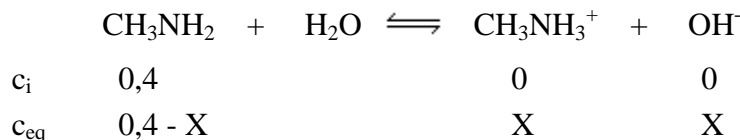


19. La metilamina (CH_3NH_2) es una base débil cuya constante de disociación en agua, $K_b = 1,9 \times 10^{-5}$. Calcular el pH de una solución 0,4 M de esta amina.

Solución:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{X^2}{0,4 - X}$$

$$\frac{c_i}{K_b} = \frac{0,4}{1,9 \times 10^{-5}} = 2,1 \times 10^4 > 10^3$$

por lo tanto se puede despreciar X del denominador, que se aproxima a 0,4 y queda:

$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,4}$$

$$X = 2,76 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = X = 2,76 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2,76 \times 10^{-3}) = 2,56$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,56 = 11,44$$

20. A 25°C una disolución de amoníaco 0,010 M está disociada en un 4,3 %. Calcular:
- la concentración de los iones OH^- y NH_4^+ y amoníaco molecular.
 - la constante de disociación K_b
 - el pH de la disolución.

Solución:

Sabiendo el porcentaje de disociación del amoníaco, se puede calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

$$100 \% \longrightarrow 0,010 \text{ M}$$

$$4,3 \% \longrightarrow X$$

$$X = 0,00043 \text{ M}$$

por lo tanto, si conocemos la concentración inicial del amoníaco y la cantidad que se disocia, podremos determinar las concentraciones de equilibrio de todas las especies en solución:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,00043 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,010 - 0,00043 = 0,00957 \text{ M}$$

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
c_i	0,010 M				0		0
c_{dis}	$4,3 \times 10^{-4}$				0		0
c_{formada}					$4,3 \times 10^{-4}$		$4,3 \times 10^{-4}$
c_{eq}	$9,57 \times 10^{-3}$				$4,3 \times 10^{-4}$		$4,3 \times 10^{-4}$

(b) Una vez conocidas las concentraciones de equilibrio de todas las especies, se reemplazan en la expresión de equilibrio para K_b .

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4,3 \times 10^{-4})^2}{0,0096} = 1,9 \times 10^{-5}$$

(c) Para calcular el pH de la solución calculamos primero el pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log (0,00043) = -(-3,37) = 3,37$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63$$

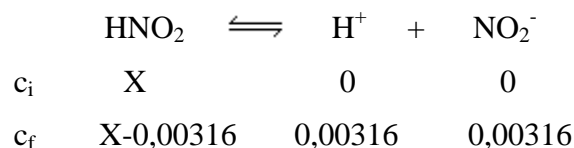
21. Sabiendo que la K_a del ácido nitroso, HNO_2 , es $4,5 \times 10^{-4}$, calcular la cantidad de gramos de este ácido que se necesita para preparar 100 mL de disolución cuyo pH sea 2,5. (PM = 47 g/mol).

Solución:

Si se conoce el pH de la solución se puede calcular la concentración de ion H^+ en el equilibrio, que es igual a la del ion nitrito. Si se tiene el valor de K_a , entonces se puede calcular el valor de la concentración inicial del ácido:

$$\text{pH} = 2,5$$

$$[\text{H}^+] = \text{antilog} (-2,5) = 0,00316 \text{ M}$$



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{(0,00316)^2}{X - 0,00316}$$

de donde $X = 0,025 \text{ M}$

$$M = \frac{m}{\text{PM} \times V_{(L)}}$$

$$0,025 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{m}{47 \text{ g/mol} \times 0,100 \text{ L}}$$

$$m = 0,118 \text{ g}$$

22. En un laboratorio se tienen dos matraces con soluciones, uno contiene 150 mL de ácido clorhídrico 0,25 M y el otro 150 mL de ácido acético 0,25 M: (a) ¿cuál de las dos disoluciones será más ácida?; (b) calcular el pH de cada una de ellas; (c) ¿a cuál de ellas y qué cantidad de agua se debe añadir para que el pH de las dos soluciones sea el mismo?

Solución:

- (a) Las dos soluciones que se pide comparar tienen la misma concentración, por lo cual se puede decidir rápidamente que la solución de HCl es más ácida que la de ácido acético, ya que el ácido clorhídrico es un ácido fuerte, mientras que el ácido acético es un ácido débil.

- (b) cálculo de pH

HCl 0,25 M:

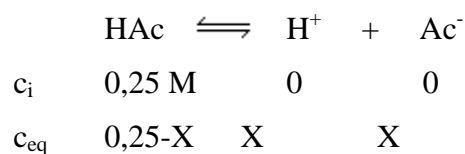
Por ser un ácido fuerte, el HCl se disocia en un 100%, dejando una concentración de iones H^+ igual a 0,25 M, por lo tanto:

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

$$\text{pH} = -\log (0,25) = 0,60$$

HAc 0,25 M :

Ácido débil de constante de ionización $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$



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

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,25 - X} = \frac{X^2}{0,25}$$

$$X = 0,0212 \text{ M}$$

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

$$\text{pH} = -(\log 0,0212)$$

$$\text{pH} = 2,67$$

- (c) Si el pH de la solución de HCl debe ser igualar al de la solución de HAc, entonces su concentración de iones hidrógeno deberá ser la misma 0,00212 M, por lo tanto, se debe agregar agua a la solución de HCl para disminuir la concentración de H^+ hasta 0,00212 M

El producto $V \times C = \text{moles de soluto}$, y en una dilución solamente se modifica la cantidad de solvente, por lo tanto se cumple que:

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

donde $V_1 = \text{volumen inicial de la solución (150 mL)}$

$C_1 = \text{concentración inicial de la solución (0,25 M)}$

$V_2 = \text{volumen final de solución (X)}$

$C_2 = \text{concentración final de la solución de HCl (0,00212 M)}$

reemplazando:

$$0,150 \text{ mL} \times 0,25 \text{ M} = X \times 0,00212 \text{ M}$$

$$X = 17,69 \text{ L}$$

Este valor representa el volumen final de solución, que corresponde al volumen inicial de solución más el agua añadida para disminuir la concentración, por lo tanto el volumen de agua añadida es :

$$V_2 - V_1 = 17,69 - 0,150 = 17,54 \text{ L}$$

23. Se mezclan 150 mL de solución de HCl 0,10 M con 250 mL de solución de HCl 0,075 M. Determine la concentración final y el pH de la solución.

