

	DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA	UNIDAD: EQUILIBRIO ÁCIDO BASE
	QUÍMICA	2º BACHILLERATO

## SOLUCIONES AL EXAMEN DE QUÍMICA DE LA UNIDAD 5

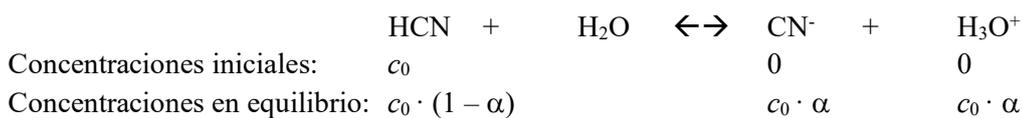
1º Determina el grado de ionización y el pH de una disolución obtenida tras disolver 5,4 g de HCN hasta 1 L de disolución, sabiendo que la constante ácida de esta sustancia es  $K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$ .

En primer lugar, determinamos el número de moles disponibles de HCN (ácido cianhídrico):

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5,4 \text{ g}}{(1,01 + 14,01 + 12,01) \text{ g/mol}} = \frac{5,4 \text{ g}}{27,03 \text{ g/mol}} = 0,2 \text{ mol.}$$

Como preparamos una disolución de 1 L de volumen, la concentración inicial de HCN será  $c_0 = n / V = 0,2 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Con esto, podemos plantear el equilibrio de ionización ácido-base:



De donde podemos expresar la constante ácida como:

$$K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{(c_0 \cdot \alpha)^2}{c_0 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Y haciendo la aproximación  $\alpha \ll 1$  (y si  $\alpha < 0,05$  esto estará justificado), tenemos:

$$K_a \cong c_0 \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 5,57 \cdot 10^{-5}.$$

Como se ve, el valor de  $\alpha$  es muy pequeño (solo se disocian unas 56 moléculas por cada millón), y la aproximación realizada es válida.

Así pues, tendremos que el pH puede calcularse como:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(c_0 \cdot \alpha) = -\log(0,2 \cdot 5,57 \cdot 10^{-5}) = -\log(1,114 \cdot 10^{-5}) = 4,95.$$

Puede verse que la disolución es poco ácida, dado que el ácido cianhídrico es un ácido muy débil, que no está muy disociado, especialmente por ser una disolución relativamente concentrada.

2º a) Justifica el hecho de que al diluir un ácido débil se incrementa el grado de ionización.

b) Explica en qué se basa el uso de un indicador como sustancia para determinar el rango de pH de una disolución.

[Esta es una pregunta de teoría, relativamente abierta en cuanto al enfoque, mientras las ideas aportadas sean correctas y centradas en lo que se pregunta. De modo orientativo se dan unas posibles soluciones.]

La primera parte se puede razonar simplemente analizando el equilibrio, y aplicando el principio de Le Chatelier: se deduce que, al añadir agua al equilibrio escrito más abajo, (hacemos la disolución más diluida), el equilibrio debe desplazarse a la derecha ionizándose más ácido.

Podemos verlo de otra manera si se expresa el equilibrio usando las concentraciones en el equilibrio:



Y se tiene en cuenta que la constante ácida debe permanecer invariable mientras no se modifique la temperatura. Se tendrá que, si comparamos una concentración 1 y otra 2, menor, en el ácido (suponiendo que  $\alpha$  es en ambos casos mucho menor que la unidad, por simplicidad, aunque el resultado sería general pero más difícil de deducir):

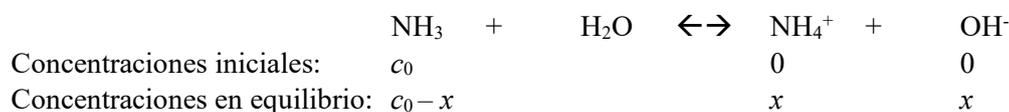
$$K_a = \frac{(c_1 \cdot \alpha_1)^2}{c_1 \cdot (1 - \alpha_1)} = \frac{(c_2 \cdot \alpha_2)^2}{c_2 \cdot (1 - \alpha_2)} \Rightarrow \frac{(c_1 \cdot \alpha_1)^2}{c_1} \cong \frac{(c_2 \cdot \alpha_2)^2}{c_2} \Rightarrow c_1 \cdot \alpha_1^2 = c_2 \cdot \alpha_2^2$$

Por lo que, si  $c_2$  disminuye,  $\alpha_2$  debe aumentar para mantener la igualdad.

