,83 \cdot 10^{-5}) = 4,73$$

$$\text{Por lo que } \Delta\text{pH} = 4,73 - 4,74 = -0,01$$

b) La cantidad de hidróxido añadida es  $n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ litro} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ , que reaccionarán con  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) para formar  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de acetato de sodio que se encontrará totalmente ionizado en iones acetato e iones sodio. Las cantidades presentes después de esta nueva neutralización serán:

	$\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)} + \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$			
Moles iniciales	0,1	$10^{-3}$	0,1	
Variación de moles	$-10^{-3}$	$-10^{-3}$	$+10^{-3}$	$+10^{-3}$
Moles finales	0,099	0	0,101	$10^{-3}$

Llevando estos valores al equilibrio de disociación del ácido acético, llamando y a la nueva cantidad de ácido que se disocia y teniendo en cuenta que el volumen final de la disolución será  $1 \text{ l} + 0,01 \text{ l} = 1,01$  litros:

	$\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$		
Moles iniciales	0,099		0,101
Variación de moles	- x	+ x	+ x
Moles finales	$0,099 - x$	$0,101 + x$	x
<b>Molaridad final</b>	<b><math>(0,099-x)/1,01</math></b>	<b><math>(0,101+x)/1,01</math></b>	<b><math>x/1,01</math></b>

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de disociación del ácido acético y aproximando  $0,099-x$  y  $0,101+x$  a  $0,099$  y  $0,10$ , respectivamente:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \frac{(0,101+x/1,01) \cdot (x/1,01)}{(0,099/1,01)} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Como } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 1,01 \text{ l} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,76 \cdot 10^{-5}) = 4,75$$

$$\text{Por lo que } \Delta\text{pH} = 4,75 - 4,74 = 0,0$$

### Disolución amortiguadora de base débil y sal de la base débil

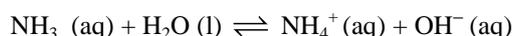
De forma similar a lo realizado en el caso de la disolución amortiguadora de ácido débil y sal del ácido débil vamos a calcular el pH cuando en la disolución se encuentran presentes una base débil y una sal de dicha base.

*Ejemplo resuelto 12.- Calcula el pH de 1 litro de una disolución amortiguadora que tiene una concentración 0,1 M en amoniaco y 0,1 M en nitrato de amonio*

El  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en agua se encuentra totalmente disociado; por cada mol disuelto, se obtendrán 1 mol de iones amonio y otro de iones nitrato. Por lo tanto si la concentración disuelta de nitrato de amonio es 0,1 M:

	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{NO}_3^- \text{ (aq)}$		
Molaridad inicial	0,1	-	-
Molaridad final	-	0,1	$0,1^{(*)}$

Por su parte, el amoniaco presentará el siguiente equilibrio:



Si denominamos por x la concentración de amoniaco que se ionizará, y teniendo presente que la concentración inicial de iones amonio (procedentes del nitrato de amonio) es  $0,1 \text{ M}^{(*)}$ , podremos completar la siguiente tabla:

	$\text{NH}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$		
Molaridad inicial	0,1	$0,1^{(*)}$	-
Variación de molaridad	- x	+ x	+ x
Molaridad final	$0,1 - x$	$0,1 + x$	x

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de disociación de la base:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \frac{(0,1+x) \cdot x}{0,1-x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \xrightarrow{(1)} x = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

<sup>(1)</sup> Puesto que la presencia inicial en el equilibrio de amonio, que provienen de la sal, hace que la cantidad ionizada del amoniaco sea menor que si esta especie se encontrase presente como único soluto, podemos despreciar x frente a 0,1, de forma que  $0,1-x = 0,1$  y  $0,1+x = 0,1$ .

$$\text{Como } x = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,26$$

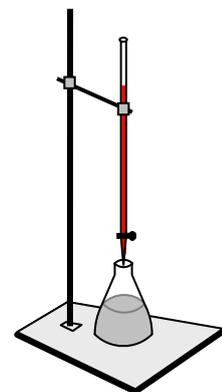


En las reacciones de neutralización, los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  procedentes del ácido se combinan con los iones  $\text{OH}^-$  que provienen de la base, formando agua:



La valoración se realiza mezclando gradualmente las disoluciones de ácido y base hasta que se alcanza el **punto de equivalencia**. En ese instante el ácido (o la base) ha sido neutralizado por la base (o el ácido) siendo, entonces, el número de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aportados por el ácido) igual al de iones  $\text{OH}^-$  (aportados por la base)

