

Capítulo 13 Equilibrio ácido-base.

En esta lección se revisan los conceptos y equilibrios ácido-base en disolución acuosa. Se estudian ácidos y bases fuertes, ácidos y bases débiles, disoluciones reguladoras de pH, reacciones de neutralización y valoraciones ácido-base.

13.1 Equilibrio ácido-base en disolución acuosa.

Ejercicio 13.1. Indica si es cierto o falso: Si el pH de una disolución acuosa es menor de 7, la disolución es ácida.

Ejercicio 13.2. Relaciona las siguientes sustancias con su comportamiento ácido-base en disolución acuosa.

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1. Amoniaco | a. Ácido fuerte. |
| 2. Ácido nítrico. | b. Ácido débil. |
| 3. Ácido acético. | c. Base fuerte. |
| 4. Ácido perclórico. | d. Base débil. |
| 5. Hidróxido sódico. | e. Neutro. |
| 6. Ácido sulfhídrico. | |

Ejercicio 13.3. El pH de una disolución 0.1 M de ácido perclórico será:

- | | |
|----------------|-----------------|
| a. Igual a 13 | b. Menor que 1. |
| c. Mayor que 1 | d. Igual a 1 |

Ejercicio 13.4. Ordena los siguientes ácidos de menor a mayor carácter ácido:

- | | <u>K_a</u> |
|--------------------|----------------------|
| a. Ác. nitroso | $4.5 \cdot 10^{-4}$ |
| b. Ác. acético | $1.8 \cdot 10^{-5}$ |
| c. Ác. hipocloroso | $3.5 \cdot 10^{-8}$ |
| d. Ác. fórmico | $1.8 \cdot 10^{-4}$ |

Ejercicio 13.5. ¿Cuál será el pH de una disolución 0.01 M de hidróxido potásico (KOH)?

Ejercicio 13.6. Relaciona cada una de las siguientes disoluciones acuosas de concentración 0.1 M con el valor de pH que presentan:

- | | |
|------------------------|------------|
| 1. HCl | a. 13 |
| | b. 1 |
| 2. NH ₃ | c. pH>13 |
| | d. 1<pH<7 |
| 3. Ácido acético (HAc) | e. 7<pH<13 |
| | f. 7 |
| 4. NaOH | |

Ejercicio 13.7. Relaciona cada una de las siguientes disoluciones acuosas de concentración 0.1 M con el valor de pH que presentan:

- | | |
|--------------------------|------------|
| 1. Ba(OH) ₂ | a. 13 |
| | b. 1 |
| 2. NH ₄ Cl | c. pH>13 |
| | d. 1<pH<7 |
| 3. Acetato sódico (NaAc) | e. 7<pH<13 |
| | f. 7 |
| 4. H ₂ S | |

Ejercicio 13.8. Indica si es cierto o falso: El cianuro potásico en disolución acuosa presenta hidrólisis ácida. $K_a(\text{HCN}) = 4.0 \cdot 10^{-10}$.

Ejercicio 13.9. Relaciona las siguientes sales con su carácter ácido-base en disolución acuosa:

- | | |
|------------------------------------|------------|
| 1. NaHSO ₄ | |
| 2. NH ₄ Cl | a. Ácido. |
| 3. Na ₂ S | b. Básico. |
| 4. NaCl | c. Neutro. |
| 5. Na ₂ CO ₃ | |

Ejercicio 13.10. Ordena los aniones de las siguientes sales de mayor a menor carácter básico:

	<u>Ka del ácido conjugado</u>
a. Na ₂ S	K ₂ = 1.3 10 ⁻¹³
b. KCN	K _a = 4.0 10 ⁻¹⁰
c. Na ₂ CO ₃	K ₂ = 4.8 10 ⁻¹¹
d. K ₃ PO ₄	K ₃ = 3.6 10 ⁻¹³

Ejercicio 13.11. Indica si es cierto o falso: El pK_a (o el pK_b) de un ácido (o de una base) se define como: pK_a = -log K_a (o pK_b = -log K_b).

