

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Atendiendo a los equilibrios en disolución acuosa, razone cuál o cuáles de las siguientes especies son anfóteras (pueden comportarse como ácido y como base):

- a) Amoníaco (o trihidruro de nitrógeno).
- b) Ión bicarbonato (o ión hidrogenotrioxocarbonato(IV)).
- c) Ión carbonato (o ión trioxocarbonato (IV)).
- d) Ión bisulfuro (o ión hidrogenosulfuro (II)).

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2009)

SOLUCIÓN:-

Según la teoría de Brönsted-Lowry un ácido es aquella especie química capaz de ceder protones: H^+ , mientras que una base es aquella especie capaz de aceptar protones.

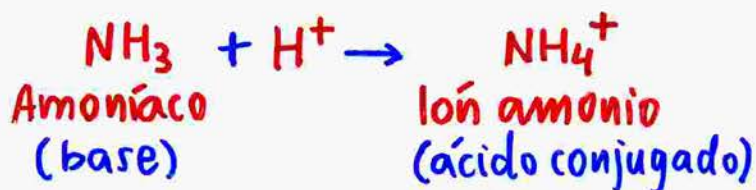
Por consiguiente, las especies anfóteras serán aquellas que unas veces cedan protones (actuando como ácidos) y otras los acepten (actuando como bases).

a) Amoníaco: NH_3 :-

a.1) Comportamiento como ácido:



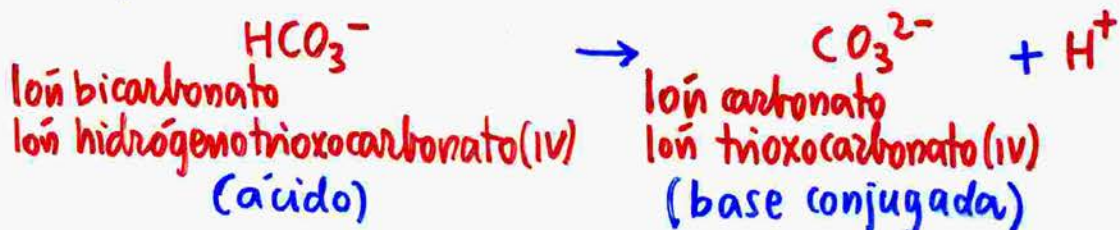
a.2) Comportamiento como base:



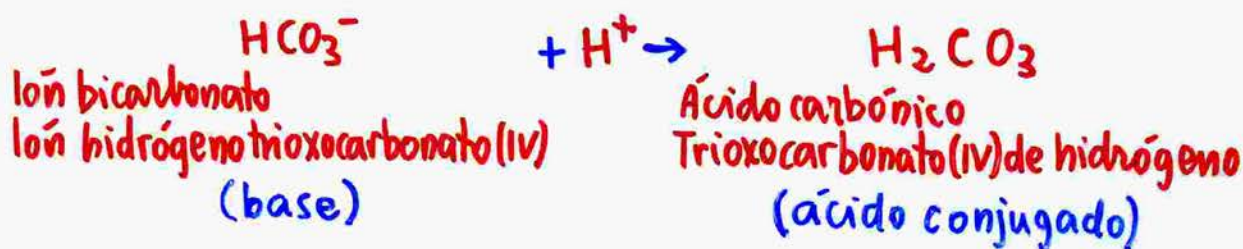
-Es el comportamiento habitual del amoníaco:-

b) Ión bicarbonato: HCO_3^- :-

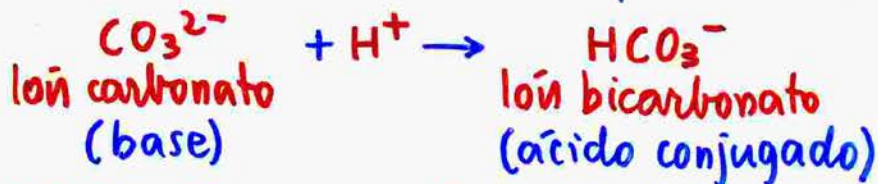
b.1) Comportamiento como ácido:



b.2) Comportamiento como base:

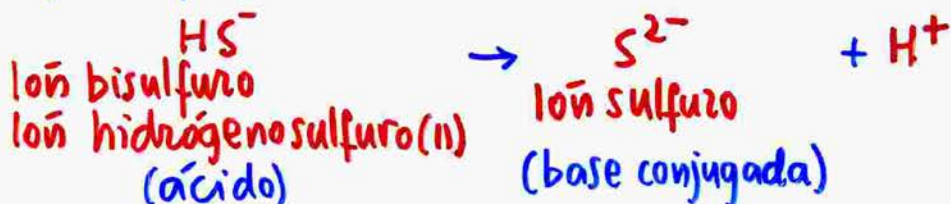


c) Ión carbonato: CO_3^{2-} :- Comportamiento como base:

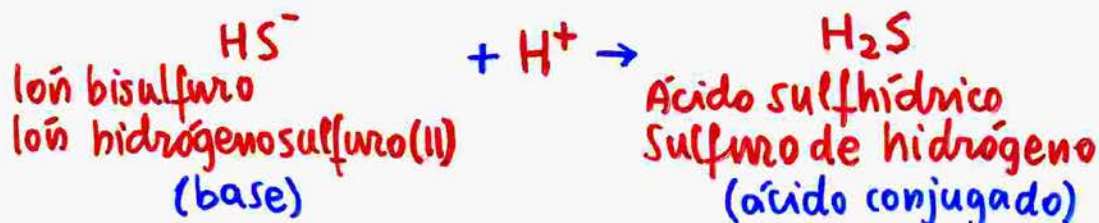


d) Ión bisulfuro: HS^- :-

d.1) Comportamiento como ácido:



d.2) Comportamiento como base:



En definitiva:

Especies anfóteras: NH_3 , HCO_3^- y HS^- : RESULTADO

En disolución acuosa también podemos escribir:

a.1) Amoníaco como ácido:



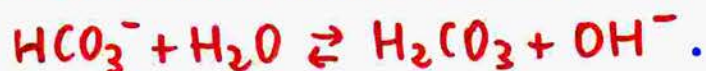
a.2) Amoníaco como base:



b.1) Ion bicarbonato como ácido:



b.2) Ion bicarbonato como base:



c) Ion carbonato como base:



d.1) Ion bisulfuro como ácido:



d.2) Ion bisulfuro como base:



QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Sea una disolución acuosa 1 M de un ácido débil monoprotico cuya K_a vale: 10^{-5} a 25 °C. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Su pH será mayor que 7.
- El grado de disociación será aproximadamente 0,5.
- El grado de disociación aumenta si se diluye la disolución.
- El pH aumenta si se diluye la disolución.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2008)

SOLUCIÓN.-

La disociación del ácido débil monoprotico la podemos representar:



o también: $HA_c + H_2O \rightleftharpoons A_c^- + H_3O^+$

La **constante de acidez**: K_a es la constante del equilibrio anterior:

$$K_a = \frac{[A_c^-] \cdot [H^+]}{[HA_c]}$$

El **pH** es: $pH = -\log [H^+]$.

Los ácidos tienen pH inferior a 7, ya que producen una alta concentración de protones, tanto mayor cuanto más fuerte es el ácido -tanto menor su pH- si el pH es superior a 7 la disolución sería básica.

Si se diluye la disolución la concentración de protones: $[H^+]$ también disminuye, al aumentar el volumen, lo que implica una acidez menor y un pH más elevado, pero siempre inferior a 7.

El **grado de disociación**: α es el tanto por uno de moles disociados; es decir: si de " n_0 " moles iniciales se disocian " x " moles, tenemos:

$$\alpha = \frac{x}{n_0} .$$

Proceso:	$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$		
Moles iniciales:	n_0	—	—
Cambio en moles	$-x$	x	x
(reacción) :	$-n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$
Moles en equilibrio:	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

Volumen : V

La constante de acidez vale:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{\frac{n_0\alpha}{V} \cdot \frac{n_0\alpha}{V}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{c_0^2 \alpha^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0 \alpha^2}{1-\alpha}$$

(Ley de dilución de Ostwald) .

Si no varía la temperatura la constante de acidez, como constante de equilibrio que es, permanece inalterada, aunque diluyamos la disolución.

Por tanto:

- Si diluimos más c_0 disminuye, luego α aumenta.
- Para $c_0 = 1 \text{ M}$:-

$$10^{-5} = \frac{1 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}; \quad \alpha^2 + 10^{-5}\alpha - 10^{-5} = 0; \quad \alpha = 0,003 \neq 0,5.$$

En definitiva:

Afirmaciones verdaderas: c) y d)	RESULTADO
Afirmaciones falsas: a) y b)	

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Considere los ácidos orgánicos monopróticos: úrico, benzoico, láctico y butanoico.

- Ordénelos en orden creciente de acidez en disolución acuosa.
- Justifique cuál de sus bases conjugadas tiene menor valor de K_b .
- Justifique cuál será la base conjugada más fuerte.
- Escriba la fórmula semidesarrollada del ácido butanoico.

Datos: K_a (úrico) = $5,1 \times 10^{-6}$; K_a (benzoico) = $6,6 \times 10^{-5}$
 K_a (láctico) = $1,4 \times 10^{-4}$; K_a (butanoico) = $1,5 \times 10^{-5}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2010 -Fase General-)

SOLUCIÓN:-

Consideremos un ácido monoprótico genérico: HA.
 Su disociación está representada por:



y la constante de acidez vale:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]} .$$

Cuanto menos vale K_a más débil es el ácido.

Por otra parte, A^- es la base conjugada:



y su constante de basicidad vale:

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a} .$$

Cuanto menos vale K_b más débil es la base conjugada.
 En definitiva, cuanto más débil es el ácido, menos débil es su base conjugada.

Con todo lo anterior, tenemos:

- Orden creciente de acidez, en disolución acuosa:

Ácido: úrico < butanoico < benzoico < láctico

$$K_a: 5,1 \times 10^{-6} < 1,5 \times 10^{-5} < 6,6 \times 10^{-5} < 1,4 \times 10^{-4}.$$

- Base conjugada más débil - menor K_b -:

Es la base conjugada del ácido menos débil: del ácido láctico.

$$K_b = \frac{10^{-14}}{1,4 \times 10^{-4}} = 7,14 \times 10^{-11} \text{ - la menor -}$$

- Base conjugada más fuerte - menos débil -:

Es la base conjugada del ácido más débil: del ácido úrico.

$$K_b = \frac{10^{-14}}{5,1 \times 10^{-6}} = 1,96 \times 10^{-9} \text{ - la mayor -}$$

- La fórmula semidesarrollada del ácido butanoico es:



RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Conocidos los ácidos: HA ($K_a = 3,6 \times 10^{-6}$), HB ($K_a = 2,5 \times 10^{-3}$) y HC ($K_a = 1,2 \times 10^{-12}$), justifique:

- cuál es el ácido más débil;
- cuál es el que posee la base conjugada más débil;
- si podría establecerse un equilibrio entre HA y B⁻;
- el carácter fuerte o débil de A⁻.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2003)

SOLUCIÓN.-

La disociación del ácido monoprótico la podemos representar:



La constante de acidez: K_a es la constante del equilibrio anterior:

$$K_a = \frac{[A_c^-] \cdot [H^+]}{[HA_c]}$$

Un ácido es tanto más débil cuanto menos disociado está, es decir: cuanto menor es su constante de acidez. Por consiguiente:

"HC" es el ácido más débil : RESULTADO

Si HA_c es el ácido - al disociarse da protones -
 A_c^- es su base conjugada - acepta protones - .