Para conocer el punto de equivalencia en una neutralización deberemos elegir un indicador cuyo intervalo de viraje comprenda el pH en dicho punto; éste no tiene por qué ser necesariamente 7 puesto que la sal resultante de la neutralización puede experimentar la reacción de hidrólisis. Así el pH en las valoraciones:



- ácido fuerte - base fuerte el pH será 7
- ácido fuerte - base débil el pH será menor que 7
- ácido débil - base fuerte el pH será mayor que 7

Para realizar una valoración en el laboratorio:

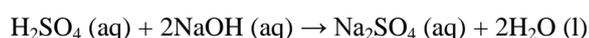
- En un erlenmeyer se introduce un volumen conocido de la disolución a valorar al que se le añaden unas gotas del indicador apropiado.
- En una bureta se coloca la disolución de concentración conocida que se va añadiendo, gota a gota, sobre la del erlenmeyer hasta que se produce el cambio de color del indicador.
- Conocido el volumen gastado de la disolución de concentración conocida se realizan los cálculos correspondientes (ejemplo resuelto) a fin de determinar la de la disolución problema

*Ejemplo resuelto 13.- A) Se han gastado 36 ml de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración 0,12 M para valorar 50 ml de una disolución de NaOH. Determina la concentración de esta disolución y el pH en el punto de equivalencia.*

*B) Para valorar 40 ml de una disolución de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) han sido necesarios 18 ml de una disolución 1 M de HCl. Calcula la concentración de la disolución de  $\text{NH}_2\text{OH}$  y el pH en el punto de equivalencia. Tabla 2*

*¿Qué indicadores serán adecuados para cada una de estas valoraciones?*

A) La reacción de neutralización que se produce en la valoración es:



El punto de equivalencia se alcanzará cuando se hayan añadido tantos iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  procedentes del ácido sulfúrico como iones  $\text{OH}^-$  procedentes del NaOH había en la disolución problema.

Según la estequiometría de la reacción, cada mol de ácido neutraliza dos moles de NaOH, por lo que si

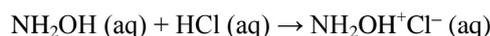
$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,12 \text{ M} \cdot 0,036 \text{ l} = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{neutralizarán a } 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} = 8,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$\text{que se encontraban en 50 ml de disolución, por lo que la concentración desconocida será: } [\text{NaOH}] = \frac{8,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,173 \text{ M}$$

Como ninguno de los iones que forma el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sufren hidrólisis el pH en el punto de equivalencia será 7

B) En la segunda valoración la reacción de neutralización es:



Cada mol de hidroxilamina es neutralizado por uno de HCl. Por tanto:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 1 \text{ M} \cdot 0,018 \text{ l} = 0,018 \text{ mol HCl} \quad \text{que neutralizarán a}$$

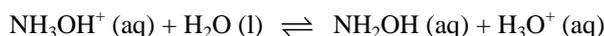
$$0,018 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,018 \text{ mol } \text{NH}_2\text{OH}$$

En consecuencia la concentración de la base será:

$$[\text{NH}_2\text{OH}] = \frac{0,018 \text{ mol}}{40 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,45 \text{ M}$$

Al alcanzarse el punto de equivalencia se habrán formado 0,018 mol de la sal  $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{Cl}^-$  que, en un volumen total de 58 ml (40 ml + 18 ml), se encontrarán totalmente disociados en sus iones correspondientes. Estudiamos si alguno de ellos sufrirá reacción de hidrólisis:

- el ion  $\text{Cl}^-$  es la base conjugada del ácido fuerte HCl, no presentará hidrólisis
- el ion  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ , al ser el ácido conjugado de una base débil sufrirá hidrólisis, presentando el equilibrio:



Por lo tanto si la concentración inicial  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  es  $0,018/0,058 = 0,31 \text{ M}$  y denominando por  $x$  la concentración que se hidroliza, podremos completar la siguiente tabla:

	$\text{NH}_3\text{OH}^+ (\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_2\text{OH} (\text{aq})$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
Molaridad inicial	0,31			-		-
Variación de molaridad	- x			+ x		+ x
Molaridad final	$0,31 - x$			x		x

