

Ejemplo problema de punto de equivalencia.

Se preparan dos disoluciones, una con 1,61 g de ácido metanoico (HCOOH) en agua hasta un volumen de 100 cm³ y otra de HCl, de igual volumen y concentración. Calcule:

- El grado de disociación del ácido metanoico.
- El pH de las dos disoluciones.
- El volumen de hidróxido potásico 0,15 M necesario para alcanzar el punto de equivalencia, en una neutralización ácido-base, de la disolución del ácido metanoico.
- Los gramos de NaOH que añadida sobre la disolución de HCl proporcionen un pH de 1. Considerar que no existe variación de volumen.

Datos: $K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$; Masas atómicas: C=12, O=16 y H=1

- | | |
|---|--|
| a) $PM(HCOOH) = 12 + 16 \times 2 + 1 \times 2 = 46 \text{ g/mol}$ | $[HCOOH] = 1,61 / (46 \cdot 0,1) = 0,35 \text{ M}$ |
| $K = C\alpha^2 / (1-\alpha) = 1,8 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0,0227$ | |
| b) $[H^+](HCOOH) = C\alpha = 0,35 \times 0,0227 = 0,0079$; $pH = -\log 0,0079 = 2,1$ | |
| $[H^+](HCl) = 0,35 \text{ M}$; $pH = 0,46$ | |
| c) $V = 0,1 \cdot 0,35 / 0,15 = 0,233 \text{ L}$ | |
| d) $pH = 1 \Rightarrow [H^+] = 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow n^\circ \text{ moles } H^+ = 0,1 \times 10^{-1} = 0,01 \text{ moles}$ | |
| $n^\circ \text{ moles de } H^+ \text{ de HCl} = 0,35 \times 0,1 = 0,035$ | |
| $n^\circ \text{ moles } H^+ \text{ finales} = 0,01 = 0,035 - n^\circ \text{ moles NaOH} \Rightarrow n^\circ \text{ moles NaOH} = 0,025$ | |
| $P_m \text{ NaOH} = 23+16+1 = 40 \Rightarrow g \text{ NaOH} = 0,025 \cdot 40 = 1 \text{ g de NaOH}$ | |

Dada una disolución acuosa 0,0025 M de ácido fluorhídrico, calcule: a) Las concentraciones en el equilibrio de HF, y H⁺. b) El pH de la disolución y el grado de disociación. Dato $K_a = 6,66 \cdot 10^{-4}$

- | |
|--|
| a) $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ |
| $c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$ |
| $K_a = [A^-] \cdot [H^+] / [HA]; \quad \alpha = 0,02$ |
| $[A^-] = [H^+] = c\alpha = 0,2 \cdot 0,02 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ |
| $[HA] = c(1-\alpha) = 0,196 \text{ M}$ |
| $K_a = (4 \cdot 10^{-3})^2 / 0,196 = 8,16 \cdot 10^{-5}$ |
| b) $pH = -\log 4 \cdot 10^{-3} = 2,4$ |
| c) $pOH = 14 - pH = 14 - 2,4 = 11,6$ |
| $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ |

Ejemplo problemas ácido-base:

(Junio 2012) Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de las especies: cloruro de sodio, acetato (etanoato) de sodio e hidróxido de sodio. Conteste de forma razonada:

- ¿Qué disolución tiene menor pH?
 - ¿Qué disolución no cambia su pH al diluirla con agua?
 - ¿Se producirá reacción si se mezclan las tres disoluciones?
 - ¿Cuál es la K_b de la especie básica más débil?
- Dato. K_a (Ác. Acético) = $1,8 \times 10^{-5}$.

Solución:

Solución:

a) Las sales cloruro de sodio y acetato de sodio se encuentran totalmente ionizadas en disolución, y excepto los iones Na^+ y Cl^- , ácido y base conjugados muy débiles de la base y ácido muy fuertes NaOH y HCl , no sufren hidrólisis, mientras que si se hidroliza el anión acetato, CH_3COO^- , responsable del pH de la disolución.

El hidróxido de sodio es una base muy fuerte, totalmente ionizada en sus iones, Na^+ , que como se indicó anteriormente no sufre hidrólisis, y OH^- , cuya concentración es responsable del pH básico de su disolución; $\text{pH} \gg 7$.

