

CAPÍTULO 15

Ácidos y bases



Cuando se disuelve en agua una tableta de Alka-Seltzer se desprende dióxido de carbono gaseoso.

Introducción

Algunos de los procesos más importantes de los sistemas químicos y biológicos son reacciones ácido-base en disolución acuosa.

En este capítulo, el primero de los dos que se relacionan con las propiedades de los ácidos y las bases, se estudian algunas definiciones de ácidos y bases, la escala de pH, la ionización de ácidos débiles y bases débiles y la relación entre la fuerza de los ácidos y la estructura molecular. También se analizan los óxidos que pueden actuar como ácidos o bases.

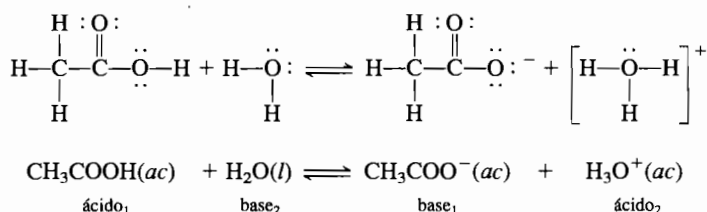
- 15.1** Ácidos y bases de Bronsted
- 15.2** Propiedades ácido-base del agua
- 15.3** El pH: una medida de la acidez
- 15.4** Fuerza de los ácidos y las bases
- 15.5** Ácidos débiles y su constante de ionización ácida
- 15.6** Bases débiles y su constante de ionización básica
- 15.7** Relación entre la constante de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas
- 15.8** Ácidos dipróticos y polipróticos
- 15.9** Estructura molecular y fuerza de los ácidos
- 15.10** Propiedades ácido-base de las sales
- 15.11** Propiedades ácido-base de los óxidos y los hidróxidos
- 15.12** Ácidos y bases de Lewis

15.1 Ácidos y bases de Brønsted

En el capítulo 4 se definió un ácido de Brønsted como una sustancia capaz de donar un protón, y una base de Brønsted como una sustancia que puede aceptar un protón. En general estas definiciones son adecuadas para analizar las propiedades y las reacciones de los ácidos y las bases.

Una extensión de la definición de Brønsted de ácidos y bases es el concepto de **par conjugado ácido-base**, que se define como *un ácido y su base conjugada o como una base y su ácido conjugado*. La base conjugada de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un protón. A la inversa, un ácido conjugado resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted.

Todo ácido de Brønsted tiene una base conjugada y toda base de Brønsted tiene un ácido conjugado. Por ejemplo, el ion cloruro (Cl⁻) es la base conjugada que se forma a partir del ácido HCl, y H₂O es la base conjugada del ácido H₃O⁺ (ion hidronio). Del mismo modo, la ionización del ácido acético se representa como

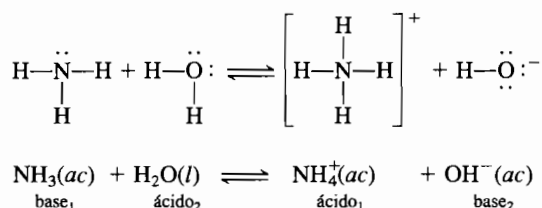


Conjugado significa "unidos al mismo tiempo".

La fórmula de una base conjugada siempre tiene un átomo de hidrógeno menos y una carga negativa más (o una carga positiva menos) que la fórmula del ácido correspondiente.

Los subíndices 1 y 2 identifican los dos pares conjugados ácido-base. Así, el ion acetato (CH₃COO⁻) es la base conjugada de CH₃COOH. Tanto la ionización del HCl (véase la sección 4.3) como la ionización del CH₃COOH son ejemplos de reacciones ácido-base de Brønsted.

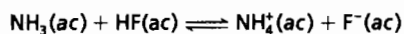
La definición de Brønsted también permite clasificar el amoníaco como una base, debido a su capacidad para aceptar un protón:



En este caso, NH₄⁺ es el ácido conjugado de la base NH₃, y el ion hidróxido OH⁻ es la base conjugada del ácido H₂O. Observe que el átomo de la base de Brønsted que acepta un ion H⁺ debe tener un par de electrones libre.

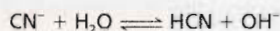
En el ejemplo 15.1 se identifican los pares conjugados en una reacción ácido-base.

Ejemplo 15.1 Identifique los pares conjugados ácido-base en la reacción entre el amoníaco y el ácido fluorhídrico en disolución acuosa



Razonamiento y solución El NH₃ tiene un átomo de H menos y una carga positiva menos que el NH₄⁺. El F⁻ tiene un átomo de H menos y una carga negativa más que HF. Por tanto, los pares conjugados ácido-base son 1) NH₄⁺ y NH₃ y 2) HF y F⁻.

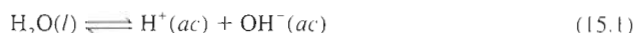
Ejercicio Identifique los pares conjugados ácido-base para la reacción



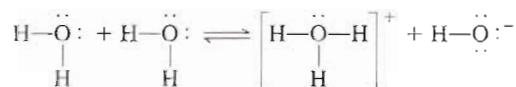
Es posible representar al protón en disolución acuosa como H^+ o como H_3O^+ . La fórmula H^+ es más práctica para cálculos que incluyen concentraciones de iones hidrógeno o constantes de equilibrio, mientras que H_3O^+ es de mayor utilidad en el estudio de las propiedades ácido-base de Brønsted.

15.2 Propiedades ácido-base del agua

Como es bien sabido, el agua es un disolvente único. Una de sus propiedades especiales es su capacidad para actuar como un ácido o como una base. El agua se comporta como una base en reacciones con ácidos como HCl y CH_3COOH y funciona como un ácido frente a bases como el NH_3 . El agua es un electrólito muy débil y, por tanto, un mal conductor de la electricidad, pero experimenta una ligera ionización:



En ocasiones, a esta reacción se le conoce como *autoionización* del agua. Para describir las propiedades ácido-base del agua, según el esquema de Brønsted, la autoionización del agua se expresa como sigue (véase también la figura 15.1):



o



Los pares conjugados ácido-base son 1) H_2O (ácido) y OH^- (base) y 2) H_3O^+ (ácido) y H_2O (base).

El producto iónico del agua

En el estudio de las reacciones ácido-base en disoluciones acuosas, la concentración del ion hidrógeno es muy importante, ya que indica la acidez o basicidad de una disolución. Con la expresión del protón H^+ , en lugar de H_3O^+ , puede escribirse la constante de equilibrio de la autoionización del agua (ecuación 15.1) como

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Debido a que sólo una fracción muy pequeña de moléculas de agua está ionizada, la concentración de agua $[\text{H}_2\text{O}]$ permanece prácticamente sin cambio. Por tanto

El agua del grifo y el agua del subsuelo conducen la electricidad porque contienen muchos iones disueltos.

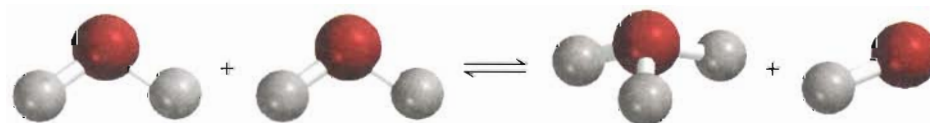


FIGURA 15.1 Reacción entre dos moléculas de agua para formar el ion hidronio y el ion hidróxido.

Recuerde que en agua pura, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 55.5 \text{ M}$ (véase la página 566).

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (15.2)$$

La constante de equilibrio K_w se denomina **constante del producto iónico**, que es el producto de las concentraciones molares de los iones H^+ y OH^- a una temperatura en particular.

En el agua pura a 25°C las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son iguales y se encuentra que $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$. Entonces, a partir de la ecuación (15.2), a 25°C

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Independientemente de que se trate de agua pura o de una disolución de especies disueltas, la siguiente relación *siempre* se cumple a 25°C :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Siempre que $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, se dice que la disolución acuosa es neutra. En una disolución ácida hay un exceso de iones H^+ , de modo que $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$. En una disolución básica hay un exceso de iones hidróxido, por lo que $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$. En la práctica es posible cambiar tanto la concentración de los iones H^+ como la de los iones OH^- en disolución, pero no se puede variar ambas de forma independiente. Si se ajusta una disolución de forma que $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, la concentración de OH^- debe cambiar a

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Debe recordarse que los cálculos anteriores, así como todos los cálculos que incluyen concentraciones de disoluciones que se estudian en los capítulos 14 a 16 están sujetos a cierto error, porque en ellos se supone, de manera implícita, el comportamiento ideal. En realidad, tanto la formación de pares iónicos como diversos tipos de interacciones moleculares, pueden afectar la concentración real de las especies en disolución y, por tanto, también los valores de la constante de equilibrio. Esta situación es análoga a la relación que existe entre el comportamiento de los gases ideales y el comportamiento de los gases reales que se estudió en el capítulo 5. Dependiendo de la temperatura, el volumen, la cantidad y tipo del gas presente, la medición de la presión del gas puede diferir de la que se calcula con la ecuación de los gases ideales. De manera semejante, la concentración real o “efectiva” de un soluto tal vez no sea la que se espera tomando en cuenta la cantidad de sustancia que originalmente se encuentra disuelta en una disolución. De la misma manera que se cuenta con la ecuación de van der Waals, entre otras, para ajustar las diferencias entre la ecuación de los gases ideales y el comportamiento no ideal, es posible explicar el comportamiento no ideal de las disoluciones. Para los objetivos de este libro, es aceptable pasar por alto las desviaciones del comportamiento ideal. En la mayoría de los casos este análisis proporciona una buena explicación de los procesos químicos que en realidad tienen lugar en las disoluciones.

En el ejemplo 15.2 se muestra una aplicación de la ecuación (15.2).

Ejemplo 15.2 En cierta disolución amoniacal para limpieza doméstica, la concentración de iones OH^- es 0.0025 M . Calcule la concentración de los iones H^+ .

Razonamiento y solución Al reordenar la ecuación (15.2) se tiene que

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Comentario Como $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, la disolución es básica, como era de esperarse de acuerdo con el análisis anterior sobre la reacción del amoníaco con el agua.

Si alguien pudiera tomar de manera aleatoria y examinar diez partículas (H_2O , H^+ u OH^-) por segundo de un litro de agua, ¡le llevaría dos años de trabajo ininterrumpido encontrar un ion H^+ !

Ejercicio Calcule la concentración de iones OH⁻ en una disolución de HCl cuya concentración de iones hidrógeno es de 1.3 M.

15.3 El pH: una medida de la acidez

Puesto que las concentraciones de los iones H⁺ y OH⁻ en disoluciones acuosas con frecuencia son números muy pequeños y, por tanto, es difícil trabajar con ellos. Soren Sorensen¹ propuso, en 1909, una medida más práctica denominada pH. El **pH** de una disolución se define como *el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno (en mol/L)*:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \tag{15.3}$$

Hay que recordar que la ecuación (15.3) es sólo una definición establecida para tener números convenientes con los cuales trabajar. El logaritmo negativo proporciona un número positivo para el pH que, de otra manera, sería negativo debido al pequeño valor de [H⁺]. Así, el término [H⁺] en la ecuación (15.3) sólo corresponde a la *parte numérica* de la expresión para la concentración del ion hidrógeno, ya que no se puede tomar el logaritmo de las unidades. Entonces, al igual que la constante de equilibrio, el pH de una disolución es una cantidad adimensional.

Debido a que el pH sólo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas a 25°C se identifican por sus valores de pH, como sigue:

Disoluciones ácidas:	[H ⁺] > 1.0 × 10 ⁻⁷ M, pH < 7.00
Disoluciones básicas:	[H ⁺] < 1.0 × 10 ⁻⁷ M, pH > 7.00
Disoluciones neutras:	[H ⁺] = 1.0 × 10 ⁻⁷ M, pH = 7.00

Observe que el pH aumenta a medida que [H⁺] disminuye.

En el laboratorio, el pH de una disolución se mide con un potenciómetro (figura 15.2). En la tabla 15.1 se muestran los valores de pH de algunos fluidos comunes. Como se observa, el pH de los fluidos corporales varía mucho, en virtud de su localización y de

El pH de disoluciones concentradas de ácidos puede ser negativo. Por ejemplo, el pH de una disolución de HCl 2.0 M es -0.30.



FIGURA 15.2 Un potenciómetro se utiliza en el laboratorio para determinar el pH de una disolución. Aunque muchos potenciómetros tienen escalas con valores que van desde 1 hasta 14, los valores de pH en ocasiones son menores que 1 o mayores que 14.

¹Soren Peer Lauritz Sorensen (1868-1939). Bioquímico danés. Sorensen originalmente escribió el símbolo como p_H y denominó a p como "el exponente del ion hidrógeno" (*Wasserstoffexponent*); es la letra inicial de *Potenz* (alemán), *puissance* (francés) y *power* (inglés). Actualmente se acostumbra escribir el símbolo como pH.

Tabla 15.1 Valores de pH de algunos fluidos comunes

Muestra	Valor de pH
Jugo gástrico en el estómago	1.0-2.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	3.0
Jugo de toronja	3.2
Jugo de naranja	3.5
Orina	4.8-7.5
Agua expuesta al aire*	5.5
Saliva	6.4-6.9
Leche	6.5
Agua pura	7.0
Sangre	7.35-7.45
Lágrimas	7.4
Leche de magnesia	10.6
Limpiador doméstico con amoníaco	11.5

*El agua expuesta al aire durante un largo tiempo absorbe CO₂ de la atmósfera para formar ácido carbónico H₂CO₃.

su función. El bajo pH (alta acidez) de los jugos gástricos facilita la digestión, en tanto el pH más alto de la sangre es necesario para el transporte del oxígeno. Estas acciones que dependen del pH se ejemplifican en la sección La química en acción de este capítulo y del siguiente.

Con el logaritmo negativo de la concentración de iones hidróxido de una disolución se obtiene una escala de pOH, análoga a la del pH. Así, se define el pOH como

$$pOH = -\log [OH^-] \tag{15.4}$$

Ahora, al considerar otra vez la constante del producto iónico del agua a 25°C:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Al tomar el logaritmo negativo en ambos lados, se obtiene

$$-(\log [H^+] + \log [OH^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14.00$$

A partir de las definiciones de pH y de pOH, se obtiene

$$pH + pOH = 14.00 \tag{15.5}$$

La ecuación (15.5) constituye otra forma de expresar la relación entre la concentración de iones H⁺ y la concentración de iones OH⁻.

En los siguientes ejemplos se muestran cálculos que incluyen el pH.

Ejemplo 15.3 La concentración de iones H⁺ en una botella de un vino de mesa fue de 3.2 × 10⁻⁴ M inmediatamente después de haberla destapado. Sólo se consumió la mitad del vino. Se encontró que la otra mitad, después de haber permanecido expuesta al aire durante un mes, tuvo una concentración de iones hidrógeno igual a 1.0 × 10⁻³ M. Calcule el pH del vino en estas dos circunstancias.

Razonamiento y solución Cuando la botella se abrió por primera vez, [H⁺] = 3.2 × 10⁻⁴ M, valor que se sustituye en la ecuación (15.3).

$$pH = -\log [H^+] = -\log (3.2 \times 10^{-4}) = 3.49$$

En la segunda ocasión, [H⁺] = 1.0 × 10⁻³ M, de forma que

$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

Comentario El aumento de la concentración de iones hidrógeno (o la disminución del pH) se debe, en gran medida, al resultado de la conversión de parte del alcohol (etanol) en ácido acético, una reacción que se realiza en presencia de oxígeno molecular.

Ejercicio de práctica El ácido nítrico (HNO₃) se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. Calcule el pH de una disolución de HNO₃ cuya concentración de iones hidrógeno es 0.76 M.

En cada caso, el pH tiene sólo dos cifras significativas. Las dos cifras a la derecha del punto decimal en 3.49 indican que hay dos cifras significativas en el número original (véase el apéndice 4).

Problemas similares: 15.17, 15.18.

Ejemplo 15.4 El pH del agua de lluvia, recolectada en cierta zona del noreste de Estados Unidos durante cierto día, fue de 4.82. Calcule la concentración de iones H⁺ del agua de lluvia.

Razonamiento y solución A partir de la ecuación (15.3)

$$4.82 = -\log [H^+]$$

Al tomar el antilogaritmo en ambos lados de esta ecuación (véase el apéndice 4) se tiene

$$1.5 \times 10^{-5} M = [H^+]$$

Comentario Debido a que el pH está entre 4 y 5, se espera que $[H^+]$ se encuentre entre $1 \times 10^{-4} M$ y $1 \times 10^{-5} M$. Por tanto, la respuesta resulta razonable.

Problema similar: 15.19.

Ejercicio El pH de un jugo de naranja fue de 3.33. Calcule la concentración de iones H^+ .

Ejemplo 15.5 En una disolución de NaOH, $[OH^-]$ es $2.9 \times 10^{-4} M$. Calcule el pH de la disolución.

Razonamiento y solución Con la ecuación (15.4):

$$\begin{aligned} pOH &= -\log [OH^-] \\ &= -\log (2.9 \times 10^{-4}) \\ &= 3.54 \end{aligned}$$

Ahora, mediante la ecuación (15.5):

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14.00 \\ pH &= 14.00 - pOH \\ &= 14.00 - 3.54 = 10.46 \end{aligned}$$

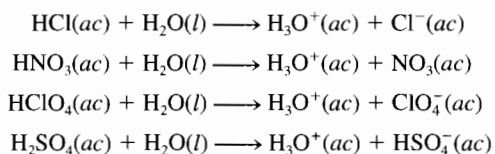
Comentario Como alternativa es recomendable utilizar la ecuación (15.2) para calcular $[H^+]$ y, a continuación, el pH. Inténtelo.

Problema similar: 15.18.

Ejercicio La concentración de iones OH^- de una muestra sanguínea es $2.5 \times 10^{-7} M$. ¿Cuál es el pH de la sangre?

15.4 Fuerza de los ácidos y las bases

Los **ácidos fuertes** son **electrólitos fuertes** que, para fines prácticos, se supone que se ionizan completamente en el agua (figura 15.3). La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido perclórico (HClO₄) y ácido sulfúrico (H₂SO₄):



Observe que H₂SO₄ es un ácido diprótico; aquí sólo se muestra el primer estado de ionización. En el equilibrio, las disoluciones de los ácidos fuertes carecen de moléculas sin ionizar.