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de hidrólisis del  $\text{NH}_3\text{OH}^+$

$$k_h = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_3\text{OH}^+]} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{1.10^{-14}}{1.10^{-8}} \Rightarrow \frac{x \cdot x}{0,31 - x} = 1.10^{-6} \xrightarrow{(1)} x = 5,56.10^{-4} \text{ M}$$

<sup>(1)</sup> podemos despreciar  $x$  frente a 0,31, de forma que  $0,31 - x = 0,31$

$$\text{Como } x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,56.10^{-4} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5,56.10^{-4}) = 3,25$$

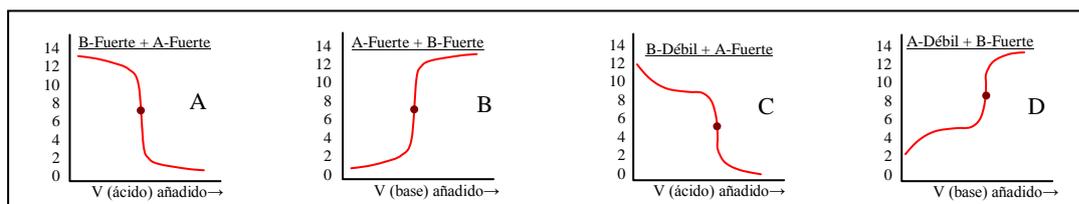
Para esta segunda valoración deberemos elegir un indicador en cuyo intervalo de viraje se encuentre 3,25 (p.e. azul de timol)

AB25.- Para determinar la pureza de un hidróxido de calcio comercial tomamos una muestra de 3 g y añadimos agua hasta preparar 150 ml de disolución. Si para neutralizar 25 ml de esta disolución se han gastado 40 ml de HCl 0,25 M ¿Qué % de hidróxido de calcio contenía la muestra analizada? Sol: 74 %

AB26.- En la valoración de 5 ml de ácido acético se han gastado 25 ml de NaOH 0,114 M. Determina la masa de ácido presente y el pH en el punto de equivalencia. Sol: 0,171 g, 8,86

### Curvas de valoración

Al realizar una valoración podemos representar el pH que va adquiriendo la disolución problema frente al volumen de ácido o base que se va añadiendo desde la bureta. Cerca del punto de equivalencia se producirá un cambio brusco de pH que nos va a permitir, eligiendo adecuadamente el indicador, determinar cuando se ha alcanzado.



- Si valoramos un ácido (o base) fuerte con una base (o ácido) fuerte, el punto de equivalencia se alcanzará cuando el pH sea 7. (figuras A y B)

- Al valorar una base débil con un ácido fuerte se formará una sal. El ion procedente de la base débil sufrirá hidrólisis por lo que el pH en el punto de equivalencia será menor de 7 (fig. C)

- En la valoración de un ácido débil mediante una base fuerte se producirá una sal cuyo ion procedente del ácido sufrirá hidrólisis que provocará que el pH en el punto de equivalencia sea mayor de 7 (figura D).

Veamos un ejemplo de este último caso: En la tabla adjunta se indica el pH que vamos midiendo cuando, a 100 ml de una disolución 0,2 M de ácido acético, se le van añadiendo diferentes volúmenes (en ml) de otra disolución de NaOH de concentración 0,5 Molar

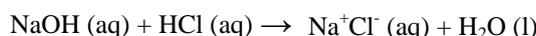
ml NaOH	0	15	30	39	39,5	39,9	<b>40<sup>p.e.</sup></b>	40,1	40,5	41	50	70
pH	2,72	4,52	5,22	6,33	6,64	7,34	<b>8,95</b>	10,6	11,3	11,5	12,5	12,9

*Ejemplo resuelto 14.- Determina el pH de una disolución 0,1 M de HCl y el que tendrán cuando, a 25 ml de la misma, se le añadan los siguientes volúmenes de otra disolución 0,1 M de NaOH: a) 10 ml, b) 24 ml, c) 24,5 ml, d) 25 ml, e) 25,5 ml y f) 40 ml*

- Por ser un ácido fuerte el HCl se encuentra totalmente ionizado:  $\text{HCl (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^-$

por lo que la  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,1) = 1$

- Al añadir NaOH a la disolución de HCl se producirá la neutralización entre el ácido y la base:



a) Inicialmente:

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ l} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$V_{\text{Total}} = 0,025 \text{ l} + 0,010 \text{ l} = 0,035 \text{ l}$$