Solución:

Ambas soluciones son de HCl por lo tanto cada una de ellas aporta una cantidad de soluto y un cierto volumen. El cálculo de la concentración final se puede hacer de varias maneras:

• **Método 1:**

Calculando primero los moles de soluto que aporta cada una de las soluciones, usando la definición de molaridad:

$$M = \frac{\text{moles}}{V \text{ (en L)}}$$

$$\text{moles} = V_{(L)} \times M$$

solución 1 : moles = 0,150 L × 0,10 M = 0,015 moles de HCl

solución 2: moles = 0,250 L × 0,075 M = 0,01875 moles de HCl
0,03375 moles de HCl

la cantidad total de moles de HCl en la solución resultante es 0,03375 moles, que se encuentran en un volumen igual a la suma de los volúmenes mezclados:

$$V_T = V_1 + V_2 = 0,150 + 0,250 = 0,400 \text{ L}$$

Utilizando la misma expresión anterior, se calcula la molaridad final de la solución:

$$M = \frac{\text{moles}}{V(L)} = \frac{0,03375 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,084 \text{ M}$$

Obsérvese que el volumen debe expresarse en litros. Si se utiliza el volumen en mL, entonces la cantidad de soluto se expresa en milimoles.

Note que la concentración de la solución resultante es un valor intermedio entre los valores de las concentraciones de las soluciones mezcladas.

- **Método 2:**

Este procedimiento es una variación del método 1, que consiste en aplicar una sola ecuación global. Asumiendo que la cantidad total de soluto en una solución estará dada por la suma de los aportes de cada solución individual, se plantea:

$$M = \frac{\text{moles totales}}{V_{\text{total}}}$$

pero:

$$\text{moles totales} = \text{moles}_1 + \text{moles}_2 + \dots + \text{moles}_n$$

$$\text{moles totales} = (V_1 \times M_1) + (V_2 \times M_2) + \dots + (V_n \times M_n)$$

reemplazando se tiene y despejando M_{total} :

$$M_{\text{total}} = \frac{(V_1 \times M_1) + (V_2 \times M_2) + \dots + (V_n \times M_n)}{V_{\text{total}}}$$

Para este problema, se reemplaza :

$$M = \frac{(0,15 \text{ L} \times 0,10 \text{ mol/L}) + (0,25 \text{ L} \times 0,075 \text{ mol/L})}{(0,15 + 0,25) \text{ L}} = 0,084 \text{ M}$$

- **Método 3:**

Utilizando la regla de las mezclas, donde las concentraciones de las soluciones iniciales se ubican en los vértices superiores, la concentración resultante se ubica en el centro y las relaciones de volúmenes directamente debajo de las concentraciones iniciales:

$$\begin{array}{ccc}
 0,10 \text{ M} & & 0,075 \text{ M} \\
 & \diagdown & / \\
 & \text{X} & \\
 & / & \diagdown \\
 0,15 & & 0,25
 \end{array}$$

Este método se usa generalmente para determinar la proporción en que hay que mezclar dos soluciones para obtener una de concentración intermedia. La regla de las mezclas dice que la relación de volúmenes se obtiene restando diagonalmente las

concentraciones iniciales con la concentración resultante. En este caso, la relación de volúmenes es conocida, por lo tanto se puede conocer la concentración final (X):

Como X debe ser algún valor entre 0,10 y 0,075 M, se debe tener cuidado al restar los valores de las diagonales, de modo que resulten valores positivos.

$$\begin{array}{ll} \text{como } X < 0,10, \text{ entonces} & 0,10 - X = 0,25 \\ \text{como } X > 0,075, \text{ entonces} & X - 0,075 = 0,15 \end{array}$$

La regla de las mezclas dice que la restas diagonales nos dan dos valores que guardan entre sí la relación de volúmenes de mezcla de las dos soluciones para obtener la solución de concentración intermedia. Eso significa que no se puede resolver el valor de X tomando una de las ecuaciones individualmente, por lo tanto estas dos ecuaciones en función de X, se deben resolver en conjunto, para lo cual se multiplica la primera por 0,15 y la segunda por 0,25 y se obtiene:

$$\begin{array}{l} 0,15(0,10 - X) = 0,0375 \\ 0,25(X - 0,075) = 0,0375 \end{array}$$

desarrollando e igualando:

$$\begin{array}{l} 0,015 - 0,15 X = 0,25 X - 0,01875 \\ 0,03375 = 0,40 X \end{array}$$

de donde $X = 0,084$ M

Una vez conocida la concentración final de la solución, el cálculo del pH resulta sencillo, ya que siendo un ácido fuerte se disocia completamente dejando en solución una concentración de iones H^+ igual a la concentración de HCl (0,084 M).

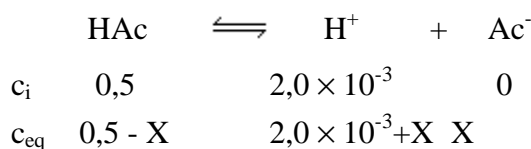
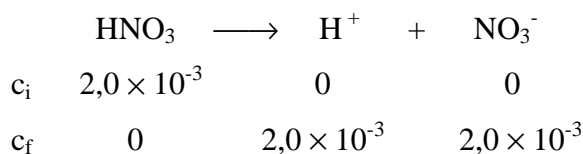
$$pH = -\log [H^+] = -\log (0,084) = 1,08$$

24. Una disolución $2,0 \times 10^{-3}$ M de HNO_3 contiene 0,5 moles de ácido acético por litro. Calcular: (a) el pH de la disolución, (b) el grado de ionización del ácido acético ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)

Solución:

(a) Para determinar el pH de la solución se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- » En este caso tenemos una mezcla de dos sustancias ácidas diferentes y que además son de diferente fuerza: el HNO_3 es un ácido fuerte y el HAc es un ácido débil.
- » Ambos ácidos harán un aporte de iones H^+ a la solución. El ácido nítrico se disociará completamente, sin importar la presencia del ácido acético. Sin embargo, la presencia de los iones hidrógeno que entrega el ácido fuerte incidirá en la magnitud de la disociación del HAc . Este fenómeno se denomina *efecto de ion común*.
- » Al final, la concentración de iones H^+ estará dada por el aporte de los dos ácidos, a menos que las concentraciones relativas de iones hidrógeno aportadas por ambos ácidos sean muy diferentes y entonces la acidez de la solución podrá depender exclusivamente del ácido fuerte.



reemplazando en la expresión de equilibrio para el ácido débil:

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

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(2,0 \times 10^{-3} + X)(X)}{(0,5 - X)}$$

Resolver esta expresión matemática es un procedimiento largo, por lo tanto se procede a hacer el siguiente análisis con el fin de simplificarla:

- » Este ácido tiene una constante pequeña, por lo cual c_i/K_a resulta suficientemente alto como para despreciar el valor de X que aparece en el denominador.
- » Sin embargo, aunque X es muy pequeño para ser despreciado en el denominador, no necesariamente debe ser despreciado en el numerador, donde aparece sumado a una cantidad muy inferior.
- » Cuando no se esté seguro si corresponde despreciar términos, es preferible realizar el cálculo incluyéndolos. De todas maneras, el uso de calculadoras científicas hacen sencillo este procedimiento.