$HA_c \rightleftharpoons A_c^- + H^+$ o, en disolución acuosa: $HA_c + H_2O \rightleftharpoons A_c^- + H_3O^+$

$A_c^- + H^+ \rightleftharpoons HA_c$ o, en disolución acuosa: $A_c^- + H_2O \rightleftharpoons HA_c + OH^-$

Las constantes de acidez: K_a y de basicidad: K_b valen, respectivamente:

$$K_a = \frac{[A_c^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA_c]} ; K_b = \frac{[HA_c] \cdot [OH^-]}{[A_c^-]} ;$$

multiplicando las dos constantes de disociación tenemos:

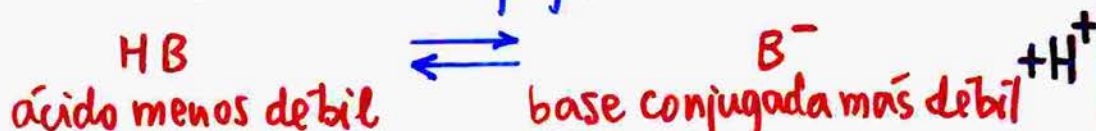
$$K_a \cdot K_b = \frac{[Ac^-] \cdot [H_3O^+]}{[HAc]} \cdot \frac{[HAc] \cdot [OH^-]}{[Ac^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

siendo K_w el producto iónico del agua (10^{-14} a $25^\circ C$).
Por tanto:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Entonces:

- la base conjugada más débil - menos disociada, con menor valor de K_b , y mayor valor de la K_a de su ácido conjugado - es: B^-



- A^- - base conjugada de HA - es una base débil:



$$K_b(A^-) = \frac{K_w}{K_a(HA)} = \frac{10^{-14}}{3,6 \times 10^{-6}} = 2,8 \times 10^{-9}$$

(constante muy pequeña $\leftrightarrow$ base poco disociada)

RESULTADO

Finalmente, entre el ácido: HA y la base: B^- :

podría establecerse el equilibrio ácido-base:



RESULTADO

HA desprende un protón: H^+ , que es aceptado por B^- .

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Se preparan las siguientes disoluciones como se indica y se enrasan todas al mismo volumen:

A: “n” moles de ácido fluorhídrico en agua (pK_a del ácido = 3).

B: “n” moles de ácido acético en agua (pK_a del ácido = 5).

C: “n” moles de ácido bórico en agua (pK_a del ácido = 7).

D: “n” moles de ácido cianhídrico en agua (pK_a del ácido = 9).

- Ordenar las disoluciones de mayor a menor pH.
- Ordenar las disoluciones de mayor a menor concentración en moléculas de ácido.
- Si se añaden a cada disolución “n” moles de NaOH, ordenar las disoluciones resultantes de mayor a menor pH.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1996)

NOTA.-

El ácido fluorhídrico: HF, el ácido acético: CH_3-COOH y el ácido cianhídrico: HCN son ácidos monopróticos.

Por analogía, entendemos que el caso C se refiere al ácido metabórico: HBO_2 -también monoprótico-, en vez de al H_3BO_3 -ácido bórico u ortobórico-.

SOLUCIÓN.-

La disociación del ácido monoprótico la podemos representar:



La constante de acidez: K_a es la constante del equilibrio anterior:

$$K_a = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc]}$$

Por definición:

$$\bullet \quad pK_a = -\log K_a$$

$$\bullet \quad pH = -\log [H^+]$$

$$\text{Ejemplo: } pK_a = 5 \leftrightarrow K_a = 10^{-5}$$

$$\text{Ejemplo: } pH = 3 \leftrightarrow [H^+] = 10^{-3}$$

Si inicialmente el número de moles: "n" de cada ácido es el mismo en volúmenes iguales las concentraciones iniciales son las mismas en los cuatro casos, por lo que: a mayor pK_a , menor K_a , menor concentración de protones: $[H^+]$, menor acidez - ácido más débil - y mayor pH. Entonces:

a) Orden decreciente de pH:



b) Orden decreciente de concentración de moléculas del ácido sin disociar:

Cuanto más débil es el ácido el número de moléculas de éste sin disociar es mayor.



RESULTADO

Al neutralizarse estos ácidos débiles con NaOH -base muy fuerte- sus sales se disocian:



Cuanto más débil sea el ácido HAc más intensa será esta hidrólisis, se producirán más iones OH^- , las disoluciones resultantes serán más básicas y su pH será mayor.

c) Orden decreciente de pH, tras la neutralización con NaOH:



RESULTADO

El catión Na^+ no se hidroliza, al proceder de base fuerte.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Se tienen dos disoluciones acuosas, una de ácido salicílico: HA ($K_a = 1 \times 10^{-3}$) y otra de ácido benzoico: HC ($K_a = 2 \times 10^{-5}$). Si la concentración de los dos ácidos es la misma, conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál de los dos ácidos es más débil?
- ¿Cuál de los dos ácidos tiene un grado de disociación mayor?
- ¿Cuál de las dos disoluciones da un valor menor de pH?
- ¿Cuál de las dos bases conjugadas es más débil?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2001)

SOLUCIÓN:-

La disociación de un ácido débil monoprótico la podemos representar:



o también: $HA_c + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$

siendo HA_c el ácido -cede protones- y Ac^- su base conjugada -acepta protones-:



La constante de acidez: K_a es la constante del equilibrio de disociación del ácido:

$$K_a = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HA_c]}$$

y el pH se define: $pH = -\log[H^+]$.

Finalmente, el grado de disociación: α del ácido es el tanto por uno de moles del mismo disociados, es decir: el cociente entre el número de moles disociados y moles iniciales. Recordamos que para ácidos monopróticos se cumple la ley de dilución de Ostwald:

$$K_a = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Un ácido es tanto más débil cuanto menos disociado está, es decir: cuanto menor es su constante de acidez, cuanto menor es su grado de disociación, cuanto menor es la concentración de protones y cuanto mayor es el pH - éste siempre por debajo de 7 -.

Cuanto más débil es un ácido su equilibrio de disociación está más desplazado hacia la izquierda, por lo que su base conjugada es menos débil. Recordamos que: $K_a \cdot K_b = K_w$.

En nuestro caso:

- El ácido salicílico: HA - $C_6H_4OH-COOH$ -, cuya constante de acidez es mayor:
 - tiene un grado de disociación mayor;
 - su base conjugada es más débil:

Base conjugada: A^- : $C_6H_4OH-COO^-$;
 - es el menos débil;
 - su disolución tiene un pH menor.
- El ácido benzoico: HC - C_6H_5-COOH -, cuya constante de acidez es menor:
 - es el ácido más débil;
 - tiene un grado de disociación menor;
 - su disolución tiene un pH mayor;
 - su base conjugada es menos débil:

Base conjugada: C^- : $C_6H_5-COO^-$

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Considerando los valores de K_a de los ácidos: HCN, C_6H_5COOH , $HClO_2$ y HF, conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el orden de mayor a menor acidez en agua?
- A igual concentración, ¿cuál de ellos presenta una disolución acuosa con menor pH?
- Utilizando el equilibrio de ionización en disolución acuosa, ¿cuáles son sus bases conjugadas?
- Ordene las bases conjugadas de mayor a menor basicidad.

Datos: K_a (aproximado): $HCN = 10^{-10}$, $C_6H_5COOH = 10^{-5}$
 $HClO_2 = 10^{-2}$, $HF = 10^{-4}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2003)

SOLUCIÓN:-

La disociación de un ácido monoprótico la podemos representar:



o también:



Siendo HAc el ácido -cede protones- y Ac^- su base conjugada -acepta protones-:



La constante de acidez: K_a es la constante del equilibrio de disociación del ácido:

$$K_a = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc]}$$

y el pH se define: $pH = -\log [H^+]$.

Un ácido es tanto más débil cuanto menos disociado está, es decir: cuanto menor es su constante de acidez, cuanto menor es la concentración de protones y cuanto mayor es el pH -éste siempre por debajo de 7-.

Cuanto más débil es un ácido su equilibrio de disociación está más desplazado hacia la izquierda, por lo que su base conjugada es menos débil. Recordamos que: $K_a \cdot K_b = K_w$ (10^{-14} a 25°C).

Tenemos entonces:

Ácido	Base conjugada
cianhídrico: HCN	ión cianuro: CN^-
benzoico: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	ión benzoato: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$
cloroso: HClO_2	ión clorito: ClO_2^-
fluorhídrico: HF	ión fluoruro: F^-
Orden decreciente de K_a : $\text{HClO}_2 > \text{HF} > \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} > \text{HCN}$	
Orden decreciente de acidez: $\text{HClO}_2 > \text{HF} > \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} > \text{HCN}$	
Orden creciente de pH: $\text{HClO}_2 < \text{HF} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} < \text{HCN}$ - a igual concentración -	
Orden decreciente de basicidad de las bases conjugadas: $\text{CN}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- > \text{F}^- > \text{ClO}_2^-$	
RESULTADO	

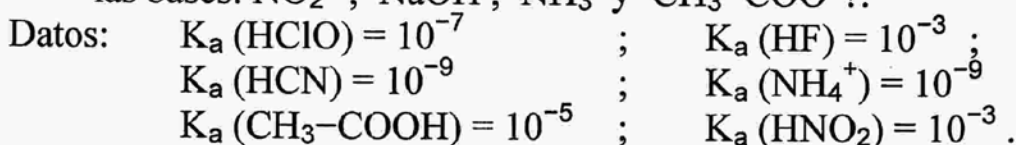
HClO_2 : ácido cloroso - dioxoclorato (III) de hidrógeno

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- a) ¿Cuál es el orden de mayor a menor basicidad de las bases conjugadas de los ácidos: HNO_3 , HClO , HF y HCN ?
- b) ¿Cuál es el orden de mayor a menor acidez de los ácidos conjugados de las bases: NO_2^- , NaOH , NH_3 y $\text{CH}_3\text{-COO}^-$?



