

Equilibrio Ácido-base 8

141. Las sales sódicas y cálcicas del ácido propiónico, tienen bastante uso comercial como fungicidas, sobre todo en las industrias de panadería y lácteos para inhibir la aparición de mohos, sin embargo ambas sales requieren cierta acidez del medio para su mejor utilización. Si se mezcla 30mL de ácido propanoico 0,015M con 20mL de propanoato sódico 0,5M, el pH de la mezcla será aproximadamente:

- a) 5,2 b) 6 c) 6,2 d) 5,7

Dato: $pK=4,87$

SOLUCIÓN:

Se debe tener en cuenta que el propionato sódico está completamente disociado. Se calculan las concentraciones del ácido y de la sal.

$$M_{\text{ácido}} = \frac{0,03L * 0,015 \frac{\text{mol}}{L}}{0,03L + 0,02L} = 0,009 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$M_{\text{sal}} = \frac{0,02L * 0,5 \frac{\text{mol}}{L}}{0,03L + 0,02L} = 0,2 \frac{\text{mol}}{L}$$

	$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$		
concentración inicial	$M_{\text{ácido}}$	M_{sal}	
reaccionan	x		
concentración final	$M_{\text{ácido}} - x$	$M_{\text{sal}} + x$	x

L.A.M

$$K_a = \frac{x(M_{\text{sal}} + x)}{(M_{\text{ácido}} - x)}$$

Se sustituye en la expresión de la L.A.M (Ley de acción de masas), y se resuelve la ecuación de segundo grado $x=6,06 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. De lo que $pH = -\log(H^+) = 6,2$

Si se desprecia x frente a las concentraciones de ácido y sal, nos queda la expresión de la ecuación de Henderson-Hasselbalch, que emplearemos normalmente.

142. El sistema regulador del pH sanguíneo más usado es el hidrogenocarbonato-carbonato, no en balde el hombre es una verdadera fábrica de ácido carbónico; casi un kilogramo por día. Sin embargo las propiedades amortiguadoras, se deben más al dióxido de carbono que al propio carbónico. Si a 15 ml. de una solución 0,1M de hidróxido sódico se añadiera a 50 ml. de disolución amortiguadora en la que la concentración de hidrógeno carbonato fuera 0,3M y la del CO_2 disuelto fuera 0,15M. el pH sería aproximadamente:

- a) 6,5 b) 6,7 c) 6,9 d) 7,1

Mientras que la variación de pH sería de:

- a) 0,10 b) 0,12 c) 0,14 d) 0,16

Datos: $K_a = 4,2 \cdot 10^{-7}$.

SOLUCIÓN

Se calcularía el pH de la disolución amortiguadora, empleando la ecuación de Henderson-Hasselbalch $[H^+] = K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$

$$pH = -\log\left(\frac{4,2 \cdot 10^{-7} * 0,15}{0,3}\right) = 6,68. \text{ Como agregas una base, se neutralizan tantos moles de ácido como moles de base}$$

agregada, y en cambio aumentan en igual proporción los moles de sal, calculándose las nuevas concentraciones de ácido y sal (ha aumentado el volumen), y sustituyendo en la fórmula

$$M_{\text{ácido}} = \frac{0,015 \frac{\text{mol}}{L} * 0,05L - 0,015L * 0,1 \frac{\text{mol}}{L}}{0,05L + 0,015L} = 0,09 \frac{\text{mol}}{L} \quad M_{\text{sal}} = \frac{0,15 \frac{\text{mol}}{L} * 0,05L + 0,015L * 0,1 \frac{\text{mol}}{L}}{0,05L + 0,015L} = 0,25 \frac{\text{mol}}{L}.$$

$$pH = -\log\left(\frac{4,2 \cdot 10^{-7} * 0,09}{0,25}\right) = 6,82$$

La variación del pH será de 0,14. Las respuestas correctas serán la b y la c.