13.2 Disoluciones reguladoras del pH.

Ejercicio 13.12. ¿Cuál de los siguientes sistemas reguladores de pH utilizarías para trabajar a un pH=8?

a. H ₂ CO ₃ - NaHCO ₃	pK _I = 6.4
b. HAc - NaAc	pK _a = 4.7
c. NaH ₂ PO ₄ - Na ₂ HPO ₄	pK _{II} = 7.2
d. NH ₃ - NH ₄ Cl	pK _b = 4.7

Ejercicio 13.13. ¿Cuál es el pH de una disolución reguladora HAc/NaAc, en la que [HAc] = 10[NaAc]? Dato: pK_a = 4.7.

- a. 4.7 b. 5.7 c. 3.7 d. 1.0

Ejercicio 13.14. En el sistema regulador H₂CO₃/HCO₃⁻, ¿cuál debe ser la relación de concentraciones [HCO₃⁻]/[H₂CO₃] para que el pH sea 7.4 (que es el pH de la sangre)? Dato: pK₁ = 6.4.

Ejercicio 13.15. Indica si es cierto o falso: Una disolución de NaHSO₄ y Na₂SO₄ se comporta como una disolución reguladora a pH ≈ 2. Dato: pK₂ = 1.9.

13.3 Reacciones de neutralización y valoraciones ácido-base.

Ejercicio 13.16. Si se añaden 50 cm³ de NaOH 0.2 M a 100 cm³ de HCl 0.1 M, ¿cuál será el pH de la disolución?

Ejercicio 13.17. Para neutralizar totalmente 100 cm³ de H₂SO₄ 0.1 M, ¿cuántos cm³ de Ba(OH)₂ 0.05 M hacen falta?

- a. 100 b. 200 c. 50 d. 150

Ejercicio 13.18. En la valoración de 100 cm^3 de ácido acético 0.1 M con $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$, en el punto de equivalencia el pH es 8.7. ¿Cuál de los siguientes indicadores podría utilizarse?

	<u>Intervalo viraje pH</u>
a. Rojo congo	3.0- 5.2
b. Rojo de metilo	4.2- 6.2
c. Rojo de cresol	7.2- 8.8
d. Fenolftaleína	8.2-10.0
e. Carmín indigo	11.6-14.0

Ejercicio 13.19. Responde si es cierto o falso: Para la valoración de una base débil como el amoníaco, $\text{pK}_b=4.7$, con un ácido fuerte como el HCl , podemos utilizar un indicador de zona básica como la fenolftaleína, de intervalo de viraje de pH: 8.2-10.0.

Ejercicio 13.20. En la valoración de 100 ml de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.25 \text{ M}$ con $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$, ¿cuántos ml de NaOH deben añadirse para alcanzar el primer punto de equivalencia?

- a. 100 b. 500 c. 250 d. 25

Ejercicio 13.21. En la valoración de los siguientes ácidos y bases frente a una base fuerte o a un ácido fuerte respectivamente, indicad cómo será el pH en el punto de equivalencia:

- | | |
|---------------------------------------|------------|
| 1. Ác. clorhídrico. | |
| 2. Amoníaco ($\text{pK}_b= 4.7$). | a. Ácido. |
| 3. Ác. acético($\text{pK}_a= 4.7$). | b. Básico. |
| 4. Hidróxido sódico. | c. Neutro. |
| 5. Ác. nitroso ($\text{pK}_a=3.4$). | |

Ejercicio 13.22. Calcular el pH de una disolución que es 0.1 M en HCl y 0.1 M en H_2S . Datos: $K_1= 1.0 \cdot 10^{-7}$, $K_2= 1.3 \cdot 10^{-13}$.

Ejercicio 13.23. ¿Cuál sería el pH si a un litro de una disolución 0.01 M de NH_3 le añadimos 0.1 mol de NaOH ?