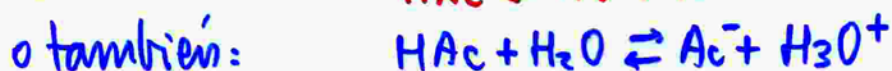
(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2007)

SOLUCIÓN:-

La disociación de un ácido -monoprótico- la podemos representar:



o también:



siendo HAc el ácido -cede protones- y Ac^- su base conjugada -acepta protones-:



Tenemos:

Pares conjugados		Reacción	K_a (del ácido)
Ácido	Base		
HNO_3	NO_3^-	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	muy grande
HF	F^-	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	10^{-3}
HNO_2	NO_2^-	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	10^{-3}
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	$\text{CH}_3\text{-COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}^+$	10^{-5}
HClO	ClO^-	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	10^{-7}
HCN	CN^-	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	10^{-9}
NH_4^+	NH_3	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	10^{-9}
Na^+	NaOH	$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	muy pequeña

Recordamos que:

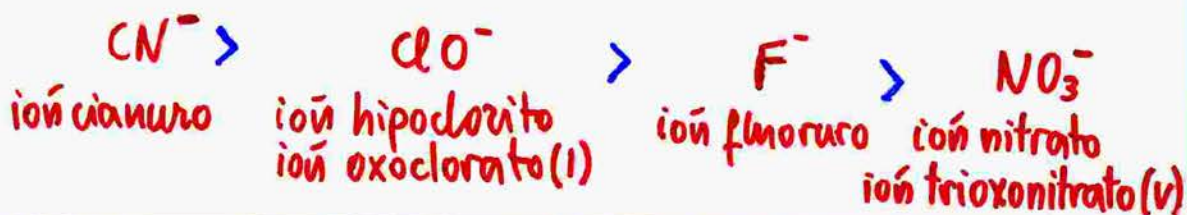
- El ácido nítrico: HNO_3 es un ácido muy fuerte, por lo que su constante de acidez es muy grande.
- La constante de acidez: K_a es la constante del equilibrio de disociación del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HAc}]}$$

- Cuanto menor es la constante de acidez más débil es el ácido, pues se encuentra menos disociado.
- Cuanto más débil es un ácido su equilibrio de disociación está más desplazado hacia la izquierda -el ácido-, por lo que la base conjugada es menos débil. Recordamos que: $K_a \cdot K_b = K_w$ (10^{-14} a 25°C).
- El hidróxido de sodio: NaOH es una base muy fuerte, por lo que su disociación es prácticamente total, su K_b es muy grande y su ácido conjugado: Na^+ es extremadamente débil.

Con todo lo anterior, tenemos:

- Orden decreciente de basicidad:



- Orden decreciente de acidez:



RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Dadas las constantes de acidez de las especies químicas: $\text{CH}_3\text{-COOH}$, HF , HSO_4^- y NH_4^+ :

- Ordene las cuatro especies de mayor a menor acidez.
- Escriba sus correspondientes reacciones de disociación ácida en disolución acuosa.
- Identifique sus bases conjugadas y ordénelas de mayor a menor basicidad.
- Escriba la reacción de transferencia protónica entre la especie química más ácida y la base conjugada más básica.

Datos: $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a(\text{HF}) = 7,2 \times 10^{-4}$
 $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,2 \times 10^{-2}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \times 10^{-10}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2010)

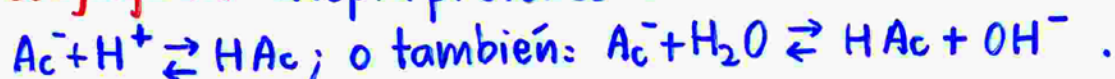
SOLUCIÓN.-

La disociación de un ácido la podemos representar:



o también: $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$;

siendo HAc el ácido -cede protones- y Ac^- su base conjugada -acepta protones-:



Tenemos:

Pares conjugados		Reacción de disociación ácida	K_a (del ácido)
Ácido	Base		
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1,2 \times 10^{-2}$
HF	F^-	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$7,2 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	$\text{CH}_3\text{-COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \times 10^{-5}$
NH_4^+	NH_3	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$5,5 \times 10^{-10}$
RESULTADO			

Recordamos que:

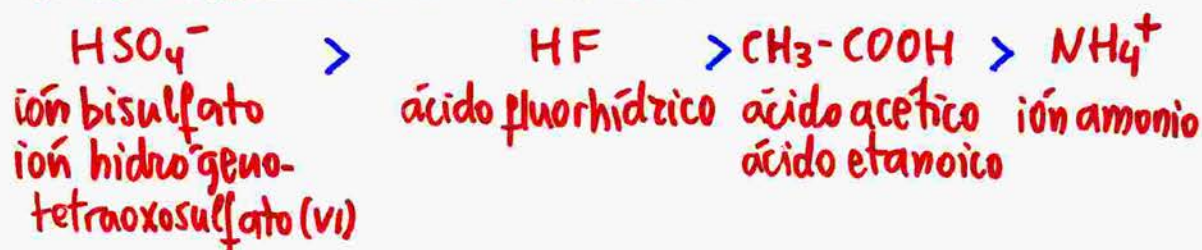
- la constante de acidez: K_a es la constante del equilibrio de disociación del ácido:

$$K_a = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc]}$$

- Cuanto menor es la constante de acidez más débil es el ácido, pues se encuentra menos disociado.
- Cuanto más débil es un ácido su equilibrio de disociación está más desplazado hacia la izquierda - el ácido -, por lo que su base conjugada es menos débil. Recordemos que: $K_a \cdot K_b = K_w$ (10^{-14} a $25^\circ C$).
- Una reacción ácido-base es una reacción de transferencia de protones entre el ácido -que los cede- y la base -que los acepta-.

Con todo ello, y observando la tabla anterior, tenemos:

- Orden decreciente de acidez:



- Orden decreciente de basicidad:



- d) Reacción de transferencia de protones:



RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

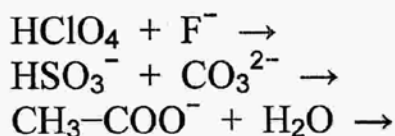
ÁCIDOS Y BASES

Dada la tabla adjunta, complete:

a) los pares conjugados, tanto de ácidos como de bases;

b) las siguientes reacciones que tienen lugar en medio acuoso, justificando si están o no desplazadas a la derecha:

A Ácido	B Base conjugada	K _a
HClO ₄		—
H ₃ O ⁺		55,5
HSO ₄ ⁻		1,5 x 10 ⁻²
	F ⁻	3,5 x 10 ⁻⁴
CH ₃ -COOH		1,8 x 10 ⁻⁵
	HCO ₃ ⁻	4,3 x 10 ⁻⁷
HSO ₃ ⁻		1,0 x 10 ⁻⁷
	NH ₃	5,6 x 10 ⁻¹⁰
	CO ₃ ²⁻	5,6 x 10 ⁻¹¹
H ₂ O		1,8 x 10 ⁻¹⁶



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1996)

SOLUCIÓN.-

Según la teoría de Brönsted-Lowry un ácido es aquella especie química capaz de ceder protones: H⁺, mientras que una base es aquella especie capaz de aceptar protones. Los ácidos y las bases van siempre asociados en pares conjugados, según el esquema:



Una reacción ácido-base es, por tanto, una reacción de transferencia de protones: el ácido los cede y la base los acepta.

Tenemos entonces:

Ácido	Reacción de disociación ácida	Base conjugada	K _a
HClO ₄	HClO ₄ → ClO ₄ ⁻ + H ⁺ HClO ₄ + H ₂ O → ClO ₄ ⁻ + H ₃ O ⁺	ClO ₄ ⁻	(≈ ∞)
H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺ → H ₂ O + H ⁺	H ₂ O	55,5
HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻ → SO ₄ ²⁻ + H ⁺ HSO ₄ ⁻ + H ₂ O → SO ₄ ²⁻ + H ₃ O ⁺	SO ₄ ²⁻	1,5 × 10 ⁻²
HF	HF ⇌ F ⁻ + H ⁺ HF + H ₂ O ⇌ F ⁻ + H ₃ O ⁺	F ⁻	3,5 × 10 ⁻⁴
CH ₃ -COOH	CH ₃ -COOH ⇌ CH ₃ -COO ⁻ + H ⁺ CH ₃ -COOH + H ₂ O ⇌ CH ₃ -COO ⁻ + H ₃ O ⁺	CH ₃ -COO ⁻	1,8 × 10 ⁻⁵
H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₃ ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺ H ₂ CO ₃ + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	4,3 × 10 ⁻⁷
HSO ₃ ⁻	HSO ₃ ⁻ ⇌ SO ₃ ²⁻ + H ⁺ HSO ₃ ⁻ + H ₂ O ⇌ SO ₃ ²⁻ + H ₃ O ⁺	SO ₃ ²⁻	1,0 × 10 ⁻⁷
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺ ⇌ NH ₃ + H ⁺ NH ₄ ⁺ + H ₂ O ⇌ NH ₃ + H ₃ O ⁺	NH ₃	5,6 × 10 ⁻¹⁰
HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ⁺ HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	5,6 × 10 ⁻¹¹
H ₂ O	H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻ 2H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + OH ⁻	OH ⁻	1,8 × 10 ⁻¹⁶
RESULTADO			

Reacciones ácido-base propuestas:



$$K = \frac{[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{HF}]}{[\text{HClO}_4] \cdot [\text{F}^-]} = \frac{[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{HF}]}{[\text{HClO}_4] \cdot [\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_a(\text{HClO}_4)}{K_a(\text{HF})} \approx \frac{\infty}{3,5 \times 10^{-4}}$$

Al ser $K \approx \infty$ la reacción está totalmente desplazada hacia la derecha:



RESULTADO



$$K = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_a(\text{HSO}_3^-)}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{5,6 \times 10^{-11}} = 1,8 \times 10^3$$

Al ser K elevada el equilibrio está **desplazado hacia la derecha**.



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_a(\text{H}_2\text{O})}{K_a(\text{CH}_3\text{-COOH})}$$

$$K = \frac{1,8 \times 10^{-16}}{1,8 \times 10^{-5}} = 1,0 \times 10^{-11}$$

Al ser K muy pequeña el equilibrio está **desplazado hacia la izquierda**.

RESULTADO

El sentido en que se hallan desplazadas las reacciones anteriores confirma el hecho de que quien actúa como ácido - cediendo protones - es el ácido más fuerte - con mayor constante de acidez K_a -, mientras que el ácido más débil - menor K_a - actúa como base, aceptando protones.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Razone, utilizando los equilibrios correspondientes, si los pH de las disoluciones que se relacionan seguidamente son ácidos, básicos o neutros:

- a) Acetato de potasio 0,01 M.
- b) Nitrato de sodio 0,01 M.
- c) Sulfato de amonio 0,01 M.
- d) Hidróxido de bario 0,01 M.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1998)

SOLUCIÓN.-

El hidróxido de bario es base fuerte y se disocia en agua:



Las otras tres disoluciones son de sales en agua. Las sales son electrolitos fuertes, por lo que están totalmente disociadas en aniones -procedentes del ácido- y cationes -procedentes de la base-.