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(2,0 \times 10^{-3} + X)X}{0,5} = \frac{2,0 \times 10^{-3} X + X^2}{0,5}$$

$$X^2 + 2,0 \times 10^{-3} X - 9 \times 10^{-6} = 0$$

$$X = \frac{-2,0 \times 10^{-3} \pm \sqrt{4 \times 10^{-6} + 3,6 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$X = \frac{-2,0 \times 10^{-3} \pm 0,0063}{2}$$

desechando el valor negativo de X, se obtiene

$$X = 0,00216.$$

La concentración total de iones hidrógeno en la solución es:

$$[H^+] = 2,0 \times 10^{-3} + X = 2,0 \times 10^{-3} + 2,16 \times 10^{-3} = 0,00416 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,00416) = 2,38$$

(b) El grado de disociación del HAc representa el tanto por uno de disociación, es decir, el número de moles de ácido disociados con respecto a un mol de ácido inicial

Para 0,5 mol/L inicial la cantidad disociada fue 0,00216 mol/L, entonces para 1 mol/L inicial se disociará el doble: $\alpha = 0,00216 \times 2 = 0,00432$.

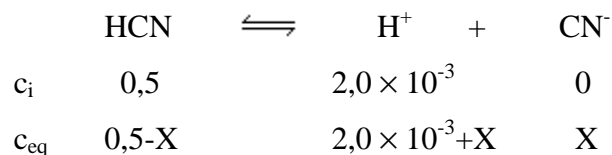
25. Calcule el pH de una solución 0,5 M de HCN, a la cual se le ha agregado HNO₃ hasta que la concentración de HNO₃ resulta de $2,0 \times 10^{-3}$ M. Ka del HCN es $4,8 \times 10^{-10}$.

Solución:

Este problema es básicamente igual al problema 19, sin embargo se trata de un ácido mucho más débil que el ácido acético, por lo cual el análisis puede conducir a conclusiones distintas:

» El HNO₃ aporta una concentración de iones H⁺ de $2,0 \times 10^{-3}$ M, puesto que se disocia completamente.

» Para el HCN se debe plantear el sistema en equilibrio:



Reemplazando en la expresión de equilibrio :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$4,8 \times 10^{-10} = \frac{(2,0 \times 10^{-3} + X)(X)}{(0,5 - X)}$$

En este caso, se desprecia X del denominador con mayor razón que en el caso anterior, ya que el ácido es mucho más débil y por lo tanto se disocia escasamente. Por la misma razón el valor de X debe ser muy inferior a 10^{-3} y realmente no contribuirá en forma significativa a aumentar la concentración de iones H^+ aportada por el HNO_3 , entonces la concentración de iones H^+ será definitivamente $2,0 \times 10^{-3}$ M y no se requiere resolver la ecuación anterior.

A continuación, se resolverá sólo para comprobar que X realmente es insignificante:

$$4,8 \times 10^{-10} = \frac{(2,0 \times 10^{-3})(X)}{(0,5)}$$

$$X = 1,2 \times 10^{-6}$$

Este valor resulta despreciable respecto de $2,0 \times 10^{-3}$ M y queda entonces demostrado que la concentración final de iones H^+ depende sólo del aporte del ácido fuerte y es $2,0 \times 10^{-3}$ M. El pH de esta solución es:

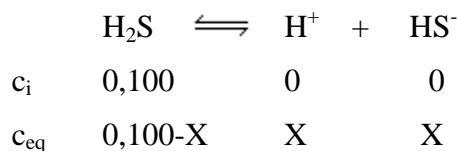
$$\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-3}) = 2,7$$

26. Las constantes de ionización para el H_2S son: $K_{a1} = 1,10 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$. Para una solución 0,100 M de este ácido determine: (a) la concentración de todas las especies en el equilibrio y el pH de la solución; (b) las concentraciones de todas las especies y el pH después de añadir 0,1 mol/L de HCl. Suponga que no hay variación de volumen.

Solución:

- (a) Para ácidos polipróticos, habrán tantas ecuaciones de disociación como protones tenga el ácido. Los equilibrios sucesivos de disociación se alcanzan simultáneamente, ya que los iones H^+ participan en cada uno de ellos .

Sin embargo, dado que generalmente $K_{a1} \gg K_{a2}$, se trabaja con la primera disociación para determinar la concentración de H^+ , ya que las restantes disociaciones no aportan una cantidad significativa de iones hidrógeno:



$$1,10 \times 10^{-7} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$1,10 \times 10^{-7} (0,100) = X^2$$

$$X = [H^+] = [HS^-] = 1,05 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H_2S] = 0,100 \text{ M}$$

$$pH = -\log(1,05 \times 10^{-4}) = 4,0$$

Para calcular la concentración de ion S^{2-} se puede utilizar cualquiera de los siguientes métodos:

- **Método 1:**

Este método considera la segunda disociación del H_2S , para la cual se conoce la concentración de HS^- y H^+ :



Ya anteriormente se dieron las razones por la cual se desestima la segunda disociación del ácido sulfhídrico, por lo cual la concentración de ion sulfuro se determina reemplazando los valores ya calculados en la expresión de equilibrio para K_{a2}

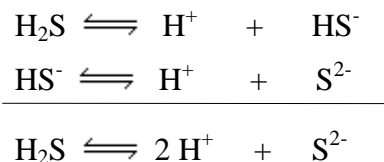
$$K_{a2} = 1 \times 10^{-14} = \frac{(1,05 \times 10^{-4}) X}{(1,05 \times 10^{-4})}$$

$$X = [S^{2-}] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Observe que, como $[H^+] = [HS^-]$, la concentración del ion S^{2-} resulta igual a K_{a2} .

- **Método 2:**

Conocidas las concentraciones de todas las especies menos una, se puede aplicar directamente la constante de acidez total:



Como la reacción total se obtiene sumando las ecuaciones parciales, entonces la constante de equilibrio total se calcula multiplicando las constantes K_{a1} y K_{a2} :

$$K_{a1} \times K_{a2} = 1,10 \times 10^{-21} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

reemplazando las concentraciones conocidas:

$$1,10 \times 10^{-21} = \frac{(1,05 \times 10^{-4})^2 X}{0,100}$$

$$X = [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-14}$$

- (b) Cuando sobre esta solución se añade HCl hasta que la concentración sea 0,1 M, la concentración de ion H^+ no dependerá de ninguna de las dos etapas de ionización, sino de la concentración de iones H^+ aportados por el HCl (ver problema anterior), que por ser un ácido fuerte entrega 0,1 mol/L de H^+ . En este caso específico, no tiene sentido tratar las etapas de disociación por separado, por lo cual se utiliza la expresión total de K_a , como en el Método 2 de la parte (a).



Para calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio se procede de acuerdo a:

• **Método 1:**

Como se agrega una cierta cantidad de producto, la reacción debe proceder hacia la izquierda. Se realiza el siguiente análisis:



- » La concentración de ion H^+ total corresponde a la cantidad agregada (0,100 M) más la concentración anterior existente ($1,05 \times 10^{-4}$ M). Esta última es tan pequeña comparada con la adicionada, que se desprecia y entonces la nueva concentración de ion H^+ es 0,100 M.