En la segunda parte, hay que recordar que un indicador es una sustancia que puede ionizarse como ácido o base débil (en general suelen ser ácidos débiles) y que tiene distinto color en su forma ácida que en su forma básica conjugada. Según qué forma predomine, así será el color que se tiene en la disolución con el indicador. La forma del indicador dependerá del carácter ácido o básico de la disolución pues en las disoluciones ácidas (esto depende de la constante ácida del indicador) el indicador mantendrá su forma ácida (el equilibrio para el indicador está desplazado hacia su forma ácida porque no tiene tendencia a perder protones sino a captarlos desde su forma básica) y en las disoluciones básicas el indicador se ionizará a su forma básica (tenderá a perder protones para neutralizar los OH<sup>-</sup> del medio). Si el indicador se ioniza parcialmente de manera que no predomina notablemente una de las dos formas, el color que se observa es intermedio a los colores extremos de cada forma pura. Por ello los indicadores se eligen de manera que tenga lugar el cambio de color en el rango de pH de interés de forma que se pueda matizar este cambio y contrastar con el margen de pH de viraje del indicador. En otro caso, solo se puede afirmar que el pH es mayor o menor que los valores extremos del margen de viraje. Por ejemplo, el azul de bromotimol es amarillo a pH < 6,6 y azul a pH > 7,6 y para los valores intermedios es de tono verde. Solo será útil entonces en disoluciones cercanas a la neutralidad, pues en las muy ácidas el color es amarillo e invariable con el pH, y lo mismo con las muy básicas, que son de un tono uniforme de azul. Típicamente se considera que predomina una especie frente a la otra cuando la concentración de la predominante es en torno a 10 veces mayor que la otra. Esto hace que el margen de viraje de los indicadores sea típicamente de unas 2 unidades en pH.

3° Determina la concentración inicial de una disolución de amoníaco en agua que tiene un pH de 12. Para el amoníaco, la constante básica vale  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Este ejercicio puede plantearse y resolverse de varias maneras. En la más sencilla, como no necesitamos el grado de ionización, podemos plantear el equilibrio como concentraciones:



Si ahora escribimos el valor de  $K_b$ , tenemos que:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

En la relación anterior debemos darnos cuenta de que el enunciado nos permite calcular el valor de  $x$  a partir del pH, utilizando el producto iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = x = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ M.}$$

Y si suponemos que  $x \ll c_0$ , tenemos que, poniendo valores y despejando en la ecuación de  $K_b$ :

$$1,8 \cdot 10^{-5} \cong \frac{(10^{-2})^2}{c_0} \Rightarrow c_0 = \frac{10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \text{ M.}$$

Lo que indica que la suposición es perfectamente válida en este caso pues  $c_0$  es unas 556 veces mayor que  $x$ , y el equilibrio está muy desplazado a la izquierda (el amoníaco apenas se ioniza).

[Como se ve, es una disolución concentrada. Por ello  $\alpha$  debe tener un valor muy pequeño (cuanto más concentrada es una disolución de un ácido o base débil, menos ionizada está). Aunque no lo pide el ejercicio,  $\alpha = 10^{-2} / 5,56 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ .]

[La solubilidad del amoníaco en agua es muy alta. La concentración molar indicada implicaría que se han disuelto  $5,56 \cdot 17 = 95$  g de amoníaco en un litro de disolución (la densidad es algo menor de 1 g/cm<sup>3</sup>, así que la concentración es aproximadamente de un 10 % en masa). Esta es de hecho la concentración del amoníaco comercial de las droguerías, que suele ser entre el 5 % y el 10 % en masa. La solubilidad máxima está en torno al 25 %. De esto se deduce que las disoluciones comerciales de amoníaco tienen un pH en torno a 12, es decir muy básicas, por lo que son muy irritantes y deben manejarse con precaución.]

4° En sendos tubos de ensayo se tienen disoluciones acuosas de fluoruro de sodio (NaF), nitrato amónico (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), cloruro de potasio (KCl) y bicarbonato amónico (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>). Describe justificadamente si estas disoluciones son ácidas, básicas o neutras. Escribe las reacciones de hidrólisis que puedan producirse.