Una vez completa la tabla adjunta y como el HCl que queda sin neutralizar se encuentra totalmente ionizado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0015/0,035 = 0,043 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,043) = 1,37$$

	HCl (aq)	+ NaOH (aq)	→ Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (l)
n <sub>0</sub>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-3</sup>	-
Δn	- 1 · 10 <sup>-3</sup>	- 1 · 10 <sup>-3</sup>	+ 1 · 10 <sup>-3</sup>
n <sub>f</sub>	0,0015	-	0,001
[ ] <sub>f</sub>	0,0015/0,035	-	0,001/0,035

b) Inicialmente:

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,024 \text{ l} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$V_{\text{Total}} = 0,025 \text{ l} + 0,024 \text{ l} = 0,049 \text{ l}$$

Una vez completa la tabla adjunta y como el HCl que queda sin neutralizar se encuentra totalmente ionizado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-4} / 0,049 = 0,002 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,002) = 2,69$$

	HCl (aq)	+ NaOH (aq)	→ Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (l)
n <sub>0</sub>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,4 · 10 <sup>-3</sup>	-
Δn	- 2,4 · 10 <sup>-3</sup>	- 2,4 · 10 <sup>-3</sup>	+ 2,4 · 10 <sup>-3</sup>
n <sub>f</sub>	1 · 10 <sup>-4</sup>	-	2,4 · 10 <sup>-3</sup>
[ ] <sub>f</sub>	1 · 10 <sup>-4</sup> /0,049	-	2,4 · 10 <sup>-3</sup> /0,049

c) Inicialmente:

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,0245 \text{ l} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$V_{\text{Total}} = 0,025 \text{ l} + 0,0245 \text{ l} = 0,0495 \text{ l}$$

Una vez completa la tabla adjunta y como el HCl que queda sin neutralizar se encuentra totalmente ionizado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-5} / 0,0495 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1 \cdot 10^{-3}) = 3$$

	HCl (aq)	+ NaOH (aq)	→ Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (l)
n <sub>0</sub>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,45 · 10 <sup>-3</sup>	-
Δn	- 2,45 · 10 <sup>-3</sup>	- 2,45 · 10 <sup>-3</sup>	+ 2,45 · 10 <sup>-3</sup>
n <sub>f</sub>	5 · 10 <sup>-5</sup>	-	2,45 · 10 <sup>-3</sup>
[ ] <sub>f</sub>	5 · 10 <sup>-5</sup> /0,0495	-	2,45 · 10 <sup>-3</sup> /0,049

d) Inicialmente:

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = M \cdot V = 0,1 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ l} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$V_{\text{Total}} = 0,025 \text{ l} + 0,010 \text{ l} = 0,05 \text{ l}$$

Una vez completa la tabla adjunta se comprueba que todo el HCl ha sido neutralizado, por lo que la disolución resultante será neutra: pH = 7

	HCl (aq)	+ NaOH (aq)	→ Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O
n <sub>0</sub>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	-
Δn	- 2,5 · 10 <sup>-3</sup>	- 2,5 · 10 <sup>-3</sup>	+ 2,5 · 10 <sup>-3</sup>
n <sub>f</sub>	-	-	0,0025
[ ] <sub>f</sub>	-	-	0,05

AB27.- Calcula: a) el pH de una disolución obtenida al añadir 8 ml de disolución de NaOH 0,1 M a 10 ml de ácido nítrico 0,05 M y b) el volumen de esa disolución de NaOH que deberíamos añadir a la de HNO<sub>3</sub> para obtener un pH de 11. Sol: 12,22; 5,15 ml

AB28.- Si necesitamos preparar una disolución de pH igual a 1 y disponemos de 2 litros de otra de NaOH de pH=13 ¿qué volumen de disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M deberemos añadirle? Sol: 210,5 ml

*Ejemplo resuelto 15.- Al valorar 100 ml de una disolución 0,5 m de NH<sub>3</sub> con otra de HNO<sub>3</sub> 0,2 M. se han añadido, por error, 1 ml más de la disolución ácida de lo necesario. Calcula las concentraciones de las especies presentes y el pH final*

Al añadir HNO<sub>3</sub> a la disolución de NH<sub>3</sub> se producirá la neutralización:  $\text{HNO}_3 \text{ (aq)} + \text{NH}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{NO}_3^- \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$