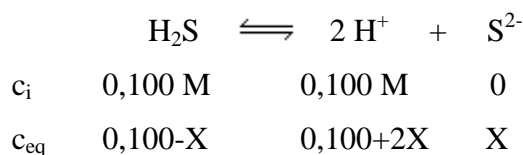
- » Los iones H^+ presentes reaccionarán con los iones S^{2-} para formar H_2S . Sin embargo, es tan pequeña la concentración de iones S^{2-} , que aunque reaccionen totalmente, no va a hacer disminuir la $[H^+]$ y por la misma razón la concentración de H_2S no aumentará en forma significativa. Es así como la única incógnita es qué tan pequeña resulta la concentración de iones sulfuro en el equilibrio :

$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{(0,100)^2 X}{0,100}$$

$$X = [S^{2-}] = 1,1 \times 10^{-20}$$

• **Método 2:**

Otra manera de plantear este problema es no tomar en cuenta que ya existía un sistema en equilibrio, para el cual ya se calcularon las concentraciones de equilibrio, sino tomar las concentraciones iniciales de H_2S e iones H^+ aportados por el HCl y establecer la disociación del ácido diprótico de la siguiente forma:



La constante de equilibrio total es muy pequeña, lo que permite asumir que la disociación del ácido sulfhídrico será muy pequeña. La presencia de un ion común hace disminuir aún más el grado de disociación. Por estas razones las concentración de equilibrio de H_2S y la de H^+ serán ambas 0,100 M. La única concentración que falta determinar es la de ion sulfuro:

$$1,1 \times 10^{-21} = \frac{(0,100)^2 X}{0,100}$$

$$X = 1,1 \times 10^{-20} \text{ M}$$

- 27.** Se prepara una solución de cloruro de amonio disolviendo 2,00 g de la sal en agua suficiente para obtener 260 mL de solución. Sabiendo que K_b del NH_3 es $1,8 \times 10^{-5}$, determine: (a) la concentración de todas las especies en el equilibrio; (b) el pH de la solución.

Solución:

- (a) Primero se debe calcular la concentración de la solución en mol/L, para lo cual se requiere el PM de la sal NH_4Cl .

Se buscan los PA de los elementos en una tabla periódica: N = 14; H = 1; Cl = 35,5 uma. Por lo tanto el PM resulta

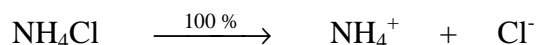
$$[14 + (1 \times 4) + 35,5] = 53,5 \text{ uma}$$

La molaridad, M, de la solución resulta:

$$M = \frac{\text{masa soluto (g)}}{\text{PM}_{\text{soluto}}(\text{g/mol}) \times V_{\text{solucion}}(\text{L})}$$

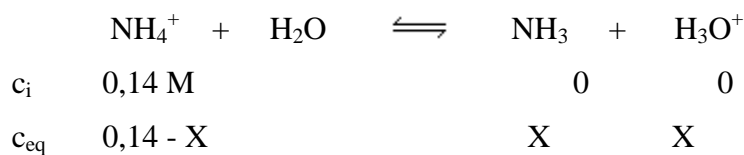
$$M = \frac{2,0 \text{ g}}{53,5 \text{ g/mol} \times 0,260 \text{ L}} = 0,14 \text{ M}$$

El cloruro de amonio se disocia completamente en solución acuosa, y así se considerará para cualquier sal en solución acuosa, a menos que se indique un porcentaje de disociación diferente a 100 %.



Una disociación de 100% implica que la solución 0,14 M de la sal produce una concentración 0,14 M de ion NH_4^+ y 0,14 M de ion Cl^- .

Se debe recordar que el ion Cl^- es la base conjugada del HCl, que es un ácido fuerte el ion amonio es el ácido conjugado del NH_3 , que es una base débil y, por lo tanto se debe considerar la hidrólisis que sufre el ion amonio:



la constante de equilibrio para la reacción de hidrólisis está determinada por la constante K_b del NH_3 y por el producto iónico del agua, K_w :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

reemplazando las concentración de las distintas especies en el equilibrio, expresadas en función de X, la cantidad hidrolizada:

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,14 - X}$$

por la magnitud de K_h , la magnitud de la hidrólisis debe ser muy pequeña y por lo tanto se desprecia X del denominador, facilitando así el cálculo del valor de X :

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,14}$$

$$X = 8,85 \times 10^{-6}$$

Las concentraciones de todas las especies son:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = X = 8,85 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,14 \text{ M}$$

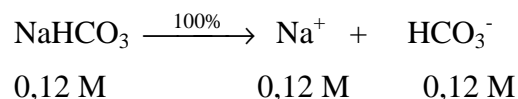
(b) El pH de la solución es

$$\text{pH} = -\log(8,85 \times 10^{-6}) = 5,1$$

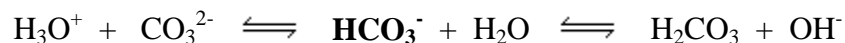
28. Calcular el pH de una disolución 0,12 M de bicarbonato de sodio, NaHCO_3 . Las constantes de la primera y segunda ionización del H_2CO_3 son: $K_1 = 4,3 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 5,6 \times 10^{-11}$.

Solución:

El bicarbonato de sodio es una sal cuyo anión proviene de un ácido débil, H_2CO_3 y que como toda sal se disocia completamente:

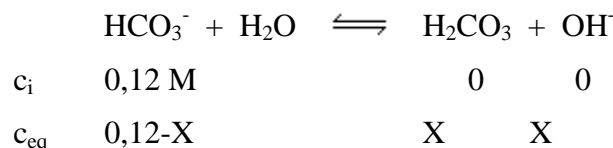


El HCO_3^- es una especie anfótera, puede actuar como ácido o como base. Actúa como ácido cediendo su protón al agua, reacción que aparece hacia la izquierda. Cuando actúa como base capta un protón del agua (hidrólisis). Los equilibrios involucrados se pueden representar como sigue:



Las constantes de equilibrio permiten determinar cual será el equilibrio más favorecido. La reacción hacia la izquierda está regulada por $K_2 = 5,6 \times 10^{-11}$, mientras que la reacción hacia la derecha tiene una constante de equilibrio, $K_h = K_w/K_1 = 1 \times 10^{-7}$

$14/4,3 \times 10^{-7} = 2,3 \times 10^{-8}$. La diferencia en las magnitudes de las constantes hace suponer que la reacción hacia la derecha prevalecerá por sobre la otra, por lo tanto este problema se resuelve tomando en cuenta sólo el proceso de hidrólisis:



$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$2,3 \times 10^{-8} = \frac{X^2}{0,12 - X}$$

dado el valor de K_h , se puede despreciar la X del denominador, quedando la concentración de equilibrio del ion bicarbonato es igual a la concentración inicial.

$$2,3 \times 10^{-8} = \frac{X^2}{0,12}$$

$$X = [\text{OH}^-] = 5,25 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(5,25 \times 10^{-5}) = 4,28$$

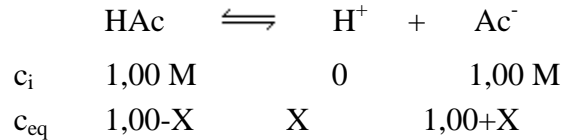
$$\text{pH} = 14 - 4,28 = 9,72$$

29. Se prepara una solución que contiene 1,00 mol de acetato de sodio y 1,00 mol de ácido acético en 1 L de solución. Sabiendo que la constante de ionización del HAc es $1,8 \times 10^{-5}$, determine:

- el pH de la solución;
- el pH de la solución después de agregar 0,40 mol de HCl, suponiendo que no hay variación de volumen;
- el pH de la solución después de agregar 0,20 mol de NaOH a la solución original. Suponga que no hay variación de volumen;
- el pH de la solución después de agregar 1,00 mol a la solución original, suponiendo que no hay variación de volumen.