En realidad no se conoce ningún ácido que esté completamente ionizado en agua.

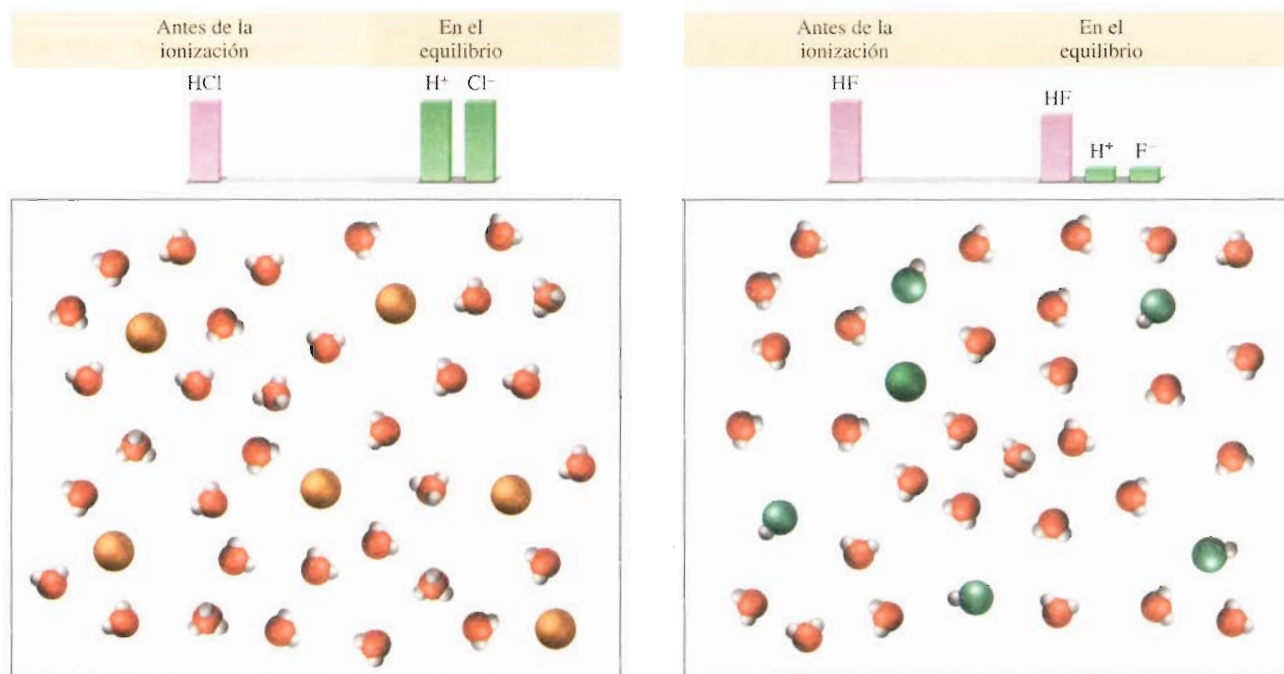
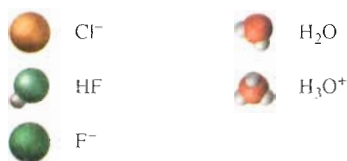
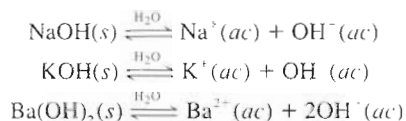


FIGURA 15.3 Grado de ionización de un ácido fuerte, como el HCl (a la izquierda) y de un ácido débil, como el HF (a la derecha). Al inicio hay 6 moléculas de HCl y 6 moléculas de HF presentes. Se supone que el ácido fuerte está completamente disociado en disolución. El protón se encuentra en disolución como ion hidronio (H₃O⁺).



La mayoría de los ácidos son **ácidos débiles**, los cuales *se ionizan, sólo en forma limitada, en el agua*. En el equilibrio, las disoluciones acuosas de los ácidos débiles contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones H₃O⁺ y la base conjugada. Como ejemplos de ácidos débiles están el ácido fluorhídrico (HF), el ácido acético (CH₃COOH) y el ion amonio (NH₄⁺). La ionización limitada de los ácidos débiles está relacionada con su constante de equilibrio de ionización, la cual se estudiará en la siguiente sección.

Al igual que los ácidos fuertes, las **bases fuertes son electrólitos fuertes que se ionizan completamente en agua**. Los hidróxidos de los metales alcalinos y los de algunos metales alcalinotérreos son bases fuertes. [Todos los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles en agua. En el caso de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, el Be(OH)₂ y el Mg(OH)₂ son insolubles; Ca(OH)₂ y Sr(OH)₂ son ligeramente solubles, y el Ba(OH)₂ es soluble.] Algunos ejemplos de bases fuertes son:



En sentido estricto, los hidróxidos de estos metales no son bases de Brønsted porque son incapaces de aceptar un protón. Sin embargo, el ion hidróxido (OH⁻), que se forma cuando se ionizan, es una base de Brønsted porque puede aceptar un protón:

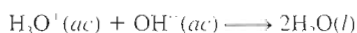


Tabla 15.2 Fuerza relativa de pares conjugados ácido-base

	Ácido	Base conjugada		
Aumento de la fuerza ácida ↑	Ácidos fuertes	HClO ₄ (ácido perclórico)	ClO ₄ ⁻ (ion perclorato)	↓ Aumento de la fuerza básica
		HI (ácido yodhídrico)	I ⁻ (ion yoduro)	
		HBr (ácido bromhídrico)	Br ⁻ (ion bromuro)	
		HCl (ácido clorhídrico)	Cl ⁻ (ion cloruro)	
		H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico)	HSO ₄ ⁻ (ion hidrógeno sulfato)	
	Ácidos débiles	HNO ₃ (ácido nítrico)	NO ₃ ⁻ (ion nitrato)	
		H ₃ O ⁺ (ion hidronio)	H ₂ O (agua)	
		HSO ₄ ⁻ (ion hidrógeno sulfato)	SO ₄ ²⁻ (ion sulfato)	
		HF (ácido fluorhídrico)	F ⁻ (ion fluoruro)	
		HNO ₂ (ácido nitroso)	NO ₂ ⁻ (ion nitrito)	
HCOOH (ácido fórmico)	HCOO ⁻ (ion formiato)			
CH ₃ COOH (ácido acético)	CH ₃ COO ⁻ (ion acetato)			
NH ₄ ⁺ (ion amonio)	NH ₃ (amoníaco)			
HCN (ácido cianhídrico)	CN ⁻ (ion cianuro)			
H ₂ O (agua)	OH ⁻ (ion hidróxido)			
NH ₃ (amoníaco)	NH ₂ ⁻ (ion amiduro)			

Entonces, cuando se dice que el NaOH o cualquier otro hidróxido metálico es una base, en realidad se hace referencia a la especie OH⁻ que se deriva del hidróxido.

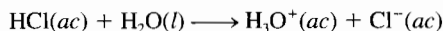
Las **bases débiles**, al igual que los ácidos débiles, son *electrólitos débiles*. El amoníaco es una base débil. En agua se ioniza en forma limitada:



Observe que el NH₃ no se ioniza como un ácido porque no se desdobra para formar iones de manera semejante a como lo hace el HCl.

En la tabla 15.2 se muestran algunos pares conjugados ácido-base importantes, en orden de sus fuerzas relativas. Los pares conjugados ácido-base tienen las siguientes propiedades:

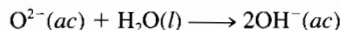
- Si un ácido es fuerte, la fuerza de su base conjugada no puede medirse. Así, el ion Cl⁻, que es la base conjugada del HCl, un ácido fuerte, es una base muy débil.
- El H₃O⁺ es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Los ácidos más fuertes que el H₃O⁺ reaccionan con el agua para producir H₃O⁺ y sus bases conjugadas correspondientes. Así, el HCl, que es un ácido más fuerte que el H₃O⁺, reacciona completamente con el agua para formar H₃O⁺ y Cl⁻:



Los ácidos más débiles que el H₃O⁺ reaccionan con el agua en una proporción mucho menor, para formar H₃O⁺ y sus bases conjugadas correspondientes. Por ejemplo, el siguiente equilibrio, en principio, queda desplazado hacia la izquierda:



- El ion OH⁻ es la base más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Las bases más fuertes que el OH⁻ reaccionan con agua para producir OH⁻ y sus ácidos conjugados correspondientes. Por ejemplo, el ion óxido (O²⁻), es una base más fuerte que OH⁻, por lo que reacciona completamente con el agua como sigue:

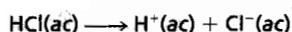


Por esta razón el ion óxido no existe en disoluciones acuosas.

En el siguiente ejemplo se muestra cómo se hacen los cálculos de pH para una disolución que contiene un ácido fuerte y para una disolución de una base fuerte.

Ejemplo 15.6 Calcule el pH de a) una disolución de HCl $1.0 \times 10^{-3} M$ y b) una disolución de $Ba(OH)_2$ $0.020 M$.

Razonamiento y solución a) Debido a que el HCl es un ácido fuerte, está completamente ionizado en disolución:



Las concentraciones de todas las especies (HCl, H^+ y Cl^-) antes y después de la ionización, se representan como sigue:

	HCl(ac)	\longrightarrow	$H^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (M):	1.0×10^{-3}		0.0		0.0
Cambio (M):	-1.0×10^{-3}		$+1.0 \times 10^{-3}$		$+1.0 \times 10^{-3}$
Final (M):	0.0		1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

Un cambio positivo (+) representa un aumento y un cambio negativo (-) indica una disminución en la concentración. Entonces

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-3})$$

$$= 3.00$$

b) El $Ba(OH)_2$ es una base fuerte; cada unidad de $Ba(OH)_2$ produce dos iones OH^- :



Los cambios en las concentraciones de todas las especies se representan como sigue:

	$Ba(OH)_2(ac)$	\longrightarrow	$Ba^{2+}(ac)$	+	$2OH^-(ac)$
Inicial (M):	0.020		0.00		0.00
Cambio (M):	-0.020		+0.020		+2(0.020)
Final (M):	0.00		0.020		0.040

Así

$$[OH^-] = 0.040 M$$

$$pOH = -\log 0.040 = 1.40$$

Por tanto

$$pH = 14.00 - pOH$$

$$= 14.00 - 1.40$$

$$= 12.60$$

Comentario Observe que tanto en a) como en b) no se ha considerado la contribución de la autoionización del agua a $[H^+]$ y $[OH^-]$ porque $1.0 \times 10^{-7} M$ es muy pequeña comparada con $1.0 \times 10^{-3} M$ y con $0.040 M$.

Problema similar: 15.18.

Ejercicio Calcule el pH de una disolución de $Ba(OH)_2$ $1.8 \times 10^{-2} M$.

Si se conocen las fuerzas relativas de dos ácidos, es posible predecir la posición del equilibrio entre uno de los ácidos y la base conjugada del otro, como en el ejemplo 15.7.

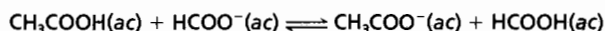
Ejemplo 15.7 Prediga la dirección de la siguiente reacción en disolución acuosa:



Razonamiento y solución En la tabla 15.2 se observa que el HNO_2 es un ácido más fuerte que el HCN . Entonces, el CN^- es una base más fuerte que el NO_2^- . La reacción neta procederá de izquierda a derecha, tal como está escrita, porque el HNO_2 es mejor donador de protones que el HCN (y el CN^- es un mejor receptor de protones que el NO_2^-).

Problema similar: 15.35.

Ejercicio Prediga si la constante de equilibrio para la siguiente reacción es mayor o menor que 1:

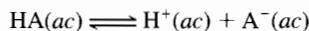


15.5 Ácidos débiles y su constante de ionización ácida

Como se ha visto, existen relativamente pocos ácidos fuertes. La gran mayoría de los ácidos son débiles. Considere un ácido monoprótico débil, HA. Su ionización en agua se representa como



o en forma simple



La expresión del equilibrio para esta ionización es

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

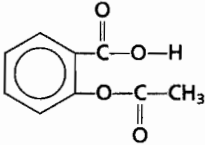
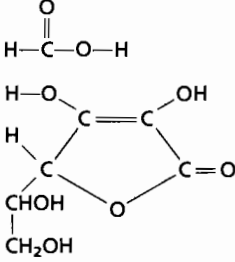
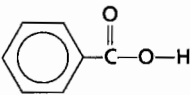
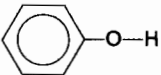
donde K_a , la **constante de ionización ácida**, es la *constante de equilibrio para la ionización de un ácido*. A cierta temperatura, la fuerza del ácido HA se mide cuantitativamente mediante la magnitud K_a . Cuanto mayor sea el valor de K_a , el ácido será más fuerte, es decir, mayor será la concentración de iones H^+ en el equilibrio, debido a su ionización. Sin embargo, debe recordarse que sólo los ácidos débiles tienen valores de K_a asociados con ellos.



Ionización de ácidos

En esta ecuación todas las concentraciones son concentraciones de equilibrio.

Tabla 15.3 Constantes de ionización de algunos ácidos débiles y sus bases conjugadas a 25°C

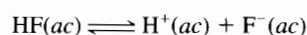
Nombre del ácido	Fórmula	Estructura	K_a	Base conjugada	K_b
Ácido fluorhídrico	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F ⁻	1.4×10^{-11}
Ácido nítrico	HNO ₂	O=N—O—H	4.5×10^{-4}	NO ₂ ⁻	2.2×10^{-11}
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	C ₉ H ₈ O ₄		3.0×10^{-4}	C ₉ H ₇ O ₄ ⁻	3.3×10^{-11}
Ácido fórmico	HCOOH	H—C(=O)—O—H	1.7×10^{-4}	HCOO ⁻	5.9×10^{-11}
Ácido ascórbico*	C ₆ H ₈ O ₆		8.0×10^{-5}	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	1.3×10^{-10}
Ácido benzoico	C ₆ H ₅ COOH		6.5×10^{-5}	C ₆ H ₅ COO ⁻	1.5×10^{-10}
Ácido acético	CH ₃ COOH	CH ₃ —C(=O)—O—H	1.8×10^{-5}	CH ₃ COO ⁻	5.6×10^{-10}
Ácido cianhídrico	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN ⁻	2.0×10^{-5}
Fenol	C ₆ H ₅ OH		1.3×10^{-10}	C ₆ H ₅ O ⁻	7.7×10^{-5}

*En el ácido ascórbico el grupo hidroxilo asociado a esta constante de ionización es el que aparece en la parte de arriba, a la izquierda.

En la tabla 15.3 se presentan los valores de K_a , a 25°C, de algunos ácidos débiles, en orden decreciente de fuerza de acidez. Aunque todos son ácidos débiles, en el grupo hay una gran variación de su fuerza. Por ejemplo, la K_a para HF (7.1×10^{-4}) es casi 1.5 millones de veces mayor que la del HCN (4.9×10^{-10}).

Por lo general, es posible calcular la concentración de iones hidrógeno o el pH de una disolución ácida en equilibrio a partir de la concentración inicial del ácido y del valor de su K_a . De manera alternativa, si se conoce el pH de una disolución de un ácido débil así como su concentración inicial, es posible determinar su K_a . El procedimiento principal para resolver estos problemas, que se relaciona con las concentraciones en el equilibrio, es el mismo que se estudió en el capítulo 14. Sin embargo, debido a que la ionización ácida representa una clase importante de equilibrio químico en disolución acuosa, se planteará un procedimiento sistemático para resolver este tipo de problemas, que también ayudará a entender la química implicada.

Suponga que se requiere calcular el pH de una disolución de HF 0.50 M a 25°C. La ionización del HF está dada por



A partir de la tabla 15.3 se escribe

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

El primer paso consistió en identificar todas las especies presentes en la disolución que pueden afectar el pH. Debido a que la ionización de los ácidos débiles es pequeña, las principales especies presentes en el equilibrio son HF sin ionizar y algunos iones H⁺ y F⁻. Otra especie importante es H₂O, pero su pequeño valor de K_w (1.0 × 10⁻¹⁴) significa que el agua no contribuye de manera importante a la concentración de iones H⁺. Por tanto, a menos que se diga otra cosa, siempre se ignoran los iones producidos por la autoionización del agua. Observe que aquí no interesa conocer la concentración de los iones OH⁻ presentes en la disolución. La concentración de OH⁻ se determina a partir de la ecuación (15.2), después de haber calculado [H⁺].

De acuerdo con los pasos mostrados en la página 579, los cambios en las concentraciones de HF, H⁺ y F⁻ se resumen como sigue:

	HF(ac) \rightleftharpoons H ⁺ (ac) + F ⁻ (ac)
Inicial (M):	0.50 0.00 0.00
Cambio (M):	-x +x +x
Final (M):	0.50 - x x x

Las concentraciones de HF, H⁺ y F⁻ en el equilibrio, expresadas en función de la incógnita x, se sustituyen en la expresión de la constante de ionización para obtener

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar esta expresión, se tiene

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación de segundo grado que se resuelve utilizando la fórmula para las ecuaciones de segundo grado (véase el apéndice 4). A veces conviene hacer una simplificación para obtener el valor de x. Debido a que el HF es un ácido débil y los ácidos débiles están poco ionizados, se supone que x debe ser muy pequeño en comparación con 0.50. Por tanto, se hace la siguiente aproximación

$$0.50 - x \approx 0.50$$

Ahora la expresión de la constante de ionización queda

$$\frac{x^2}{0.50 - x} \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar, se obtiene

$$x^2 = (0.50)(7.1 \times 10^{-4}) = 3.55 \times 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{3.55 \times 10^{-4}} = 0.019M$$

Así se obtiene el valor de x sin necesidad de utilizar la ecuación de segundo grado. En el equilibrio se tiene:

$$[HF] = (0.50 - 0.019) M = 0.48 M$$

$$[H^+] = 0.019 M$$

$$[F^-] = 0.019 M$$

El signo ≈ significa “aproximadamente igual a”. Una analogía para la aproximación sería un camión cargado con carbón. La pérdida de algunos trozos de carbón durante un viaje, no cambia de forma significativa la masa total del cargamento.

y el pH de la disolución es

$$\text{pH} = -\log(0.019) = 1.72$$

¿Qué tan buena es esta aproximación? Debido a que los valores de K_a de los ácidos débiles se conocen con una exactitud de sólo $\pm 5\%$, es lógico que x sea menor que el 5% de 0.50, el número al cual se le resta. En otras palabras, la aproximación es válida si la expresión siguiente es igual o menor que 5%:

$$\frac{0.019 \text{ M}}{0.50 \text{ M}} \times 100\% = 3.8\%$$

Por tanto, la aproximación que se hizo es aceptable.