Ejercicio 13.24. El pH de un disolución 0.1 M de ácido sulfúrico será:

- a. $\text{pH}=1$ b. $\text{pH}>1$ c. $\text{pH}<1$

Dato: $K_{II}= 1.2 \cdot 10^{-2}$.

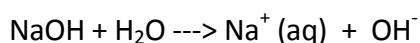
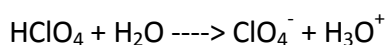
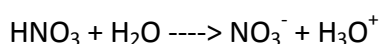
13.4 Respuestas a los ejercicios.

13.1. Cierto.

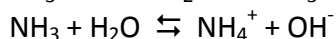
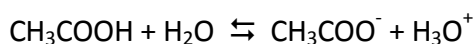
En disolución acuosa $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ y la escala de pH cumple: si el $\text{pH} < 7$, la disolución es ácida, si el $\text{pH} = 7$, la disolución es neutra y si el $\text{pH} > 7$, la disolución es básica.

13.2. 1→d; 2→a; 3→b; 4→a; 5→c; 6→b.

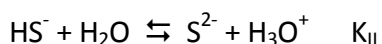
En esta pregunta se citan los ácidos y bases más frecuentes. Es importante que conozcas su comportamiento en disolución acuosa. Si una sustancia es un ácido o una base fuerte, se disociará totalmente. Ejemplo de ello son las opciones 2, 4 y 5:



Si una sustancia es un ácido o una base débil, presentará un equilibrio de disociación definido por una constante de equilibrio K_a o K_b . Como ocurre en las opciones 3 y 1 respectivamente:

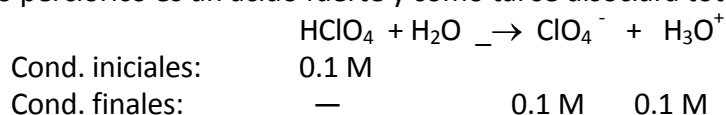


Si una sustancia puede ceder o ganar más de un ion hidrógeno, presentará más de un equilibrio ácido-base definido cada uno por una determinada constante de equilibrio K_I , K_{II} , etc. Tal es el caso del ác. sulfhídrico:



13.3. d.

El ácido perclórico es un ácido fuerte y como tal se disociará totalmente:



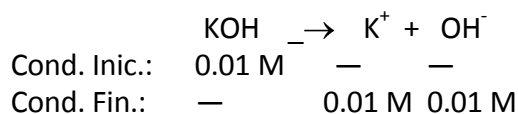
dando como resultado $[H_3O^+] = 0.1 \text{ M}$ y, por tanto, $pH = -\log [H_3O^+] = 1$.

13.4. $c < b < d < a$.

A igual concentración del ácido, cuanto mayor sea K_a más disociado está el ácido y mayor es por tanto la concentración de iones hidronio libres en el equilibrio.

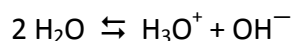
13.5. 12.

El hidróxido potásico es una base fuerte y como tal se disociará totalmente:



dando como resultado $[OH^-] = 0.01$ y, por tanto, $pOH = -\log[OH^-] = 2$.

No debemos olvidar que en disolución acuosa siempre se cumple el equilibrio de autoionización del agua:



definido por el producto iónico del agua $K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ (1), por tanto también se cumple que $pH + pOH = 14$ (2). Teniendo en cuenta la $[OH^-]$ calculada inicialmente, se puede obtener, tanto a través de la relación (1) como de la relación (2), el valor de pH indicado para la disolución problema: $pH = 12$.

13.6. 1→b; 2→e; 3→d; 4→a.

Al igual que en el ejercicio 13.4., se trata de diferenciar si la sustancia es un ácido o una base y si son fuertes o débiles:

1. Ácido fuerte: $pH = -\log(0.1) = 1$.
2. Base débil: $7 < pH < 13$.
3. Ácido débil: $1 < pH < 7$.
4. Base fuerte: $pH = 14 - pOH = 14 - \log(0.1) = 13$.