Si estos ácidos o bases de procedencia son débiles el correspondiente ión se hidrolizará, dando lugar a un pH ácido -si la sal procedía de ácido fuerte y base débil- o básico -si la sal procedía de ácido débil y base fuerte-:

Al ser iguales las concentraciones iniciales en los cuatro casos tenemos las situaciones mostradas a continuación:

a) Disolución de **acetato de potasio** 0,01 M:

- Disociación: $\text{CH}_3\text{-COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{Na}^+$
- Na^+ procede de base fuerte (NaOH) - No se hidroliza
- $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ procede de ácido débil - Se hidroliza:



- Aparecen iones $\text{OH}^- \rightarrow$ **pH básico (mayor que 7).**

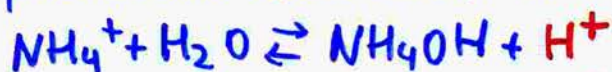
b) Disolución de **nitrate de sodio** 0,01 M:

- Disociación: $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Na}^+$
- NO_3^- procede de ácido fuerte (HNO_3)
- Na^+ procede de base fuerte (NaOH)
- No hay hidrólisis $\rightarrow$ No aparecen iones H^+ ni OH^-

El **pH es neutro (7).**

c) Disolución de **sulfato de amonio** 0,01 M:

- Disociación: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- SO_4^{2-} procede de ácido fuerte (H_2SO_4) - No se hidroliza
- NH_4^+ procede de base débil - Se hidroliza:



- Aparecen protones: $\text{H}^+ \rightarrow$ **pH ácido (menor que 7).**

d) Disolución de **hidróxido de bario** 0,01 M:

- Disociación: $\text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- Aparecen iones $\text{OH}^- \rightarrow$ **pH básico (mayor que 7).**

RESULTADO

Se supone una temperatura de 25°C.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

A partir de los valores de K_a suministrados, deduzca si el pH de disoluciones acuosas de las siguientes sales es neutro, ácido o básico:

- a) NaF
- b) NH_4CN
- c) NH_4F
- d) NH_4Cl .

Datos: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$; $K_a(\text{HF}) = 6,7 \times 10^{-4}$
 $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \times 10^{-10}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2003)

SOLUCIÓN.-

Las sales son electrolitos fuertes en disolución, por lo que se disocian totalmente en sus iones.

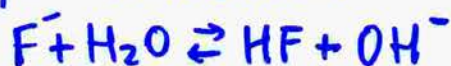
Si alguno de éstos, o los dos, proceden de ácido o base **débiles** experimentan **hidrólisis**, lo que es determinante en el pH de la disolución.

a) Disolución acuosa de **fluoruro de sodio**.-

Disociación de la sal: $\text{NaF} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$.

El ión Na^+ procede del hidróxido de sodio -base fuerte- y no se hidroliza.

El ión F^- procede del ácido fluorhídrico -ácido débil- y se hidroliza:



Al aparecer iones OH^- :

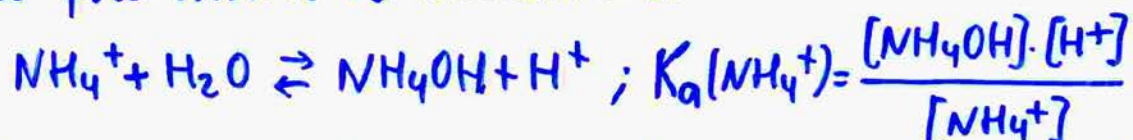
La disolución de NaF tiene un pH básico -superior a 7-.

RESULTADO

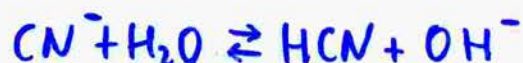
b) Disolución acuosa de **cianuro de amonio**.–

Disociación de la sal: $\text{NH}_4\text{CN} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$.

Tanto el ión NH_4^+ como el ión CN^- proceden, respectivamente, de base y ácido débiles, por lo que ambos se hidrolizan:



(También se puede escribir: $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$).



$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}}$$

Al ser: $K_b(\text{CN}^-) = 1,6 \times 10^{-5} > K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \times 10^{-10}$ la concentración de iones OH^- procedentes de la hidrólisis del ión CN^- es superior a la concentración de iones H^+ procedentes de la hidrólisis del ión NH_4^+ , por lo que:

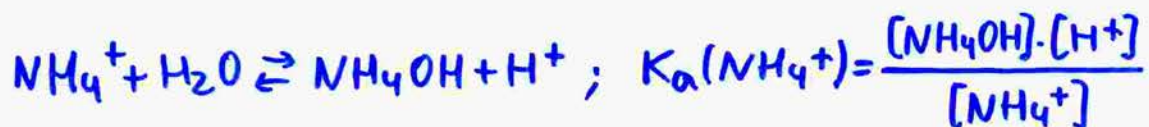
La disolución de NH_4CN tiene un pH básico superior a 7.

RESULTADO

c) Disolución acuosa de **fluoruro de amonio**.–

Disociación de la sal: $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$.

Como en el caso anterior, tanto el ión NH_4^+ como el ión F^- proceden, respectivamente, de base y ácido débiles, por lo que ambos sufren hidrólisis:



(También se puede escribir: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$).



$$K_b(\text{F}^-) = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HF})} = \frac{10^{-14}}{6,7 \times 10^{-4}}$$

Al ser: $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \times 10^{-10} > K_b(\text{F}^-) = 1,5 \times 10^{-11}$ la concentración de iones H^+ procedentes de la hidrólisis del ión NH_4^+ es superior a la concentración de iones OH^- procedentes de la hidrólisis del ión F^- , por lo que:

La disolución de NH_4F tiene un pH ácido - inferior a 7 -.

RESULTADO

d) Disolución acuosa de **cloruro de amonio**.-

Disociación de la sal: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$.

El ión Cl^- procede del ácido clorhídrico -ácido fuerte- y no se hidroliza.

El ión NH_4^+ procede del hidróxido de amonio -base débil- y se hidroliza:



o también: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

Al aparecer iones H^+ :

La disolución de NH_4Cl tiene un pH ácido - inferior a 7 -.

RESULTADO

Siempre consideramos una temperatura de 25 °C.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Justifique qué pH (ácido, neutro o básico) tienen las siguientes disoluciones acuosas de:

- a) Nitrato de potasio.
- b) Acetato de sodio.
- c) Cloruro de amonio.
- d) Nitrito de sodio.

Datos: $K_a(\text{HAc}) = 10^{-5}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9}$; $K_a(\text{HNO}_2) = 10^{-3}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2005)

SOLUCIÓN.-

Las sales en disolución acuosa son electrolitos fuertes: se disocian totalmente en sus iones.

Si alguno de éstos, o los dos, proceden de ácido o base débiles experimentan **hidrólisis**, lo que es determinante en el pH de la disolución.

- a) Disolución acuosa de **nitrato de potasio**: KNO_3 .-

Disociación de la sal: $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$.

Ninguno de estos dos iones se hidroliza, al proceder el ión K^+ del hidróxido de potasio -base fuerte- y el NO_3^- del ácido nítrico -ácido fuerte-.

En consecuencia:

La disolución de KNO_3 tiene un pH neutro -igual a 7-.

RESULTADO

- c) Disolución acuosa de **cloruro de amonio** NH_4Cl .-

Disociación de la sal: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$.

El ión Cl^- procede del ácido clorhídrico -ácido fuerte- y no se hidroliza.

El ión NH_4^+ procede del hidróxido de amonio -base débil- y se hidroliza:



o también: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

Al aparecer iones H^+ :

La disolución de NH_4Cl tiene un pH ácido -inferior a 7-.

RESULTADO

b) y d) Disolución acuosa de acetato de sodio.-

Disociación de la sal: $\text{CH}_3\text{-(COONa)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{-(COO)}^-$

Disolución acuosa de nitrito de sodio.-

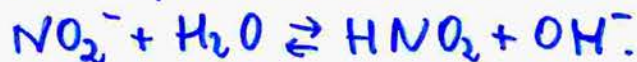
Disociación de la sal: $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$.

En ambos casos el ión Na^+ procede del hidróxido de sodio -base fuerte- y no se hidroliza.

El ión acetato: $\text{CH}_3\text{-(COO)}^-$ procede del ácido acético -etanoico, ácido débil- y se hidroliza:



Del mismo modo, el ión NO_2^- procede del ácido nitroso -dioxonitrato (III) de hidrógeno, ácido débil- y se hidroliza:



Al aparecer en los dos casos iones OH^- :

Las disoluciones de $\text{CH}_3\text{-(COONa)}$ y NaNO_2 tienen un pH básico -superior a 7-.

RESULTADO

Siempre consideramos una temperatura de 25°C .

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Considere disoluciones acuosas, de idéntica concentración, de los compuestos: HNO_3 , NH_4Cl , NaCl y KF .

a) Deduzca si las disoluciones serán ácidas, básicas o neutras.

b) Ordénelas razonadamente en orden creciente de pH.

Datos: $K_a(\text{HF}) = 1,4 \times 10^{-4}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2006)

SOLUCIÓN.-

- El **ácido nítrico**: HNO_3 es un **ácido fuerte**, por lo que disuelto en agua está totalmente disociado:



su pH es muy ácido - muy por debajo de 7 -.

- El **cloruro de amonio**: NH_4Cl es una sal que en disolución acuosa está disociada:



El ión Cl^- no se hidroliza, al proceder del ácido clorhídrico - ácido fuerte -.

El ión NH_4^+ sí se hidroliza, al proceder de base débil:



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}$$

Tenemos: $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \times 10^{-10}$, luego estamos ante un **ácido** (aparecen iones H_3O^+) **débil**, con un pH inferior a 7.

- El **cloruro de sodio**: NaCl es una sal que en disolución acuosa está disociada:

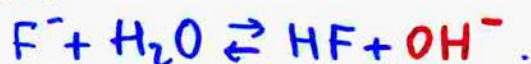


Ninguno de estos dos iones se hidroliza, al proceder el ión Na^+ del hidróxido de sodio-base fuerte - y el Cl^- del ácido clorhídrico - ácido fuerte-. Por tanto estamos ante una **disolución neutra**, con un pH igual a 7.

- Finalmente, el **fluoruro de potasio**: KF es una sal que en disolución acuosa está disociada:

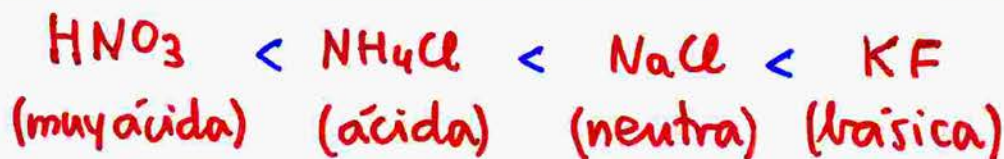


El ión K^+ no se hidroliza, al proceder de una base fuerte -hidróxido de potasio-, pero sí se hidroliza el ión F^- , que procede del ácido fluorhídrico -ácido débil-:



Al aparecer iones OH^- estamos ante una **disolución básica**, con un pH superior a 7.