Ahora considere una situación diferente. Si la concentración inicial de HF es 0.050 M y se utiliza el procedimiento anterior, se obtiene un valor para x de $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Sin embargo, la siguiente comprobación demuestra que no es una aproximación válida porque es mayor que el 5% de 0.050 M:

$$\frac{6.0 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.050 \text{ M}} \times 100\% = 12\%$$

En este caso hay dos formas para obtener un valor aproximado de x : resolviendo la ecuación de segundo grado o aplicando el método de la aproximación sucesiva.

La ecuación de segundo grado

Se empieza por escribir la expresión de la ionización en términos de la incógnita x :

$$\begin{aligned} \frac{x^2}{0.050 - x} &= 7.1 \times 10^{-4} \\ x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-5} &= 0 \end{aligned}$$

Esta expresión es una ecuación de segundo grado del tipo $ax^2 + bx + c = 0$. Al utilizar la fórmula de las ecuaciones de segundo grado, se escribe

$$\begin{aligned} x &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ &= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7.1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3.6 \times 10^{-5})}}{2(1)} \\ &= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm 0.012}{2} \\ &= 5.6 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{o} \quad -6.4 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

La segunda solución ($x = -6.4 \times 10^{-3} \text{ M}$) es físicamente imposible puesto que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Al seleccionar $x = 5.6 \times 10^{-3} \text{ M}$, es posible obtener [HF], $[\text{H}^+]$ y $[\text{F}^-]$ como sigue:

$$[\text{HF}] = (0.050 - 5.6 \times 10^{-3}) \text{ M} = 0.044 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 5.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Entonces, el pH de la disolución es

$$\text{pH} = -\log 5.6 \times 10^{-3} = 2.25$$

El método de la aproximación sucesiva

Con este método, primero se obtiene el valor de x suponiendo que $0.050 - x \approx 0.050$ como se mostró antes. A continuación, se utiliza el valor aproximado de x ($6.0 \times 10^{-3} M$) para obtener un valor más exacto de la concentración de HF:

$$[\text{HF}] = (0.050 - 6.0 \times 10^{-3}) M = 0.044 M$$

Sustituyendo este valor de [HF] en la expresión de K_a , se escribe

$$\frac{x^2}{0.044} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$x = 5.6 \times 10^{-3} M$$

Con el valor de $5.6 \times 10^{-3} M$ para x , se puede volver a calcular [HF] y obtener x de nuevo. De esta manera la respuesta vuelve a ser $5.6 \times 10^{-3} M$, por lo que no es necesario continuar. En general, el método de la aproximación sucesiva se aplica hasta que el valor obtenido para x en el último paso sea igual al valor obtenido en el paso anterior. En la mayoría de los casos, no es necesario aplicar este método más de dos veces para obtener la respuesta correcta.

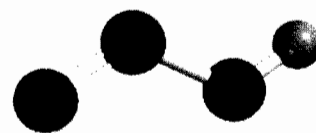
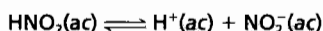
En resumen, los pasos principales para resolver problemas de ionización de ácidos débiles son:

1. Identificar las especies principales que pueden afectar el pH de la disolución. En la mayoría de los casos es posible despreciar la ionización del agua. Se omite el ion hidróxido porque su concentración se determina mediante la del ion H^+ .
2. Expresar las concentraciones en equilibrio de dichas especies en función de la concentración inicial del ácido y una sola incógnita, x , que representa el cambio en la concentración.
3. Escribir la constante de ionización ácida (K_a) en función de las concentraciones en el equilibrio. Primero se obtiene el valor de x por el método de aproximación. Si la aproximación no es válida, para obtener x se utiliza la ecuación de segundo grado o el método de la aproximación sucesiva.
4. Después de obtener el valor de x , se calculan las concentraciones de todas las especies y el pH de la disolución.



En el ejemplo 15.8 se muestra el procedimiento anterior.

Ejemplo 15.8 Calcule el pH de una disolución de ácido nitroso (HNO_2) $0.036 M$:



HNO_2

Razonamiento y solución Se sigue el procedimiento indicado antes.

Paso 1: Las especies que pueden afectar el pH de la disolución son HNO_2 , H^+ y la base conjugada NO_2^- . Se desprecia la contribución de $[\text{H}^+]$ debida al agua.

Paso 2: Al considerar x como la concentración de los iones H^+ y NO_2^- en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	$\text{HNO}_2(\text{ac})$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(\text{ac})$	+	$\text{NO}_2^-(\text{ac})$
Inicial (M):	0.036		0.00		0.00
Cambio (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$0.036 - x$		x		x

Paso 3: A partir de la tabla 15.3, se escribe

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4.5 \times 10^{-4}$$

$$\frac{x^2}{0.036 - x} = 4.5 \times 10^{-4}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.036 - x \approx 0.036$, se obtiene

$$\frac{x^2}{0.036} = \frac{x^2}{0.036} = 4.5 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 1.62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-3} M$$

Para comprobar la aproximación,

$$\frac{4.0 \times 10^{-3} M}{0.036 M} \times 100\% = 11\%$$

Debido a que este valor es mayor que el 5%, la aproximación no es válida y es necesario resolver la ecuación de segundo grado, como sigue:

$$x^2 + 4.5 \times 10^{-4} x - 1.62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(1.62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3.8 \times 10^{-3} M \text{ o } -4.3 \times 10^{-3} M$$

La segunda solución es físicamente imposible, ya que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Por tanto, la solución está dada por la raíz positiva, $x = 3.8 \times 10^{-3} M$.

Paso 4: En el equilibrio

$$[H^+] = 3.8 \times 10^{-3} M$$

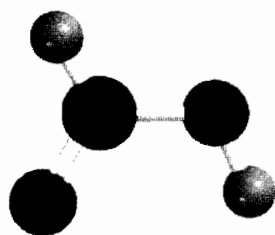
$$pH = -\log 3.8 \times 10^{-3}$$

$$= 2.42$$

Comentario Se debe verificar la respuesta utilizando el método de la aproximación sucesiva. Verifíquelo.

Ejercicio ¿Cuál es el pH de una disolución de un ácido monoprótico 0.122 M, cuya K_a es 5.7×10^{-4} ?

Una forma de determinar el valor de la K_a de un ácido consiste en medir el pH, en el equilibrio, de una disolución del ácido de concentración conocida. En el ejemplo 15.9 se aplica este método.



HCOOH

Ejemplo 15.9 El pH de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.10 M es 2.39. ¿Cuál es la K_a del ácido?

Razonamiento y solución Observe que 0.10 M se refiere a la concentración inicial del ácido y que la medida del pH corresponde a los iones H^+ en el equilibrio. No se toma en cuenta la contribución de iones H^+ del agua y se procede como sigue.

Paso 1: Las especies principales en la disolución son HCOOH, H⁺ y la base conjugada HCOO⁻.

Paso 2: Primero es necesario calcular la concentración del ion hidrógeno a partir del valor de pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ 2.39 &= -\log [\text{H}^+] \end{aligned}$$

Tomando el antilogaritmo en ambos lados de la igualdad, se tiene

$$[\text{H}^+] = 10^{-2.39} = 4.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Al hacer un resumen de los cambios:

	HCOOH(ac)	⇌	H ⁺ (ac)	+	HCOO ⁻ (ac)
Inicial (M):	0.10		0.00		0.00
Cambio (M):	-4.1×10^{-3}		$+4.1 \times 10^{-3}$		$+4.1 \times 10^{-3}$
Equilibrio (M):	$(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})$		4.1×10^{-3}		4.1×10^{-3}

Observe que debido a que se conoce el pH y, por tanto, la concentración del ion H⁺, se conocen también las concentraciones de HCOOH y HCOO⁻ en el equilibrio.

Paso 3: La constante de ionización del ácido fórmico está dada por

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \\ &= \frac{(4.1 \times 10^{-3})(4.1 \times 10^{-3})}{(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})} \\ &= 1.8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Comentario El valor de K_a difiere un poco del que aparece en la tabla 15.3 debido al procedimiento de redondeo que se utiliza en los cálculos.

Problema similar: 15.43.

Ejercicio El pH de una disolución de un ácido débil monoprótico 0.060 M es 3.44. Calcule la K_a del ácido.

Porcentaje de ionización

Como se ha visto, la magnitud de K_a indica la fuerza de un ácido. Otra forma de medir la fuerza de un ácido es mediante su **porcentaje de ionización**, que se define como

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{\text{concentración del ácido ionizado en el equilibrio}}{\text{concentración inicial del ácido}} \times 100\% \quad (15.6)$$

Cuanto más fuerte es un ácido, mayor será su porcentaje de ionización. Para un ácido monoprótico HA, la concentración del ácido que se ioniza es igual a la concentración de iones H⁺ o a la concentración de iones A⁻ en el equilibrio. Por tanto, se escribe el porcentaje de ionización como

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} \times 100\%$$

donde [H⁺] es la concentración en el equilibrio y [HA]₀ es la concentración inicial.

En el ejemplo 15.8 se observa que el porcentaje de ionización de una disolución de HNO₂ 0.036 M es

La fuerza de los ácidos en términos de porcentaje de ionización sólo es comparable si las concentraciones de los ácidos son iguales.

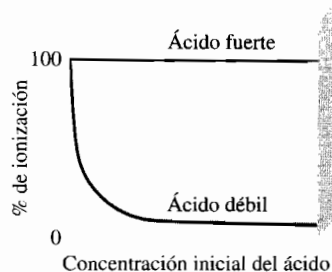


FIGURA 15.4 Dependencia del porcentaje de ionización con la concentración inicial del ácido. Observe que a concentraciones muy bajas todos los ácidos (fuertes y débiles) están ionizados casi por completo.

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{3.8 \times 10^{-3} M}{0.036 M} \times 100\% = 1.1\%$$

Así, sólo una de cada 100 moléculas de HNO₂ está ionizada. Esto está de acuerdo con el hecho de que HNO₂ es un ácido débil.

La proporción en que se ioniza un ácido débil depende de su concentración inicial. Cuanto más diluida sea la disolución, mayor será el porcentaje de ionización (figura 15.4). En términos cualitativos, cuando se diluye un ácido, se reduce el número de partículas (iones y moléculas de ácido no ionizadas) por unidad de volumen. De acuerdo con el principio de Le Châtelier (véase la sección 14.5), para contrarrestar esta “perturbación” (es decir, la dilución), el equilibrio se desplaza desde el ácido no ionizado hacia la formación de H⁺ y su base conjugada para producir más partículas (iones). La dependencia del porcentaje de ionización con la concentración inicial se ilustra mediante el caso del HF, analizado en la página 613:

HF 0.50 M

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{0.019 M}{0.50 M} \times 100\% = 3.8\%$$

HF 0.050 M

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{5.6 \times 10^{-3} M}{0.050 M} \times 100\% = 11.2\%$$

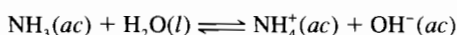
Como se esperaba, se observa que cuanto más diluida es la disolución de HF, mayor es el porcentaje de ionización del ácido.

15.6 Bases débiles y su constante de ionización básica



Ionización de bases

La ionización de las bases débiles se analiza de la misma manera que la ionización de los ácidos débiles. Cuando el amoníaco se disuelve en agua, se produce una reacción



La constante de equilibrio está dada por

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

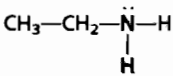
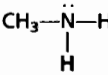
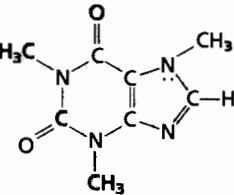

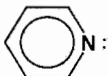
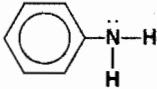
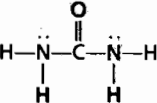
La producción de iones hidróxido en esta *reacción de ionización básica* significa que [OH⁻] > [H⁺] y por tanto pH > 7.

En comparación con la concentración total de agua, en esta reacción se consumen muy pocas moléculas de agua, por lo que [H₂O] se trata como una constante. Entonces, la *constante de ionización básica* (K_b), que es la *constante de equilibrio para la reacción de ionización*, se escribe como

$$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

La tabla 15.4 incluye algunas bases débiles comunes y sus constantes de ionización. Observe que la basicidad de todos esos compuestos se atribuye al par electrónico libre del átomo de nitrógeno. Sin embargo, la capacidad del par libre para aceptar un ion H⁺, convierte a estas sustancias en bases de Brønsted.

Tabla 15.4 Constantes de ionización de algunas bases débiles y sus ácidos conjugados a 25°C

Nombre de la base	Fórmula	Estructura	K_b^*	Ácido conjugado	K_a
Etilamina	$C_2H_5NH_2$		5.6×10^{-4}	$C_2H_5NH_3^+$	1.8×10^{-11}
Metilamina	CH_3NH_2		4.4×10^{-4}	$CH_3NH_3^+$	2.3×10^{-11}
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$		4.1×10^{-4}	$C_8H_{11}N_4O_2^+$	2.4×10^{-11}
Amoniaco	NH_3		1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Piridina	C_5H_5N		1.7×10^{-9}	$C_5H_5NH^+$	5.9×10^{-6}
Anilina	$C_6H_5NH_2$		3.8×10^{-10}	$C_6H_5NH_3^+$	2.6×10^{-5}
Urea	N_2H_4CO		1.5×10^{-14}	$H_2NCONH_3^+$	0.67

*El átomo de nitrógeno que tiene el par de electrones libres es el responsable de la basicidad del compuesto. En el caso de la urea, la K_b puede asociarse a cualquiera de los átomos de nitrógeno.

Para la resolución de problemas que incluyen bases débiles se sigue el mismo procedimiento que se utilizó para los ácidos débiles. La diferencia principal es que ahora se calcula primero $[OH^-]$, en lugar de $[H^+]$. En el ejemplo 15.10 se aplica este procedimiento.

Ejemplo 15.10

 ¿Cuál es el pH de una disolución de amoníaco 0.40 M?

Razonamiento y solución En este caso el procedimiento es semejante al que se utiliza para un ácido (véase el ejemplo 15.8), con la excepción de que primero se calcula la concentración de los iones OH^- y después el pH de la disolución. Se procede de acuerdo con los siguientes pasos.

Paso 1: Las especies importantes en una disolución de amoníaco son NH_3 , NH_4^+ y OH^- . Como en el caso de los ácidos débiles, se desprecia la pequeña contribución a la concentración de OH^- a partir del agua.

Paso 2: Al tomar x como la concentración de iones NH_4^+ y OH^- en el equilibrio, en mol/L, se hace el siguiente resumen:

	$\text{NH}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$	
Inicial (M):	0.40	0.00 0.00
Cambio (M):	-x	+x +x
Equilibrio (M):	0.40 - x	x x

Paso 3: En la tabla 15.4 se muestra la K_b :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{0.40 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.40 - x \approx 0.40$, se obtiene

$$\frac{x^2}{0.40 - x} \approx \frac{x^2}{0.40} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 7.2 \times 10^{-6}$$

$$x = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para comprobar la aproximación, se escribe

$$\frac{2.7 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.40 \text{ M}} \times 100\% = 0.68\%$$

Por tanto, la aproximación es válida.

Paso 4: En el equilibrio, $[\text{OH}^-] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$. Entonces

$$\text{pOH} = -\log(2.7 \times 10^{-3})$$

$$= 2.57$$

$$\text{pH} = 14.00 - 2.57$$

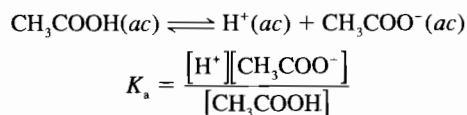
$$= 11.43$$

Problema similar: 15.51.

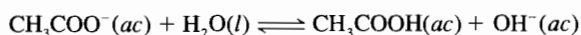
Ejercicio Calcule el pH de una disolución de metilamina 0.26 M (véase la tabla 15.4).

15.7 Relación entre la constante de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas

Se puede encontrar una relación importante entre la constante de ionización ácida y la constante de ionización de su base conjugada, con el ácido acético como ejemplo:



La base conjugada, CH_3COO^- , suministrada por una disolución de acetato de sodio (CH_3COONa), reacciona con el agua de acuerdo con la ecuación



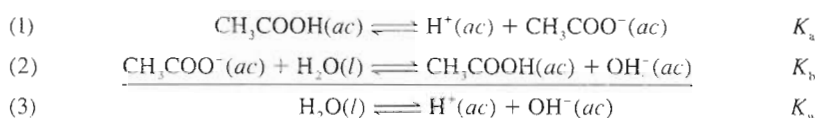
y la constante de ionización básica se escribe como

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

El producto de estas dos constantes de ionización está dado por

$$\begin{aligned} K_a K_b &= \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= K_w \end{aligned}$$

Tal vez este resultado parezca extraño a primera vista, pero al sumar las dos reacciones se observa que la suma corresponde a la autoionización del agua.



Este ejemplo ilustra una de las reglas de los equilibrios químicos: cuando dos reacciones se suman para dar una tercera reacción, la constante de equilibrio de la tercera reacción es el producto de las constantes de equilibrio de las dos reacciones sumadas (véase la sección 14.2). Así, para cualquier par conjugado ácido-base siempre se cumple que

$$K_a K_b = K_w \quad (15.7)$$

Al expresar la ecuación (15.7) como

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

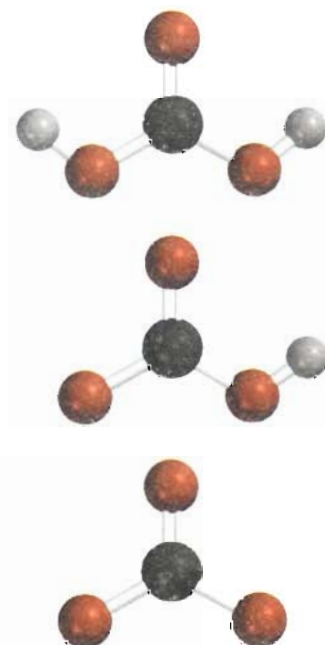
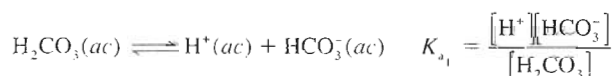
se llega a una conclusión importante: cuanto más fuerte sea un ácido (mayor K_a), su base conjugada será más débil (menor K_b), y viceversa (véase las tablas 15.3 y 15.4).