Solución:

- (a) Una solución que contiene cantidades comparables de un ácido débil (HAc) y de una sal del anión de ese ácido débil (NaAc) corresponde a una solución tampón. Para calcular el pH de una solución tampón se plantea el equilibrio del ácido débil:



En una solución tampón, la presencia de una concentración inicial de sal (Ac⁻) comparable a la concentración inicial del ácido, representa un obstáculo para la ionización del HAc, por lo tanto el valor de X resulta más bajo que si no hubiera agregado inicialmente NaAc. Esto hace concluir que se puede despreciar X y las concentraciones de equilibrio de Ac⁻ y HAc son iguales a las concentraciones iniciales y la expresión de equilibrio queda:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{1,00 X}{1,00}$$

$$X = [H^+] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

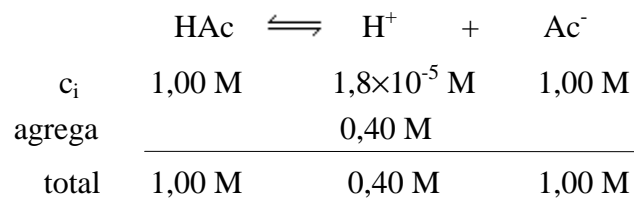
$$\text{pH} = -(\log 1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

- (b) Cuando se agrega 0,40 mol de HCl a la solución anterior, se rompe el equilibrio existente entre los iones en solución y las moléculas de ácido sin disociar, de modo que el sistema debe evolucionar en el sentido de minimizar el efecto producido (Principio de Le Chatelier).

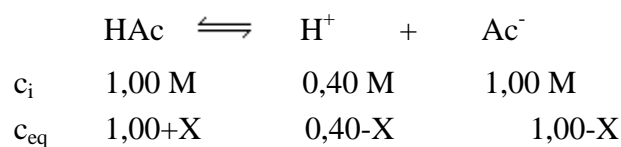
Para calcular el pH de la solución, se requiere entonces determinar las nuevas concentraciones de equilibrio, para lo cual se puede optar por uno de los métodos propuestos a continuación:

• **Método 1:**

Al agregar 0,40 mol HCl, que es un ácido fuerte, se están adicionando 0,40 mol/L de iones H⁺ sobre un sistema en equilibrio que ya contenía ciertas concentraciones de todas las especies, como se vio en la parte (a)



Para reestablecer el equilibrio el sistema debe evolucionar de derecha a izquierda, de modo de eliminar el efecto de perturbador del ion H⁺ adicionado. Entonces se plantea:



La constante de la reacción inversa tiene un valor muy grande, por lo tanto X ahora debe tener un valor grande :

$$K = \frac{(0,40 - X)(1,00 - X)}{(1,00 + X)}$$

Si esta ecuación se resuelve aproximando, se obtiene $X = 0,40$. Lo que quiere decir que la concentración de iones hidrógeno en la solución se hace tan pequeña que se aproxima a cero. Para conocer la concentración de iones H^+ , que aunque sea muy pequeña, no puede llegar a cero, se reemplaza el valor calculado para X y nos queda que la concentraciones de todas las especies son:

$$[\text{Ac}^-] = 1,00 - X = 1,00 - 0,40 = 0,60 \text{ M}$$

$$[\text{HAc}] = 1,00 + X = 1,00 + 0,40 = 1,40 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = Y \text{ (un valor muy pequeño, pero no cero)}$$

Sabiendo las concentraciones de equilibrio de ion Ac^- y HAc , se puede despejar el valor para la concentración de ion H^+ en el equilibrio :

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{0,60 X}{1,40}$$

$$X = [\text{H}^+] = 4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(4,2 \times 10^{-5}) = 4,27$$

Si la expresión de equilibrio inicial se desarrolla sin hacer ninguna aproximación, se obtiene el mismo resultado :

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(0,4 - X)(1,00 - X)}{(1,00 + X)}$$

$$1,8 \times 10^{-5} + 1,8 \times 10^{-5} X = 0,40 - 1,40 X + X^2$$

ordenando

$$X^2 - 1,400018 X + 0,399982 = 0$$

$$X = \frac{1,400018 \pm \sqrt{1,9600504 - 1,599928}}{2}$$

$$X = \frac{1,400018 \pm 0,600102}{2}$$

$$X_1 = 1,00006 \text{ y}$$

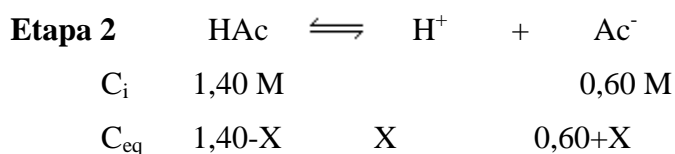
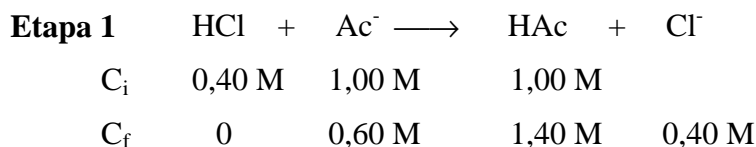
$$X_2 = 0,399958$$

Note que en este ejemplo, si no se trabaja con tantos decimales, X resulta igual a la concentración inicial y la $[H^+]$ resulta cero. Se descarta el valor X_1 porque no puede reaccionar más de lo que hay inicialmente, entonces la concentración final de ion H^+ es:

$$[H^+] = 0,4 - X = 0,4 - 0,399958 = 0,000042 = 4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

• **Método 2:**

Como el HCl reacciona con el Ac^- para formar más HAc, se puede plantear el problema en dos etapas: la primera consiste en la reacción total de neutralización entre el ácido (HCl) y la base (Ac^-) y en la segunda etapa se produce una disociación parcial del HAc presente, para establecer un nuevo equilibrio :



reemplazando en la expresión de equilibrio :

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X(0,60 + X)}{(1,40 - X)}$$

como X debe ser pequeño comparado con los valores iniciales, se desprecian y X resulta:

$$X = 4,2 \times 10^{-5}$$

como se puede apreciar X resulta igual por todos los métodos utilizados. El pH entonces es:

$$\text{pH} = -\log(4,2 \times 10^{-5}) = 4,38$$

Es importante dejar en claro que plantear esta reacción en dos etapas es una forma de resolver el problema, pero no significa que en realidad eso ocurra. Al agregar un ácido sobre un tampón, los iones H^+ disminuyen en concentración hasta llegar al valor final calculado, en un sistema dinámico donde la reacción está ocurriendo en las dos direcciones hasta que se alcanza el equilibrio cuando las velocidades de reacción directa e inversa se igualan y entonces, aparentemente, la reacción se detiene.