13.7. 1→c; 2→d; 3→e; 4→d.

Para responder correctamente, debes pensar si las sustancias indicadas son ácidos (4.

H₂S), bases (1. Ba(OH)₂) o sales (2. NH₄Cl y 3. NaAc).

Para ácidos y bases fuertes, conociéndose su concentración puede calcularse directamente el valor del pH como ocurre con el Ba(OH)₂ 0.1 M:

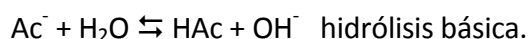
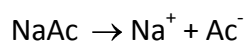
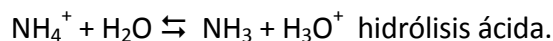
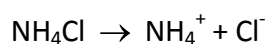
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log(0.2)) > 13$$

Para ácidos y bases débiles debemos conocer además de la concentración, el valor de la(s) constante(s) de equilibrio, pero para una disolución 0.1 M se tendrá que:

$$\text{ácido débil: } 1 < \text{pH} < 7$$

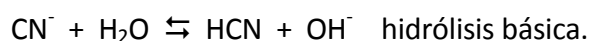
$$\text{base débil: } 7 < \text{pH} < 13$$

En el caso de las sales, el pH dependerá de si éstas sufren hidrólisis ácida o básica:



Teniendo en cuenta que los iones que sufren hidrólisis se comportan como ácidos o bases débiles.

13.8. Falso.



13.9. 1 → a; 2 → a; 3 → b; 4 → c; 5 → b.

13.10. a > d > c > b.

Todos los aniones que se citan son las bases conjugadas de ácidos débiles y sufren hidrólisis en disolución acuosa. La fuerza como bases dependerá directamente de la constante de hidrólisis, $K_h = 10^{-14}/K_a$ y por tanto a menor K_a mayor K_h básica.

13.11. Cierto.

13.12. c.

Un sistema regulador es una disolución formada mezclando las 2 sustancias que forman un par conjugado ácido-base. Su pH viene dado:

-Caso a. Para una disolución reguladora formada por un ácido débil (K_a) y una sal que contiene su base conjugada: $pH = pK_a + \log\left(\frac{[sal]}{[ácido]}\right)$.

-Caso b. Para una disolución reguladora formada por una base débil (K_b) y una sal que contiene su ácido conjugado: $pOH = pK_b + \log\left(\frac{[sal]}{[base]}\right)$.

Cuando se quiere utilizar una disolución reguladora, siempre se persigue que su poder regulador sea máximo. Esto se consigue cuando:

-Caso a: $[ácido] = [sal]$. Cumpliéndose que $pH = pK_a$.

-Caso b: $[base] = [sal]$. Cumpliéndose que $pOH = pK_b$.

En los sistemas que nos muestra esta pregunta, queda descartada la opción b., puesto que la pareja HAc/Ac^- es un sistema regulador en medio ácido y nosotros buscamos una disolución reguladora a $pH=8$. En la opción a., el pK_1 se encuentra bastante alejado del $pH=8$; igualarlo supondría trabajar en condiciones en las que $[H_2CO_3] \ll [NaHCO_3]$, lo cual restaría eficacia reguladora al sistema. En la opción d., el $pH = 14 - 4.7 = 9.3$ cuando $[NH_3] = [NH_4Cl]$, y para conseguir $pH=8$ deberíamos trabajar en condiciones de $[sal] \gg [base]$ y, por tanto, se perdería eficacia reguladora. La opción c., es la más aceptable, pues supone trabajar en condiciones:

$$\log\left(\frac{[Na_2HPO_4]}{[NaH_2PO_4]}\right) = 8 - 7.2 = 0.8$$

lo que supone que $[Na_2HPO_4]/[NaH_2PO_4] = 6.3$, que queda dentro de un límite aceptable.

13.13. c. 3.7.