En definitiva, el orden **creciente de pH** de las disoluciones propuestas, de igual concentración, es:



RESULTADO

Siempre consideramos una temperatura de 25 °C.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de: HCl, NaCl, NH_4Cl y NaOH. Conteste de forma razonada:

- ¿Qué disolución tendrá mayor pH?
- ¿Qué disolución tendrá menor pH?
- ¿Qué disolución es neutra?
- ¿Qué disolución no cambiará su pH al diluirla?

Dato: $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2008)

SOLUCIÓN.-

El hidróxido de sodio: NaOH es una base fuerte, por lo que está totalmente disociado así:



Al aparecer iones OH^- su disolución es la más básica, siendo la que tiene un pH mayor (mayor que 7).

RESULTADO

El ácido clorhídrico: HCl es un ácido fuerte, por lo que está totalmente disociado así:



Al aparecer protones: H^+ su disolución es la más ácida, siendo la que tiene un pH menor (menor que 7).

RESULTADO

La disolución de **cloruro de amonio**: NH_4Cl también es ácida, aunque su pH, siendo inferior a 7, es mayor que el de la disolución de HCl , pues allí la concentración de protones: $[\text{H}^+]$ es inferior. En efecto, el NH_4Cl se disocia:



el ión Cl^- , procedente de ácido fuerte, no se hidroliza, pero sí lo hace el ión NH_4^+ , al proceder de base débil:



por lo que, al aparecer protones, hay un cierto carácter ácido.

Finalmente,

la disolución de NaCl -cloruro de sodio- es neutra y su pH -igual a 7- no cambia al diluir esta disolución.

RESULTADO

En efecto, al tratarse de una sal procedente de ácido (HCl) y base (NaOH) fuertes se disocia:



y ninguno de sus iones se hidroliza.

Al ser neutra la concentración de protones: $[\text{H}^+]$ no varía al diluir la disolución, al contrario de lo que sucede en los otros tres casos, en los que predomina la concentración de H^+ (HCl y NH_4Cl) u OH^- (NaOH).

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

A partir de los datos de la tabla conteste razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) Formule cada uno de los ácidos indicados.
- b) ¿Cuál es el ácido más disociado?

Ácidos	K_a
Ácido 2-cloroetanoico	$1,30 \times 10^{-3}$
Ácido 2-hidroxipropanoico	$1,38 \times 10^{-4}$
Ácido 3-hidroxibutanoico	$1,99 \times 10^{-5}$
Ácido propanoico	$1,38 \times 10^{-5}$

- c) ¿Qué ácidos darían pH mayor que 7 en el punto de equivalencia de su valoración con NaOH?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2001)

SOLUCIÓN:-

Se trata de cuatro ácidos orgánicos:

Nombre	Fórmula
Ácido 2-cloroetanoico	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$
Ácido 2-hidroxipropanoico	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$
Ácido 3-hidroxibutanoico	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Ácido propanoico	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
RESULTADO	

Para un ácido monoprótico, como los anteriores, la ecuación de disociación y la constante de acidez son, respectivamente:



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (\text{Ley de dilución de Ostwald})$$

Siendo α el grado de disociación (tanto por uno de moles disociados).

Vemos que el ácido 2-cloroetanoico es el más disociado, al ser mayor su constante de acidez -su equilibrio de disociación está más desplazado hacia la derecha-:

RESULTADO

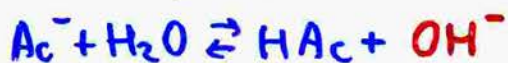
Al valorar con hidróxido de sodio tendremos:



La sal NaAc , disuelta en agua, se disocia por completo:

$$\text{NaAc} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$$

El ión Na^+ no se hidroliza, ya que procede de una base fuerte, pero sí se hidroliza el ión Ac^- , al proceder de ácido débil:



$$K_b(\text{Ac}^-) = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HAc})}$$

siendo $K_w = 10^{-14}$ (producto iónico del agua -a 25°C-).

Por consiguiente:

Al valorar con NaOH en todos los casos la disolución tendrá un pH básico -mayor que 7- siendo tanto mayor el pH cuanto más débil -menos disociado, menor constante de acidez- es el ácido.

RESULTADO

Se supone una temperatura de 25°C.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- a) Ordene, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de los compuestos: KCl, HF y HNO₃.
- b) Ordene, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de igual concentración de las sales: NaClO₂, HCOONa y NaIO₄.

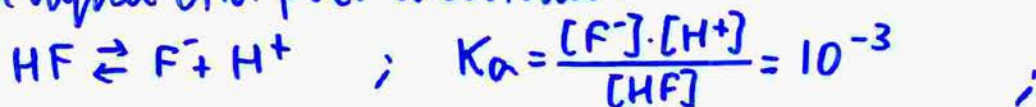
Datos: $K_a(\text{HF}) = 10^{-3}$; $K_a(\text{HClO}_2) = 10^{-2}$
 $K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-4}$; $K_a(\text{HIO}_4) = 10^{-8}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2007)

SOLUCIÓN:-

El **ácido nítrico**: HNO₃ es un **ácido fuerte**, por lo que está muy disociado -disuelto en agua-, la concentración de protones es elevada y el **pH** = - log [H⁺] es muy bajo.

El **ácido fluorhídrico**: HF es un **ácido débil**; disuelto en agua está poco disociado:



la concentración de protones es baja y el pH, siendo ácido -inferior a 7-, es elevado.

Las sales en disolución son electrolitos fuertes, por lo que se disocian totalmente en sus iones.

Si los dos iones proceden, respectivamente, de ácido y base fuertes, como sucede en el **cloruro de potasio**: KCl



no se produce hidrólisis, y la disolución de la sal es neutra - pH = 7 -. Resumiendo:

$$\text{pH}[\text{HNO}_3(\text{ac})] < \text{pH}[\text{HF}(\text{ac})] < \text{pH}[\text{KCl}(\text{ac})] : \text{RESULTADO}$$

Las disoluciones acuosas de **clorito de sodio -dioxo-**
clorato (III) de sodio: NaClO_2 , **metanoato de sodio: H-COONa**
y per yodato de sodio -tetraoxoyodato (VII) de sodio -:
 NaIO_4 dan lugar, al disociarse:



En general: $\text{NaAc} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$

al catión Na^+ , que procede de base fuerte: NaOH y
 a los aniones ClO_2^- , H-COO^- e IO_4^- , procediendo todos
 ellos de **ácidos débiles**, por lo que experimentan
hidrólisis:



$$\text{siendo: } K_h = K_b(\text{Ac}^-) = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Es decir: cuanto más débil es el ácido de procedencia
 -menor K_a - más intensa es la hidrólisis, la concen-
 tración de iones OH^- es mayor y el pH también es
 mayor (más básico, superior a 7). Por tanto:

$$\text{pH}[\text{NaClO}_2(\text{ac})] < \text{pH}[\text{H-COONa}(\text{ac})] < \text{pH}[\text{NaIO}_4(\text{ac})]$$

RESULTADO

Siempre consideramos una temperatura de 25°C .

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Para una disolución acuosa de un ácido HA , de $K_a = 10^{-5}$, justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Cuando se neutraliza con una base el pH es diferente a 7.
- Cuando se duplica la concentración de protones su pH se reduce a la mitad.
- La constante de acidez de HA es menor que la constante de basicidad de su base conjugada.
- Si se diluye la disolución del ácido, su grado de disociación permanece constante.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2010 -Fase Específica-)

SOLUCIÓN.-

El valor de la constante de acidez de HA nos indica que se trata de un **ácido débil**, por lo que al neutralizarse con una base y formarse la sal puede ocurrir:

- La **base es fuerte**. Se produce **hidrólisis de sal** de ácido débil y base fuerte, aumentando la concentración de OH^- y proporcionando un **pH básico (superior a 7)**.
- La **base es débil**. Se producen **hidrólisis ácida y básica**, y hay que ver cuál de las dos es más intensa:
 - Si K_b (de la base) $> K_a$ es más débil el ácido, y el pH es **básico (superior a 7)**.
 - Si $K_b < K_a$ es más débil la base, y el pH es **ácido (inferior a 7)**.
 - Si $K_b = K_a$ el pH es **neutro (igual a 7)**.

Recordando la definición de pH, tenemos:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad ; \quad \text{pH}_1 = -\log[\text{H}^+]_1$$

$$[\text{H}^+]_2 = 2[\text{H}^+]_1 \quad ; \quad \text{pH}_2 = -\log[\text{H}^+]_2 = -\log\{2[\text{H}^+]_1\} = \\ = -\log 2 - \log[\text{H}^+]_1 = \text{pH}_1 - \log 2 \neq \frac{\text{pH}_1}{2}.$$

la disociación del ácido HA está representada por:



Siendo A^- la base conjugada de HA. Tenemos:

$$K_a(\text{HA}) \cdot K_b(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14};$$

$$\text{entonces: } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} < K_a.$$

según la ley de dilución, de Ostwald, la constante de acidez de un ácido monoprótico vale:

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (\alpha: \text{grado de disociación}) ;$$

por tanto, si se diluye la disolución del ácido α disminuye y α aumenta.

Resumiendo:

- Afirmación a): verdadera - salvo que $K_b = K_a$.
- Afirmaciones b), c) y d): falsas.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

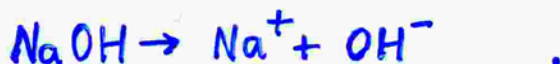
Razone si son ciertas o no las siguientes proposiciones:

- El hidróxido de sodio se disocia totalmente en una disolución acuosa 0,01 M.
- El amoníaco en disolución acuosa 0,01 M (hidróxido de amonio) no se disocia totalmente.
- En una disolución que contiene $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de sodio y $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de amonio, el grado de disociación de los dos hidróxidos es menor que cuando estaban en disoluciones separadas.
- La adición de 0,01 moles de ácido fuerte a un litro de la disolución del apartado c) da lugar a una disolución con un pH igual al de la del apartado b).

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2000)

SOLUCIÓN:-

El hidróxido de sodio: NaOH es una base fuerte, por lo que en disolución acuosa está completamente disociado:



Por contra, el amoníaco en disolución acuosa (hidróxido de amonio) es una base débil, por lo cual no está completamente disociado:



En una disolución que contiene $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de sodio -totalmente disociado- y otros $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de amonio -parcialmente disociado- el grado de disociación -tanto por uno de moles disociados- del hidróxido de sodio no varía, pues, como hemos dicho, al ser una base fuerte su disociación puede considerarse total: $\alpha \approx 1$.

Sin embargo, el grado de disociación del hidróxido de amonio sí disminuye al mezclarlo con hidróxido de sodio ya que la disociación de este último hace que aumente la concentración de iones hidroxilo: OH^- y, según el Principio de Le Châtelier, ello provoca que el equilibrio de disociación del NH_4OH se desplace hacia la izquierda, reduciéndose el grado de disociación y la aportación de iones OH^- .