- (c) Cuando se agrega NaOH a la solución original, se producen cambios en la concentración de todas las especies presentes, porque el ion OH^- que se libera en la solución reacciona con los iones H^+ presentes por ionización parcial del HAc.

El efecto de esta reacción hace disminuir la concentración de H^+ en la solución, razón por la cual el HAc debe compensar dicha pérdida disociándose más. Si la concentración de iones OH^- agregada es mucho menor que la concentración de HAc presente, esta situación persistirá mientras exista algo de iones OH^- sin reaccionar.

Igual que en (b) la resolución se plantea en dos etapas, la primera de las cuales representa la reacción entre el HAc y el NaOH añadido:

	HAc	+	NaOH	→	H ₂ O	+	NaAc
C _i	1,00 M		0,20 M				1,00 M
reacc	0,20 M		0,20 M				
queda	0,80 M		0				1,20 M

El término de la primera etapa se caracteriza por la desaparición de los iones OH^- . En este punto se encuentra que existe una concentración mayor de iones Ac^- y la concentración de HAc ha disminuído.

La segunda etapa se desarrolla exactamente igual a la primera parte del problema, que consiste en determinar cuanto de este ácido se disocia para generar iones H^+ :

	HAc	⇌	H ⁺	+	Ac ⁻
C _i	0,80 M		0		1,20 M
C _{eq}	0,80-X		X		1,20+X

Lógicamente, no es posible pretender que en realidad la reacción ocurra en etapas. Lo que realmente sucede es que la concentración de iones OH^- , va disminuyendo a medida que reaccionan con los iones H^+ , hasta que finalmente desaparecen totalmente, dejando una pequeña concentración de iones H^+ en equilibrio con el resto de los iones de la solución. Este método permite resolver un problema que involucra la adición de un ion no común que reacciona con uno de los productos de la reacción.

El valor de X es insignificante con respecto a 0,80 y también con respecto a 1,20, por lo tanto se desprecia, y queda:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{1,20 X}{0,80}$$

$$X = [\text{H}^+] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,92$$

Si la misma cantidad de ion OH^- se hubiera agregado sobre agua pura ($\text{pH} = 7$), el pH habría resultado:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + (\log [\text{OH}^-]) = 14 + (\log 0,2) = 14 - 0,7 = 13,3$$

Se puede comparar entonces la resistencia que ejerce una solución tampón al cambio en el pH.

- (d) En este caso se agrega NaOH como en el caso anterior, pero una concentración igual a la concentración de HAc originalmente presente en la solución

	HAc	+	NaOH	→	H ₂ O	+	NaAc
C_i	1,00 M		1,00 M				1,00 M
reacc.	1,00 M		1,00 M				
queda	0		0				2,00 M

La primera etapa indica que la concentración de NaOH adicionada a la solución tampón fue muy grande y sobrepasó la capacidad del tampón, por lo que finalmente quedó una solución de acetato de sodio 2,00 M, cuya hidrólisis determina el pH de la solución:

	Ac^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HAc	+	OH^-
C_i	2,00 M				0		0
C_{eq}	2,00-X				X		X

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$5,56 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{2,00 - X}$$

despreciando X del denominador y despejando el valor de X, se tiene que:

$$X = [\text{OH}^-] = 3,33 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -(\log 3,33 \times 10^{-5}) = 4,48$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,48 = 9,52$$

Este resultado obtenido para el pH ratifica la deducción realizada más arriba que la capacidad tampón había sido sobrepasada, de modo que el pH ya no se mantiene invariable.

30. Calcular cuantos moles de NH_4Cl se debe añadir a 1,0 L de NH_3 0,1 M para preparar un tampón de $\text{pH} = 9,00$. ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$)

Solución

A partir del pH de la solución se determina el pOH y la concentración de iones OH^- :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

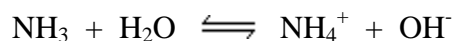
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 9,0 = 5,0$$

$$[\text{OH}^-] = \text{antilog} - 5,0$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Utilizando la ecuación de disociación del NH_3 :



Como la concentración de iones OH^- es tan pequeña, comparada con la concentración de NH_3 inicial que es 0,1 M, que se puede plantear que la concentración de NH_3 en el equilibrio será igual a la inicial.

Si se conocen las concentraciones de equilibrio de NH_3 y de iones OH^- , se reemplazan en la expresión de equilibrio para calcular la concentración de NH_4^+ en el equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X (1 \times 10^{-5})}{0,1 \text{ M}}$$

$$X = 0,18 \text{ M}$$

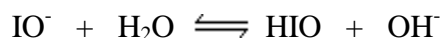
Para determinar la concentración inicial de iones amonio, se debe restar 1×10^{-5} , ya que cuando se disocia el amoníaco produce cantidades iguales de ambos iones, pero como es una cantidad tan pequeña, se puede asumir que la concentración inicial de ion amonio es 0,18 M.

Como la concentración molar expresa el número de moles de soluto para 1 litro de solución, y considerando que el NH_4Cl es una sal que se ioniza totalmente, entonces el número de moles que se debe adicionar es 0,18

31. Calcular el pH y el porcentaje de hidrólisis de una disolución 0,02 M de hipoyodito de sodio ($K_a = 2 \times 10^{-11}$).

Solución

El ion IO^- es la base conjugada del HIO. Por ser éste un ácido muy débil, su base conjugada es relativamente fuerte, lo que implica que reacciona con el solvente en un grado importante, de acuerdo a la ecuación:



La constante equilibrio de esta reacción se denomina constante de hidrólisis, y corresponde también a la constante de basicidad del ion IO^- .