Se trata de una disolución reguladora formada por un ácido débil y su base conjugada; tal como se ha indicado en el caso a del ejercicio 13.12, el pH se calculará:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right) = 4.7 + \log\left(\frac{1}{10}\right) = 3.7$$

13.14. $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10$.

Es una disolución reguladora a pH ácido (caso a del ejercicio 13.12. por tanto:

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

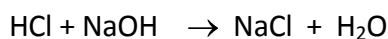
Despejando y sustituyendo valores: $\log [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 7.4 - 6.4 = 1$. Calculando el antilogaritmo se obtiene el valor indicado en la respuesta.

13.15. Cierto.

Cuando $\text{pH} \approx 2$, la disolución de NaHSO_4 y Na_2SO_4 tiene su máximo poder regulador pues cumple que $\text{pH} \approx \text{p}K_2 = 1.9$.

13.16. $\text{pH} = 7$.

Tanto el HCl como el NaOH son electrolitos fuertes. Al neutralizarse se produce la reacción:



y al añadir 50 cm^3 de NaOH 0.2 M sobre 100 cm^3 de HCl 0.1 M, la neutralización es completa, pues se cumple $V_a \times M_a = V_b \times M_b$, es decir, se han añadido los moles de base necesarios para neutralizar los moles de ácido que teníamos, según marca la estequiometría de la reacción. En la disolución sólo quedará, por tanto, NaCl, sal que no sufre hidrólisis por venir de ácido y base fuertes, dando un pH neutro.

13.17. b. 200.

La reacción es: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Como la estequiometría de la reacción ácido base es 1:1, en el punto de neutralización se cumple: $V_a \times M_a = V_b \times M_b$. Sustituyendo los valores y despejando obtenemos $V_b = 200 \text{ cm}^3$.

13.18. c. y d.

Recuerda que un indicador no es más que un ácido o base débil con una determinada K_a y con la característica de tener diferente color en forma ácida y básica. El cambio de color del indicador se produce en un intervalo de pH denominado intervalo de

viraje, que cumple: $\text{pH} \approx (\text{pK}_a - 1, \text{pK}_a + 1)$. El indicador en una valoración se escoge de manera que el pH en el punto de equivalencia quede dentro del intervalo de viraje del indicador. En este caso c. y d. serían las dos opciones a elegir.

13.19. Falso.

El viraje de la fenolftaleína se produce aún en la zona reguladora $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ y lejos del pH en el punto de equivalencia, que vendrá dado por la hidrólisis ácida del ion NH_4^+ . Este indicador no es adecuado puesto que el viraje se produce mucho antes de llegar al punto de equivalencia.

13.20. c. 250.

13.21. 1→c; 2→a; 3→b; 4→c; 5→b.

Recuerda que el pH en el punto de equivalencia viene dado por la hidrólisis de la sal correspondiente.

13.22. $\text{pH} = 1.0$.

El ácido sulfhídrico es un ácido muy débil frente al ácido clorhídrico, podemos por tanto despreciar los iones hidronio procedentes de su disociación frente a los que aporta el HCl, y el pH vale: $\text{pH} = -\log(0.1) = 1$.

13.23. $\text{pH} = 13.0$.

Al añadir 0.1 mol de NaOH tendríamos una disolución formada por dos bases, cuyas concentraciones son $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 0.01 \text{ M}$. Puesto que el NaOH es una base fuerte, será la que controlará el pH, además en este caso que su concentración es 10 veces mayor que la de amoníaco. Puede despreciarse, por tanto, el equilibrio de disociación del amoníaco y el pH vale:

$$\text{pH} = 14 - \log(0.1) = 13$$

13.24. c. $\text{pH} < 1$.

El ácido sulfúrico se comporta como ácido fuerte en su primera disociación y como débil en la segunda, sin embargo ésta no puede despreciarse, ya que presenta una constante considerablemente elevada ($K_{11} = 1.2 \cdot 10^{-2}$). Considerando la primera y la segunda disociación se cumplirá que $\text{pH} < 1$, pues $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0.1$.