Es posible utilizar la ecuación (15.7) para calcular la K_b de la base conjugada (CH_3COO^-) del CH_3COOH como sigue. Se encuentra el valor de K_a del CH_3COOH en la tabla 15.3 y se escribe

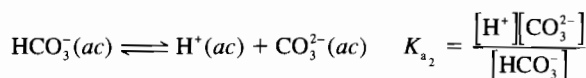
$$\begin{aligned} K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \\ &= 5.6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

15.8 Ácidos dipróticos y polipróticos

El tratamiento de los ácidos dipróticos y polipróticos es más complicado que el de los ácidos monopróticos porque estas sustancias pueden ceder más de un ion hidrógeno por molécula. Estos ácidos se ionizan por etapas, es decir, pierden un protón cada vez. Se puede escribir una expresión de la constante de ionización para cada etapa de ionización. Como consecuencia, a menudo deben utilizarse dos o más expresiones de la constante de equilibrio para calcular las concentraciones de las especies en la disolución del ácido. Por ejemplo, para el ácido carbónico, H_2CO_3 , se escribe



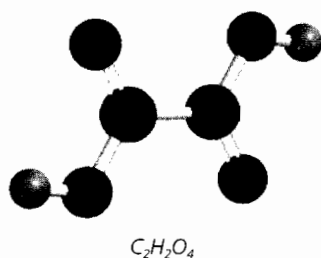
De arriba hacia abajo: H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} .



Observe que la base conjugada de la primera etapa de ionización se convierte en el ácido de la segunda etapa de ionización.

En la tabla 15.5 de la página 624 se señalan las constantes de ionización de algunos ácidos dipróticos y de un ácido poliprótico. Para un ácido en particular, la primera constante de ionización es mucho mayor que la segunda, y así sucesivamente. Esta tendencia resulta lógica ya que es más sencillo quitar un ion H⁺ de una molécula neutra que quitar otro H⁺ de un ion cargado negativamente derivado de la misma molécula.

En el siguiente ejemplo se calculan las concentraciones en el equilibrio de todas las especies de un ácido diprótico en disolución acuosa.



Ejemplo 15.11 El ácido oxálico (C2H2O4) es una sustancia venenosa que se utiliza, sobre todo, como agente blanqueador y limpiador (por ejemplo, para eliminar el sarro en las tinas de baño). Calcule las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio de una disolución 0.10 M.

Razonamiento y solución El ácido oxálico es un ácido diprótico que tiene dos etapas de ionización (véase la tabla 15.5). Se empieza con la primera etapa como sigue.

Paso 1: En este momento, las especies importantes en la disolución son el ácido no ionizado, los iones H⁺ y la base conjugada, C2HO4^-.

Paso 2: Al tomar *x* como la concentración de iones H⁺ y C2HO4^- en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	<chem>C2H2O4(ac)</chem>	\rightleftharpoons	<chem>H^+(ac)</chem>	+	<chem>C2HO4^-(ac)</chem>
Inicial (M):	0.10		0.00		0.00
Cambio (M):	- <i>x</i>		+ <i>x</i>		+ <i>x</i>
Equilibrio (M):	0.10 - <i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>

Paso 3: En la tabla 15.5 se muestra

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{HO}_4^-]}{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{x^2}{0.10 - x} = 6.5 \times 10^{-2}$$

Al aplicar la aproximación de que 0.10 - *x* ≈ 0.10, se obtiene

$$\frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$x^2 = 6.5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8.1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Al comprobar la aproximación,

$$\frac{8.1 \times 10^{-2} \text{ M}}{0.10 \text{ M}} \times 100\% = 81\%$$

Es claro que la aproximación no es válida. Por tanto, se debe resolver la ecuación de segundo grado

$$x^2 = 6.5 \times 10^{-2}x - 6.5 \times 10^{-3} = 0$$

El resultado es $x = 0.054 \text{ M}$.

Paso 4: Cuando se ha alcanzado el equilibrio de la primera etapa de ionización, las concentraciones son

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 0.054 \text{ M} \\ [\text{C}_2\text{HO}_4^-] &= 0.054 \text{ M} \\ [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] &= (0.10 - 0.054) \text{ M} = 0.046 \text{ M} \end{aligned}$$

A continuación se considera la segunda etapa de ionización.

Paso 1: En este momento, las especies principales son C_2HO_4^- , que actúa como ácido en la segunda etapa de ionización, H^+ , y la base conjugada $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Paso 2: Si se toma y como la concentración de iones H^+ y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	$\text{C}_2\text{HO}_4^-(\text{ac})$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(\text{ac})$	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{ac})$
Inicial (M):	0.054		0.054		0.00
Cambio (M):	-y		+y		+y
Equilibrio (M):	$0.054 - y$		$0.054 + y$		y

Paso 3: En la tabla 15.5 se muestra

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{HO}_4^-]} = 6.1 \times 10^{-5} \\ \frac{(0.054 + y)(y)}{(0.054 - y)} &= 6.1 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.054 + y \approx 0.054$ y $0.054 - y \approx 0.054$, se obtiene

$$\frac{(0.054)(y)}{(0.054)} = y = 6.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

y se comprueba la aproximación,

$$\frac{6.1 \times 10^{-5} \text{ M}}{0.054 \text{ M}} \times 100\% = 0.11\%$$

La aproximación es válida.

Paso 4: En el equilibrio,

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] &= 0.046 \text{ M} \\ [\text{C}_2\text{HO}_4^-] &= (0.054 - 6.1 \times 10^{-5}) \text{ M} = 0.054 \text{ M} \\ [\text{H}^+] &= (0.054 + 6.1 \times 10^{-5}) \text{ M} = 0.054 \text{ M} \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= 6.1 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{OH}^-] &= 1.0 \times 10^{-14} / 0.054 = 1.9 \times 10^{-13} \text{ M} \end{aligned}$$

Problema similar: 15.62.

Ejercicio Calcule las concentraciones de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, de los iones C_2HO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y H^+ en una disolución de ácido oxálico 0.20 M .

Tabla 15.5 Constantes de ionización de algunos ácidos dipróticos y polipróticos y sus bases conjugadas a 25°C

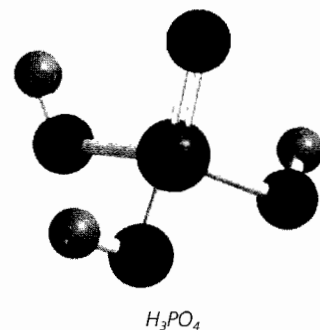
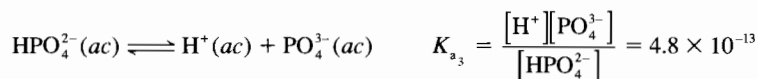
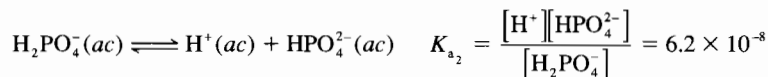
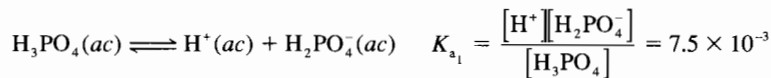
Nombre del ácido	Fórmula	Estructura	K_a	Base conjugada	K_b
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \\ \\ O \end{array}$	muy grande	HSO_4^-	muy pequeña
Ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \\ \\ O \end{array}$	1.3×10^{-2}	SO_4^{2-}	7.7×10^{-13}
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O-H \end{array}$	6.5×10^{-2}	$C_2HO_4^-$	1.5×10^{-13}
Ion hidrógeno oxalato	$C_2HO_4^-$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O^- \end{array}$	6.1×10^{-5}	$C_2O_4^{2-}$	1.6×10^{-10}
Ácido sulfuroso*	H_2SO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \end{array}$	1.3×10^{-2}	HSO_3^-	7.7×10^{-13}
Ion hidrógeno sulfito	HSO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \end{array}$	6.3×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}
Ácido carbónico	H_2CO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O-H \end{array}$	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}
Ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-C-O^- \end{array}$	4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
Ácido sulfhídrico	H_2S	$H-S-H$	9.5×10^{-8}	HS^-	1.1×10^{-7}
Ion hidrógeno sulfuro†	HS^-	$H-S^-$	1.1×10^{-19}	S^{2-}	1.1×10^5
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O-H \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	7.5×10^{-3}	$H_2PO_4^-$	1.3×10^{-12}
Ion dihidrógeno fosfato	$H_2PO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O \\ \\ H \end{array}$	6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
Ion hidrógeno fosfato	HPO_4^{2-}	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-P-O^- \\ \\ O^- \end{array}$	4.8×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.1×10^{-2}

* El H_2SO_3 nunca se ha aislado y sólo existe en concentraciones muy pequeñas en las disoluciones acuosas del SO_2 . El valor de K_a que se incluye aquí se refiere al proceso $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$.

† La constante de ionización del HS^- es muy pequeña y muy difícil de medir. El valor que aparece en la tabla es sólo un cálculo.

En el ejemplo 15.11 se muestra que para los ácidos dipróticos, si $K_{a1} \gg K_{a2}$, se supone que la concentración de iones H^+ sólo proviene de la primera etapa de ionización. Más aún, la concentración de la base conjugada para la segunda etapa de ionización es *numéricamente* igual a K_{a2} .

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un ácido poliprótico con tres átomos de hidrógeno ionizables:

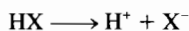


Se ve que el ácido fosfórico es un ácido poliprótico débil y que sus constantes de ionización, para la segunda y tercera etapas, disminuyen marcadamente. Por tanto, es posible predecir que en una disolución de ácido fosfórico la concentración de ácido no ionizado es la más grande y que las únicas especies presentes también en concentraciones significativas son los iones H^+ y $H_2PO_4^-$.

15.9 Estructura molecular y fuerza de los ácidos

La fuerza de los ácidos depende de algunos factores, como las propiedades del disolvente, la temperatura y, por supuesto, la estructura molecular del ácido. Cuando se compara la fuerza entre dos ácidos, se pueden eliminar algunas variables considerando sus propiedades en el mismo disolvente y a la misma temperatura y concentración. Entonces, la atención se enfoca en la estructura de los ácidos.

Considere cierto ácido HX . La fuerza del ácido se mide por su tendencia a ionizarse:

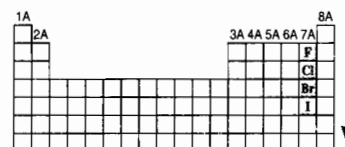


Hay dos factores que determinan el grado de ionización del ácido. Uno es la fuerza del enlace $H-X$; cuanto más fuerte es el enlace, es más difícil que la molécula de HX se rompa y, por tanto, el ácido será *más débil*. El otro factor es la polaridad del enlace $H-X$. La diferencia de electronegatividades entre H y X tiene como resultado un enlace polar del tipo



Si el enlace es muy polar, es decir, si hay una acumulación grande de las cargas positiva y negativa en los átomos de H y de X , HX tenderá a romperse para formar iones H^+ y X^- . Por tanto, una gran polaridad es característica de un ácido *fuerte*. A continuación se consideran algunos ejemplos en los que tanto la fuerza como la polaridad del enlace juegan un papel importante en la determinación de la fuerza del ácido.

Los halógenos forman una serie de ácidos binarios denominados *ácidos halogenhídricos*. La fuerza de los ácidos halogenhídricos aumenta en el siguiente orden:



La fuerza de los ácidos halogenhídricos aumenta del HF hacia el HI.

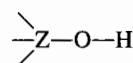
Tabla 15.6 Energías de disociación de enlace de los halogenuros de hidrógeno y fuerza de los ácidos halogenhídricos

Enlace	Energía de disociación del enlace (kJ/mol)	Fuerza del ácido
H—F	568.2	débil
H—Cl	431.9	fuerte
H—Br	366.1	fuerte
H—I	298.3	fuerte

Como se muestra en la tabla 15.6, el HF tiene la energía de disociación de enlace más alta de los cuatro halogenuros de hidrógeno. Puesto que se requieren 568.2 kJ/mol para romper el enlace H—F, el HF es un ácido débil. En el otro extremo de la serie, el HI tiene la menor energía de enlace, por lo que el HI es el ácido más fuerte del grupo. En esta serie de ácidos, la polaridad del enlace disminuye desde el HF hacia el HI porque el F es el más electronegativo de los halógenos (véase la figura 9.5). Esta propiedad debería aumentar la acidez del HF respecto de la de los otros ácidos halogenhídricos, pero su magnitud no es lo suficientemente grande para cambiar la tendencia de las energías de disociación del enlace.

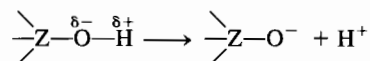
Para revisar la nomenclatura de los ácidos inorgánicos véase la sección 2.8.

Ahora, considere los oxiácidos. Los oxiácidos, como se estudió en el capítulo 2, contienen hidrógeno, oxígeno y algún otro elemento Z, que ocupa una posición central. En la figura 15.5 se ilustran las estructuras de Lewis de algunos oxiácidos comunes. Como se ve, estos ácidos se caracterizan por la presencia de uno o más enlaces O—H. El átomo central Z a su vez también puede estar ligado a otros grupos:



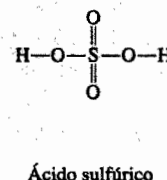
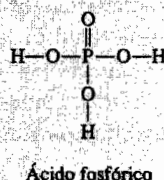
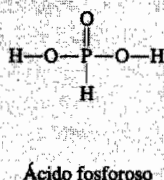
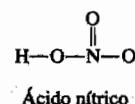
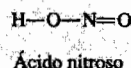
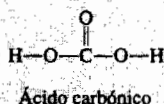
A medida que aumenta el número de oxidación de un átomo, se incrementa su capacidad para atraer hacia sí los electrones de un enlace.

Si Z es un elemento electronegativo, o está en un estado de oxidación alto, atraerá a los electrones, haciendo que el enlace Z—O sea más covalente y el enlace O—H sea más polar. Como consecuencia, aumenta la tendencia para donar el hidrógeno como H⁺:



Al comparar la fuerza de los oxiácidos, es conveniente dividirlos en dos grupos.

FIGURA 15.5 Estructuras de Lewis de algunos oxiácidos comunes. Por simplificar, se han omitido las cargas formales.



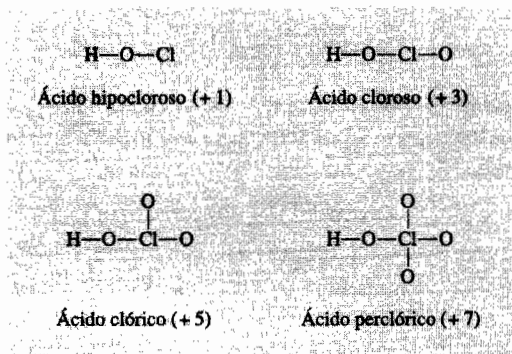
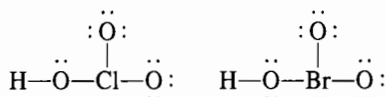
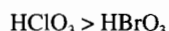


FIGURA 15.6 Estructuras de Lewis de los oxiácidos del cloro. El número de oxidación del átomo de Cl se indica entre paréntesis. Por simplificar, se han omitido las cargas formales. Observe que aunque el ácido hipocloroso se escribe como HClO, el átomo de H está enlazado al átomo de O.

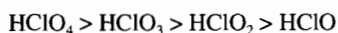
1. **Oxiácidos que tienen diferentes átomos centrales que pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y que tienen el mismo número de oxidación.** Dentro de este grupo aumenta la fuerza de los ácidos a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central, como ejemplifican el HClO₃ y el HBrO₃:



El Cl y el Br tienen el mismo número de oxidación, +5. Sin embargo, como el Cl es más electronegativo que el Br, atrae el par electrónico que comparte con el oxígeno (en el grupo Cl—O—H) en mayor medida que el Br. Como consecuencia, el enlace O—H es más polar en el ácido clórico que en el ácido brómico y se ioniza más fácilmente. Así, la fuerza relativa de los ácidos es



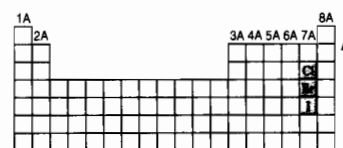
2. **Oxiácidos que tienen el mismo átomo central pero diferente número de grupos unidos a él.** Dentro de este grupo, la fuerza del ácido aumenta a medida que aumenta el número de oxidación del átomo central. Considere los oxiácidos del cloro que se incluyen en la figura 15.6. En esta serie, la capacidad del cloro para atraer electrones del grupo OH (haciendo más polar el enlace O—H) aumenta con el número de átomos de O electronegativos unidos al Cl. Así, el HClO₄ es el ácido más fuerte porque tiene el mayor número de átomos de O unidos al Cl, y la fuerza de los ácidos disminuye como sigue:



En el ejemplo 15.12 se compara la fuerza de los ácidos con base en su estructura molecular.

Ejemplo 15.12 Prediga la fuerza relativa de los oxiácidos de cada uno de los siguientes grupos: a) HClO, HBrO y HIO; b) HNO₃ y HNO₂.

Razonamiento y solución a) Todos estos ácidos tienen la misma estructura y todos los halógenos tienen el mismo número de oxidación (+1). Debido a que la electronegatividad disminuye del Cl al I, la polaridad del enlace X—O (donde X representa un átomo de halógeno) aumenta del HClO al HIO, y la polaridad del enlace O—H disminuye del HClO al HIO. Así, la fuerza de los ácidos disminuye como sigue:



La fuerza de los oxiácidos de los halógenos que contienen el mismo número de átomos de O aumenta de abajo hacia arriba.



b) Las estructuras del HNO_3 y del HNO_2 se representan en la figura 15.5. Debido a que el número de oxidación del N es +5 en el HNO_3 y +3 en el HNO_2 , el HNO_3 es un ácido más fuerte que el HNO_2 .

Problema similar: 15.66.

Ejercicio ¿Cuál de los siguientes ácidos es más débil: H_3PO_3 o H_3PO_4 ?