143. La ecuación de Henderson-Hasselbalch $pH = pK + \log\left(\frac{[base]}{[ácido]}\right)$, puede emplearse para todo

tipo de neutralizaciones. Así si cuando reacciona 50 mL de ácido acético 0,1 con 30 mL de hidróxido sódico 0,1M. Dirás que el pH final es:

- a) 4,9 b) 4,5 c) 5,4 d) 5

Dato: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN:

Método 1

Se calculan los equivalentes de ácido, y los equivalentes de base. Se ve lo que sobra, y se aplican las leyes del equilibrio químico, despejando la concentración de H^+ , para calcular el pH.



b) Moles de ácido: $n_A = V_{LA}M_A = 0,05L * 0,1mol.L^{-1} = 0,005$ moles

c) Moles de base: $n_B = V_{LB}M_B = 0,03L * 0,1mol.L^{-1} = 0,003$ moles

d) Sobran $0,005 - 0,003$ moles de ácido = $0,002$ moles de ácido y se forman $0,003$ moles de sal completamente disociada que produce la forma CH_3-COO^-

e) Equilibrio del ácido $K_a = \frac{[H^+][CH_3-COO^-]}{[CH_3-COOH]}$. Se despeja $[H^+] = \frac{K_a [CH_3-COOH]}{[CH_3-COO^-]}$

f) Se sustituyen los valores se calcula $[H^+] = 1,2 \cdot 10^{-5}$, y $pH = -\log[H^+] = 4,9$. Es correcta la propuesta a.

Método 2.

Se aplica la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

Como $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, aplicando la L.A.M: $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$, despejando $[H^+]$. $[H^+] = \frac{K_a [AH]}{[A^-]}$. Aplicando logaritmo y

cambiando de signo $pH = -\log[H^+] = pK + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$. Esta ecuación demostrada por los bioquímicos Henderson y

Hasselbalch, en 1916, se puede emplear siempre que tengamos la forma ácida AH, y la forma básica A^- . Si sustituimos los valores en la fórmula obtenemos un valor semejante.

144. En el verano de 1832, comenzó lo que Berzelius llamó “La aurora de un nuevo día en la química orgánica”, con el trabajo desarrollado por Liebig y Wöhler sobre el radical del ácido benzoico. Este ácido se conocía desde 1590, pues había sido extraído de la flor del benjuí, por sublimación al ser calentado, cristalizando en agujas blancas, y su nombre procede del árabe lubenyawi (incienso de Java), por su olor y origen. Es un ácido débil y cuando se mezclan 0,5L de ácido benzoico 0,03M con 0,5L de NaOH 0,01M, dirás que el pH final será aproximadamente :

- a) 4 b) 3,9 c) 4,2 d) 4,1

Dato: pK del ácido benzoico 4,2.

SOLUCIÓN:

Al reaccionar el ácido benzoico con el hidróxido sódico se forma benzoato sódico completamente disociado, al ser una sal. Como reaccionan mol a mol. Se calculan los moles de hidróxido sódico, y se restan a los de ácido benzoico AH, para calcular la concentración final de éste. La concentración de sal A^- será igual a la de hidróxido sódico. Al sustituir en la fórmula se calcularía el pH.

$$M_{ácido} = \frac{0,03 \frac{mol}{L} * 0,5L - 0,5L * 0,01 \frac{mol}{L}}{1L} = 0,01 \frac{mol}{L} \quad M_{sal} = \frac{0,01 \frac{mol}{L} * 0,05L}{0,05L + 0,015L} = 0,005 \frac{mol}{L}$$

$$pH = pK + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \quad pH = 4,2 + \log\left(\frac{5}{10}\right) = 3,9$$

Es correcta la propuesta b.

145. Para que el pH de una disolución de ácido acético 0,100M sea 4,2 habrás que añadirle a 200mL de disolución del mismo un número de gramos de acetato sódico de:

- a) 0,50 b) 0,49 c) 0,45 d) 0,46

Dato: $pK_a=4,75$. Masas atómicas: C=12, O=16, Na=23

SOLUCIÓN:

Empleando la expresión de Henderson-Hasselbalch $pH = pK + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$ Se despeja la concentración de la sal.

$$[A^-] = [AH] * 10^{pH-pK} = 0,1 * 10^{-0,55} = 0,028 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Siendo la masa molar 82 g.mol^{-1} , y el $V=0,2L$, $g = 0,028 \frac{\text{mol}}{L} * 0,2L * 82 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,46 \text{ g}$. Es correcta la d.

146. Si a medio litro de ácido acético (densidad=1 g/cm³), que contiene el 4% de ácido en peso, se le agregan 2,8 gramos de potasa, el pH resultante será:

- a) 4,0 b) 4,1 c) 3,9 d) 3,8

Dato: $K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$. K=39, O=16, H=1.