Para un par ácido-base conjugado es igual a:

$$K_a \times K_b = K_w$$

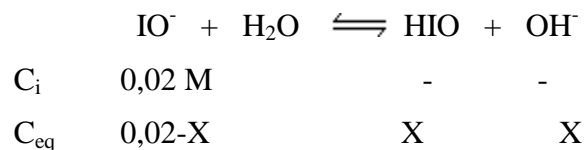
por lo tanto

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

reemplazando

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-11}} = 5 \times 10^{-4}$$

Para determinar la extensión de la hidrólisis, se procede plantear el cuadro habitual debajo de la ecuación :



$$K_h = \frac{[\text{HIO}][\text{OH}^-]}{[\text{IO}^-]}$$

$$5 \times 10^{-4} = \frac{X^2}{0,02 - X}$$

No se puede despreciar X del denominador, porque $c_i/K_h = 40$.

$$5 \times 10^{-4} (0,02 - X) = X^2$$

$$1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4} X = X^2$$

$$X^2 + 5 \times 10^{-4} X - 1 \times 10^{-5} = 0$$

desarrollando la ecuación de segundo grado en X, resulta

$$X_1 = 0,0029$$

$$X_2 = -0,0034$$

Descartando el resultado negativo, el valor correcto para X es 0,0029, que corresponde a la fracción hidrolizada:

$$0,02 \text{ M} \longrightarrow 100 \%$$

$$0,0029 \text{ M} \longrightarrow X \% \qquad X = 14,5 \%$$

32. Calcular el pH de la solución que resulta al mezclar 25 mL de HCl 0,2 M con 10 mL de NaOH 0,3 M.

Solución

• Método 1

Siempre que se mezclen soluciones se modifican las concentraciones de las especies disueltas. Por lo tanto, primero que nada se debe determinar las nuevas concentraciones de HCl y NaOH:

Para el HCl

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$25 \times 0,2 = 35 \times X$$

$$X = 0,143 \text{ M}$$

Para el NaOH

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$10 \times 0,3 = 35 \times X$$

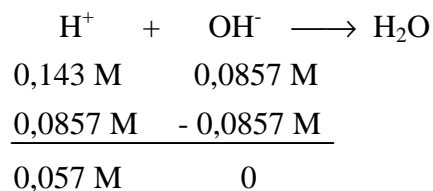
$$X = 0,0857 \text{ M}$$

El HCl y el NaOH son ácido fuerte y base fuerte respectivamente, por consiguiente se disocian completamente en solución acuosa, dejando iones H^+ y OH^- libres, respectivamente:

$$[\text{H}^+] = 0,143 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,0857 \text{ M}$$

Entre estos iones ocurre una reacción de neutralización. Como las concentraciones de estos iones no son iguales, la neutralización es parcial:



Queda un exceso de iones H^+ después de agotarse los iones OH^- presentes, por lo tanto la solución será ácida. Como los cálculos estequiométricos se realizaron utilizando directamente concentraciones molares, se obtuvo directamente la concentración final de ácido:

$$[\text{H}^+] = 0,057 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,24$$

• **Método 2:**

Este método consiste en calcular los moles de iones H^+ y OH^- que son aportados a la solución:

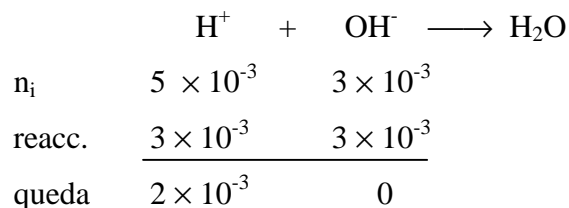
$$\text{moles H}^+ = V_{(\text{L})} \times M$$

$$\text{moles H}^+ = 0,025 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol L}^{-1} = 5 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles OH}^- = V_{(L)} \times M$$

$$\text{moles OH}^- = 0,010 \text{ L} \times 0,3 \text{ mol L}^{-1} = 3 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

La reacción entre los iones H^+ y OH^- es 1: 1, por lo tanto si hay más moles de ion H^+ que de OH^- quedará un excedente de iones H^+ y la solución será ácida:



Estos moles están contenidos en un volumen total de $25 + 10 = 35$ mL, luego la concentración molar es:

$$M = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,035 \text{ L}} = 0,057 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 0,057 = 1,24$$

- 33.** Calcular el pH de la solución obtenida al mezclar 100 mL de ácido nitroso, HNO_2 , 0,2 M con : (a) 60 mL de NaOH 0,2 M; (b) 100 mL de NaOH 0,2; (c) 140 mL de NaOH 0,2 M. $K_a \text{HNO}_2 = 4,6 \times 10^{-4}$.

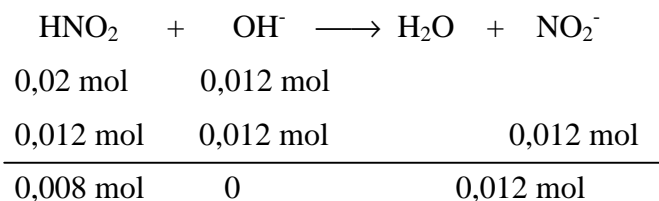
Solución

(a) 100 mL de HNO_2 0,2 M + 60 mL de NaOH 0,2 M

En primer lugar, se tiene que tener presente que se trata de una reacción de neutralización, en la cual se puede apreciar que hay un excedente de ácido nitroso:

$$\text{moles HNO}_2 = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$

$$\text{moles NaOH} = V \times M = 0,060 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,012 \text{ moles}$$



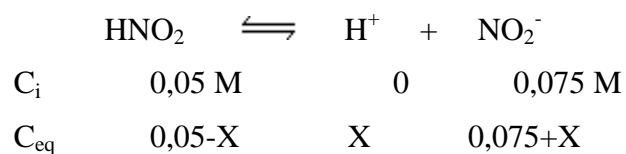
Al mezclar ambas soluciones, se produce una neutralización parcial del ácido nitroso, con lo cual esta concentración disminuye, al mismo tiempo que se forman iones nitrito en la solución.

Las concentraciones de cada una de estas especies deberá calcularse tomando como base el volumen de mezcla obtenido: 100 mL + 60 mL = 160 mL.

$$[\text{HNO}_2] = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,160 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0,012 \text{ mol}}{0,160 \text{ L}} = 0,075 \text{ M}$$

Para determinar la concentración de iones H^+ en la solución se plantea la ecuación de disociación del ácido débil:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$4,6 \times 10^{-4} = \frac{X(0,075 + X)}{(0,05 - X)}$$

Como primera aproximación, se despreciarán ambas X, quedando entonces:

$$X = \frac{(4,6 \times 10^{-4}) \times 0,05}{0,075}$$

$$X = 3,0 \times 10^{-4}$$

El valor de X obtenido es tan pequeño (apenas un 0,6 % de la concentración del ácido) que confirma que esta aproximación es correcta.

La concentración de ion H^+ entonces es $3,0 \times 10^{-4}$ M y el pH será:

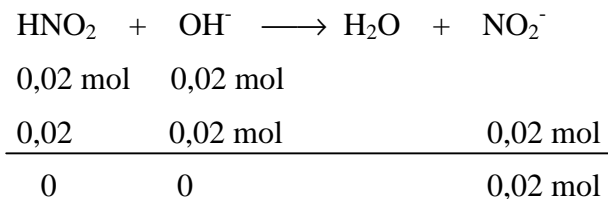
$$\text{pH} = -\log(3,0 \times 10^{-4}) = 3,5$$

(b) 100 mL de HNO_2 0,2 M + 100 mL de NaOH 0,2 M.