Si a un litro de disolución que contiene 0,01 moles de NaOH y 0,01 moles de NH_4OH añadimos 0,01 moles de un ácido fuerte se producirá la neutralización completa entre el ácido fuerte y la base fuerte -admitimos que el ácido es monoprótico y que, en consecuencia hay una neutralización mol a mol-. Desaparecerán el ácido y el NaOH , se formará agua y la sal -que no sufrirá hidrólisis al proceder de ácido y base fuertes- y quedarán 0,01 mol·L⁻¹ de NH_4OH , al igual que en el caso b), por lo que el pH será el mismo que el correspondiente a dicho apartado b).

Concluimos, por tanto, que:

Afirmaciones verdaderas: a), b) y d)

-suponiendo que en el apartado d) el ácido fuerte es monoprótico-

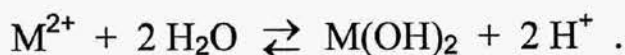
Afirmación falsa: c)

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Algunos iones metálicos reaccionan con el agua formando hidróxidos según la reacción:



Razone si son o no correctas las siguientes proposiciones:

- Al añadir al agua el catión, el pH resultante es ácido (suponiendo que el hidróxido es estable).
- La adición de un ácido fuerte destruirá el hidróxido formado.
- Si se añade al sistema NaOH el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- Si se ponen en 1 litro de agua 0,01 moles de $Ba(OH)_2$ (que es una base fuerte) el pH será 10.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2000)

SOLUCIÓN.-

La primera afirmación es correcta, ya que la ecuación química que representa el proceso producido al añadir agua al catión metálico muestra que se producen protones: H^+ , lo que provoca acidez - pH inferior a 7- (suponiendo que la temperatura es $25^\circ C$).

Según el Principio de Le Châtelier, cuando se modifica un equilibrio químico el sistema responde oponiéndose a esa perturbación exterior, por lo que:

- Al añadir un ácido fuerte, que al estar disociado en alto grado aporta una elevada concentración de protones, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, contrarrestando así ese incremento en la concentración de protones y destruyendo el hidróxido formado.

- c) Al **añadir una base fuerte**, como el hidróxido de sodio, éste se disocia totalmente:

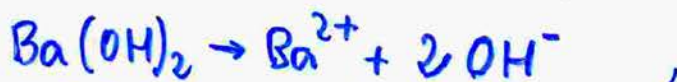


Los iones OH^- reaccionan con los H^+ :



disminuyendo, así, la concentración de protones. Para oponerse a esta disminución, **el equilibrio se desplaza hacia la derecha**, aumentando la producción de M(OH)_2 y H^+ .

El **hidróxido de bario**: Ba(OH)_2 es una base fuerte, por lo que disuelto en agua está completamente disociado:



y la concentración de iones OH^- vale:

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Ba(OH)}_2] = 2 \frac{0,01 \text{ moles}}{1 \text{ litro}} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Recordando el producto iónico del agua - a 25°C - :

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 0,02 \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14} \quad \text{resulta:}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,02} = 5 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad \text{y}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(5 \times 10^{-13}) = 12,30.$$

En definitiva:

Afirmaciones correctas: a) y b)

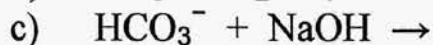
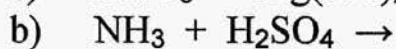
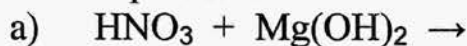
Afirmaciones incorrectas: c) y d).

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

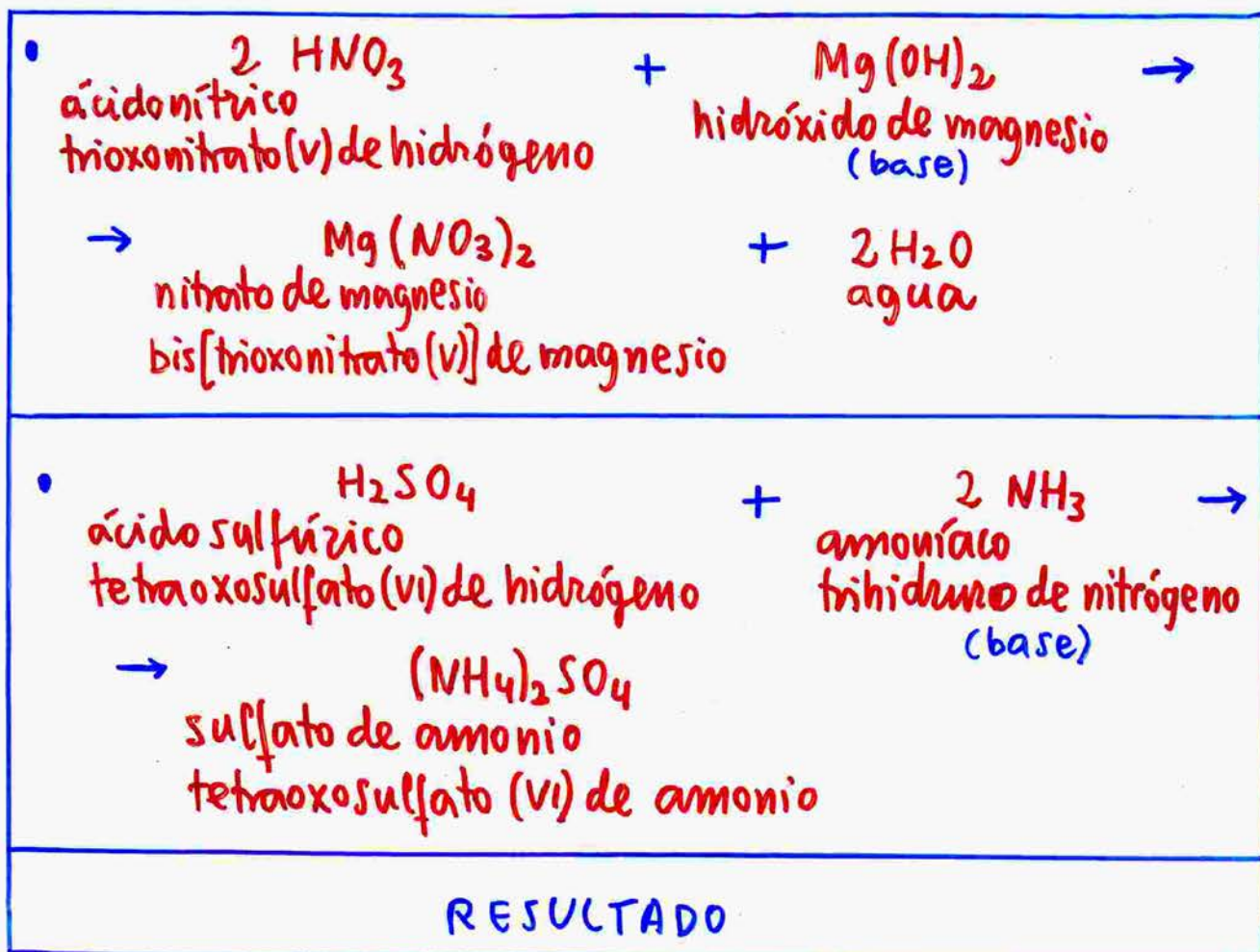
Complete y ajuste las siguientes ecuaciones ácido-base y nombre todos los compuestos:

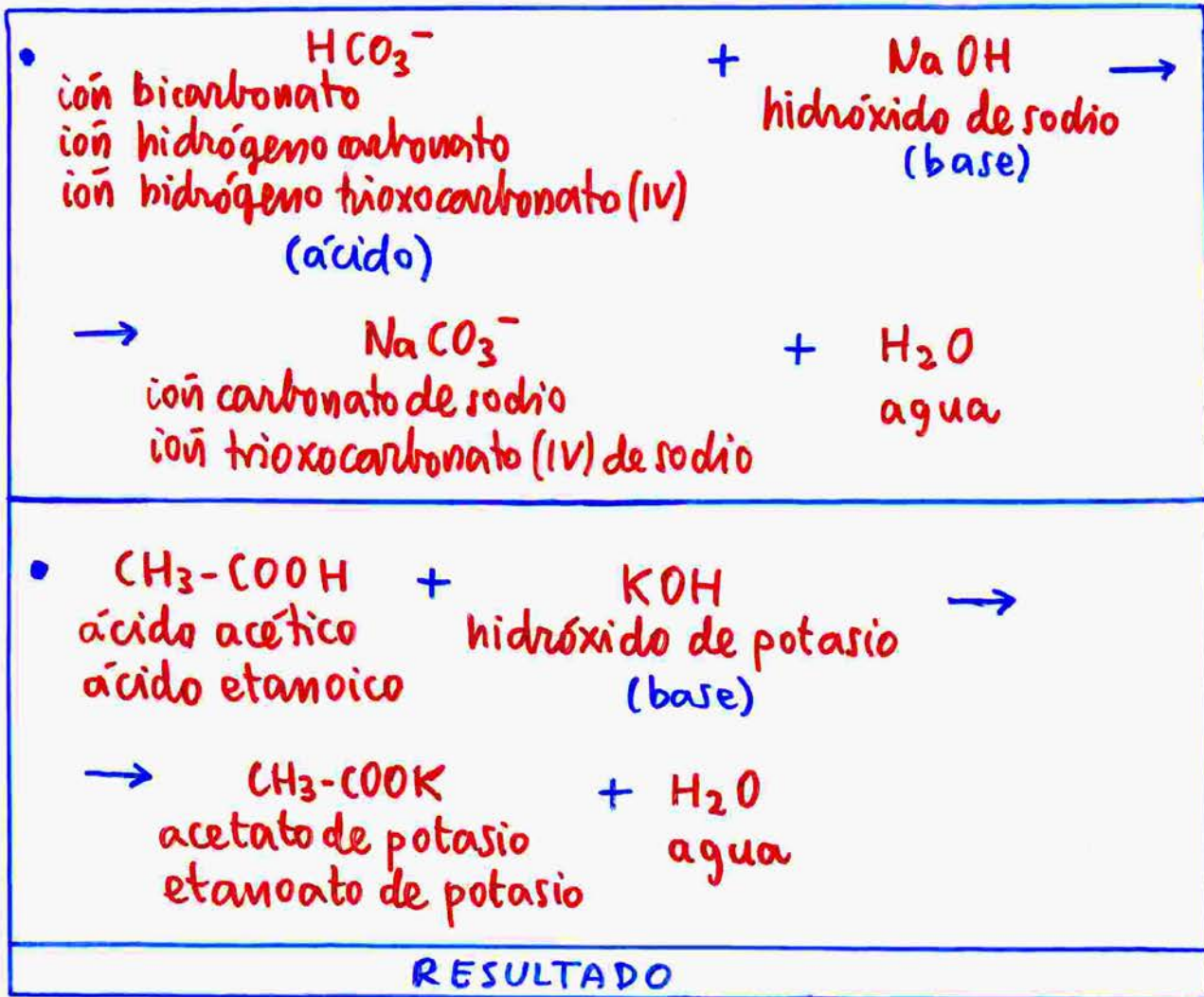


(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2005)

SOLUCIÓN.-

Las reacciones ajustadas entre ácido y base son:





Las reacciones se producen entre un ácido -que cede protones: H^+ - y una base -que acepta protones, o cede iones oxhidrilo: OH^- , formándose agua-.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Justifique con cuál de las dos especies químicas de cada apartado reaccionará el HF (acuoso) en mayor medida. Escriba las reacciones correspondientes:

- a) NO_3^- o NH_3 .
- b) Cl^- o NaOH .
- c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o H_2O .
- d) $\text{CH}_3\text{-COOH}$ o $\text{CH}_3\text{-COO}^-$.

