

0.1. Ejemplos de problemas de equilibrios ácido-base

Ejemplo: ¿Cuál es el pH de una disolución de HCl 0.0025 M?

HCl es un electrólito fuerte que se disocia completamente. Por tanto,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0025 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log(2,5 \times 10^{-3}) = 2,6$$

Ejemplo: ¿Cuál es la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una disolución de $\text{pH}=4,50$?

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -4,50 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,50} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ejemplo: Cálculo de pH de una disolución acuosa de ácido fuerte. Calcule $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{OH}^-]$ en HCl(ac) 0.015M (a 25°C).

Suponemos que HCl está totalmente ionizado y que es la única fuente de H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,015 \text{ M} \quad ; \quad [\text{Cl}^-] = 0,015 \text{ M} \quad ; \quad (\text{pH} = 1,8)$$

Por otro lado, los iones OH^- proceden del agua, que debe cumplir la relación:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,7 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Ejemplo: Cálculo de pH de una disolución acusa de base fuerte. El hidróxido de calcio es una base fuerte barata poco soluble en agua, concretamente 0,16 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por 100,0 mL de disolución a 25°. ¿Cuál es el pH de la disolución saturada?

Primero expresamos la solubilidad en molaridad:

$$\text{molaridad } \text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{0,16 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \frac{1 \text{ mol}}{74,1 \text{ g}}}{0,1000 \text{ L}} = 0,022 \text{ M}$$

Lo siguiente es relacionar la $[\text{OH}^-]$ con la de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$:

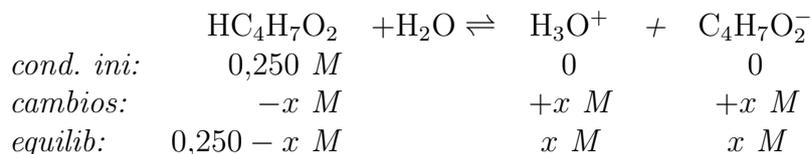
$$[\text{OH}^-] = \frac{0,022 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ L}} \times \frac{2 \text{ mol } \text{OH}^-}{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2} = 0,044 \text{ M } \text{OH}^-$$

Ahora se calcula pOH y pH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,044 = 1,36 \Rightarrow \text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 12,64$$

Ejemplo: Cálculo de K_a a partir de pH. El ácido butírico, $\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2$, se utiliza en jarabes y sabores artificiales. Se encuentra que una disolución acuosa $0,250\text{ M}$ de este ácido tiene un pH de $2,72$. Determine K_a .

Probablemente, K_a es mucho mayor que K_w (nos fijamos en el valor de pH). Por tanto, podemos suponer que la autoionización del agua es despreciable frente a la ionización del ácido butírico. Tratamos la situación como si primero se disolviera el ácido molecularmente y luego se ionizara:



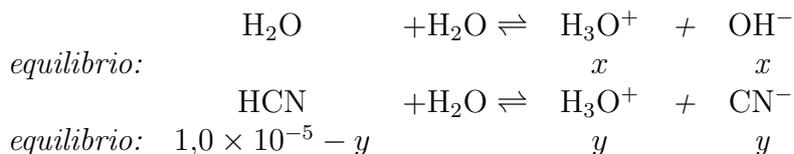
A partir del valor de pH calculamos $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y a partir de éste, el valor de x :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,72} = 1,9 \times 10^{-3} = x$$

Ahora se calcula K_a a partir del valor de x :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2]} = \frac{x \cdot x}{0,250 - x} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Ejemplo: Cálculo de pH de una disolución muy diluida de ácido débil. Calcular el pH de una disolución de HCN $1,0 \times 10^{-5}\text{ M}$ sabiendo que $K_a = 6,2 \times 10^{-10}$. Si la disolución es muy diluida, la fuente de iones H_3O^+ no está clara que sea predominantemente el ácido, así que tenemos que tener en cuenta la autoionización del agua. Los dos equilibrios químicos que tenemos que considerar son:



Usando las dos constantes de equilibrio podemos plantear un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

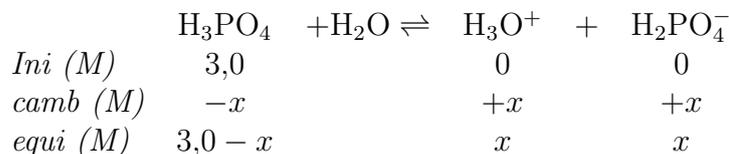
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (x + y) \cdot x = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{(x + y) \cdot y}{1,0 \times 10^{-5} - y} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$y \approx 4,8 \times 10^{-8} ; (x + y) \approx 1,3 \times 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 6,90$$

Ejemplo: Cálculo de pH y las concentraciones de los iones en una disolución de H_3PO_4 3.0 M.

Como $K_{a1} \gg K_{a2}$ podemos suponer que todo el H_3O^+ proviene de la primera etapa de ionización. Esto equivale a pensar en H_3PO_4 como si fuera un ácido monoprótico:

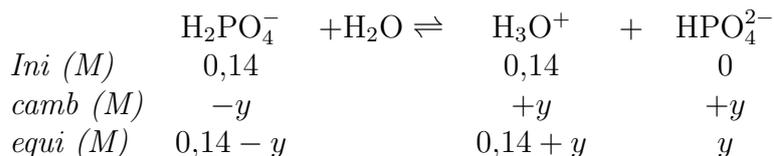


Con el valor de la constante de equilibrio podemos obtener el valor de x:

$$K_{a1} = \frac{x \cdot x}{3,0 - x} \approx \frac{x^2}{3,0} = 7,1 \times 10^{-3} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,14 \text{ M}$$

El ion H_2PO_4^- tiene una constante tan pequeña de ionización que podemos suponer que $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,14 \text{ M}$.