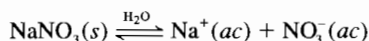
15.10 Propiedades ácido-base de las sales

Como se definió en la sección 4.3, una sal es un compuesto iónico formado por la reacción entre un ácido y una base. Las sales son electrolitos fuertes que se disocian por completo para formar iones en agua. El término *hidrólisis de una sal* describe la reacción de un anión o un catión de una sal, o de ambos, con el agua. Por lo general, la hidrólisis de una sal afecta el pH de una disolución.

La palabra "hidrólisis" proviene de las palabras griegas *hidro*, que significa "agua" y *lisis* que significa "ruptura".

Sales que producen disoluciones neutras

En general se cumple el hecho de que las sales que contienen un ion de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo (excepto Be^{2+}) y la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo, Cl^- , Br^- y NO_3^-) no se hidrolizan en una medida apreciable y sus disoluciones son consideradas neutras. Por ejemplo, cuando se disuelve en agua el NaNO_3 , una sal formada por la reacción entre el NaOH y el HNO_3 , se disocia por completo, como sigue:



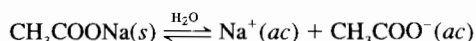
El ion Na^+ hidratado no dona ni acepta iones H^+ . El ion NO_3^- es la base conjugada del ácido fuerte HNO_3 y no tiene afinidad por los iones H^+ . Como consecuencia, una disolución que contenga iones Na^+ y NO_3^- es neutra, con un pH cercano a 7.

En realidad, todos los iones positivos forman disoluciones ácidas en agua.

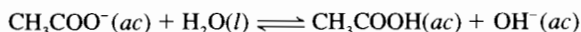
La hidrólisis de los iones metálicos se estudia en la página 630.

Sales que producen disoluciones básicas

La disolución de una sal derivada de una base fuerte y un ácido débil, es básica. Por ejemplo, la disociación del acetato de sodio (CH_3COONa) en agua está dada por



El ion Na^+ hidratado no tiene propiedades ácidas ni básicas. Sin embargo, el ion acetato CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y, por tanto, tiene afinidad por los iones H^+ . La reacción de hidrólisis está dada por



Debido a que esta reacción produce iones OH^- , la disolución de acetato de sodio debe ser básica. La constante de equilibrio para esta reacción de hidrólisis es la constante de ionización básica del CH_3COO^- , por lo que se escribe (véase la página 620)

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Debido a que cada ion CH_3COO^- que se hidroliza produce un ion OH^- , la concentración de OH^- en el equilibrio es la misma que la concentración de CH_3COO^- hidrolizado. El porcentaje de hidrólisis se define como

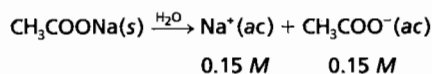
$$\begin{aligned} \% \text{ de hidrólisis} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{hidrolizado}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{inicial}}} \times 100\% \\ &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{equilibrio}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{inicial}}} \times 100\% \end{aligned}$$

En el ejemplo 15.13 se realiza un cálculo basado en la hidrólisis del CH_3COONa . Para resolver problemas de hidrólisis de sales se sigue el mismo procedimiento que se utilizó con los ácidos y bases débiles.

Ejemplo 15.13 Calcule el pH de una disolución de acetato de sodio (CH_3COONa) 0.15 M. ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis?

Razonamiento y solución Observe que la sal en la disolución primero se disocia en un catión y un anión. Entonces se analiza por separado la posible reacción de cada ion con agua.

Paso 1: En una disolución de acetato de sodio, las especies principales son los iones Na^+ y CH_3COO^- . Debido a que se inicia con una disolución de acetato de sodio 0.15 M, las concentraciones iniciales de los iones también son iguales a 0.15 M:



De estos iones, sólo se hidroliza el ion acetato. Se desprecia la contribución de iones H^+ y OH^- debidos al agua.

Paso 2: Al tomar x como la concentración de iones CH_3COO^- y OH^- en el equilibrio, en mol/L, se resume:

	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(l)$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$
Inicial (M):	0.15		0.00 0.00
Cambio (M):	-x		+x +x
Equilibrio (M):	0.15 - x		x x

Paso 3: A partir del análisis anterior se escribe la constante de equilibrio de la hidrólisis, o la constante de ionización de la base, como

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5.6 \times 10^{-10} \\ \frac{x^2}{0.15 - x} &= 5.6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

Debido a que K_b es muy pequeña y la concentración inicial de la base es grande, se aplica la aproximación de que $0.15 - x \approx 0.15$:

$$\begin{aligned} \frac{x^2}{0.15 - x} &\approx \frac{x^2}{0.15} = 5.6 \times 10^{-10} \\ x &= 9.2 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

Paso 4: En el equilibrio:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 9.2 \times 10^{-6} \text{ M} \\ \text{pOH} &= -\log(9.2 \times 10^{-6}) \\ &= 5.04 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14.00 - 5.04 \\ &= 8.96 \end{aligned}$$

Por tanto, la disolución es básica, como se esperaba. El porcentaje de hidrólisis está dado por

$$\begin{aligned} \% \text{ de hidrólisis} &= \frac{9.2 \times 10^{-6} \text{ M}}{0.15 \text{ M}} \times 100\% \\ &= 0.0061\% \end{aligned}$$

Comentario Los resultados muestran que sólo una muy pequeña cantidad del anión se hidroliza. Observe que el cálculo del porcentaje de hidrólisis es igual que la comprobación de la aproximación que, en este caso, es válida.

Problema similar: 15.77.

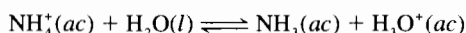
Ejercicio Calcule el pH de una disolución de formiato de sodio (HCOONa) 0.24 M.

Sales que producen disoluciones ácidas

Cuando se disuelve en agua una sal derivada de un ácido fuerte, como HCl, y una base débil, como NH₃, la disolución resulta ácida. Por ejemplo, considere el proceso



El ion Cl⁻, por ser la base conjugada de un ácido fuerte, no tiene afinidad por el H⁺ y no muestra tendencia a hidrolizarse. El ion amonio NH₄⁺ es el ácido conjugado débil de la base débil NH₃ y se ioniza como sigue:



o simplemente



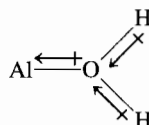
Observe que esta reacción también representa la hidrólisis del ion NH₄⁺. Debido a que se producen iones H⁺, el pH de la disolución disminuye. La constante de equilibrio (o constante de ionización) para este proceso está dada por

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Por coincidencia, la K_a del NH₄⁺ tiene el mismo valor numérico que la K_b del CH₃COO⁻.

y se puede calcular el pH de una disolución de cloruro de amonio siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el ejemplo 15.13.

En principio, *todos* los iones metálicos reaccionan con el agua para producir una disolución ácida. Sin embargo, debido a que la proporción de hidrólisis es mayor para los cationes metálicos pequeños y con carga elevada, como Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Bi³⁺ y Be²⁺, por lo general se recomienda despreciar la interacción con el agua de los iones de los metales alcalinos y de la mayoría de los metales alcalinotérreos, ya que es relativamente pequeña. Cuando se disuelve en agua el cloruro de aluminio (AlCl₃), los iones Al³⁺ toman la forma hidratada Al(H₂O)₆³⁺ (figura 15.7). Considere un enlace entre el ion metálico y un átomo de oxígeno de una de las seis moléculas de agua en el Al(H₂O)₆³⁺:



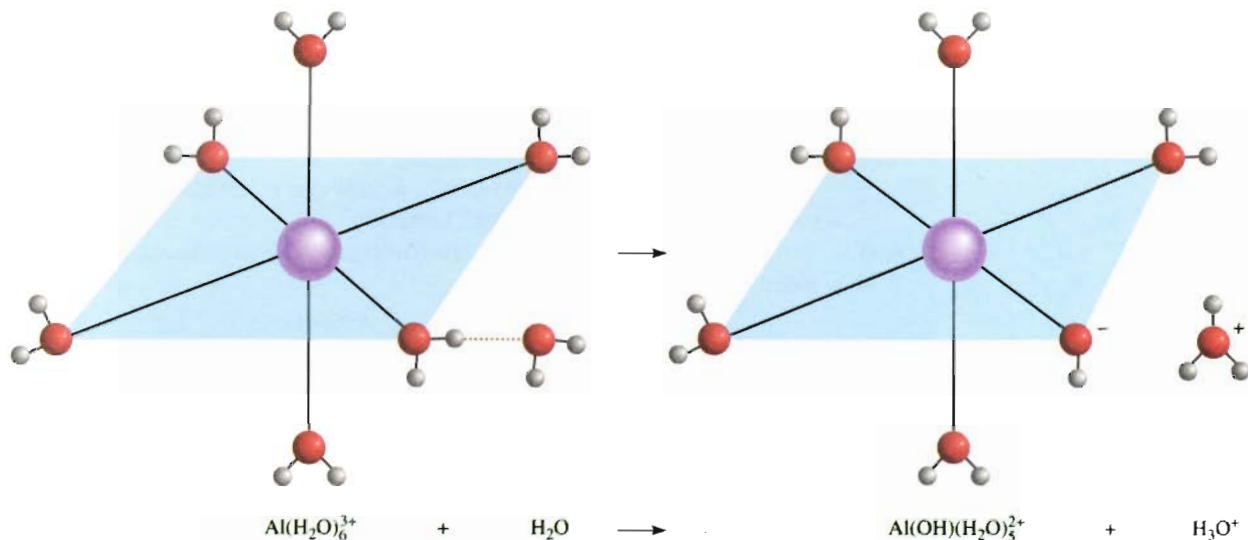


FIGURA 15.7 Las seis moléculas de H₂O rodean al ion Al³⁺ formando un octaedro. La atracción del pequeño ion Al³⁺ por los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno es tan grande que se debilitan los enlaces O—H en una molécula de H₂O unida al catión metálico, permitiendo la pérdida de un protón (H⁺) hacia una molécula cercana de H₂O.

El ion Al³⁺ cargado positivamente, atrae la densidad electrónica hacia él, aumentando la polaridad de los enlaces O—H. Como consecuencia, los átomos de H tienen mayor tendencia a ionizarse que los de las moléculas de agua que no están implicadas en la hidratación. El proceso de ionización resultante se escribe como



o simplemente $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$

La constante de equilibrio para la hidrólisis del catión metálico está dada por

$$K_s = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = 1.3 \times 10^{-5}$$

Observe que Al(OH)(H₂O)₅²⁺ puede ionizarse también



y así sucesivamente. Sin embargo, por lo general basta considerar sólo la primera etapa de hidrólisis.

La proporción de hidrólisis es mayor para los iones más pequeños y con carga más alta porque un ion “compacto” con carga elevada es más eficaz en la polarización del enlace O—H y facilita la ionización. Ésta es la razón por la cual los iones relativamente grandes y de carga pequeña, como el Na⁺ y el K⁺, no se hidrolizan.

En el siguiente ejemplo se efectúa el cálculo del pH de una disolución de Al(NO₃)₃.

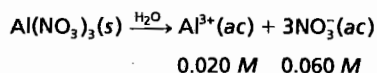
En esta reacción el Al³⁺ hidratado se clasifica como un donador de protones y, por tanto, es un ácido de Brønsted.

Observe que el Al(H₂O)₆³⁺ es un ácido tan fuerte como el CH₃COOH.

Ejemplo 15.14 Calcule el pH de una disolución de Al(NO₃)₃ 0.020 M.

Razonamiento y solución El procedimiento para resolver problemas de hidrólisis de metales es semejante al de la hidrólisis de las sales.

Paso 1: Como el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ es un electrólito fuerte, la disociación inicial es



Sólo se hidroliza el ion Al^{3+} . Como en el caso del NH_4^+ , se puede tratar la hidrólisis del Al^{3+} como la ionización de su ion hidratado.

Paso 2: Al tomar x como la concentración de $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ y de H^+ en el equilibrio, en mol/L:

	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(ac)$	\rightleftharpoons	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}(ac)$	$+$	$\text{H}^+(ac)$
Inicial (M):	0.020		0.00		0.00
Cambio (M):	-x		+x		+x
Equilibrio (M):	0.020 - x		x		x

Paso 3: La constante de equilibrio para la ionización es

$$K_a = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{0.020 - x} = 1.3 \times 10^{-5}$$

Al aplicar la aproximación de que $0.020 - x \approx 0.020$, se tiene

$$\frac{x^2}{0.020 - x} \approx \frac{x^2}{0.020} = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$x = 5.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Entonces, el pH de la disolución es

$$\text{pH} = -\log(5.1 \times 10^{-4}) = 3.29$$

Ejercicio ¿Cuál es el pH de una disolución de AlCl_3 0.050 M?

Sales en las que se hidrolizan tanto el catión como el anión

Hasta ahora se han considerado sales en las que sólo un ion se hidroliza. En las sales derivadas de un ácido débil y una base débil, se hidrolizan tanto el catión como el anión. Sin embargo, una disolución que contenga una sal de ese tipo puede ser ácida, básica o neutra, dependiendo de las fuerzas relativas del ácido débil y de la base débil. Como las matemáticas asociadas con este tipo de sistema son más complicadas, el análisis se limitará a hacer predicciones cualitativas respecto de este tipo de disoluciones, a partir de los siguientes lineamientos:

- $K_b > K_a$. Si la K_b del anión es mayor que la K_a del catión, la disolución debe ser básica porque el anión se hidrolizará en mayor proporción que el catión. En el equilibrio, habrá más iones OH^- que H^+ .
- $K_b < K_a$. Por el contrario, si la K_b del anión es menor que la K_a del catión, la disolución será ácida porque la hidrólisis del catión será mayor que la hidrólisis del anión.
- $K_b \approx K_a$. Si la K_a es aproximadamente igual que la K_b , la disolución será casi neutra.

En la tabla 15.7 se resume el comportamiento de las sales en disolución acuosa que se estudiaron en esta sección.

En el ejemplo 15.15 se muestra cómo predecir las propiedades ácido-base de las disoluciones de sales.

Tabla 15.7 Propiedades ácido-base de las sales

Tipo de sal	Ejemplos	Iones que se hidrolizan	pH de la disolución
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	NaCl, KI, KNO ₃ , RbBr, BaCl ₂	Ninguno	≈ 7
Catión de una base fuerte; anión de un ácido débil	CH ₃ COONa, KNO ₂	Anión	> 7
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃	Catión	< 7
Catión de una base débil; anión de un ácido débil	NH ₄ NO ₂ , CH ₃ COONH ₄ , NH ₄ CN	Anión y catión	< 7 si K _b < K _a ≈ 7 si K _b ≈ K _a > 7 si K _b > K _a
Catión pequeño con una carga muy elevada; anión de un ácido fuerte	AlCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃	Catión hidratado	< 7

Ejemplo 15.15 Prediga si cada una de las siguientes disoluciones será ácida, básica o casi neutra: a) NH₄I, b) CaCl₂, c) KCN, d) Fe(NO₃)₃.

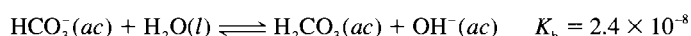
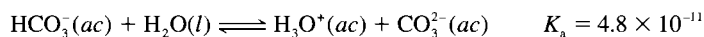
Razonamiento y solución Primero se separa la sal en el catión y el anión que la componen y a continuación se analiza la posible reacción de cada ion con el agua.

- El catión es NH₄⁺, que se hidroliza para producir NH₃ y H⁺. El anión I⁻ es la base conjugada del ácido fuerte HI. Por tanto, el I⁻ no se hidroliza y la disolución es ácida.
- El catión Ca²⁺ no se hidroliza. El anión Cl⁻ tampoco se hidroliza. La disolución será casi neutra.
- El catión K⁺ no se hidroliza. El CN⁻ es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza para formar OH⁻ y HCN. La disolución será básica.
- El Fe³⁺ es un ion metálico pequeño con una carga elevada y se hidroliza para producir iones H⁺. El ion NO₃⁻ no se hidroliza. Como consecuencia, la disolución será ácida.

Problema similar: 15.73.

Ejercicio Prediga el pH de las siguientes disoluciones de sales: a) LiClO₄, b) Na₃PO₄, c) Bi(NO₃)₃, d) NH₄CN.

Por último, se observa que algunos aniones pueden actuar como un ácido o como una base. Por ejemplo, el ion bicarbonato (HCO₃⁻) puede ionizarse o hidrolizarse como sigue (véase la tabla 15.5):



Debido a que K_b > K_a, se predice que la reacción de hidrólisis excederá al proceso de ionización. Por tanto, una disolución de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) será básica.

15.11 Propiedades ácido-base de los óxidos y los hidróxidos

Como se vio en el capítulo 8, los óxidos se clasifican como ácidos, básicos o anfóteros. Por tanto, un estudio de las reacciones ácido-base sin examinar las propiedades de estos compuestos quedaría incompleto.

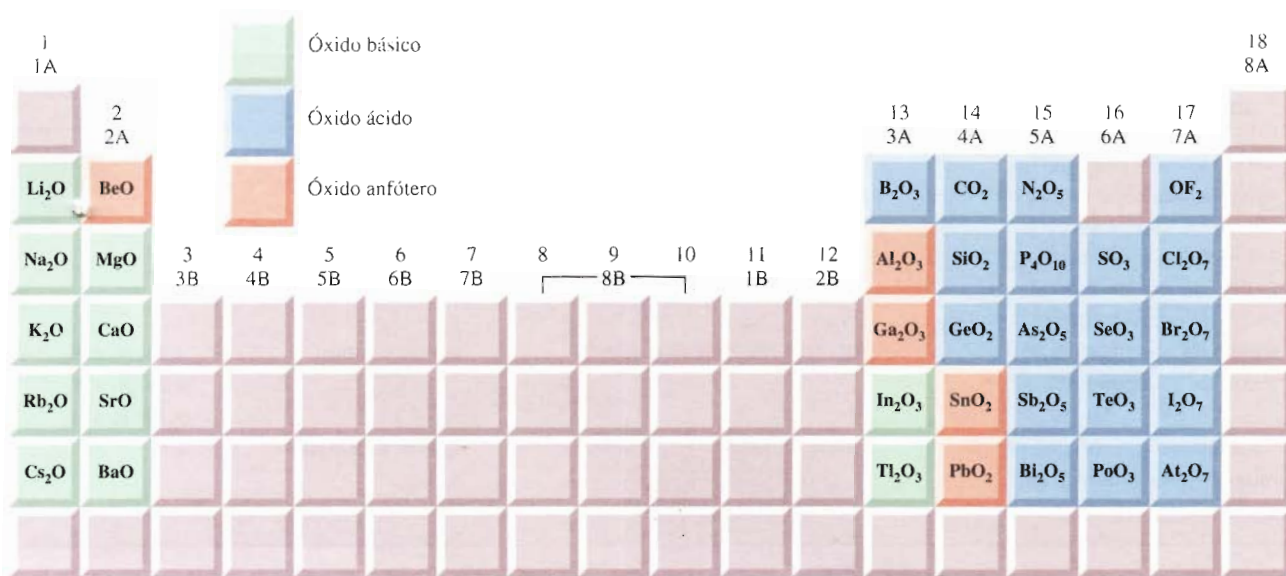
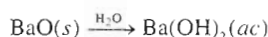
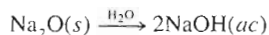


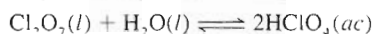
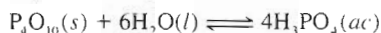
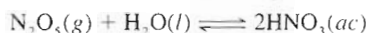
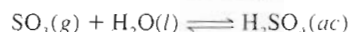
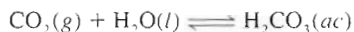
FIGURA 15.8 Óxidos de los elementos representativos en su estado de oxidación más alto.