Datos: $K_a(\text{HF}) = 6 \times 10^{-4}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$
 $K_a(\text{HAc}) = 1,85 \times 10^{-5}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2004)

SOLUCIÓN.-

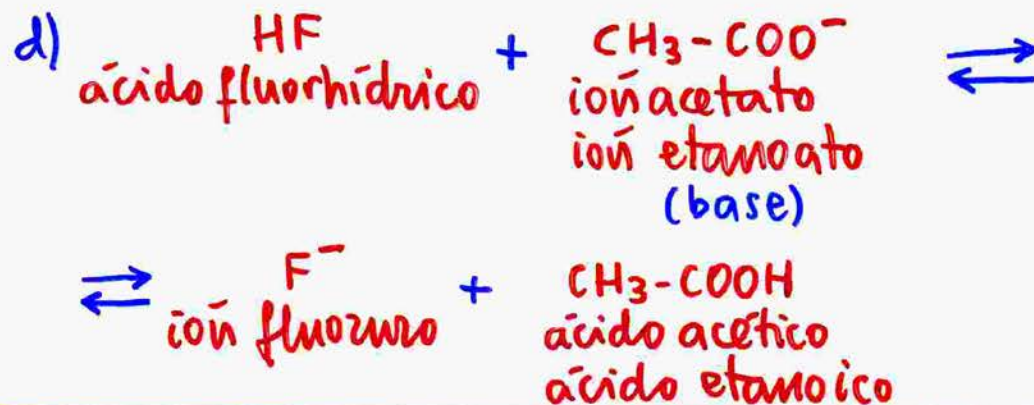
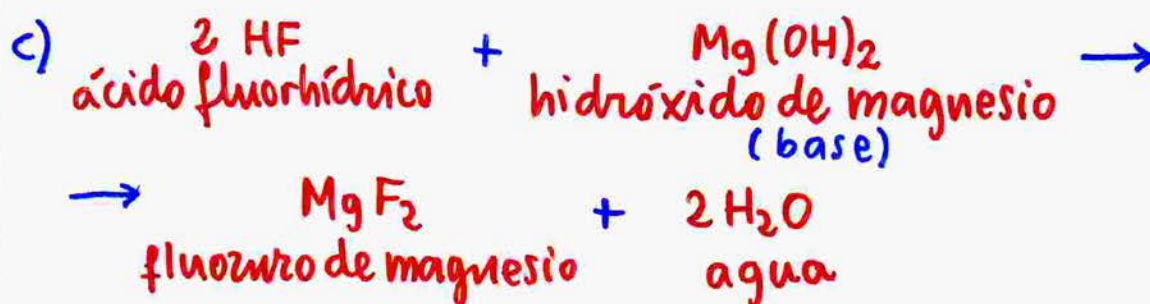
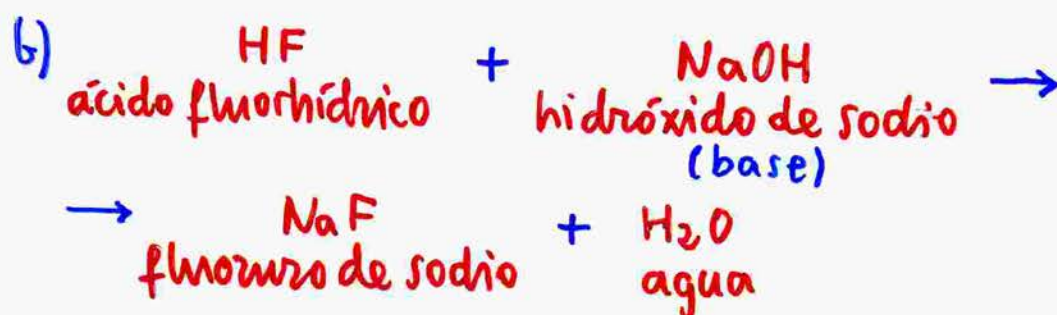
El ácido fluorhídrico: HF disuelto en agua es un ácido débil, cuya tendencia a disociarse es pequeña.

Tanto el ión nitrato [ión trioxonitrato (V)]: NO_3^- como el ión cloruro: Cl^- son las bases conjugadas del ácido nítrico y del ácido clorhídrico, respectivamente. Al ser éstos dos ácidos fuertes el NO_3^- y el Cl^- son bases muy débiles, bastante más débiles que el amoníaco: NH_3 y, desde luego, que el hidróxido de sodio: NaOH - este último es una base fuerte -

Por otra parte, el hidróxido de magnesio: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es base fuerte, mucho más fuerte que el agua - actuando ésta como base -.

Finalmente, el $\text{CH}_3\text{-COOH}$ es ácido: ácido acético o etanoico, siendo $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ - ión acetato o etanoato - su base conjugada (base débil).

Se produce en mayor medida la reacción de transferencia de protones: H^+ entre el ácido fluorhídrico y la base más fuerte de las dos especies propuestas en cada caso:



RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

Las centrales térmicas (para producir energía eléctrica) son fuentes puntuales de SO_2 , dependiendo la cuantía de las emisiones de dicho gas del tipo de combustible, como se observa en la tabla siguiente:

Combustible	Emisiones de SO_2 (planta de 1.000 MW)
Carbón	93.000 kg/h
Fuel	44.000 kg/h
Gas	2.000 kg/h

Explique:

- ¿Cuál de los tres combustibles contamina más la atmósfera?.
- ¿Cuál de ellos acidifica menos los suelos cercanos a las centrales?.
- ¿Se produce en las centrales térmicas algún otro gas con efecto nocivo en el medioambiente?.
- ¿Por qué se hacen campañas en las ciudades para cambiar las calderas de carbón de la calefacción?.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2000)

SOLUCIÓN:-

De la tabla propuesta queda claro que:

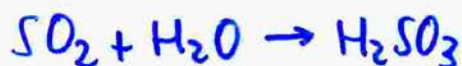
El carbón es el combustible más contaminante.
RESULTADO

Ello es así porque en su combustión se desprende a la atmósfera más cantidad de **dióxido de azufre: SO_2** . Éste es un gas corrosivo, irritante y venenoso que, en presencia del oxígeno del aire, se oxida lentamente a trióxido de azufre:



Tanto el SO_2 como el SO_3 se pueden combinar con el vapor de agua y el agua de lluvia dando, respectivamente, ácido sulfuroso [trioxosulfato (IV) de hidrógeno]:

H_2SO_3 y ácido sulfúrico [tetraoxosulfato(VI) de hidrógeno]: H_2SO_4 :



Estos dos ácidos, altamente corrosivos, precipitan con las gotas de lluvia constituyendo la temida **lluvia ácida**, que acidifica y esteriliza suelos, destruye bosques, contamina las aguas con gran daño para los seres vivos que las habitan, arrastra iones del suelo empobreciendo éste en nutrientes esenciales para las plantas, daña construcciones y monumentos ...

De ahí que:

El gas es el combustible que contribuye en menor medida a la lluvia ácida, al ser el que provoca en su combustión las menores emisiones de SO_2 a la atmósfera.

Al ser el carbón el combustible más contaminante se hacen campañas en las ciudades para sustituir las antiguas calderas de calefacción -a base de carbón- por otras que emplean gas natural. También estas campañas abarcan a las calderas de fuel, no tan contaminantes como las de carbón pero mucho más que las de gas, incentivando su sustitución por calderas que empleen gas como combustible.

RESULTADO

Además del SO_2 , en todas las combustiones:

se produce dióxido de carbono: CO_2 = RESULTADO

(si la combustión es completa).

El CO_2 no es un gas tóxico, pero contribuye al efecto invernadero, aumentando la temperatura en la superficie terrestre al dificultar la reemisión al espacio de la radiación solar reflejada en la superficie de la Tierra. Es el principal contribuyente al cambio climático, dadas las enormes cantidades que de él se están emitiendo constantemente a la atmósfera.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

La combustión de un carbón que contiene azufre puede dar lugar a que, en determinadas condiciones, se produzcan cuatro óxidos gaseosos.

- Escriba las reacciones en que se producen los cuatro óxidos y especifique los números de oxidación del C y S en todos los casos.
- Razone cómo influye en la acidez del agua de lluvia la presencia de los dos compuestos más oxidados indicados en el apartado anterior, sabiendo que las constantes de la disociación total son: para $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-17}$ y para $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10^{-2}$.
- Comente si los dos óxidos del carbono son o no indeseables en el ambiente.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2001)

SOLUCIÓN.-

En la combustión incompleta del carbón se produce monóxido de carbono - óxido de carbono (II) -: CO :



Aquí el estado de oxidación del carbono vale: +2.

La inhalación de monóxido de carbono es extremadamente peligrosa, dado que se combina con la hemoglobina de la sangre transformándola en carboxihemoglobina, con una capacidad de transporte del oxígeno muy reducida.

Si la combustión del carbón es completa se produce dióxido de carbono - óxido de carbono (IV) -: CO_2 :



El CO_2 no es un gas tóxico, pero contribuye al efecto invernadero, aumentando la temperatura en la superficie terrestre al dificultar la reemisión al espacio de la radiación solar reflejada en la superficie de la Tierra - es el principal contribuyente al cambio

climático, dadas las enormes cantidades que se están emitiendo constantemente a la atmósfera.

La combustión del azufre que contiene el carbón produce, como primer producto: **dióxido de azufre - óxido de azufre (IV)-: SO_2** :



El SO_2 es un gas corrosivo, irritante y venenoso. En presencia del oxígeno del aire se oxida lentamente a **trioxido de azufre - óxido de azufre (VI)-: SO_3** :



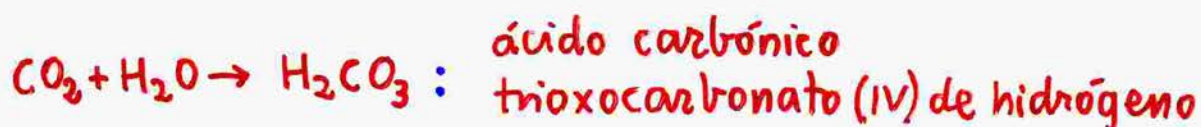
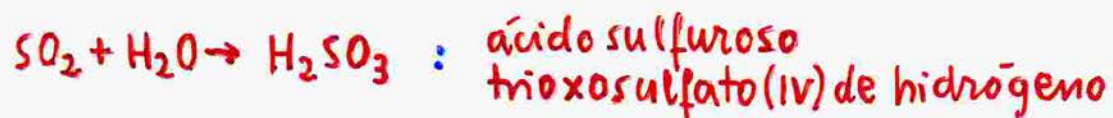
El SO_3 se puede combinar con el vapor de agua y el agua de lluvia, dando **ácido sulfúrico - tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno-: H_2SO_4** :



El H_2SO_4 es un ácido fuerte - su constante de acidez es elevada, lo que indica que en disolución está muy disociado -, altamente corrosivo y precipita con las gotas de lluvia constituyendo la temida **lluvia ácida**, que acidifica y esteriliza suelos, destruye bosques, contamina las aguas con gran daño para los seres vivos que las habitan, arrastra iones del suelo empobreciéndolo en nutrientes esenciales para las plantas, daña construcciones y monumentos...