Vemos lo que ocurre en cada tubo, teniendo en cuenta que las sales son solubles y están completamente dissociadas:

· En la disolución del NaF, los cationes  $\text{Na}^+$  no reaccionan con el agua pues “proceden” de una base fuerte, el NaOH, de forma que la posible reacción de hidrólisis:  $\text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} + \text{H}_3\text{O}^+$ , no ocurriría (está totalmente desplazada a la izquierda).

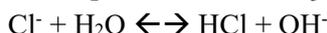
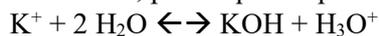
Sin embargo, los aniones  $\text{F}^-$  son la base conjugada de un ácido débil, el HF, y como base débil sí puede causar hidrólisis:  $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FH} + \text{OH}^-$ . Dado que el FH es un ácido débil, parte de los iones  $\text{F}^-$  dan lugar a la forma molecular y por tanto aparecen iones  $\text{OH}^-$  en concentración superior a la autoionización del agua.

Así pues, la disolución de NaF será de carácter **básico**.

· En la disolución del nitrato amónico, razonando de manera similar al caso anterior, tenemos que los cationes  $\text{NH}_4^+$  son el ácido conjugado del amoníaco, por lo que podrá producir hidrólisis:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , y esto originaría un exceso de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la disolución. Pero los aniones nitrato son la base conjugada del ácido nítrico, que es un ácido fuerte, por lo que la posible hidrólisis:  $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HNO}_3 + \text{OH}^-$  no tendrá lugar (equilibrio totalmente desplazado a la izquierda).

Así pues, la disolución del nitrato amónico será de carácter **ácido**.

· En la disolución del KCl, tanto el catión  $\text{K}^+$  como el anión  $\text{Cl}^-$  no pueden producir hidrólisis pues “proceden” de una base fuerte y de un ácido fuerte, respectivamente, por lo que las posibles hidrólisis:



No se producirán (están totalmente desplazadas a la izquierda), y la disolución de KCl será de carácter **neutro**.

En el último caso, tenemos dos iones que ambos son los conjugados de un ácido y una base débiles, por lo que sí podrán sufrir hidrólisis:



[ojo, la posible hidrólisis  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  no puede producirse pues está inhibida por la del amonio, que ya aporta los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ ]

Una reacción aportaría iones  $\text{OH}^-$  y la otra aporta iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . El que la disolución sea ácida o básica **depende de cuál es más fuerte**, si el ácido carbónico o el amoníaco. Si nos dieran las constantes de estas sustancias, podríamos deducirlo. En cualquier caso, la disolución será menos ácida o básica que lo que corresponde a cada reacción por separado. [La constante básica del amoníaco es del orden de  $10^{-5}$ , como se indica en el ejercicio 3, y la constante ácida de la primera ionización del ácido carbónico es del orden de  $10^{-7}$ . Como este ácido es más débil que el amoníaco, la disolución deberá ser de carácter ligeramente básico.]

**5° Se mezclan 20 mL de una disolución 0,1 M de NaOH con 30 mL de una disolución 0,06 M de  $\text{HNO}_3$ . Determina el pH de la disolución resultante.**

En este ejercicio tenemos un proceso de neutralización, probablemente incompleto dado que nos piden calcular el pH, o, dicho de otra manera, con un componente en exceso. El pH se deberá al componente en exceso (se debe recordar que en estos ejercicios no se suele tomar en consideración la presencia inicial de los iones originados en la autoionización del agua y estos se desprecian frente a los que aportan los ácidos o bases; pero sí se debe considerar el producto iónico del agua, que es ineludible).