SOLUCIÓN:

Se calculan los moles de CH_3COOH (masa molar 60 g.mol^{-1}). $n_{AcH} = \frac{500 \text{ cm}^3 * 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} * 0,04}{60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,367 \text{ mol}$

moles de $KOH=2,8 \text{ g} / 56 \text{ g.mol}^{-1}=0,05 \text{ mol}$, que reaccionan con 0,05 moles de acético produciendo 0,05 moles de acetato potásico, quedan por lo tanto $0,367-0,05=0,317$ moles de acético. Sustituyendo en la expresión

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \text{ y eliminando los volúmenes. } [H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,317}{0,05} = 1,14 \cdot 10^{-4}, \text{ de lo que } pH=3,94. \text{ Es correcta}$$

la c.

147. La hidrólisis es la reacción reversible de la neutralización, disociación de una sal por acción del agua. Por lo tanto habrá que partir de la naturaleza de la sal AB, para estudiarla, en función de su procedencia. Teniendo que en el agua todas las sales se disocian completamente $\alpha=1$, y los ácidos y bases fuertes regenerados también se disocian así. Siempre dominará el carácter fuerte que exista, y el pH resultante será ácido o base según dicho carácter. Así si te dicen de ordenar de menor a mayor pH las siguientes sales sódicas en igual concentración numeradas:

1. Clorito sódico 2. Formiato sódico 3. Fluoruro sódico

Dirás que el pH de:

- a) $1 < 2 < 3$ b) $2 < 1 < 3$ c) $1 < 3 < 2$ d) $3 < 1 < 2$

Datos $K_a(HF)=10^{-3}$; $K_a(HClO_2)=10^{-2}$; $K_a(HCOOH)=10^{-4}$;

SOLUCIÓN

Dado que las sales dadas son de ácidos débiles y base fuerte, el pH dependerá de las K_a , y será menor cuanto menos débil sea el ácido por lo tanto, o sea con constante mayor por eso: $pH(NaClO_2) < pH(NaF) < pH(HCOONa)$ o sea $1 < 3 < 2$, como propone en c.

148*. Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de HCl, NaCl, NH_4Cl y NaOH.

Con los datos de que dispones podrás asegurar que:

- a) La disolución que tendrá mayor pH, será la de hidróxido sódico
 b) La disolución que tendrá menor pH, será la de ácido clorhídrico
 c) La disolución es neutra, es la de cloruro amónico?
 d) La disolución que no cambiará su pH al diluirla es la de cloruro sódico

Dato. $K_a NH_4^+ = 10^{-9}$

SOLUCIÓN

La a y la b son correctas, puesto que corresponden a base fuerte y ácido fuerte. El cloruro amónico tendrá un $pH > 7$, pues la base (hidróxido amónico es débil) y el cloruro sódico tiene un $pH=7$.

149. Al mezclar 50cm³ de disolución 0,5M de ácido fluorhídrico y 50cm³ de disolución 0,5M de hidróxido sódico la disolución resultante es:

- a) Ácida b) Neutra c) Básica d) Con pH menor de 7

SOLUCIÓN

Dado que el número de equivalente de ácido HF es igual al número de equivalentes de hidróxido sódico, no sobra ni ácido ni base, pero la sal formada, fluoruro sódico al hidrolizarse, al proceder de un ácido débil el HF y una base fuerte el NaOH, tendrá un pH > 7, o sea es correcta la c.

150. Se tienen tres disoluciones acuosas, de sulfato potásico, de cloruro amónico, de acetato sódico con igual concentración. La de menor pH será la de:

- a) Sulfato potásico b) Cloruro amónico c) Acetato sódico

SOLUCIÓN

Según lo ya dicho, el sulfato potásico es una sal de ácido fuerte y base fuerte y por lo tanto el pH=7, el acetato sódico, dado que la parte débil es el ácido acético su pH > 7, y por lo tanto la única con pH < 7 será el cloruro amónico, sal de ácido fuerte y base débil. Es correcta la b.

151. Cuando una sal se descompone en el agua, regenerando el ácido y la base de la que procede la constante de este equilibrio se denomina:

- a) Constante de equilibrio de la sal b) Constante de hidrólisis
c) Constante ácida de la sal d) Constante básica de la sal

SOLUCIÓN

Constante de hidrólisis K_h

152. La constante de hidrólisis depende siempre de

- a) El producto iónico del agua b) La constante ácida
c) La constante básica d) El producto iónico del agua y la constante de la parte débil de la sal

SOLUCIÓN

La constante de hidrólisis siempre es igual, para una sal de ácido débil $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$, si la base es débil

$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{K_b}$, y si ambos son débiles $K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$, por lo tanto siempre dependerá del producto iónico del agua

K_w , y la o las constantes de la o las partes débiles, como se indica en d.