El ion HPO_4^{2-} se produce en la segunda ionización. Esta la habíamos supuesto despreciable para su contribución al pH y a la concentración de H_2PO_4^- , pero no lo es en su contribución a la concentración de HPO_4^{2-} :



Aquí:

$$K_{a2} = \frac{(0,14 + y) \cdot y}{0,14 - y} \approx y = 6,3 \times 10^{-8} \Rightarrow y = [\text{HPO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-8}$$

La concentración del ion PO_4^{3-} la obtenemos de la tercera disociación, usando los valores calculados anteriormente:

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{0,14 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{6,3 \times 10^{-8}} = 4,2 \times 10^{-13} \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 1,9 \times 10^{-19}$$

Ejemplo: Cálculo del pH de una disolución en la que se produce hidrólisis. ¿Cual es el pH de una disolución 0,50 M de NaCN? $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$. El Na^+ no se hidroliza, sin embargo CN^- da lugar a una disolución básica. Veámoslo escribiendo la tabla ICE:

	CN^-	$+\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	HCN	$+$	OH^-
Cond. Ini.	0,50 M			0		0
Cambios	$-x$ M			$+x$ M		$+x$ M
Equilibrios	$0,50 - x$ M			x M		x M

Primero calculamos K_b :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

Calculamos cuanto $[\text{OH}^-]$:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x \cdot x}{0,50 - x} \Rightarrow x = 2,8 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pOH} = 2,55 \Rightarrow \text{pH} = 11,45$$

Ejemplo: Cálculo del pH de una disolución reguladora. ¿Cual es el pH de una disolución que se prepara disolviendo 25,5 g de NaCH_3COO en un volumen suficiente de CH_3COOH 0,550 M para obtener 500,0 mL de disolución?

Primero calculamos la molaridad de CH_3COO^- :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{25,5 \text{ g de NaAc}}{0,500 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol NaAc}}{82,04 \text{ g NaAc}} \times \frac{1 \text{ mol Ac}^-}{1 \text{ mol NaAc}} = 0,622 \text{ M Ac}^-$$

En el equilibrio:

	AcH	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	$+$	Ac^-
Ini	0,550M						0,622M
cam	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
equi	$(0,550 - x)$ M				$+x$ M		$(0,622 + x)$ M

como de costumbre, aproximamos $0,550 - x \approx 0,550$, $0,622 + x \approx 0,622$. Entonces:

$$K_a = \frac{0,622x}{0,550} = 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,6 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4,80$$

Habíamos visto que una disolución en la que AcH y NaAc están en cantidades iguales tiene un $\text{pH}=4,74$, ahora tenemos más NaAc que AcH , luego es lógico que el pH de la disolución sea mayor.

Ejemplo: Preparación de una disolución reguladora. ¿Qué masa de NaCH_3COO debe disolverse en 0,300 L de disolución de CH_3COOH 0,25 M para obtener una disolución de $\text{pH} = 5,09$?

(suponemos que el volumen de la disolución se mantiene constante)

El equilibrio que tendremos es:



Las concentraciones en equilibrio serán:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,09} = 8,1 \times 10^{-6} \text{ M} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,25 \text{ M}$$

y

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0,56 \text{ M}$$

De aquí, es fácil obtener los gramos (14 g de NaCH_3COO).

Lo mismo se obtendría usando la ecuación de HH:

$$5,09 = 4,74 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{0,25} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,56 \text{ M}$$

Ejemplo: Cálculo de las variaciones de pH en una disolución reguladora. ¿Cuál es el efecto sobre el pH cuando se añaden (a) 0,0060 mol de HCl y (b) 0,0060 mol de NaOH a 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en AcH y 0,560 M en NaAc?

Primero obtenemos el pH de la disolución reguladora usando la ec. de HH:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} = 4,74 + \log \frac{0,560}{0,250} = 5,09$$

(a) El cálculo de AcH y Ac^- tras la neutralización es básicamente un cálculo de reactivo limitante sencillo. Al añadir 0,0060 mol de HCl se consumirán 0,0060 mol de Ac^- para dar 0,0060 mol de AcH.

	AcH	+	H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+	Ac ⁻
Ini (M)	0,250						0,560
Ini (mol)	0,0750						0,168
Adición (mol)					0,0060		
Cam (mol)	0,0060				-0,0060		-0,0060
Ini2 (mol)	0,0810				?		0,162
Ini2 (M)	0,270				?		0,540
Equi (M)	0,270 - x						0,540 + x

Usamos de nuevo la ecuación de HH:

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,540}{0,270} = 5,04$$

(b) Si en lugar de añadir ácido, añadimos base, lo que ocurrirá es que 0,0060 moles de AcH se neutralizarán con los OH de la base para producir 0,0060 moles de Ac^- .

	AcH	+	OH ⁻	⇌	H ₂ O	+	Ac ⁻
Ini (M)	0,250						0,560
Ini (mol)	0,0750						0,168
Adición (mol)			0,0060				
Cam (mol)	-0,0060		-0,0060				+0,0060
Ini2 (mol)	0,0690		?				0,174
Ini2 (M)	0,230		?				0,580
Equi (M)	0,230 + x		?				0,580 - x

Usamos de nuevo la ecuación de HH:

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,580}{0,230} = 5,14$$