En la figura 15.8 se muestran las fórmulas de numerosos óxidos de los elementos representativos en su estado de oxidación más alto. Observe que todos los óxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, con excepción del BeO, son básicos. El óxido de berilio y algunos óxidos metálicos de los grupos 3A y 4A son anfóteros. Los óxidos no metálicos de los elementos representativos con número de oxidación alto, son ácidos (por ejemplo, N₂O₅, SO₃ y Cl₂O₇), pero los óxidos de los elementos representativos con número de oxidación bajo (por ejemplo, CO y NO) no muestran propiedades ácidas medibles. No se conocen óxidos no metálicos que tengan propiedades básicas.

Los óxidos metálicos básicos reaccionan con el agua para formar hidróxidos metálicos:

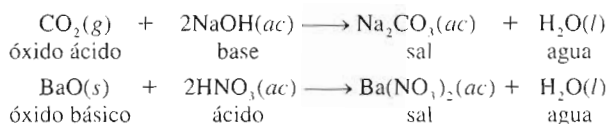


Las reacciones entre los óxidos ácidos y el agua son como sigue:



La reacción entre el CO₂ y el H₂O explica por qué cuando el agua pura se deja en contacto con el aire (que contiene CO₂) alcanza en forma gradual un pH de alrededor de 5.5 (figura 15.9). La reacción entre el SO₃ y el H₂O es altamente responsable de la lluvia ácida (figura 15.10).

Las reacciones que ocurren entre los óxidos ácidos y las bases, así como las que se dan entre los óxidos básicos y los ácidos, se parecen a las reacciones ácido-base ordinarias en las que los productos son una sal y agua:



En el capítulo 17 se analizarán las causas y los efectos de la lluvia ácida.



FIGURA 15.9 (Izquierda) Un vaso con agua al cual se le han agregado unas gotas del indicador azul de bromotimol. (Derecha) A medida que se agrega hielo seco al agua, el CO_2 reacciona para formar ácido carbónico, que vuelve ácida la disolución y cambia el color azul a amarillo.

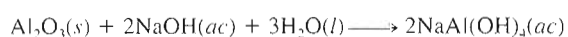


FIGURA 15.10 Un bosque dañado por la lluvia ácida.

Como se observa en la figura 15.8, el óxido de aluminio (Al_2O_3) es anfótero. Dependiendo de las condiciones de reacción, puede comportarse como un óxido ácido o como un óxido básico. Por ejemplo, el Al_2O_3 actúa como base con el ácido clorhídrico para producir una sal (AlCl_3) y agua:



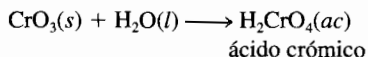
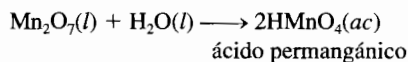
y actúa como ácido con el hidróxido de sodio:



Cuanto mayor es el número de oxidación del metal, el compuesto será más covalente; cuanto menor es el número de oxidación, el compuesto será más iónico.

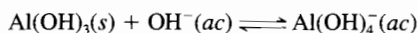
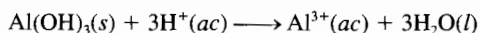
Observe que en esta última reacción sólo se forma una sal, el NaAl(OH)_4 [que contiene los iones Na^+ y Al(OH)_4^-]; no se produce agua. Sin embargo, esta reacción se clasifica como ácido-base porque el Al_2O_3 neutraliza al NaOH .

Algunos óxidos de los metales de transición, en los que el metal tiene un número de oxidación elevado, actúan como óxidos ácidos. Dos ejemplos comunes son el óxido de manganeso(VII) (Mn_2O_7) y el óxido de cromo(VI) (CrO_3); ambos reaccionan con el agua para producir ácidos:



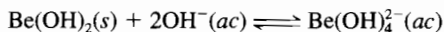
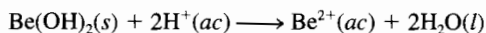
Hidróxidos básicos y anfóteros

Se ha visto que los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos [excepto el Be(OH)_2] tienen propiedades básicas. Los siguientes hidróxidos son anfóteros: Be(OH)_2 , Al(OH)_3 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Cu(OH)_2 , Zn(OH)_2 y Cd(OH)_2 . Por ejemplo, el hidróxido de aluminio reacciona tanto con ácidos como con bases:



Todos los hidróxidos anfóteros son insolubles.

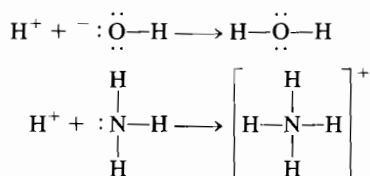
Es interesante hacer notar que el hidróxido de berilio, igual que el hidróxido de aluminio, es anfótero:



Éste es otro ejemplo de las reacciones diagonales que hay entre el berilio y el aluminio (véase la página 310).

15.12 Ácidos y bases de Lewis

Hasta aquí se han visto las propiedades ácido-base en función de la teoría de Brønsted. Por ejemplo, para que una sustancia se comporte como una base de Brønsted debe tener la capacidad de aceptar protones. Según esta definición tanto el ion hidróxido como el amoníaco son bases:

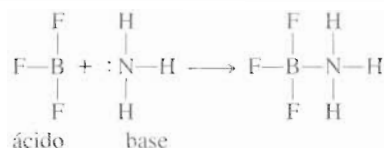


En cada caso, el átomo al cual se une el protón tiene al menos un par de electrones libres. Esta propiedad característica del OH^- , del NH_3 y de otras bases de Brønsted, sugiere una definición más general de ácidos y bases.

En 1932 el químico norteamericano G. N. Lewis formuló dicha definición. Definió lo que actualmente se denomina una **base de Lewis** como una sustancia que puede donar un par de electrones. Un **ácido de Lewis** es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones. Por ejemplo, en la protonación del amoníaco, el NH_3 actúa como una base de Lewis porque dona un par de electrones al protón H^+ , que actúa como un ácido de

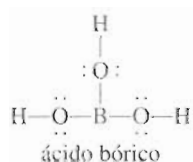
Lewis porque acepta el par de electrones. Por tanto, una reacción ácido-base de Lewis es aquella que implica la donación de un par de electrones de una especie a otra. Dicha reacción no produce una sal y agua.

La importancia del concepto de Lewis es que es mucho más general que otras definiciones. Las reacciones ácido-base de Lewis incluyen muchas reacciones en las que no participan ácidos de Brønsted. Considere, por ejemplo, la reacción entre el trifluoruro de boro (BF₃) y el amoníaco para formar un aducto como compuesto (figura 15.11):



En la sección 10.4 se vio que el átomo de B en el BF₃ tiene una hibridación sp². El orbital 2p vacío que no participó en la hibridación acepta el par de electrones del NH₃. Por tanto, el BF₃ funciona como un ácido de acuerdo con la definición de Lewis, aunque no contenga un protón ionizable. Observe que se forma un enlace covalente coordinado entre los átomos de B y de N, como sucede en todas las reacciones ácido base de Lewis.

Otro ácido de Lewis que contiene boro es el ácido bórico. El ácido bórico (un ácido débil que se utiliza para el lavado de los ojos) es un oxiácido con la siguiente estructura:

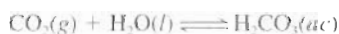


El ácido bórico no se ioniza en agua para producir un ion H⁺. Su reacción con el agua es:



En esta reacción ácido-base de Lewis, el ácido bórico acepta un par de electrones del ion hidróxido que se deriva de la molécula de H₂O.

La hidratación del dióxido de carbono para producir ácido carbónico



se entiende en el esquema de Lewis como sigue: la primera etapa implica la donación de uno de los pares electrónicos libres del átomo de oxígeno en el H₂O al átomo de carbono del CO₂. Un orbital del átomo de carbono se vacía para acomodar el par electrónico libre, desplazando el par de electrones del enlace pi C—O. Estos desplazamientos de electrones se indican por medio de flechas curvas.



Por tanto, el H₂O es una base de Lewis y el CO₂ es un ácido de Lewis. A continuación, se transfiere un protón al átomo de oxígeno que soporta una carga negativa, para formar el H₂CO₃.

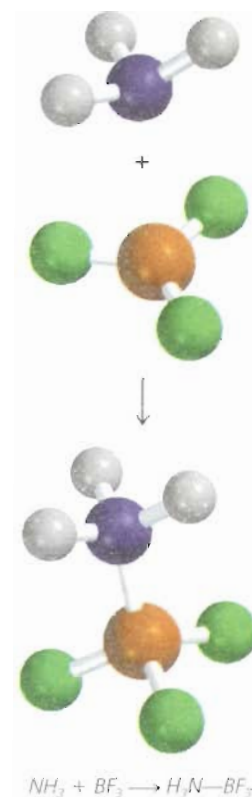


FIGURA 15.11 Una reacción ácido-base de Lewis entre BF₃ y NH₃.

La química en acción

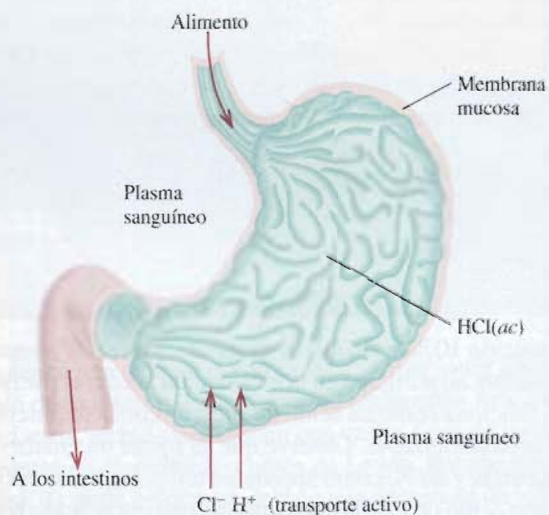
Antiácidos y el balance del pH en el estómago

Un adulto promedio produce diariamente entre 2 y 3 L de jugo gástrico. El jugo gástrico es un fluido digestivo delgado y ácido, secretado por las glándulas de la membrana mucosa que envuelve al estómago. Entre otras sustancias, contiene ácido clorhídrico. El pH del jugo gástrico es aproximadamente de 1,5, que corresponde a una concentración de ácido clorhídrico de 0,03 M, ¡una concentración tan alta como para disolver zinc metálico! ¿Cuál es el propósito de este medio tan ácido? ¿De dónde provienen los iones H^+ ? ¿Qué sucede cuando hay un exceso de iones H^+ en el estómago?

La figura que aparece a la derecha es un diagrama simplificado del estómago. La envoltura interior está formada por células parietales unidas por uniones estrechas. El interior de las células está protegido de los alrededores por las membranas celulares. Estas membranas permiten el paso de agua y de moléculas neutras hacia afuera y hacia adentro del estómago, pero por lo común impiden el movimiento de iones tales como H^+ , Na^+ , K^+ y Cl^- . Los iones H^+ provienen del ácido carbónico (H_2CO_3) que se forma como resultado de la hidratación del CO_2 , un producto final del metabolismo:



Estas reacciones ocurren en el plasma sanguíneo que irriga las células de la mucosa. Mediante un proceso conocido como *transporte activo*, los iones H^+ atraviesan la membrana hacia el interior del estómago. (Las enzimas ayudan a los procesos del transporte activo.) Para mantener el balance eléctrico, una cantidad igual de iones Cl^- también se mueve desde el plasma sanguíneo hacia el estómago. Una vez en el estómago, a la mayoría de estos iones les resulta imposible regresar por difusión al plasma sanguíneo a través de las membranas celulares.

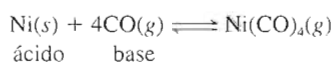
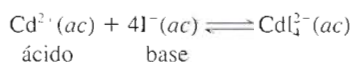
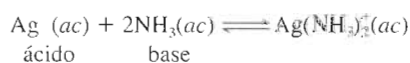


Un diagrama simplificado del estómago humano.

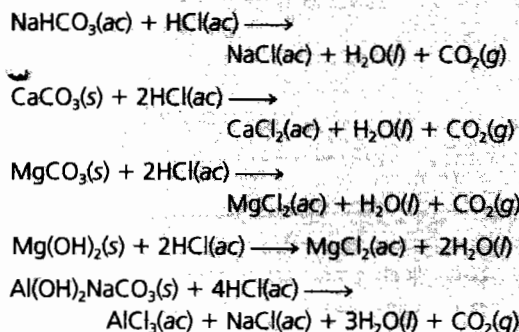
El propósito de un medio tan ácido dentro del estómago es digerir los alimentos y activar ciertas enzimas digestivas. Al comer se estimula la secreción de iones H^+ . Una pequeña fracción de estos iones se reabsorbe por la mucosa, lo que provoca diminutas hemorragias. Aproximadamente medio millón de células se renuevan cada minuto y un estómago sano se recubre completamente cada tres días, más o menos. Sin embargo, si el contenido de ácido es demasiado alto, la afluencia constante de los iones H^+ a través de la membrana de regreso al plasma sanguíneo puede causar contracción muscular, dolor, hinchazón, inflamación y sangrado.

Con un antiácido se reduce temporalmente la concentración de los iones H^+ en el estómago. La función principal de los antiácidos es neutralizar el exceso de HCl en el jugo gástrico. En la tabla de la página 639 se muestran los principios activos de algunos antiácidos

Otros ejemplos de reacciones ácido-base de Lewis son



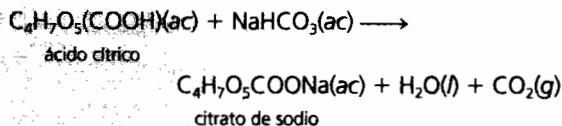
populares. Las reacciones por medio de las cuales se neutraliza el ácido estomacal son las siguientes:



Algunas preparaciones de antiácidos comerciales de uso común

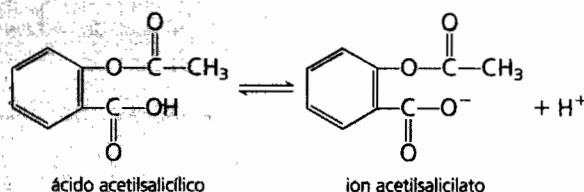
Nombre comercial	Principios activos
Alka-2	Carbonato de calcio
Alka-Seltzer	Aspirina, bicarbonato de sodio, ácido cítrico
Buferín	Aspirina, carbonato de magnesio, glicinato de aluminio
Aspirina-buferín	Aspirina, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio-glicina
Leche de magnesia	Hidróxido de magnesio
Roloids	Dihidroxicarbonato de aluminio y sodio
Tums	Carbonato de calcio

El CO₂ liberado en la mayoría de estas reacciones aumenta la presión gaseosa del estómago, provocando que la persona eructe. La efervescencia que ocurre cuando se disuelve en agua una tableta de Alka-Seltzer es causada por el dióxido de carbono, que se libera por la reacción entre el ácido cítrico y el bicarbonato de sodio (véase la página 601):



Esto ayuda a la dispersión de los ingredientes y también mejora el sabor de la disolución.

La mucosa del estómago también se daña por la acción de la aspirina, cuyo nombre químico es ácido acetilsalicílico. La aspirina es un ácido moderadamente débil:



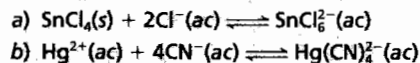
En presencia de una gran concentración de iones H⁺ en el estómago, este ácido permanece casi sin ionizar. El ácido acetilsalicílico es una molécula relativamente no polar y, como tal, tiene la capacidad de penetrar las barreras de las membranas, que también están hechas de moléculas no polares. Sin embargo, dentro de la membrana hay muchas pequeñas cavidades de agua y cuando una molécula de ácido acetilsalicílico entra a una de esas cavidades, se ioniza formando iones H⁺ y acetilsalicilato. Estas especies iónicas quedan atrapadas en las regiones internas de la membrana. La acumulación continua de iones por esta vía debilita la estructura de la membrana y puede causar sangrado. Por cada tableta de aspirina que se toma, se pierden alrededor de 2 mL de sangre, una cantidad que por lo general no se considera dañina. Sin embargo, la acción de la aspirina puede desencadenar sangrados importantes en algunos individuos. Es interesante observar que la presencia de alcohol hace que el ácido acetilsalicílico sea todavía más soluble en la membrana y, por consiguiente, favorece el sangrado.

Es importante observar que la hidratación de los iones metálicos en disolución es, en sí misma, una reacción ácido-base de Lewis. De este modo, cuando el sulfato de cobre(II) (CuSO₄) se disuelve en agua, cada ion Cu²⁺ está asociado con seis moléculas de agua, como Cu(H₂O)₆²⁺. En este caso, el ion Cu²⁺ actúa como el ácido y las moléculas de H₂O actúan como la base.

Aunque la definición de Lewis de ácidos y bases tiene una gran importancia por su generalidad, se habla comúnmente de “un ácido” y de “una base” en términos de la definición de Brønsted. En general, la expresión “ácido de Lewis” se utiliza para sustancias que pueden aceptar un par de electrones pero que no contienen átomos de hidrógeno ionizables.