153*. Para que una sal de un ácido débil tenga un pH neutro hace falta que:

- a) Esté muy diluida
b) Se forme con una base débil cuya $K_b = K_a$
c) No se disocie en el agua
d) Su concentración sea 1M

Dato: $K_w = 10^{-14}$

SOLUCIÓN

Si la sal es de ácido débil puede estar formada por una base fuerte o por una base débil, En el primer caso, $[OH^-] = \sqrt{K_b [sal]}$, como $K_h = 10^{-14}$, si la concentración de la sal es 1M, el $pOH = 7 = pH$, como se indica en d. Si la base

es débil, basta con que $K_a = K_b$, ya que $[H^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$ para que la concentración sea 10^{-7} , y el pH=7, como dice b.

154*. Para que una sal de una base débil tenga un pH=7, hace falta que:

- a) Esté muy diluida
- b) Se forme con un ácido débil cuya $K_a=K_b$
- c) No se disocie en el agua
- d) Su concentración sea 1M

Dato: $K_w=10^{-14}$

SOLUCIÓN

Si la sal es de base débil puede estar formada por un ácido fuerte o por un ácido débil. En el primer caso, $K_h = \frac{[H^+]^2}{[sal]}$, como $K_h=10^{-14}$, si la concentración de la sal es 1M, el pH=7, como se indica en d. Si la base es débil, basta con que $K_a=K_b$, ya que $[H^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$ para que la concentración sea 10^{-7} , y el pH=7, como dice b.

155. A partir de los valores de K_a suministrados, se puede ordenar de menor a mayor el pH de disoluciones acuosas de las siguientes sales

1. NaF 2. NH_4CN 3. NH_4F 4. NH_4Cl de esta forma:
a) $1 < 2 < 3 < 4$ b) $2 < 4 < 1 < 3$ c) $4 < 3 < 2 < 1$ d) $4 < 2 < 3 < 1$

Datos: $K_a(HCN) = 6,2 \cdot 10^{-10}$; $K_a(HF) = 6,7 \cdot 10^{-4}$; $K_a(NH_4^+) = 5,5 \cdot 10^{-10}$, $K_w = 10^{-14}$

SOLUCIÓN

Son sales, y por lo tanto el pH depende de los ácidos y bases que los han formado.

Como el NaF fue formada por HF (ácido débil) y NaOH (base fuerte), el pH será básico > 7

Como el NH_4CN se formó con ácido y base débil, con K_b mayor que K_a , el pH será básico > 7 , pero como el HCN es más débil que el HF, quiere decir que dado que $[H^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$ el pH del NH_4CN será mayor que el del NH_4F

Como el NH_4F se formó con ácido y base débil, con K_a parecida a K_b , el pH será neutro $= 7$

Como el NH_4Cl se formó con ácido fuerte y base débil, el pH será ácido < 7 . Por lo tanto ordenando de menor a mayor las sales según su pH será $4 < 3 < 2 < 1$, como se indica en c.

156. En el Tratado Elemental de Química de Lavoisier, se puede leer la lista completa de las combinaciones del radical acetoso, con el álcali volátil, que antiguamente se conocía como espíritu de Mendererus o agua de Menderer, por haber sido obtenida por este alquimista a partir del asta de ciervo. Se está hablando de lo que se conoce actualmente como acetato amónico; una sal de ácido y base débil. Pues bien, el pH de una disolución de acetato amónico 0,15M, será:

- a) 6 b) 6,5 c) 7 d) 7,5

Dato: $K_w = 10^{-14}$ $K_a = 1,81 \cdot 10^{-5}$ $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN

Teniendo en cuenta que para este caso $[H^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$, sustituyendo, $[H^+] = \sqrt{10^{-14} \frac{1,81 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

De lo que pH=7, como se propone en c.

157. El color rojo de las carnes que se observan con envidia en los supermercados y carnicerías, no es natural pues se debe al nitrito sódico que se le echa para conservarlas. El nitrito forma con la carne, óxido nítrico NO, que reacciona con la hemoglobina, produciendo la nitrosohemoglobina, pigmento responsable de aquel buen color. Sin embargo a su vez también forma con los terminales proteínicos, nitrosoaminas, productos eminentemente cancerígenos. Si la constante de ionización del ácido nitroso a 25°C es $4,1 \cdot 10^{-4}$, el pH de una disolución 0,01N de nitrito sódico será:

- a) 7 b) 7,3 c) 7,5 d) 7,7

$K_w = 10^{-14}$. MASAS ATÓMICAS: N=14/O=16/H=1/Na=23.