Dado que el NaOH es una base fuerte, está completamente dissociada y aporta un número de moles de  $\text{OH}^-$  igual al de la base. Igualmente ocurre con el  $\text{HNO}_3$ , que es un ácido fuerte totalmente dissociado. Por otra parte, en el proceso de neutralización, los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  reaccionan estequiométricamente en relación 1:1 según el proceso:



Así pues, calculamos los moles iniciales de cada componente:

$$n_{\text{OH}} = V_b \cdot c_b = 0,02 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} = 0,002 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}} = V_a \cdot c_a = 0,03 \text{ L} \cdot 0,06 \text{ M} = 0,0018 \text{ mol.}$$

Por lo que vemos que el reactivo limitante es el ácido nítrico y sobran sin reaccionar:

$$0,002 \text{ mol} - 0,0018 \text{ mol} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol de NaOH.}$$

Como el volumen final es de 20 mL + 30 mL = 50 mL, la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Por lo tanto, el pH final se calcula directamente, teniendo en cuenta el producto iónico del agua, como:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-3}}\right) = -\log(2,5 \cdot 10^{-12}) = 11,6$$

La disolución es básica, debido a este exceso de NaOH. [Es interesante contrastar este resultado con el del ejercicio 3, donde una disolución 5,57 M de amoníaco tiene un pH similar al de esta disolución de NaOH que es mil veces menos concentrada. Evidentemente eso se debe a la fortaleza de estas sustancias como bases.]

6° Indica si estas afirmaciones son ciertas o falsas, de manera justificada.

- De una base débil, su ácido conjugado es siempre fuerte.
- De una base fuerte, su ácido conjugado es siempre débil.
- Si el pH tiene el valor de 7, la disolución es neutra en cualquier circunstancia.
- Si mezclamos volúmenes iguales de dos disoluciones de ácido y base fuertes, una con  $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-4} M$ , y otra con  $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} M$ , la disolución resultante tendrá  $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-4} / 2 = 10^{-4} M$  y  $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} / 2 = 10^{-3} M$ .

La respuesta al apartado primero es falsa. En general el ácido conjugado de una base débil también es débil dado que existe una relación entre las constantes básica y ácida de una pareja conjugada:  $K_a \cdot K_b = K_w$ . Solamente si  $K_b$  es mucho menor que  $K_w$  entonces  $K_a$  podrá tener un valor grande y por tanto considerarse un ácido fuerte. [Por ejemplo, el ácido clorhídrico es un ácido muy fuerte porque el anión  $Cl^-$  es una base extremadamente débil y cumple lo dicho antes. Pero el amoníaco es una base débil, con  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$  y el catión amonio, como ácido, tendrá una constante  $K_a = K_w / K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$ , que es, como ácido, más débil todavía que el amoníaco como base.]

La respuesta al apartado segundo es obviamente cierta. Una base fuerte se ioniza por completo y su ácido conjugado no tiene tendencia a volver a formar su base (el equilibrio está totalmente desplazado). Utilizando el argumento del apartado anterior, como  $K_b$  tiene un valor grande,  $K_a$  debe ser mucho menor que  $K_w$ , lo que implica que será un ácido muy débil.

La respuesta al tercer apartado es que solo será neutra a 25 °C, que es cuando  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ . A cualquier otra temperatura, el producto iónico del agua tiene otro valor (por ejemplo, a 50 °C vale  $5,5 \cdot 10^{-14}$ ). Como para una disolución neutra debe ocurrir que  $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$ , se tienen que  $pH = -\frac{1}{2} \log(K_w)$ . [A 50 °C, una disolución neutra tendrá un pH de 6,63.] Es decir que el pH de las disoluciones neutras realmente depende de la temperatura y se “hacen ácidas al aumentar la temperatura”, entendido en el sentido de que su pH disminuye porque la autoionización del agua aumenta (aumenta la concentración de  $H_3O^+$ , aunque evidentemente también la del  $OH^-$ ). Así que una disolución con pH de 7 será realmente básica a temperatura superior a 25 °C y será ácida a temperatura inferior a 25 °C.

La respuesta al cuarto apartado es evidentemente que la afirmación es falsa. No puede hacerse el cálculo de las concentraciones finales como si fuese una simple dilución, porque además va a ocurrir una neutralización o reacción entre los iones  $H_3O^+$  procedentes del ácido y los  $OH^-$  de la base formándose agua, de forma que además se cumpla el producto iónico del agua (que evidentemente no se tiene en los datos del enunciado). En el ejemplo propuesto, puede calcularse que hay un exceso de iones  $H_3O^+$ , que darán una concentración final  $9 \cdot 10^{-4}$  de estos últimos (se consume una cantidad equivalente a la concentración del hidróxido), y por tanto una concentración de  $1,1 \cdot 10^{-11}$  de los iones hidróxido.