La clasificación de ácidos y bases de Lewis se demuestra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 15.16 Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada una de las siguientes reacciones:

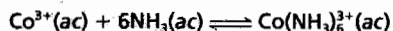


Razonamiento y solución A partir de las definiciones se observa que, en general, los cationes actúan como ácidos de Lewis, y los aniones como bases de Lewis.

- a) En esta reacción el SnCl_4 acepta dos pares de electrones de los iones Cl^- . Por tanto, el SnCl_4 es el ácido de Lewis y el Cl^- es la base de Lewis.
 b) Aquí, el ion Hg^{2+} acepta cuatro pares de electrones de los iones CN^- . Por tanto, el Hg^{2+} es el ácido de Lewis y el CN^- es la base de Lewis.

Problema similar: 15.90.

Ejercicio Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en la reacción



Ecuaciones clave

- $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ (15.2) Constante del producto iónico del agua.
- $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ (15.3) Definición del pH de una disolución.
- $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ (15.4) Definición del pOH de una disolución.
- $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$ (15.5) Otra forma de la ecuación (15.2).
- $\text{porcentaje de ionización} = \frac{\text{concentración del ácido ionizado en el equilibrio}}{\text{concentración inicial del ácido}} \times 100\%$ (15.6)
- $K_a K_b = K_w$ (15.7) Relación entre las constantes de ionización ácida y básica de un par conjugado ácido-base.

Resumen de hechos y conceptos

1. Los ácidos de Brønsted donan protones y las bases de Brønsted aceptan protones. Ésta es la definición a la que normalmente se refieren los términos “ácido” y “base”.
2. La acidez de una disolución acuosa se expresa como su pH, que se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno (en mol/L).
3. A 25°C, una disolución ácida tiene un pH < 7, una disolución básica tiene un pH > 7, y una disolución neutra tiene un pH = 7.
4. Los siguientes ácidos se clasifican como ácidos fuertes en disolución acuosa: HClO_4 , HI , HBr , HCl , H_2SO_4 (primera etapa de ionización) y HNO_3 . Las bases fuertes en disolución acuosa incluyen los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos (excepto el berilio).
5. La constante de ionización ácida K_a aumenta al incrementarse la fuerza del ácido. De forma semejante, la K_b expresa la fuerza de las bases.
6. El porcentaje de ionización es otra forma de medir la fuerza de los ácidos. Cuanto más diluida es una disolución de un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.
7. El producto de la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada es igual a la constante del producto iónico del agua.
8. Las fuerzas relativas de los ácidos se explican cualitativamente en términos de su estructura molecular.

9. La mayoría de las sales son electrólitos fuertes que se disocian por completo en sus iones cuando se disuelven. La reacción de estos iones con el agua, denominada hidrólisis de la sal, puede producir disoluciones ácidas o básicas. En la hidrólisis de una sal, las bases conjugadas de los ácidos débiles forman disoluciones básicas en tanto que los ácidos conjugados de las bases débiles producen disoluciones ácidas.
10. Los iones metálicos pequeños con cargas elevadas, como el Al^{3+} y el Fe^{3+} , se hidrolizan para formar disoluciones ácidas.
11. La mayoría de los óxidos pueden clasificarse como ácidos, básicos o anfóteros. Los hidróxidos metálicos pueden ser básicos o anfóteros.
12. Los ácidos de Lewis aceptan pares de electrones y las bases de Lewis donan pares de electrones. La expresión "ácido de Lewis" por lo general se utiliza para sustancias que están en posibilidad de aceptar pares de electrones pero que no contienen átomos de hidrógeno ionizables.

Palabras clave

Ácido de Lewis, p. 636	Base fuerte, p. 608	Constante del producto iónico, p. 604	Par conjugado ácido-base, p. 602
Ácido débil, p. 608	Constante de ionización ácida (K_a), p. 611	Hidrólisis de las sales, p. 628	pH, p. 605
Ácido fuerte, p. 607	Constante de ionización básica (K_b), p. 618		Porcentaje de ionización, p. 617
Base débil, p. 609			
Base de Lewis, p. 636			

Preguntas y problemas²

Ácidos y bases de Brønsted

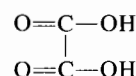
Preguntas de repaso

- 15.1 Defina los ácidos y bases de Brønsted. Dé un ejemplo de un par conjugado en una reacción ácido-base.
- 15.2 Para que una especie actúe como base de Brønsted, uno de sus átomos debe tener un par de electrones libre. Explique la razón de este requisito.

Problemas

- 15.3 Clasifique cada una de las siguientes especies como ácido o base de Brønsted, o como ambos: *a)* H_2O , *b)* OH^- , *c)* H_3O^+ , *d)* NH_3 , *e)* NH_4^+ , *f)* NH_2^- , *g)* NO_3^- , *h)* CO_3^{2-} , *i)* HBr , *j)* HCN .
- 15.4 Escriba las fórmulas de las bases conjugadas de los siguientes ácidos: *a)* HNO_2 , *b)* H_2SO_4 , *c)* H_2S , *d)* HCN , *e)* $HCOOH$ (ácido fórmico).
- 15.5 Identifique los pares conjugados ácido-base en cada una de las siguientes reacciones:
 - a)* $CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^-$
 - b)* $HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$
 - c)* $H_2PO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + NH_4^+$
 - d)* $HClO + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + ClO^-$
 - e)* $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
- 15.6 Escriba la fórmula del ácido conjugado de cada una de las siguientes bases: *a)* HS^- , *b)* HCO_3^- , *c)* CO_3^{2-} , *d)* $H_2PO_4^-$, *e)* HPO_4^{2-} , *f)* PO_4^{3-} , *g)* HSO_4^- , *h)* SO_4^{2-} , *i)* SO_3^{2-} .

- 15.7 El ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) tiene la siguiente estructura:



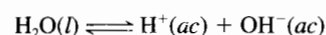
Una disolución de ácido oxálico contiene las siguientes especies en concentraciones variables: $C_2H_2O_4$, $C_2HO_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ y H^+ . *a)* Dibuje las estructuras de Lewis de $C_2HO_4^-$ y de $C_2O_4^{2-}$. *b)* ¿Cuáles de las cuatro especies anteriores pueden actuar sólo como ácidos, cuáles sólo como bases y cuáles como ácidos y como bases?

- 15.8 Escriba la fórmula de la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos: *a)* $CH_2ClCOOH$, *b)* HIO_4 , *c)* H_3PO_4 , *d)* $H_2PO_4^-$, *e)* HPO_4^{2-} , *f)* H_2SO_4 , *g)* HSO_4^- , *h)* HIO_3 , *i)* HSO_3^- , *j)* NH_4^+ , *k)* H_2S , *l)* HS^- , *m)* $HClO$.

Las propiedades ácido-base del agua

Preguntas de repaso

- 15.9 ¿Qué es la constante del producto iónico del agua?
- 15.10 Escriba una ecuación que relacione $[H^+]$ y $[OH^-]$ en disolución a 25°C.
- 15.11 La constante del producto iónico del agua es 1.0×10^{-14} a 25°C y 3.8×10^{-14} a 40°C. El proceso directo,



¿es endotérmico o exotérmico?

²A menos que se indique otra cosa, se supone que la temperatura es 25°C.

El pH: una medida de la acidez

Preguntas de repaso

- 15.12 Defina el pH. ¿Por qué los químicos prefieren hablar acerca de la acidez de una disolución en términos del pH, en vez de hacerlo en términos de la concentración del ion hidrógeno, [H⁺]?
- 15.13 El pH de una disolución es 6.7. Sólo a partir de esta aseveración, ¿se puede concluir que la disolución es ácida? Si no, ¿qué información adicional se necesita? ¿Es posible que el pH de una disolución tenga un valor de cero o ser negativo? De ser así, dé ejemplos para mostrar estos valores.
- 15.14 Defina el pOH. Escriba la ecuación que relaciona el pH con el pOH.

Problemas

- 15.15 Calcule la concentración de iones OH⁻ en una disolución de HCl 1.4 × 10⁻³ M.
- 15.16 Calcule la concentración de iones H⁺ en una disolución de NaOH 0.62 M.
- 15.17 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: a) HCl 0.0010 M, b) KOH 0.76 M.
- 15.18 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: a) Ba(OH)₂ 2.8 × 10⁻⁴ M, b) HNO₃ 5.2 × 10⁻⁴ M.
- 15.19 Calcule la concentración de iones hidrógeno, en mol/L, para las disoluciones con los siguientes valores de pH: a) 2.42, b) 11.21, c) 6.96, d) 15.00.
- 15.20 Calcule la concentración de iones hidrógeno, en mol/L, para cada una de las siguientes disoluciones: a) una disolución cuyo pH es 5.20, b) una disolución cuyo pH es 16.00, c) una disolución cuya concentración de hidróxido es 3.7 × 10⁻⁹ M.
- 15.21 Complete la siguiente tabla para una disolución:

pH	[H ⁺]	La disolución es
<7	<1.0 × 10 ⁻⁷ M	Neutra

- 15.22 Complete con la palabra *ácida*, *básica* o *neutra*, para las siguientes disoluciones:
 - a) pOH > 7; la disolución es
 - b) pOH = 7; la disolución es
 - c) pOH < 7; la disolución es
- 15.23 El pOH de una disolución es 9.40. Calcule la concentración de iones hidrógeno de la disolución.
- 15.24 Calcule el número de moles de KOH que hay en 5.50 mL de una disolución de KOH 0.360 M. ¿Cuál es el pOH de la disolución?
- 15.25 ¿Qué cantidad de NaOH (en gramos) se necesita para preparar 546 mL de una disolución con un pH de 10.00?
- 15.26 Se prepara una disolución disolviendo 18.4 g de HCl en 662 mL de agua. Calcule el pH de la disolución. (Suponga que el volumen permanece constante.)

Fuerza de los ácidos y de las bases

Preguntas de repaso

- 15.27 Explique cuál es el significado de la fuerza de un ácido.

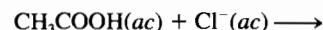
- 15.28 Sin remitirse al texto, escriba la fórmula de cuatro ácidos fuertes y cuatro ácidos débiles.
- 15.29 ¿Cuál es el ácido más fuerte y la base más fuerte que pueden existir en agua?
- 15.30 El H₂SO₄ es un ácido fuerte, pero el HSO₄⁻ es un ácido débil. Explique la diferencia de la fuerza de estas dos especies relacionadas.

Problemas

- 15.31 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido fuerte o débil: a) HNO₃, b) HF, c) H₂SO₄, d) HSO₄⁻, e) H₂CO₃, f) HCO₃⁻, g) HCl, h) HCN, i) HNO₂.
- 15.32 Clasifique cada una de las siguientes especies como una base débil o fuerte: a) LiOH, b) CN⁻, c) H₂O, d) ClO₄⁻, e) NH₂⁻.
- 15.33 ¿Cuál(es) de las siguientes aseveraciones concernientes a una disolución de un ácido débil HA 0.10 M es(son) cierta(s)?
 - a) El pH es 1.00.
 - b) [H⁺] ≥ [A⁻]
 - c) [H⁺] = [A⁻]
 - d) El pH es menor que 1.
- 15.34 ¿Cuál(es) de las siguientes aseveraciones concernientes a una disolución de un ácido fuerte HA 1.0 M es(son) cierta(s)?
 - a) [A⁻] > [H⁺]
 - b) El pH es 0.00.
 - c) [H⁺] = 1.0 M
 - d) [HA] = 1.0 M
- 15.35 Prediga la dirección que predomina en esta reacción:



- 15.36 Prediga si la siguiente reacción procederá de izquierda a derecha en una proporción medible:



Ácidos débiles y la constante de ionización ácida

Preguntas de repaso

- 15.37 ¿Qué indica la constante de ionización respecto de la fuerza de un ácido?
- 15.38 Señale los factores de los que depende la K_a de un ácido débil.
- 15.39 ¿Por qué por lo general no se registran los valores de K_a para los ácidos fuertes, como HCl y HNO₃? ¿Por qué es necesario especificar la temperatura cuando se dan los valores de K_a?
- 15.40 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto? a) HCOOH 0.40 M, b) HClO₄ 0.40 M, c) CH₃COOH 0.40 M.

Problemas

- 15.41 La K_a del ácido benzoico es 6.5 × 10⁻⁵. Calcule el pH de una disolución de ácido benzoico 0.10 M.
- 15.42 Se disuelve una muestra de 0.0560 g de ácido acético en la cantidad suficiente de agua para preparar 50.0 mL de disolución. Calcule las concentraciones de H⁺, CH₃COO⁻ y CH₃COOH en el equilibrio. (K_a para el ácido acético = 1.8 × 10⁻⁵.)

- 15.43 El pH de una disolución ácida es 6.20. Calcule la K_a del ácido. La concentración del ácido es 0.010 M.
- 15.44 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) cuyo pH, en el equilibrio, es 3.26?
- 15.45 Calcule el porcentaje de ionización del ácido benzoico en las siguientes concentraciones: a) 0.20 M, b) 0.00020 M.
- 15.46 Calcule el porcentaje de ionización del ácido fluorhídrico en las siguientes concentraciones: a) 0.60 M, b) 0.0046 M, c) 0.00028 M. Comente respecto de las tendencias.
- 15.47 En una disolución un ácido monoprotónico 0.040 M está ionizado en 14%. Calcule la constante de ionización del ácido.
- 15.48 a) Calcule el porcentaje de ionización de una disolución de ácido acetilsalicílico (aspirina) 0.20 M, que es monoprotónico, para el cual $K_a = 3.0 \times 10^{-4}$. b) El pH del jugo gástrico del estómago de cierto individuo es 1.00. Después de haber ingerido algunas tabletas de aspirina, la concentración de ácido acetilsalicílico en su estómago es de 0.20 M. Calcule el porcentaje de ionización del ácido en esas condiciones. ¿Qué efecto tiene el ácido no ionizado sobre las membranas que recubren el estómago? (Sugerencia: véase la sección "La química en acción" de la página 638.)

Bases débiles y la constante de ionización básica

Preguntas de repaso

- 15.49 Utilice el NH_3 para ejemplificar lo que se entiende por fuerza de una base.
- 15.50 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tendrá un pH más alto? a) NH_3 0.20 M, b) NaOH 0.20 M.

Problemas

- 15.51 Calcule el pH para cada una de las siguientes disoluciones: a) NH_3 0.10 M, b) C_5H_5N (piridina) 0.050 M.
- 15.52 El pH de una disolución de una base débil 0.30 M es 10.66. ¿Cuál es la K_b de la base?
- 15.53 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de amoníaco cuyo pH es 11.22?
- 15.54 En una disolución de NH_3 0.080 M, ¿qué porcentaje de NH_3 está presente como NH_4^+ ?

La relación entre las constantes de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas

Preguntas de repaso

- 15.55 Escriba la ecuación que relaciona la K_a de un ácido débil y la K_b de su base conjugada. Utilice el NH_3 y su ácido conjugado, NH_4^+ , para derivar la relación entre K_a y K_b .
- 15.56 ¿Qué se concluye respecto de las fuerzas relativas de un ácido débil y su base conjugada a partir de la relación $K_a K_b = K_w$?

Ácidos dipróticos y polipróticos

Preguntas de repaso

- 15.57 El ácido carbónico es un ácido diprótico. Explique qué significa.
- 15.58 Escriba todas las especies (excepto el agua) que están presentes en una disolución de ácido fosfórico. Indique cuáles especies pueden actuar como ácidos de Brønsted, cuáles

como bases de Brønsted y cuáles como ácido de Brønsted y como base de Brønsted.

Problemas

- 15.59 La primera y la segunda constantes de ionización de un ácido diprótico H_2A a cierta temperatura son K_{a1} y K_{a2} . ¿En qué condiciones se cumplirá que $[A^{2-}] = K_{a2}$?
- 15.60 Compare el pH de una disolución de HCl 0.040 M con el de una disolución de H_2SO_4 0.040 M.
- 15.61 ¿Cuáles son las concentraciones de HSO_4^- , SO_4^{2-} y H^+ en una disolución de $KHSO_4$ 0.20 M? (Sugerencia: el H_2SO_4 es un ácido fuerte; para el HSO_4^- , $K_a = 1.3 \times 10^{-2}$.)
- 15.62 Calcule las concentraciones de H^+ , HCO_3^- y CO_3^{2-} en una disolución de H_2CO_3 0.025 M.

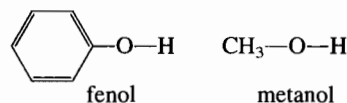
La estructura molecular y la fuerza de los ácidos

Preguntas de repaso

- 15.63 Señale cuatro factores que afectan la fuerza de un ácido.
- 15.64 ¿Cómo depende la fuerza de un oxiaácido de la electronegatividad y del número de oxidación del átomo central?

Problemas

- 15.65 Prediga la fuerza ácida de los siguientes compuestos: H_2O , H_2S y H_2Se .
- 15.66 Compare la fuerza de los siguientes pares de ácidos: a) H_2SO_4 y H_2SeO_4 , b) H_3PO_4 y H_3AsO_4 .
- 15.67 ¿Cuál de los siguientes ácidos es más fuerte: CH_3COOH o $CH_2ClCOOH$? Explique la elección. (Sugerencia: el cloro es más electronegativo que el hidrógeno. ¿Cómo puede verse afectada la ionización del ácido por la presencia del cloro?)
- 15.68 Considere los siguientes compuestos:



Experimentalmente se encuentra que el fenol es un ácido más fuerte que el metanol. Explique esta diferencia en función de las estructuras de las bases conjugadas. (Sugerencia: una base conjugada más estable favorece la ionización. En este caso, sólo una de las bases conjugadas puede estabilizarse por resonancia.)

Propiedades ácido-base de las sales en disolución

Preguntas de repaso

- 15.69 Defina la hidrólisis de una sal. Clasifique las sales de acuerdo con su efecto sobre el pH de una disolución.
- 15.70 Explique por qué los iones metálicos pequeños con cargas altas son capaces de hidrolizarse.
- 15.71 El Al^{3+} no es un ácido de Brønsted, pero el $Al(H_2O)_6^{3+}$ sí lo es. Explique la razón.
- 15.72 Especifique cuáles de las siguientes sales se hidrolizan: KF, $NaNO_3$, NH_4NO_2 , $MgSO_4$, KCN, C_6H_5COONa , RbI, Na_2CO_3 , $CaCl_2$, HCOOK.
- 15.73 Prediga el pH (> 7 , < 7 o ≈ 7) de las disoluciones acuosas que contienen las siguientes sales: a) KBr, b) $Al(NO_3)_3$, c) $BaCl_2$, d) $Bi(NO_3)_3$.

15.74 De los iones de los metales alcalinotérreos, ¿cuáles se hidrolizan?

Problemas

- 15.75 Cierta sal MX (que contiene los iones M⁺ y X⁻) se disuelve en agua y el pH de la disolución resultante es 7.0. ¿Puede concluirse algo respecto de la fuerza del ácido y de la base de los que se deriva la sal?
- 15.76 En un experimento, un estudiante encuentra que los valores del pH de las disoluciones de tres sales de potasio, KX, KY y KZ 0.10 M son 7.0, 9.0 y 11.0, respectivamente. Acomode los ácidos HX, HY y HZ en orden de fuerza ácida creciente.
- 15.77 Calcule el pH de una disolución de CH₃COONa 0.36 M.
- 15.78 Calcule el pH de una disolución de NH₄Cl 0.42 M.
- 15.79 Prediga el pH (> 7, < 7 o ≈ 7) de una disolución de NaHCO₃.
- 15.80 Prediga si una disolución que contiene la sal K₂HPO₄ será ácida, neutra o básica.

Óxidos e hidróxidos ácidos y básicos

Preguntas de repaso

- 15.81 Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos, anfóteros o neutros: a) CO₂, b) K₂O, c) CaO, d) N₂O₅, e) CO, f) NO, g) SnO₂, h) SO₃, i) Al₂O₃, j) BaO.
- 15.82 Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones entre: a) CO₂ y NaOH(ac), b) Na₂O y HNO₃(ac).

Problemas

- 15.83 Explique por qué los óxidos de los metales tienden a ser básicos si el número de oxidación del metal es bajo, y son ácidos cuando el número de oxidación del metal es alto. (*Sugerencia:* los compuestos metálicos en los que el número de oxidación de los metales es bajo, son más iónicos que aquellos en los que el número de oxidación de los metales es alto.)
- 15.84 Acomode los óxidos de cada uno de los siguientes grupos en orden de basicidad creciente: a) K₂O, Al₂O₃, BaO, b) CrO₃, CrO, Cr₂O₃.
- 15.85 El Zn(OH)₂ es un hidróxido anfótero. Escriba las ecuaciones iónicas balanceadas que muestren su reacción con a) HCl, b) NaOH [el producto es Zn(OH)₄²⁻].
- 15.86 El Al(OH)₃ es un compuesto insoluble. Se disuelve en un exceso de una disolución de NaOH. Escriba una ecuación iónica balanceada para esta reacción. ¿A qué tipo de reacción corresponde?

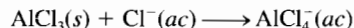
Ácidos y bases de Lewis

Preguntas de repaso

- 15.87 ¿Cuáles son las definiciones de ácidos y bases de Lewis? ¿Por qué son más generales que las definiciones de Brønsted?
- 15.88 En función de orbitales y distribuciones electrónicas, ¿qué debe estar presente en una molécula o ion para actuar como ácido de Lewis? (Utilice el H⁺ y el BF₃ como ejemplos.) ¿Qué debe estar presente para que una molécula o ion actúe como una base de Lewis? (Utilice el OH⁻ y el NH₃ como ejemplos.)

Problemas

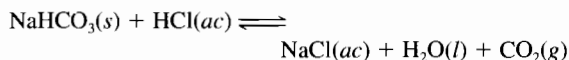
- 15.89 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido de Lewis o como una base de Lewis: a) CO₂, b) H₂O, c) I⁻, d) SO₂, e) NH₃, f) OH⁻, g) H⁺, h) BCl₃.
- 15.90 Describa la siguiente reacción de acuerdo con la teoría de ácidos y bases de Lewis:



- 15.91 ¿Cuál debe ser considerado un ácido de Lewis más fuerte: a) BF₃ o BCl₃, b) Fe²⁺ o Fe³⁺? Explique.
- 15.92 Todos los ácidos de Brønsted son ácidos de Lewis, pero la aseveración contraria no es cierta. Dé dos ejemplos de ácidos de Lewis que no sean ácidos de Brønsted.

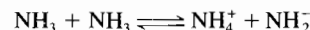
Problemas adicionales

- 15.93 La K_a del ácido fórmico es 1.7 × 10⁻⁴ a 25°C. ¿El ácido será más fuerte o más débil a 40°C? Explique.
- 15.94 Una reacción característica entre un antiácido y el ácido clorhídrico del jugo gástrico es



Calcule el volumen de CO₂ (en L) generado a partir de 0.350 g de NaHCO₃ y jugo gástrico en exceso a 1.00 atm y 37.0°C.

- 15.95 ¿En cuál de los siguientes casos la adición de un volumen igual de NaOH 0.50 M produciría una disolución con menor pH? a) agua, b) HCl 0.30 M, c) KOH 0.70 M, d) NaNO₃ 0.40 M.
- 15.96 El pH de una disolución de un ácido monoprótico 0.0642 M es 3.86. ¿Se trata de un ácido fuerte?
- 15.97 Al igual que el agua, el amoníaco líquido presenta auto-ionización:



a) Identifique los ácidos de Brønsted y las bases de Brønsted en esta reacción. b) ¿Cuáles especies corresponden a H⁺ y OH⁻ y cuál es la condición para una disolución neutra?

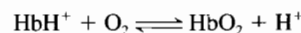
- 15.98 Sean HA y HB dos ácidos débiles, aunque HB es el más fuerte de los dos. ¿Será necesario mayor volumen de una disolución de NaOH 0.10 M para neutralizar 50.0 mL de HB 0.10 M que para neutralizar 50.0 mL de HA 0.10 M?
- 15.99 Una disolución contiene un ácido débil monoprótico HA y su sal de sodio NaA, ambas en una concentración 0.1 M. Demuestre que [OH⁻] = K_w/K_a.
- 15.100 Los tres óxidos de cromo comunes son CrO, Cr₂O₃ y CrO₃. Si el Cr₂O₃ es anfótero, ¿qué se puede decir respecto de las propiedades ácido-base del CrO y del CrO₃?
- 15.101 Utilice los datos de la tabla 15.3 para calcular la constante de equilibrio para la siguiente reacción:

$$HCOOH(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons HCOO^-(ac) + H_2O(l)$$
- 15.102 Utilice los datos de la tabla 15.3 para calcular la constante de equilibrio de la siguiente reacción:

$$CH_3COOH(ac) + NO_2^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HNO_2(ac)$$

- 15.103** La mayoría de los hidruros de los metales del grupo 1A y del grupo 2A son iónicos (las excepciones son BeH_2 y MgH_2 , que son compuestos covalentes). *a)* Describa la reacción entre el ion hidruro (H^-) y el agua, en función de una reacción ácido-base de Brønsted. *b)* La misma reacción también puede clasificarse como una reacción redox. Identifique los agentes oxidante y reductor.
- 15.104** Calcule el pH de una disolución de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 0.20 M.
- 15.105** La novocaína, utilizada por los dentistas como anestésico local, es una base débil ($K_b = 8.91 \times 10^{-6}$). ¿Cuál es la proporción de la concentración de la base y su ácido en el plasma sanguíneo (pH = 7.40) de un paciente?
- 15.106** ¿Cuál de las siguientes es una base más fuerte: NF_3 o NH_3 ? (*Sugerencia:* el F es más electronegativo que el H.)
- 15.107** ¿Cuál de las siguientes es una base más fuerte: NH_3 o PH_3 ? (*Sugerencia:* el enlace N—H es más fuerte que el enlace P—H.)
- 15.108** El producto iónico del D_2O es 1.35×10^{-15} a 25°C. *a)* Calcule el pD si $\text{pD} = -\log [\text{D}^+]$. *b)* ¿Para qué valores de pD será ácida una disolución en D_2O ? *c)* Derive una relación entre pD y pOD.
- 15.109** Dé un ejemplo de *a)* un ácido débil que contenga átomos de oxígeno, *b)* un ácido débil que no contenga átomos de oxígeno, *c)* una molécula neutra que se comporte como un ácido de Lewis, *d)* una molécula neutra que se comporte como una base de Lewis, *e)* un ácido débil que contenga dos átomos de H ionizables, *f)* un par conjugado ácido-base en el que ambos reaccionen con HCl para formar dióxido de carbono gaseoso.
- 15.110** ¿Cuál es el pH de 250.0 mL de una disolución acuosa que contiene 0.616 g del ácido trifluorometanosulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), que es un ácido fuerte?
- 15.111** *a)* Utilice el modelo de RPECV para predecir la geometría del ion hidronio H_3O^+ . *b)* El átomo de O del H_2O tiene dos pares de electrones libres y, en principio, puede aceptar dos iones H^+ . Explique por qué no existe la especie H_4O^{2+} . De existir, ¿cuál sería su geometría?
- 15.112** El HF es un ácido débil, pero su fuerza aumenta con la concentración. Explique. (*Sugerencia:* el F^- reacciona con el HF para formar HF_2^- . La constante de equilibrio de esta reacción es 5.2 a 25°C.)
- 15.113** Cuando el cloro reacciona con el agua, la disolución resultante es ligeramente ácida y reacciona con el AgNO_3 para producir un precipitado blanco. Escriba las ecuaciones balanceadas que representen estas reacciones. Explique por qué los fabricantes de blanqueadores domésticos agregan bases como el NaOH a sus productos para aumentar su eficacia.
- 15.114** Cuando la concentración de un ácido fuerte no es sustancialmente mayor que 1.0×10^{-7} M, debe tomarse en cuenta la ionización del agua para el cálculo del pH de la disolución. *a)* Derive una expresión para el pH de una disolución de un ácido fuerte, que incluya la contribución de iones $[\text{H}^+]$ provenientes del H_2O . *b)* Calcule el pH de una disolución de HCl 1.0×10^{-7} M.
- 15.115** La hemoglobina (Hb) es una proteína sanguínea responsable del transporte de oxígeno. Puede existir en forma

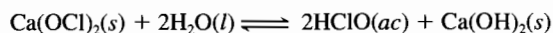
protonada como HbH^+ . La unión con el oxígeno se representa según la ecuación simplificada



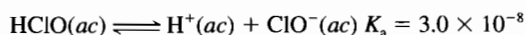
- a)* ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en los pulmones, en donde la concentración de oxígeno es más elevada? *b)* En los tejidos corporales, donde las células liberan dióxido de carbono como resultado del metabolismo, la sangre es más ácida debido a la formación de ácido carbónico. ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en estas condiciones? *c)* Cuando una persona padece de hiperventilación, disminuye la concentración de CO_2 en su sangre. ¿Cómo afecta esto el equilibrio anterior? Con frecuencia, se le aconseja a una persona con hiperventilación que respire dentro de una bolsa de papel. ¿Por qué esta acción ayuda a la persona?
- 15.116** Calcule la concentración de todas las especies en una disolución de H_3PO_4 0.100 M.
- 15.117** En fase de vapor, las moléculas del ácido acético se asocian, en cierta proporción, para formar dímeros:
- $$2\text{CH}_3\text{COOH}(g) \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COOH})_2(g)$$
- A 51°C la presión de vapor de un sistema de ácido acético es 0.0342 atm en un matraz de 360 mL. El vapor se condensa y se neutraliza con 13.8 mL de NaOH 0.0568 M. *a)* Calcule el grado de disociación (α) del dímero en estas condiciones:
- $$(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH}$$
- (*Sugerencia:* véase el problema 14.73 para el procedimiento general.) *b)* Calcule la constante de equilibrio K_p para la reacción de *a)*.
- 15.118** Calcule la concentración de todas las especies en una disolución de Na_2CO_3 0.100 M.
- 15.119** La constante de la ley de Henry para el CO_2 a 38°C es 2.28×10^{-3} mol/L · atm. Calcule el pH de una disolución de CO_2 a 38°C que esté en equilibrio con el gas a una presión parcial de 3.20 atm.
- 15.120** El ácido cianhídrico (HCN) es un ácido débil y un compuesto venenoso y mortal; se utiliza en estado gaseoso (como cianuro de hidrógeno) en la cámara de gases. ¿Por qué es peligroso poner en contacto el cianuro de sodio con ácidos (como el HCl) sin una ventilación apropiada?
- 15.121** ¿Cuántos gramos de NaCN se necesitan disolver en agua para obtener exactamente 250 mL de una disolución con un pH de 10.00?
- 15.122** Una disolución de ácido fórmico (HCOOH) tiene un pH de 2.53. ¿Cuántos gramos de ácido fórmico hay en 100.0 mL de la disolución?
- 15.123** Calcule el pH de 1 L de una disolución que contiene 0.150 moles de CH_3COOH y 0.100 moles de HCl.
- 15.124** Una muestra de 1.87 g de Mg reacciona con 80.0 mL de una disolución de HCl cuyo pH es -0.544. ¿Cuál es el pH de la disolución una vez que ha reaccionado todo el Mg? Suponga que el volumen permanece constante.
- 15.125** Suponga que se le proporcionan dos recipientes: uno contiene una disolución acuosa de un ácido fuerte (HA), y el otro una disolución acuosa de un ácido débil (HB), a la misma concentración. Describa cómo compararía la fuerza

de estos dos ácidos mediante *a*) la medición del pH, *b*) la medición de la conductividad eléctrica, *c*) el estudio de la velocidad del desprendimiento de hidrógeno gaseoso cuando se hacen reaccionar estas disoluciones con un metal activo, como Mg o Zn.

- 15.126** Utilice el principio de Le Châtelier para predecir el efecto de los siguientes cambios sobre la proporción de la hidrólisis de una disolución de nitrito de sodio (NaNO_2): *a*) cuando se agrega HCl, *b*) cuando se agrega NaOH, *c*) cuando se agrega NaCl, *d*) se diluye la disolución.
- 15.127** Describa la hidratación del SO_2 como una reacción ácido-base de Lewis. (*Sugerencia*: consulte el estudio de la hidratación del CO_2 de la página 637.)
- 15.128** El desagradable olor del pescado se debe principalmente a compuestos orgánicos (RNH_2) que contienen un grupo amino $-\text{NH}_2$, donde R representa al resto de la molécula. Las aminas, al igual que el amoníaco, son bases. Explique por qué al poner un poco de jugo de limón sobre el pescado se reduce su olor, en gran medida.
- 15.129** Una disolución de metilamina (CH_3NH_2) tiene un pH de 10.64. ¿Cuántos gramos de metilamina hay en 100.0 mL de la disolución?
- 15.130** Una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.400 M se congela a -0.758°C . Calcule la K_a del ácido a dicha temperatura. (*Sugerencia*: suponga que la molaridad es igual a la molalidad. Haga los cálculos con tres cifras significativas y redondee a dos para el valor de K_a .)
- 15.131** Tanto el ion amiduro (NH_2^-) como el ion nitruro (N^{3-}) son bases más fuertes que el ion hidróxido y, por tanto, no existen en disoluciones acuosas. *a*) Escriba ecuaciones que muestren las reacciones de estos iones con el agua e identifique el ácido y la base de Brønsted en cada caso. *b*) ¿Cuál de las dos es una base más fuerte?
- 15.132** La concentración del dióxido de azufre atmosférico (SO_2) en cierta región es 0.12 ppm en volumen. Calcule el pH del agua de lluvia como consecuencia de este contaminante. Suponga que la disolución del SO_2 no cambia su presión.
- 15.133** El hipoclorito de calcio [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$] se utiliza como desinfectante para las albercas. Cuando se disuelve en agua produce ácido hipocloroso



el cual se ioniza como sigue:



Tanto el HClO como el ClO^- son agentes oxidantes fuertes por lo que son capaces de matar a las bacterias destruyendo sus componentes celulares. Sin embargo, una concentración demasiado elevada de HClO causa irritación ocular a los nadadores y, una concentración muy alta de ClO^- hace que los iones se descompongan con la luz solar. El pH recomendado para el agua de las albercas es de 7.8. Calcule el porcentaje de las especies anteriores presentes en este pH.

- 15.134** Explique la acción de la sal de olor, que es el carbonato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$]. (*Sugerencia*: la delgada capa de la disolución acuosa que recubre el conducto nasal es ligeramente básica.)
- 15.135** Aproximadamente la mitad del ácido clorhídrico que se produce anualmente en Estados Unidos (3 000 millones de libras) se utiliza para la limpieza de metales. Este proceso implica la remoción de las capas de óxido metálico de la superficie de modo que quede preparada para el acabado con recubrimientos. *a*) Escriba la ecuación global y la ecuación iónica neta para la reacción entre el óxido de hierro(III), que representa la capa de herrumbre del hierro, con el HCl. Identifique el ácido y la base de Brønsted. *b*) El ácido clorhídrico también se utiliza para eliminar el sarro (principalmente formado por CaCO_3) de las tuberías para agua (véase la página 112). El ácido clorhídrico reacciona con el carbonato de calcio en dos etapas; en la primera etapa se forma el ion bicarbonato que, posteriormente, reacciona para formar dióxido de carbono. Escriba las ecuaciones para estas dos etapas y para la reacción total. *c*) El ácido clorhídrico se utiliza en la recuperación de petróleo del subsuelo. Debido a que disuelve las rocas (principalmente de CaCO_3), el petróleo fluye con mayor facilidad. Durante un proceso se inyecta en un pozo petrolero una disolución al 15% (en masa) de HCl para disolver las rocas. Si la densidad de la disolución del ácido es 1.073 g/mL, ¿cuál es el pH de la disolución?

Respuestas a los ejercicios

- 15.1** 1) H_2O (ácido) y OH^- (base); 2) HCN (ácido) y CN^- (base).
15.2 $7.7 \times 10^{-15} \text{ M}$. **15.3** 0.12. **15.4** $4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$. **15.5** 7.40. **15.6** 12.56. **15.7** Menor que 1. **15.8** 2.09. **15.9** 2.2×10^{-6} . **15.10** 12.03.
15.11 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] = 0.11 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{HO}_4^-] = 0.086 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.086 \text{ M}$. **15.12** H_3PO_3 . **15.13** 8.58. **15.14** 3.09. **15.15** *a*) $\text{pH} \approx 7$, *b*) $\text{pH} > 7$, *c*) $\text{pH} < 7$, *d*) $\text{pH} > 7$. **15.16** Ácido de Lewis: Co^{3+} ; base de Lewis: NH_3 .