SOLUCIÓN

Se calcula la K_h ; $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,1 \cdot 10^{-4}} = 2,44 \cdot 10^{-11}$, y dado que $[OH^-] = \sqrt{K_h [sal]} = 4,94 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, pOH=6,3 de lo que pH=7,7, como se propone en d.

158. El cloruro amónico es usado en medicina como expectorante e incluso en tratamientos con determinados antibióticos que deben actuar sobre el riñón, dado que un pH bajo favorece su actividad. La solubilidad del cloruro amónico en el agua es 41 g/100 mL a temperatura ambiente. El pH de una solución saturada de cloruro amónico será:

- a) 4,5 b) 4 c) 3,5 d) 3

K_b del amoniaco = 1,8 · 10⁻⁵. K_w = 10⁻¹⁴. MASAS ATÓMICAS: Cl = 35,5 / N = 14 / H = 1.

SOLUCIÓN

Se trata de una sal de ácido fuerte y base débil, de la que se determina su concentración en

$$\text{mol/L. [sal]} = \frac{410 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{53,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,66 \frac{\text{mol}}{\text{L}}. \quad K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,52 \cdot 10^{-10}, \text{ como } K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{sal}]}, \text{ despejando}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h [\text{sal}]} = 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ de lo que } \text{pH} = 4,52, \text{ como se indica en a.}$$

159. Si se hacen pasar 60 cm³ de amoniaco a 27°C y 700 mmHg, a través de 250 cm³ de una disolución de ácido clorhídrico 0,1N; el pH de la disolución obtenida supuesta totalmente ionizada será de

- a) 1 b) 1,5 c) 2 d) 2,5

Datos: K_b del amoniaco = 1,8 · 10⁻⁵. K_w = 10⁻¹⁴. R = 0,082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹

SOLUCIÓN

Se calculan los moles de NH₃, y los moles de HCl, dado que reaccionan mol a mol, se determinan los moles de ácido que quedan así como los de sal que se forman, aplicando la expresión de Henderson-Hasselbalch.

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{700 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 60 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}}{0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{K.mol}} \cdot 300 \text{ K}} = 0,0022 \quad n_{\text{HCl}} = 0,1 \frac{\text{Eq}}{\text{L}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{Eq}} \cdot 250 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} = 0,025$$

moles de sal finales = 0,0022. moles de ácido finales = 0,025 - 0,0022 = 0,0228

$$[\text{H}^+] = \frac{0,0228 \text{ mol}}{0,250 \text{ L}} = 9,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \text{ de lo que } \text{pH} = 1,04, \text{ como se propone en a.}$$

160. Se pretende preparar 1L de una disolución reguladora de pH = 8,5, y esta vez se parte de 5,35g de cloruro amónico, y la cantidad necesaria de amoniaco (K_a(NH₄⁺) = 5,5 · 10⁻¹⁰) que será en gramos aproximadamente:

- a) 0,02 b) 2,00 c) 0,002 d) 0,002

Datos: Masa molar del cloruro amónico de 53,5g.mol⁻¹. Masa molar del amoniaco = 17g.mol⁻¹

SOLUCIÓN

Se calcula la concentración de NH₄Cl, $[\text{NH}_4^+] = \frac{5,35 \text{ g}}{53,5 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, sal totalmente disociada (NH₄⁺) que sufrirá hidrólisis, regenerando ácido clorhídrico, completamente disociado y NH₃, según el equilibrio $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$.

Se calcula la constante de hidrólisis $K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10} = 1,82 \cdot 10^{-5}$, la concentración de H⁺, puesto que

se conoce el pH $[\text{H}^+] = 10^{-8,5} = 3,16 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Según el cuadro inferior, aplicando la ley de acción de masas (L.A.M) y despreciando la concentración de H⁺ frente a x, se resuelve la ecuación de segundo grado.

x = 0,0013 mol.L⁻¹, expresado en g 0,022, como se indica en a.

	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$		
concentración inicial	M _{sal}		M _{ácido}
reaccionan	x		
concentración final	M _{sal} - x	x	M _{ácido} + x

L.A.M

$$K_H = \frac{x (M_{\text{ácido}} + x)}{(M_{\text{sal}} - x)}$$