Ambas soluciones son de igual concentración y se mezclan volúmenes iguales, por lo tanto el número de moles de ácido y base serán iguales:

$$\text{moles HNO}_2 = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$

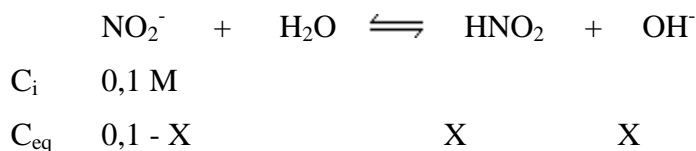
$$\text{moles NaOH} = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$



La concentración de los iones nitrito en la solución se calcula dividiendo los moles por el volumen total (200 mL):

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

El ácido y la base se consumen totalmente y sólo quedan iones NO_2^- , que corresponde a la base conjugada del ácido nitroso y por lo tanto se hidroliza en solución acuosa liberando iones OH^- :



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{4,6 \times 10^{-4}} = \frac{X^2}{0,1 - X}$$

$$X = 1,47 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,47 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5,83$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,83 = 8,17$$

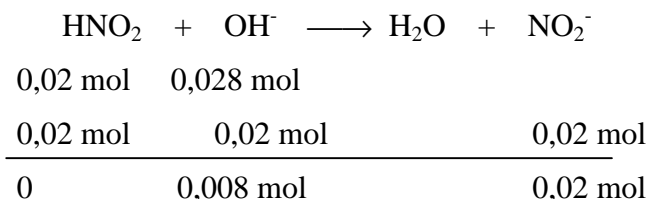
(c) 100 mL de HNO_2 0,2 M + 140 mL de NaOH 0,2 M

Se puede observar fácilmente que ahora la mezcla contiene un exceso de iones OH^- con respecto al ácido presente:

$$\text{moles HNO}_2 = V \times M = 0,100 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ moles}$$

$$\text{moles NaOH} = V \times M = 0,140 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,028 \text{ moles}$$

Al mezclar estas dos soluciones se neutralizará totalmente el ácido presente y aún quedará un excedente de iones hidroxilo:



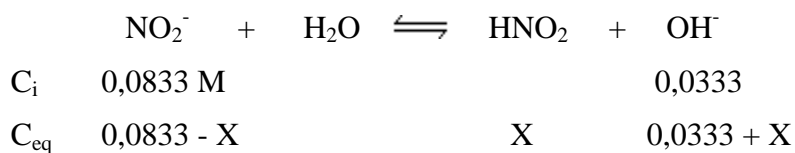
Nuevamente tenemos que utilizar la ecuación de hidrólisis del ion nitrito, pero ahora se debe tener presente que hay una concentración inicial de iones OH^- procedentes del NaOH original.

La cantidad de nitrito formada es la misma, pero referida a un volumen diferente (240 mL), por lo tanto la concentración queda:

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,240 \text{ L}} = 0,083\bar{3} \text{ M}$$

La concentración de iones hidroxilo será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,240 \text{ L}} = 0,033\bar{3} \text{ M}$$



$$K_h = 2,2 \times 10^{-11} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

$$2,2 \times 10^{-11} = \frac{X(0,0333 + X)}{(0,0833 - X)}$$

Despreciando las X del denominador y numerador se obtiene:

$$X = 5,43 \times 10^{-11}$$

La concentración de iones hidroxilo en el equilibrio corresponde a:

$$[\text{OH}^-] = 0,0333 + X$$

Como X es tan pequeño,

$$[\text{OH}^-] = 0,0333 \text{ M}$$

De hecho, una vez decidido que se despreciará X ya no era necesario proseguir con los cálculos, ya que la concentración de iones hidroxilo en el equilibrio será igual al excedente de iones OH^- proveniente del NaOH original.

$$\text{pOH} = -\log(0,0333) = 1,48$$

$$\text{pH} = 14 - 1,48 = 12,52$$

- 34.** Para neutralizar hasta el punto de equivalencia 50 mL de ácido acético se han necesitado 75 mL de NaOH 0,250 M. Calcular: (a) la concentración del ácido acético; (b) la concentración de ion acetato en el punto de equivalencia; (c) el pH de la solución en el punto de equivalencia.

Solución

(a) En el punto de equivalencia se cumple que:

$$V_A \times N_A = V_B \times N_B$$

donde los subíndices A y B representan las sustancias ácida y básica.

Si se conoce el volumen y la concentración de la base y el volumen de ácido, se reemplaza en la ecuación anterior para determinar la Normalidad del ácido.

Previamente es necesario expresar la concentración del NaOH en Normalidad. Como esta sustancia tiene un sólo grupo OH^- , el peso equivalente (PE) resulta igual al peso molecular (PM) y por lo tanto:

$$\text{NaOH } 0,250 \text{ M} = \text{NaOH } 0,250 \text{ N}$$

Reemplazando:

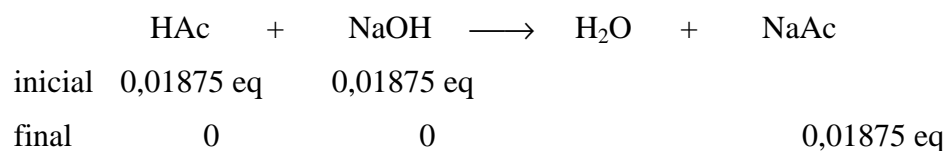
$$V_A \times N_A = V_B \times N_B$$

$$50 \text{ mL} \times N_A = 75 \text{ mL} \times 0,250 \text{ N}$$

$$N_A = 0,375$$

- (b) En el punto de equivalencia se tiene una mezcla de 50 mL de HAc 0,375 N y 75 mL de NaOH 0,250 N, por lo tanto el volumen total de solución es 125 mL y existen 0,01875 eq de ácido y base .

Planteando la reacción de neutralización:

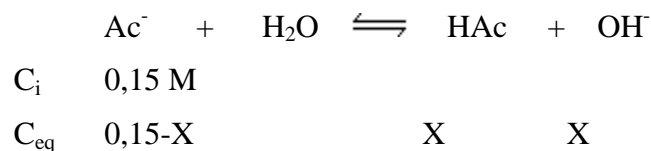


Para determinar la concentración de ion acetato:

$$N = \frac{\text{eq}}{V_{(L)}} = \frac{0,01875 \text{ eq}}{0,125 \text{ L}} = 0,15$$

La concentración de ion acetato es 0,15 N = 0,15 M, ya que tiene carga -1.

- (c) Para determinar el pH se debe considerar la hidrólisis del ion acetato:



La constante de hidrólisis, K_h, se determina a partir de K_w = 1 × 10⁻¹⁴ y K_a del HAc que es 1,8 × 10⁻⁵:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,15 - X}$$

Se desprecia X del denominador por ser K_h tan pequeño y se obtiene:

$$X = 9,1 \times 10^{-6}$$

valor que corresponde a la concentración de iones OH⁻:

$$[\text{OH}^-] = 9,1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(9,1 \times 10^{-6})$$

$$\text{pOH} = 5,0$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 5,0 = 9,0$$