La ecuación de hidrólisis del anión acetato es: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, por lo que, al incrementar la concentración de iones hidróxidos, proporciona a la disolución un pH básico menor que el anterior; $\text{pH} > 7$

La disolución del cloruro de sodio en la que no hay hidrólisis por parte de ninguno de sus iones, presenta un pH neutro; $\text{pH} = 7$.

b) La disolución de cloruro de sodio, sea cual sea su concentración, seguirá siempre formada por los mismos iones, razón por la que, sea cuál sea su concentración, siempre será su $\text{pH} = 7$. Luego, ésta disolución es la que no modificará su pH con la dilución.

c) La mezcla de dos disoluciones de sales y una de hidróxido nunca puede producir una reacción, pues en disolución aparecen iones Na^+ , Cl^- y CH_3COO^- , pertenecientes a las sales que se han mezclados y del hidróxido, e iones OH^- procedentes de la base fuerte y de la hidrólisis del anión acetato, por lo que, al no haber iones pertenecientes a un ácido, iones oxonios, nunca se producirá reacción química.

d) La especie básica más débil es el anión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl , cuya K_a es de un valor tan elevado, que la correspondiente K_b de la base puede considerarse 0: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{\infty} = 0$.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{\infty} = 0$$

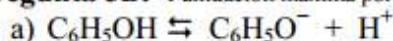
Al aparecer como dato la K_a del ácido acético, puede que el problema se refiera a la base conjugada, relativamente fuerte, anión acetato, cuyo valor de K_b es:

$$K'_b = \frac{K_w}{K'_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

(Septiembre 2011) El fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) es un ácido monoprótico muy débil. Una disolución acuosa 0,75 M de fenol tiene un $\text{pH} = 5,0$. Calcule:

- El grado de disociación.
- El valor de K_a del fenol.
- La disolución inicial se diluye hasta conseguir que el grado de disociación sea 3,0 10^{-5} . ¿Cuál será la concentración total de fenol tras la dilución?
- ¿Cuál es el pH de la disolución del apartado c)?

Pregunta 5B.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



$$c(1-\alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha$$

$$\text{pH} = 5,0 \Rightarrow [\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \alpha = 1,0 \times 10^{-5} / 0,75 = 1,33 \times 10^{-5}$$

b) $K_a = c \cdot \alpha^2 / (1-\alpha) = 1,3 \times 10^{-10}$

c) $\alpha' = 3,0 \times 10^{-5}$

$$K_a \approx c' \cdot \alpha'^2 \Rightarrow c' = 1,3 \times 10^{-10} / (3,0 \times 10^{-5})^2 = 0,14 \text{ M}$$

d) $[\text{H}^+] = c' \cdot \alpha' = (0,14) \cdot (3,0 \times 10^{-5}) = 4,2 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log(4,2 \times 10^{-6}) = 5,4$$

(Junio 2010) FG Considere los ácidos orgánicos monopróticos: úrico, benzoico, láctico y butanoico.

- Ordénelos en orden creciente de acidez en disolución acuosa.

- b) Justifique cuál de sus bases conjugadas tiene menor valor de K_b .
 c) Justifique cuál será la base conjugada más fuerte.
 d) 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) = $1,5 \times 10^{-5}$.

SOLUCIÓN

- a) Un ácido será tanto más ácido cuanto mayor sea el valor de su constante, por tanto a la hora de ordenar tendremos que ir de menor a mayor acidez, es decir de más débil a más fuerte (de menor a mayor K_a) \Rightarrow úrico ($5,1 \times 10^{-6}$) < butanoico ($1,5 \times 10^{-5}$) < benzoico ($6,6 \times 10^{-5}$) < láctico ($1,4 \times 10^{-4}$).
- b) La relación entre el ácido y su base conjugada es siempre una relación inversa ($K_b = K_w / K_a$), por tanto la base más débil (la que tiene menor valor de K_b) será la conjugada del ácido más fuerte, es decir la base conjugada del ácido láctico.
- c) Por el mismo razonamiento del apartado anterior, la base conjugada más fuerte (la que tiene el mayor valor de K_b) será la del ácido más débil, es decir la base conjugada del ácido úrico.
- d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Problema 1B.– Se disuelven 1,4 g de hidróxido de potasio en agua hasta alcanzar un volumen final de 0,25 L.

- a) Calcule el pH de la disolución resultante.
 b) Si se diluyen 20 mL de la disolución anterior hasta un volumen final de 1 L, ¿cuál sería el valor de pH de la nueva disolución?
 c) Si a 20 mL de la disolución inicial se le añaden 5 mL de HCl 0,12 M, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?
 d) ¿Qué volumen de ácido nítrico de concentración 0,16 M sería necesario para neutralizar completamente 25 mL de la disolución inicial de KOH?

Datos: Masas atómicas: K = 39; O = 16; H = 1.

Solución:



$$[\text{KOH}] = \frac{m/M}{V} = \frac{1,4/56}{0,25} = 0,1 \text{ M}$$

El KOH es una base fuerte que se disocia totalmente luego $[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,1$

$$\text{pOH} = -\log(0,1) = 1; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13.$$

b) $M \cdot V = M' \cdot V'$; $0,1 \cdot 20 = M' \cdot 1000$; $M' = 0,002$

$$\text{pOH} = -\log(0,002) = 2,7; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,3$$

c) Moles de OH^- en la disolución inicial = $M \cdot V = 0,1 \cdot 0,02 = 0,002$

$$\text{Moles de } \text{H}^+ \text{ añadidos} = M \cdot V = 0,12 \cdot 0,005 = 0,0006$$