$n_0(\text{NH}_3) = M \cdot V = 0,5 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,05 \text{ mol}$  que serán neutralizados por 0,05 mol HNO<sub>3</sub> (proporción 1:1)

$V(\text{HNO}_3) \text{ necesario} = 0,05 \text{ mol} / 0,2 \text{ M} = 0,25 \text{ litros}$

Al añadir 1 ml más:  $n(\text{HNO}_3)_{\text{Totales}} = M \cdot V = 0,2 \text{ M} \cdot 0,26 \text{ l} = 0,052 \text{ mol}$

$V_{\text{Total}} = (0,1 + 0,25 + 0,05) = 0,4 \text{ litros}$

	HNO <sub>3</sub> (aq)	+ NH <sub>3</sub> (aq)	→ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O
n <sub>0</sub>	0,052	0,05	-
Δn	-0,05	- 0,05	+ 0,05
n <sub>f</sub>	0,002	-	0,05
[ ] <sub>f</sub>	0,002/0,4	-	0,05/0,4

El NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que proviene de la disociación del NH<sub>4</sub><sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obtenido en la neutralización, sufrirá hidrólisis:

$$k_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x \cdot (x + 0,005)}{0,0125 - x} = 5,55 \cdot 10^{-10} \rightarrow x = 1,39 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Por lo tanto [NH<sub>3</sub>] = 1,39 · 10<sup>-9</sup> M; [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 0,05 M; [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 0,01 M; [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup>/0,05 = 2 · 10<sup>-13</sup> M y [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,125 M y pH = -log[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = -log 0,05 = 1,3 (La contribución de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> procedentes de la hidrólisis es despreciable)

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O ⇌ NH <sub>3</sub> (aq) + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)		
[ ] <sub>0</sub>	0,125	—	0,005 <sup>(*)</sup>
Δ[ ]	- x	+ x	+ x
[ ] <sub>eq</sub>	0,0125 - x	x	0,005 + x

AB29.- Indica el pH de una disolución 0,2 M de ácido acético. Determina el pH cuando, a 100 ml de esa disolución le añadimos los siguientes volúmenes de otra disolución de NaOH 0,5 M: a) 39 ml y b) 41 ml Sol: 6,33 y 11,55

**TABLA 1**

ÁCIDO	B. C.	k <sub>a</sub> (25 °C)
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Muy grande
HBr	Br <sup>-</sup>	Muy grande
HI	I <sup>-</sup>	Muy grande
HCl	Cl <sup>-</sup>	Muy grande
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Muy grande
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Muy grande
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	1
HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,9 · 10 <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,6 · 10 <sup>-2</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>
HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,1 · 10 <sup>-2</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,6 · 10 <sup>-3</sup>
HF	F <sup>-</sup>	7 · 10 <sup>-4</sup>
HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,5 · 10 <sup>-4</sup>
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	1,8 · 10 <sup>-4</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	6,6 · 10 <sup>-5</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,2 · 10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	9,1 · 10 <sup>-8</sup>
HClO	ClO <sup>-</sup>	3 · 10 <sup>-8</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	5,5 · 10 <sup>-10</sup>
HCN	CN <sup>-</sup>	4,9 · 10 <sup>-10</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5,6 · 10 <sup>-11</sup>
HIO	IO <sup>-</sup>	2,3 · 10 <sup>-11</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,2 · 10 <sup>-13</sup>
HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	1 · 10 <sup>-13</sup>

**TABLA 2**

Base	K <sub>b</sub> (25 °C)
LiOH	Muy grande
NaOH	Muy grande
KOH	Muy grande
CsOH	Muy grande
Mg(OH) <sub>2</sub>	Muy grande
Ca(OH) <sub>2</sub>	Muy grande
Trietilamina, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	1,0 · 10 <sup>-3</sup>
Etilamina, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	5,6 · 10 <sup>-4</sup>
Dimetilamina, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	5,4 · 10 <sup>-4</sup>
Metilamina, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4,4 · 10 <sup>-4</sup>
Amoniac, NH <sub>3</sub>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>
Hidracina, NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	9,0 · 10 <sup>-7</sup>
Hidroxilamina, NH <sub>2</sub> OH	1,0 · 10 <sup>-8</sup>
Piridina C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1,7 · 10 <sup>-9</sup>
Anilina, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	3,8 · 10 <sup>-10</sup>