Además, sus efectos son transmitidos por las corrientes de aire a distancias muy alejadas de los focos emisores de los contaminantes primarios.

También el SO_2 y el CO_2 se pueden combinar con el vapor de agua y el agua de lluvia produciendo, respectivamente:



Sin embargo, estos ácidos son **mucho más débiles** que el H_2SO_4 -sus constantes de acidez son mucho menores, estando poco disociados en disolución- .

De ahí que su contribución a la lluvia ácida sea mucho más limitada y menos importante.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

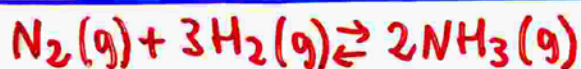
La síntesis de fertilizantes nitrogenados tiene como base inicial la obtención del amoníaco a partir de sus elementos.

- Escriba dicha reacción de obtención.
- Aunque la reacción es exotérmica, a escala industrial se lleva a cabo a temperaturas elevadas. Explique los efectos termodinámicos y cinéticos de este hecho.
- Si se utilizase el aire directamente como materia prima, ¿se podría obtener algo más de amoníaco en la reacción?. Razone la respuesta.
- ¿Por qué tiene importancia socioeconómica el desarrollo de procesos que faciliten la obtención del amoníaco con un buen rendimiento?.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1998)

SOLUCIÓN:-

La síntesis de Haber para obtener amoníaco podemos representarla:



RESULTADO

El proceso es exotérmico $-\Delta H < 0-$. Dado que, según la ley de Arrhenius, al incrementarse la temperatura sube el valor de la constante de velocidad y, con él, el de la velocidad de reacción, se trabaja a unas temperaturas superiores a 400°C . Sin embargo, hay que recordar que esta elevación de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda -en contra de la obtención de amoníaco-, como predice el Principio de Le Châtelier para procesos exotérmicos.

También se emplean altas presiones (entre 200 y 600 atm) y hierro como catalizador. A presión elevada el equilibrio se desplaza hacia la derecha (menos moles gaseosos).

El nitrógeno empleado en la obtención del amoníaco se logra del aire -líquido, por destilación-. El aire es una mezcla de, aproximadamente, un 78% de N_2 y un 21% de oxígeno -en volumen-. Si el aire se usase como materia prima para reaccionar directamente con el hidrógeno disminuiría el rendimiento, ya que:

- el aire no es nitrógeno puro;
- parte del hidrógeno reaccionaría con el oxígeno del aire, formándose agua.
- Además, la mezcla de hidrógeno y el oxígeno del aire es fácilmente inflamable.

El **amoníaco** es uno de los productos químicos de más importancia, y entre sus aplicaciones se pueden citar:

- obtención de fertilizantes nitrogenados;
- fabricación de ácido nítrico;
- preparación de tintes;
- fabricación de explosivos;
- como producto de limpieza (disuelto en agua);
- en aparatos de refrigeración;
- obtención de compuestos orgánicos: urea, plásticos...
- como fuente compacta de hidrógeno;
- para preparar sales amónicas...

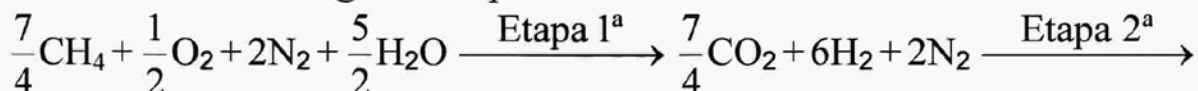
QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

ÁCIDOS Y BASES

El siguiente esquema corresponde a la fabricación del fertilizante fosfato de amonio:

- 1) Fosfato mineral + Ácido sulfúrico $\rightarrow$ Ácido fosfórico + Yeso (CaSO_4)
- 2) Gas natural + Agua (vapor) + Aire $\xrightarrow{2 \text{ etapas}}$ Amoníaco
- 3) Amoníaco + Ácido fosfórico $\rightarrow$ Fosfato de amonio.

- a) Indique las materias primas que se encuentran en la Naturaleza.
- b) Escriba la fórmula y el estado físico de cada uno de los reactivos y productos.
- c) Justifique si en la siguiente reacción las proporciones en que se mezclan los reactivos serían las más convenientes para la obtención del amoníaco en la segunda etapa:



y diga cuál de las materias primas proporciona los productos químicos del primer miembro de la reacción.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1996)

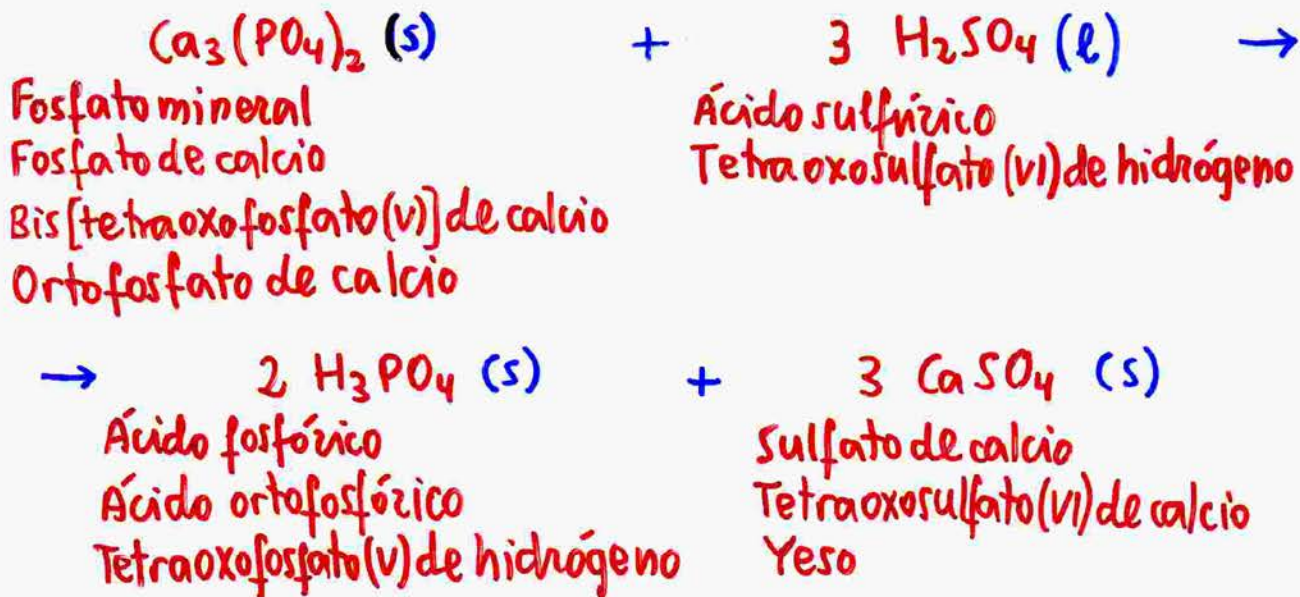
SOLUCIÓN:-

En la Naturaleza se hallan las materias primas siguientes:

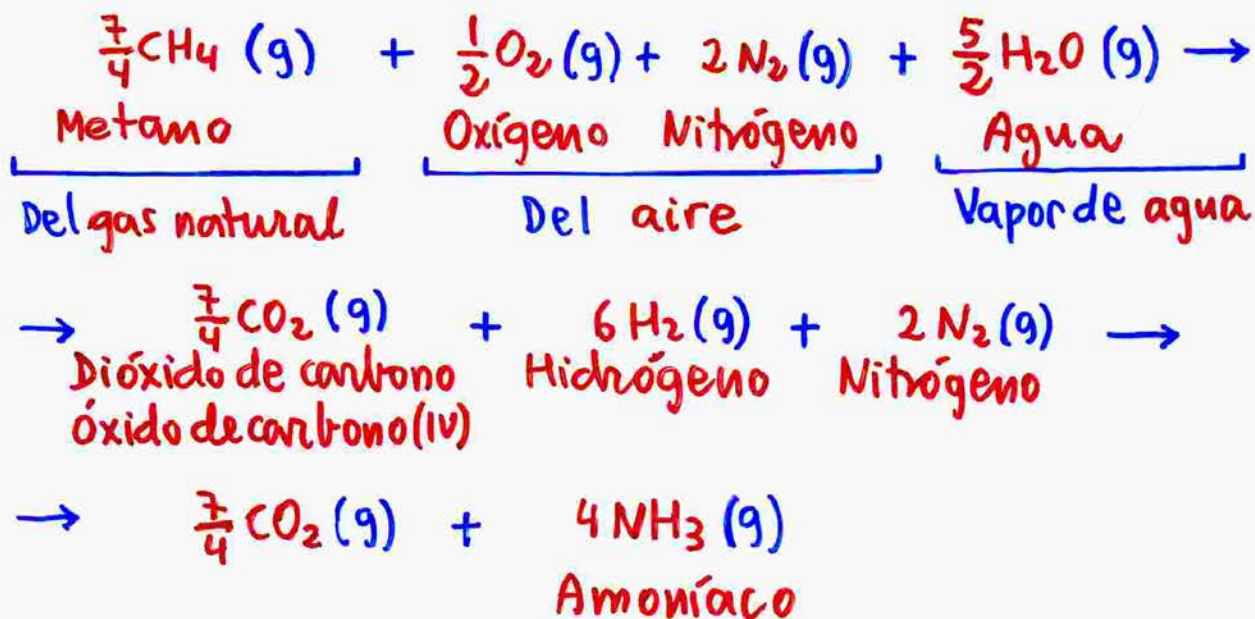
- Fosfato mineral: Fosfato de calcio: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- Gas natural: principalmente metano: CH_4
- Vapor de agua: H_2O
- Aire: mezcla de nitrógeno y oxígeno principalmente.

También se encuentra en la Naturaleza el yeso -sulfato de calcio: CaSO_4 -, aunque aquí no es materia prima, sino producto obtenido en la primera reacción.

Primera reacción:



Segunda reacción:



En esta segunda reacción los reactivos se mezclan en la proporción adecuada: triple volumen (triple número de moles) de hidrógeno que de nitrógeno, para obtener amoníaco: NH_3 .

Tercera reacción:

