



CAPÍTULO 16

Equilibrios ácido-base

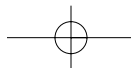
TERCERA PARTE

LA APLICACIÓN

TEMARIO

CON ESCEPTICISMO: Es lo mismo pero no es igual 572	¿COMO SE RESUELVE?: pH de una disolución amortiguadora 592
ÁCIDOS Y BASES DE BRÖNSTED 572	TE TOCA A TI: pH de una disolución amortiguadora 593
Naturaleza del agua y definición de pH 573	Predominio de especies en función del pH 593
¿CÓMO SE RESUELVE?: El pH 575	TE TOCA A TI: Predominio de especies 594
TE TOCA A TI: pH y concentraciones 577	PROPIEDADES ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA 594
Medición del pH 577	Ácidos binarios 594
DESCÚBRELO TÚ: La fuerza de los ácidos 577	TE TOCA A TI: Energía de enlace y la fuerza ácida 594
Ácidos y bases fuertes y débiles, K_a y K_b 578	Ácidos ternarios 595
TE TOCA A TI: Fuerza relativa de los ácidos y las bases 581	Ácidos orgánicos 595
pH de ácidos y bases débiles 581	Cationes metálicos 596
¿CÓMO SE RESUELVE?: pH de una disolución de un ácido débil 581	EN EQUIPO: Acidez de cationes metálicos 598
TE TOCA A TI: pH de una disolución de un ácido débil 582	DESCÚBRELO TÚ: Acidez de cationes metálicos 599
DESCÚBRELO TÚ: El pH del agua común 582	TE TOCA A TI: Acidez de cationes metálicos 601
Ácidos polipróticos y anfóteros 583	Basicidad de los oxoaniones 601
Reacciones entre ácidos y bases 584	DESCÚBRELO TÚ: Basicidad de los oxoaniones 602
¿CÓMO SE RESUELVE? Constantes de equilibrio en reacciones ácido-base 585	Una aplicación: Solubilidad de sales 604
TE TOCA A TI: Constantes de equilibrio en reacciones ácido-base 585	TE TOCA A TI: Solubilidad de sales 605
¿CÓMO SE RESUELVE? Constantes de equilibrio 587	ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS 605
EN EQUIPO: Constantes de equilibrio 587	PROBLEMAS Y EJERCICIOS 606
CTS Salud: Los ácidos de la vida 587	BIBLIOGRAFÍA 608
Disoluciones amortiguadoras 590	
DESCÚBRELO TÚ: Disoluciones amortiguadoras 590	





572 TERCERA PARTE La aplicación



CON ESCEPTICISMO:

Es lo mismo pero no es igual

Cuando de la materia se trata, parece que la naturaleza ha hecho divisiones *por pares*. Así encontramos a los fenómenos, que son químicos o son físicos; a los elementos, que son metales o no metales; a las sustancias, que son polares o no polares, puras o mezclas, ácidas o básicas.

¿De dónde sale el empeño de la naturaleza por “aparear” las cosas, de manera que se distingan pero a la vez se complementen? ¿Será ésta una necesidad para que las sustancias reaccionen?

Una de las novelas de Goethe, “Afinidades electivas”, constituye una de las pocas obras literarias cuyo tema principal es una teoría química: la idea de las afinidades electivas, que sugiere que ciertas entidades químicas poseen una particular y definible “química” entre sí. ¿Será esto cierto, o sólo forma parte del tema de una divertida novela?

Dicen que en este mundo todos tenemos nuestra media naranja. Si lo pensamos así, los ácidos son las medias naranjas de las bases, los oxidantes de los reductores, los metales de los no metales. Si no hubiera contrarios, no existirían las medias naranjas ni las naranjas completas. La división es una necesidad para explicar la reactividad química, como la “teoría de las naranjas” intenta analizar las relaciones humanas. ¿Será esta la única forma existente, la de acomodar por pares, de analizar y entender la reactividad química? ¿Para qué necesitamos que las sustancias sean ácidas o básicas? ¿Es esto sólo un nombre o hay algo fundamental que hace diferentes a las sustancias, como hay cosas esenciales que distinguen a hombres de mujeres?

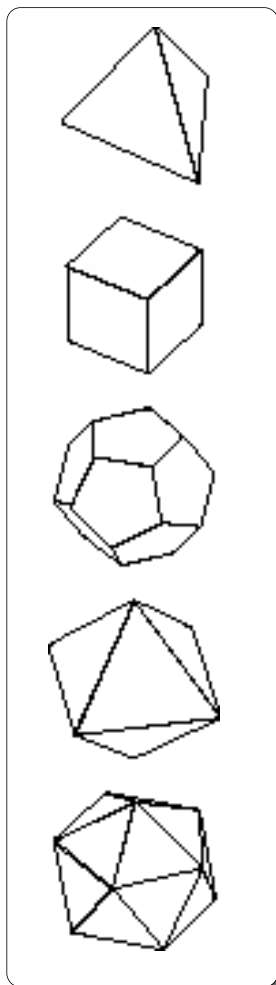


Figura 16.1

Todas son figuras geométricas, pero no todas las figuras geométricas son iguales.

ÁCIDOS Y BASES DE BRÖNSTED

Como ya se mencionó en el capítulo 5, desde la antigüedad se clasificó a un tipo de sustancias como ácidos y a otro como bases o álcalis, aunque fue a finales del siglo XIX cuando Svante Arrhenius formuló la primera definición de ácidos y bases que se apoyaba en la estructura de estas sustancias. En la definición de Arrhenius entramos al microcosmos para nombrar a los ácidos y a las bases: un ácido es una sustancia capaz de ionizarse para ceder iones H^+ ; y una base es una sustancia capaz de ionizarse para ceder iones OH^- .

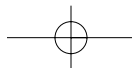
Arrhenius:

Un ácido es una sustancia capaz de ceder iones H^+ , una base es una sustancia capaz de ceder iones OH^- .



Figura 16.2

Svante A. Arrhenius (1859-1927). Químico sueco conocido por su teoría de la disociación en iones de los electrolitos. En 1889 hizo otra contribución importante al proponer una ecuación para la constante de velocidad de reacción, creando el concepto de “Energía de activación”. Se convirtió, junto con van’t Hoff y Ostwald en uno de los fundadores de la fisicoquímica. Recibió el Premio Nobel de química en 1903.

**Figura 16.3**

Johannes N. Brønsted (1879-1947). Químico danés que propuso una definición más adecuada de los ácidos y las bases, como donadores y aceptores de protones.

Esta definición fue un gran avance, pero con ella no se puede explicar el comportamiento básico de sustancias como el amoníaco, NH_3 , o el carbonato de sodio Na_2CO_3 , que siendo plenamente reconocidas como bases, no poseen en su estructura iones OH^- .

El problema fue resuelto por el danés Johannes Brønsted (ver figura 16.3) y por el inglés Thomas Lowry, quienes de manera independiente propusieron en 1923 una nueva teoría.

En esta teoría, conocida como de Brønsted-Lowry, el ácido se define igual que en la teoría de Arrhenius, como un donador de iones H^+ , pero las bases se definen como sustancias capaces de aceptar iones H^+ , lo que permite incluir a muchas sustancias básicas que no cumplen con la definición de Arrhenius.

Brønsted-Lowry:

Un ácido es una sustancia capaz de ceder iones H^+ , una base es una sustancia capaz de aceptar iones H^+ .

Por ejemplo el amoníaco, NH_3 , es una base de Brønsted-Lowry que al reaccionar con agua acepta un protón, produciéndose un ion amonio, NH_4^+ , y un hidróxido, OH^- :



De esta misma reacción podemos concluir además que el agua actúa como un donador de iones H^+ (protones), es decir, como un ácido de Brønsted-Lowry.

Podemos mirar también la reacción inversa, según la cual el NH_4^+ dona un protón al OH^- para dar NH_3 y H_2O , por lo cual, según esta reacción, el NH_4^+ actúa como ácido y el OH^- como base. Por ello es que en este tipo de reacciones, se define al NH_3 con el NH_4^+ , como un *par conjugado ácido-base*, al igual que el H_2O con el ion OH^- como otro par conjugado ácido-base. Se dice que el NH_3 es la *base conjugada* del ácido NH_4^+ , o que el NH_4^+ es el *ácido conjugado* de la base NH_3 .

Veamos otro ejemplo. El ácido acético reacciona con el agua de la siguiente manera:



El CH_3COOH cede un protón al agua, por tanto es un ácido, y en este caso, el agua, que acepta el protón, actúa como una base. La base conjugada del ácido acético es el ión acetato y el ácido conjugado del agua es el ion hidronio (H_3O^+), pues éste es un donador de protones hacia el ion acetato en la reacción inversa.

Con estos dos ejemplos es claro que el agua puede actuar como ácido o como base, depende de con quién se enfrente.

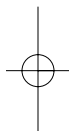
Naturaleza del agua y definición de pH

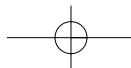
El agua es el disolvente por excelencia. Esto se debe en parte a que el agua puede actuar como un aceptor o como un donador de protones. Cuando el agua se enfrenta con una sustancia ácida actúa como base. Si se encuentra con una sustancia básica, actuará como un ácido. Esta capacidad dual es la que permite que en el agua se dé un proceso conocido como autoionización.

La autoionización del agua es una reacción de las moléculas de agua con ellas mismas, como se indica:



Esta reacción se conoce como autoionización porque dos moléculas de agua se separan en iones cuando reaccionan entre sí. El ion hidronio (H_3O^+) representa a un H^+ aso-





574 TERCERA PARTE La aplicación

ciado con una molécula de agua, que es lo que precisamente se encuentra en la disolución. En la actualidad se sabe que el ion H^+ en una disolución acuosa siempre se encuentra asociado con al menos una molécula de agua, formando iones H_3O^+ , pero también puede asociarse con más moléculas de agua y formar iones H_5O_2^+ . Sin embargo, es común escribir el equilibrio anterior simplemente como:



Esta reacción está en equilibrio y tiene asociada una constante. La constante de equilibrio para esta reacción puede escribirse como:

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

Una forma de conocer la cantidad de iones que se producen por la auto-ionización del agua es a través de medir la conductividad eléctrica. Al realizar mediciones de conductividad eléctrica en muestras de agua químicamente pura, se conoce que la cantidad de iones presentes en ella es muy pequeña, es decir que esta reacción de auto-ionización es muy poco cuantitativa. Como la fracción de moléculas de agua que producen iones H^+ y OH^- es muy pequeña, significa que casi toda el agua presente permanece como moléculas de agua. Eso permite suponer que la concentración de agua no cambia. En la ecuación del equilibrio químico suponemos que $[\text{H}_2\text{O}]$ es una constante. Si multiplicamos ambos lados de la ecuación por $[\text{H}_2\text{O}]$, obtenemos una nueva constante,

$$K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2.$$

Al producto $K_{eq}[\text{H}_2\text{O}]$ podemos llamarlo K_w . Su valor a 25°C se determina experimentalmente, y es igual a $1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$.

Como por cada ion H^+ que se produce se forma necesariamente un ion OH^- , la concentración de iones H^+ en agua pura debe ser idéntica a la concentración de iones OH^- .

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

Con la constante de equilibrio se sabe cuánto vale el producto de la concentración de H^+ y OH^- ,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

Estas dos ecuaciones nos permiten calcular la concentración de cada ion en el agua,

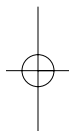
$$[\text{H}^+][\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

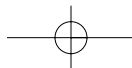
$$[\text{H}^+]^2 = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} (\text{mol/L}) = [\text{OH}^-].$$

Esta concentración de iones es para el agua pura y neutra. Si la concentración de iones H^+ es mayor que la concentración de iones OH^- , se dice que se tiene una *disolución ácida*. Si, por el contrario la concentración de OH^- es mayor que la de H^+ , se dice que se tiene una *disolución básica o alcalina*.

La constante de equilibrio asociada con la auto-ionización del agua nos permite calcular la concentración de iones H^+ y OH^- en la disolución. En una disolución ácida habrá mayor concentración de H^+ que de OH^- . En una disolución básica, la concentración de iones OH^- será mayor que la de H^+ . En el agua pura existe exactamente la misma concentración de ambos iones.



CAPÍTULO 16 Equilibrios ácido-base **575**

Como el valor de K_w es constante, es posible conocer la concentración de OH^- para una concentración dada de H^+ y viceversa. Si, por ejemplo, la concentración de OH^- es igual a $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$$[\text{H}^+][1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}] = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1 \times 10^{-5} (\text{mol/L})} = 1 \times 10^{-9} (\text{mol/L})$$

Como los valores de las concentraciones de H^+ suelen ser cantidades muy pequeñas y poco cómodas de manejar, se utiliza una medida más práctica, basada en la definición que diera el danés Søren P.L. Sørensen en 1909:

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

El pH de una disolución es el menos logaritmo de la concentración de iones H^+ .

En el ejemplo anterior, en el que la concentración de H^+ es igual a $1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, se puede calcular el pH

$$\text{pH} = -\log(10^{-9})$$

$$\text{pH} = -(-9)$$

$$\text{pH} = 9$$

El valor del pH está relacionado con la concentración de iones H^+ que hay en una disolución, con la ventaja de ser más fácil de manejar que la concentración de H^+ .



¿CÓMO SE RESUELVE? El pH

- a)** ¿Cuál es el pH de una disolución cuya concentración de iones H^+ es 0.025 M ?
- b)** ¿Cuál es la concentración de H^+ en una disolución de $\text{pH} = 5.3$?
- a)** Se sabe que $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Sustituimos el valor de la concentración que tenemos como dato del problema.

$$\text{pH} = -\log [0.025]$$

Escribimos el valor de la concentración en notación científica

$$\text{pH} = -\log [2.5 \times 10^{-2}]$$

$$\text{pH} = 1.6$$

- b)** En este problema se conoce el valor del pH, con el cual se puede calcular la concentración de iones H^+ .

$$\text{pH} = 5.3 = -\log[\text{H}^+]$$

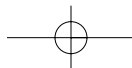
$$-5.3 = \log [\text{H}^+]$$

$$10^{-5.3} = [\text{H}^+]$$

$$0.00000501 = 5.01 \times 10^{-6} = [\text{H}^+]$$

De manera análoga a la definición de pH, existe una definición de pOH. El pOH se define como el menos logaritmo de la concentración de iones OH^-

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



576 TERCERA PARTE La aplicación

Este valor se puede relacionar con el pH mediante la K_w ,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log\left[\frac{K_w}{[\text{H}^+]}\right]$$

Con las leyes de los logaritmos se obtiene que,

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -(\log K_w - \log[\text{H}^+]) = -\log K_w + \log[\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log K_w - \text{pH}$$

Si definimos a $\text{p}K_w$ como el menos logaritmo de K_w

$$\text{pOH} = \text{p}K_w - \text{pH}$$

Podemos conocer el valor de $\text{p}K_w$ a través de K_w ,

$$\text{p}K_w = -\log K_w = -\log [1 \times 10^{-14}] = 14$$

Con este valor llegamos a que:

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

En una disolución neutra la cantidad de iones H^+ es igual a la cantidad de iones OH^- , y ambas son iguales a 1×10^{-7} mol/L. Con estas concentraciones,

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Con esto y el análisis de la penúltima ecuación escrita se puede establecer una escala de acidez, o *escala de pH*. Las disoluciones ácidas tienen más iones H^+ , por lo que su pH es menor que 7. En las disoluciones básicas la cantidad de OH^- es mayor, con lo que su pH será mayor que 7. La escala de pH se encuentra en la figura 16.4.

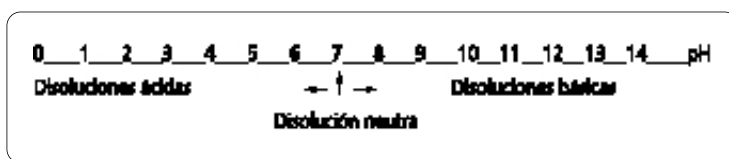


Figura 16.4
Escala de pH.

Los valores comunes de pH para soluciones acuosas se encuentran dentro del intervalo entre 0 y 14, aunque es posible tener disoluciones con valores de pH un poco por debajo de 0 ó un poco por encima de 14.

Un $\text{pH} = 0$, implica que $-\log[\text{H}^+] = 0$, es decir que $[\text{H}^+] = 1\text{M}$, un valor de $\text{pH} = -1$ significa que $[\text{H}^+] = 10\text{M}$.



TE TOCA A TI:

pH y concentraciones

- ¿Cuál es el valor de pH de una disolución que contiene una $[H^+] = 0.0016M$
- ¿Cuál es la concentración de iones OH^- en esa misma disolución?
- ¿Cuál es la molaridad del H^+ en una disolución de $pH = 2.3$?
- ¿Cuál es la molaridad del OH^- en una disolución de $pH = 9.4$?
- ¿Cuál es el valor de pOH en la disolución del inciso c ?

Medición del pH

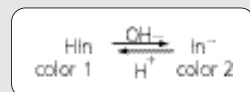
Existen diversas formas de conocer experimentalmente el valor del pH de una disolución. Una de las más rápidas, económicas y sencillas, es mediante un *indicador colorido*. En el capítulo 5 hay una sección DESCÚBRELO TÚ dedicada a los indicadores ácido-base, en la que se utiliza un “indicador universal” para detectar los distintos valores de pH en diversas sustancias de uso doméstico.

Un indicador ácido-base es una sustancia colorida que en un valor de pH determinado, cambia súbitamente de color. Esta sustancia también es un ácido o una base, y lo que sucede es que en su forma ácida tiene una estructura electrónica que le da un color característico; al perder un protón (por la presencia de una base en el medio) la base conjugada del indicador, puede adoptar otra estructura electrónica, con un color totalmente distinto, como se indica en la figura 16.5.

Existen muchas sustancias empleadas como indicadores ácido base, y cada una de ellas tiene un valor particular de pH en el que cambia de color o “vira”. Lo que conoces como indicador universal, el mismo del que están impregnadas las tiras de papel pH, es una mezcla de sustancias indicadoras que cambian de color a distintos valores de pH.

Este tipo de mediciones, aunque sencillas y rápidas, tienen el inconveniente de tener baja precisión, normalmente del orden de una unidad de pH.

Para realizar mediciones precisas del pH, se utiliza normalmente un aparato conocido como pH-metro. Un pH-metro consta de dos electrodos conectados a un milivoltímetro. Uno de los electrodos, el de referencia, tiene un valor de potencial constante, mientras que en el otro, el voltaje cambia en proporción directa a la concentración de iones H_3O^+ . En la figura 16.6 se muestra un pH-metro.

**Figura 16.5**

Esquema del funcionamiento de un indicador ácido-base.

**Figura 16.6**

Aparato para medir el pH con precisión, conocido como pH-metro.



DESCÚBRELO TÚ:

La fuerza de los ácidos

Ordena una serie de disoluciones de distintos ácidos a la misma concentración, según su valor de pH

Material

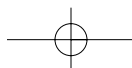
- Ácido clorhídrico concentrado
- Ácido nítrico concentrado
- Ácido acético concentrado
- Ácido cloro-acético concentrado
- Cloruro de amonio sólido

- Matraces aforados (25, 50 o 100mL)
- Agua destilada
- pH-metro o indicador universal

Procedimiento

Escribe, para cada uno de estos cinco ácidos, la reacción que se lleva a cabo al disolverlos en agua.

Calcula la cantidad de gramos o mililitros necesarios para preparar disoluciones 0.01M de los cinco ácidos en la lista de material. El volumen a preparar será el del matraz aforado del que dispongas. Llena la tabla


578 TERCERA PARTE La aplicación

siguiente con los valores correspondientes, algunos se pueden obtener de tablas o de la etiqueta del reactivo, otros tendrás que calcularlos para este problema particular, y por último, el valor de pH será el que obtengas midiendo ya sea con un pH-metro o con indicador universal.

¿Dirías que algunos de estos ácidos son más fuertes que otros?

Intenta ordenar a estos cinco ácidos del más fuerte al menos fuerte

Ácido	Masa molar	Moles necesarias	Gramos necesarios	Densidad	mL	pH medido

Ácidos y bases fuertes y débiles, K_a y K_b

Como notaste al realizar el experimento descrito en el DESCÚBRELO TÚ anterior, una disolución acuosa de alguna sustancia ácida con una concentración igual a 1×10^{-2} M no necesariamente tiene un valor de pH = 2, como sería de esperarse al aplicar la definición de pH. En algunos casos se obtuvo efectivamente un valor de pH igual a 2, o un valor muy cercano a éste, mientras que en otros, el valor obtenido fue considerablemente mayor. Esto significa que al disolver 0.01 moles de la sustancia ácida en un litro de agua, la cantidad de iones H^+ presentes en la disolución es menor que 0.01 moles.

Esto es fácil de comprender si pensamos que la reacción de disociación de un ácido no siempre es 100% cuantitativa, lo que significa que hay ácidos que no se disocian completamente. En un equilibrio del tipo



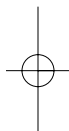
considerando que la concentración del agua permanece prácticamente constante durante la reacción, el valor de $[H_2O]$ está incluido en el valor de la K_a y la constante de equilibrio se puede escribir como

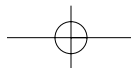
$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[HB^+]} \quad \text{o bien} \quad K_a = \frac{[H^+][B]}{[HB^+]}$$

A esta constante de equilibrio, suele llamársele *constante de acidez*.

De las ecuaciones se observa que la constante de equilibrio K_a , será más grande cuanto mayor sean las concentraciones de H_3O^+ y de B con respecto a la concentración de la sustancia ácida sin disociar, HB^+ . El valor de K_a será menor que 1 si HB^+ es una sustancia que se disocia muy poco, ya que su concentración será mayor que el producto de las concentraciones de H^+ y de B. Por el contrario K_a será mayor que 1 si HB^+ se disocia considerablemente; es decir, si la concentración de HB^+ es menor que el producto de las concentraciones de H^+ y B.

$$\begin{array}{llll} K_a < 1 & \text{si} & [HB^+] > [H^+][B] & HB^+ \text{ se disocia poco} \\ K_a > 1 & \text{si} & [HB^+] < [H^+][B] & HB^+ \text{ se disocia mucho} \end{array}$$

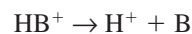




Así como hemos llamado pH al menos logaritmo de $[H^+]$ y pOH al menos logaritmo de $[OH^-]$, al menos logaritmo de K_a , se le llama pK_a .

Es importante fijarse que para los ácidos más débiles, que tienen un menor valor de K_a , el valor de su pK_a es más grande, debido a ese signo negativo en la definición de pK_a . Así, el ácido más fuerte es el que tiene menor valor de pK_a .

Si HB^+ es una sustancia que se disocia *por completo* en disolución acuosa,



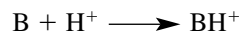
la concentración de la sustancia sin disociar, $[HB^+]$, es igual a cero y la expresión para la constante de equilibrio queda indeterminada. En estos casos, y *sólo en estos casos* el pH de la disolución dependerá únicamente de la cantidad de HB^+ disuelta, ya que todo el H^+ se encontrará disociado. A este tipo de ácidos, que se disocian al 100% y para los cuales no puede determinarse en disolución acuosa un valor de K_a , se les llama *ácidos fuertes*. Ejemplos de ácidos fuertes son HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI y otros más.

Un **ácido fuerte** se disocia completamente. Como la constante de equilibrio de un ácido fuerte queda indeterminada, el pH de un ácido fuerte depende solamente de la concentración de ácido disuelto.

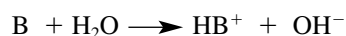
Cuando un ácido no se disocia al 100%, el pH de sus disoluciones dependerá de la cantidad de moles disueltas y de su capacidad para disociarse, es decir, del valor de su constante de acidez, K_a . A este tipo de ácidos que *no* se disocian al 100% y para los cuales se puede determinar el valor de su K_a , se les llama *ácidos débiles*.

Un **ácido débil** no se disocia completamente. Para los ácidos débiles se determina la constante de equilibrio. El pH de los ácidos débiles depende de la concentración y de la capacidad de disociación, es decir, de K_a , su constante de acidez.

Algo equivalente sucede con las bases. Recordemos que según la teoría de Brønsted-Lowry, una base es una sustancia capaz de aceptar iones H^+ , (protones), o como se dice comúnmente, capaz de protonarse. Esta reacción puede ser, según la base de la que se trate, 100% cuantitativa, o sólo llevarse a cabo parcialmente. En el primer caso, se dice que se trata de una *base fuerte* y la reacción que se lleva a cabo es:



o bien:



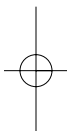
Si la reacción de protonación no es 100% cuantitativa, se dice que se trata de una *base débil* y debe escribirse la reacción como un equilibrio

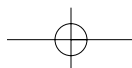


la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{y} \quad pK_b = -\log K_b$$

De nuevo, como la concentración del agua prácticamente no varía durante la reacción, se le considera parte de la constante K_b .





580 TERCERA PARTE La aplicación

Puede verse en esta expresión que cuanto mayor sea la fuerza de una base, es decir, su capacidad de protonarse para formar HB^+ , mayor será el valor de su constante de basicidad K_b . Entre mayor sea el valor de K_b , o la fuerza de esta base, menor será el denominador de esta expresión, lo que significa que menor será la cantidad de partículas B sin protonar.

De nueva cuenta, aparece aquí el concepto de *base fuerte*. Una base fuerte es aquella que se protona por completo en el equilibrio, es decir la que no tiene un valor definido de K_b ya que la concentración de B se vuelve cero. Algunas de las bases fuertes son NaOH, KOH y $\text{Ba}(\text{OH})_2$, por ejemplo.

Posiblemente sabrás que, para un par conjugado ácido base, HB^+/B , los valores de K_a y K_b tienen cierta relación. Esta relación quedará clara si realizamos el producto $K_a K_b$

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{HB}^+]} \times \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

o bien:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

Entre mayor sea el valor de K_a de un ácido, menor será el valor de la K_b de su base conjugada. Entre mayor sea el valor de la K_b de una base, menor será el valor de la K_a de su ácido conjugado. Dicho de otro modo: entre más fuerte sea un ácido, más débil será su base conjugada, o bien, entre más fuerte sea una base, más débil será su ácido conjugado. Las bases conjugadas de los ácidos fuertes son infinitamente débiles; no tienen fuerza básica mensurable. De manera análoga, los ácidos conjugados de las bases fuertes, son infinitamente débiles.

Debido a esta sencilla relación algebraica entre la K_a y la K_b , en las tablas comúnmente sólo se encuentra el valor de la K_a , y se entiende que es un valor característico del par conjugado B/HB^+ .

En solución acuosa, el H_3O^+ es el ácido más fuerte que puede existir, ya que cualquier ácido más fuerte reacciona totalmente con el H_2O para formar H_3O^+ y su correspondiente base conjugada. Por esta razón, los ácidos fuertes como el HCl, el HNO_3 , el HClO_4 o el H_2SO_4 , parecen tener todos la misma fuerza en disolución acuosa. Para poder diferenciar la fuerza ácida de estos ácidos, es necesario emplear un disolvente más difícil de protonar que el agua, es decir, un disolvente menos básico.

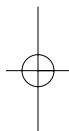
El ácido acético glacial (o al 100%) tiene una ligera basicidad, ya que efectivamente puede protonarse según el siguiente equilibrio:



Sin embargo, para lograr esta protonación se requiere de ácidos muy fuertes, como los que mencionamos arriba. Usando ácido acético como disolvente, se logran ver diferencias apreciables en los valores de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:



De mediciones de las constantes para estos equilibrios se ha llegado a conocer que la fuerza relativa de éstos y otros ácidos fuertes obedece el siguiente orden:

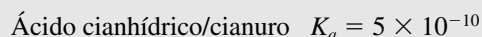




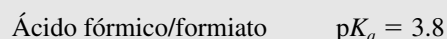
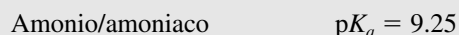
TE TOCA A TI:

Fuerza relativa de los ácidos y las bases

- a) Conociendo las constantes de acidez para los siguientes pares conjugados ácido-base, calcula su valor de pK_a .



- b) ¿Cuál de estas bases es la más fuerte?
 c) Conociendo los valores de pK_a para los siguientes pares conjugados ácido-base, calcula el valor de la K_a para el ácido y el de la K_b de su base conjugada.

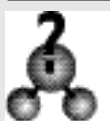


- d) ¿Cuál de éstas es la base que más se protona?
 ¿Cuál de estos ácidos se encuentra desprotonado en mayor proporción?

pH de ácidos y bases débiles

Cuando un ácido HA es débil, la cantidad de protones que libera es mucho menor que la cantidad total de HA que se ha puesto en disolución. El pH dependerá de la concentración inicial de HA y de qué tanto se disocie el ácido en agua, es decir, de su pK_a .

Para calcular el pH de una disolución de un ácido débil, nada mejor que seguir un ejemplo como el que se presenta a continuación.



¿CÓMO SE RESUELVE?:

pH de una disolución de un ácido débil

1. Calcular el pH de una disolución de 0.1 M de ácido acético, (AcOH) que se disocia en acetato (AcO^-) y H^+ , cuya constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcOH}]} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La concentración inicial de ácido acético es C_0 . Vamos a calcular la concentración de AcO^- y de H^+ que se tienen cuando una concentración inicial de ácido acético llega al equilibrio, según la reacción de disociación siguiente:



Esta ecuación química establece que por cada molécula de ácido acético que desaparece, aparece un ion acetato y un ion H^+ . Llamemos C_0 a la concentración inicial de ácido acético, y $x C_0$ ($x < 1$) a la fracción de esta concentración inicial que efectivamente reacciona. La concentración de acetato formado será entonces también igual a $x C_0$, lo mismo que la concentración de H^+ . Al llegar el equilibrio la concentración de ácido acético será $C_0 - x C_0$, mientras que la concentración

de acetato será igual a $x C_0$, lo mismo que la del H^+ . Esto se resume a continuación:

	$\text{AcOH (ac)} \rightleftharpoons \text{AcO}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$		
Inicial	C_0	0	0
Desaparece	$x C_0$		
Aparece		$x C_0$	$x C_0$
En el equilibrio	$C_0 - x C_0 = C_0(1 - x)$	$x C_0$	$x C_0$

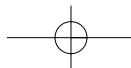
A continuación se sustituyen estos valores de concentración en el equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio

$$K_a = \frac{[x C_0][x C_0]}{[C_0(1 - x)]}$$

La ecuación se simplifica y acomoda de tal forma que obtenemos una ecuación de segundo grado en la variable x , que representa el grado de disociación de este ácido débil:

$$K_a(1 - x) = x^2 C_0$$

$$x^2 C_0 + K_a x - K_a = 0$$



582 TERCERA PARTE La aplicación

Aplicando la formula general para una ecuación de segundo grado, obtenemos:

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2C_0}$$

Ahora calculamos el valor de la x para una disolución de ácido acético con $C_0 = 0.1M$

$$x = \frac{-1.78 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(-1.78 \times 10^{-5})^2 + 4(-1.78 \times 10^{-5})(10^{-1})}}{2 \times 10^{-1}} = 1.34 \times 10^{-2} = 0.0134$$

Esto quiere decir que solamente el 1.34% del ácido acético se disociará para formar acetato y H^+ . La concentración de H^+ en el equilibrio será igual a $x C_0$, o bien:

$$[H^+] = (1.34 \times 10^{-2})(10^{-1}) = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

El pH de la disolución será

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (1.34 \times 10^{-3}) = 2.87$$



TE TOCA A TI:

pH de una disolución de un ácido débil

Siguiendo el procedimiento del ejemplo anterior, calcula el pH de una disolución $1 \times 10^{-3} M$ de ácido fórmico, $H-COOH$, que tiene un $pK_a = 3.8$



DESCÚBRELO TÚ:

El pH del agua común

¿Para el agua, siempre el pH es igual a 7?

Material

- Agua destilada recién hervida
- Agua destilada con anterioridad
- Solución amortiguadora de $\text{pH} = 7$
- Indicador universal
- 4 vasos de precipitado perfectamente limpios
- Popote o pajilla

Procedimiento

Coloca igual volumen de cada una de las dos muestras de agua en dos vasos de precipitados, y en otro vaso,

un volumen igual de disolución amortiguadora de $\text{pH} = 7$.

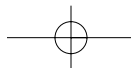
Añade a los tres vasos el mismo número de gotas de indicador universal.

Compara los colores obtenidos y obtén los valores de pH para cada muestra, utilizando la escala de pH y colores del indicador universal.

¿Cuál de las muestras de agua tiene un valor de pH más parecido al valor que esperabas? ¿A qué puedes atribuir las desviaciones del valor esperado en estas disoluciones?

Coloca ahora otro volumen igual de agua recién hervida en otro vaso de precipitados y añade el mismo número de gotas de indicador.

Coloca esta muestra junto a la otra de agua destilada recién hervida. Con el popote o pajilla, sopla dentro de una de estas muestras por un minuto.



Compara el color de ambas muestras. ¿Qué cambio hubo en la acidez de la muestra en la que soplaste?

¿Cuál puede ser la sustancia proveniente de tu aliento, que provoca el cambio en el pH del agua? Escribe la reacción correspondiente.

Hierve esta muestra de agua por cinco minutos y observa el cambio de color.

¿Para el agua, el pH siempre es igual a 7?

Ácidos polipróticos y anfólitos

Hasta ahora hemos representado a un ácido de Brönsted como HB^+ , y a su base conjugada como B. Esto supone que cada molécula de ácido es capaz de ceder un protón. Sin embargo, existen muchas sustancias ácidas capaces de donar dos, tres o más protones. Un ejemplo es el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , que al disolverse en agua se disocia por completo, dando un protón y su base conjugada, el ion bisulfato:



El bisulfato, por su parte, también puede ceder un protón, según el siguiente equilibrio:



Se dice entonces que el ácido sulfúrico es un ácido *diprótico*. La liberación del primer protón es totalmente cuantitativa, es decir, la primera disociación es como la de un ácido fuerte. En cambio, la disociación del segundo protón no es completa y para ese equilibrio se tiene una $K_a = 5 \times 10^{-2}$.

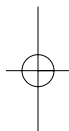
En la primera reacción, el HSO_4^- es la base conjugada del H_2SO_4 , mientras que en la segunda, el HSO_4^- es el ácido conjugado del SO_4^{2-} . A este tipo de especies, como el HSO_4^- , que pueden jugar dos papeles opuestos como en este caso de ácido o de base, se les llama *anfólitos*, (o electrolitos anfóteros).

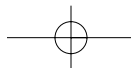
Veamos ahora el caso del ácido fosfórico, H_3PO_4 , que puede perder sucesivamente tres protones según los siguientes equilibrios



Aquí, tanto el fosfato diácido H_2PO_4^- , como el fosfato ácido, HPO_4^{2-} son anfólitos, ya que pueden ceder un protón o aceptarlo. Es importante notar que en los ácidos polipróticos, la acidez más fuerte siempre es la del primer protón; es decir, en el caso del ácido fosfórico, el H_3PO_4 es un ácido más fuerte que el H_2PO_4^- y este a su vez es un ácido más fuerte que el HPO_4^{2-} . También podemos decir que el PO_4^{3-} es una base más fuerte que el HPO_4^{2-} y éste a su vez es una base más fuerte que el H_2PO_4^- .

Un **ácido poliprótico** es aquel que al disociarse libera más de un protón. Una sustancia **anfólita** es la que puede comportarse como ácido y como base.





Reacciones entre ácidos y bases

Se dice, de manera un tanto “cantinflasca”, que un ácido es una sustancia capaz de reaccionar con una base, y que una base es una sustancia capaz de reaccionar con un ácido. Esto, a pesar de no ser una buena definición, es un hecho de fundamental importancia en las reacciones químicas.

Cuando un ácido se “enfrenta” con una base reaccionan, pero no todos los ácidos reaccionan igual con todas las bases, porque esto depende de la fuerza del ácido y de la base. Para estudiar este tipo de reacciones se utilizan los valores de las constantes de equilibrio, y el concepto de pares ácido/base conjugados. Supongamos un ácido HA^+ , que reacciona con una base B ,



En esta reacción encontramos dos pares conjugados ácido/base, el HA^+/A y el HB^+/B . El ácido HA^+ reacciona con la base conjugada del ácido HB^+ . Si el ácido HA^+ es un ácido fuerte, y la base B es una base fuerte, el equilibrio se verá desplazado hacia la derecha de la reacción. Si por el contrario son débiles ambos, la reacción se verá desplazada hacia la izquierda. En este último caso, el HB^+ será un ácido fuerte y la A una base fuerte. Recuerda, en un par ácido/base, si el ácido es fuerte, su base conjugada es débil y viceversa, si el ácido es débil, su base conjugada es fuerte.

En una reacción entre un ácido (1) y una base (2), el equilibrio estará desplazado hacia la derecha, ($K_{eq} > 1$), siempre que el ácido del par conjugado (1) sea más fuerte que el ácido del par conjugado (2).

Par conjugado (1): HA^+/A

Par conjugado (2): HB^+/B

Además de predecir la dirección del equilibrio químico, se puede calcular la constante de equilibrio a partir de las constantes de acidez. Para el equilibrio que tenemos, la constante de equilibrio es:

$$K_{eq} = \frac{[HB^+][A]}{[HA^+][B]}$$

El valor numérico de esta constante de equilibrio es fácil de obtener. Para eso, multiplicamos por $[H^+]$ tanto el numerador como el denominador de esta expresión,

$$K_{eq} = \frac{[HB^+][A]}{[HA^+][B]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

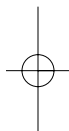
Ordenamos la ecuación de la siguiente forma,

$$K_{eq} = \frac{[A][H^+]}{[HA^+]} \times \frac{[HB^+]}{[B][H^+]}$$

En esta expresión se pueden identificar las constantes de acidez de cada uno de los pares conjugados ácido base involucrados en la reacción. Si llamamos $K_a(1)$ a la constante de acidez del par HA^+/A y $K_a(2)$ a la constante de acidez del par HB^+/B , tendremos:

$$K_{eq} = \frac{K_a(1)}{K_a(2)}$$

cuyo valor numérico se puede conocer. Con el valor de la constante de equilibrio se determina hacia donde se dirige el equilibrio.





¿CÓMO SE RESUELVE?:

Constantes de equilibrio en reacciones ácido-base

Calcula el valor numérico de la constante de equilibrio para la siguiente reacción entre el ácido acético y el amoníaco.

Primero escribimos la ecuación química,



y su correspondiente expresión para la constante de equilibrio,

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}$$

Multiplicamos por $[\text{H}^+]$ tanto el numerador como el denominador de esta expresión,

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

ordenamos los términos:

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}$$

En esta expresión se pueden identificar las constantes de acidez de cada uno de los pares conjugados ácido-base involucrados en la reacción. Si llamamos $K_a(1)$ a la constante de acidez del par ácido acético/acetato y $K_a(2)$ a la constante de acidez del par amonio/amoniaco, tendremos:

$$K_{eq} = \frac{K_a(1)}{K_a(2)}$$

cuyo valor numérico es:

$$K_{eq} = \frac{1.78 \times 10^{-5}}{5.62 \times 10^{-10}} = 3.167 \times 10^4$$

Este valor nos indica que la reacción entre el ácido acético y el amoníaco es bastante cuantitativa, ya que el producto de las concentraciones de los productos es más de treinta mil veces mayor que el producto de las concentraciones de los reactivos. El equilibrio está desplazado hacia la derecha de la ecuación.



TE TOCA A TI:

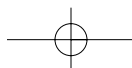
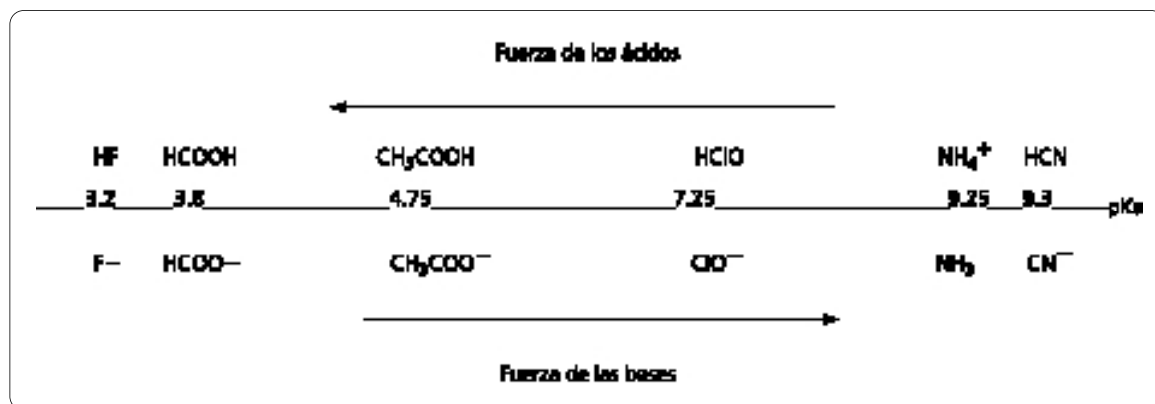
Constantes de equilibrio en reacciones ácido-base

Calcula el valor numérico de las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones, usando los valores de las constantes de acidez y los $\text{p}K_a$ dados en un TE TOCA A TI anterior:



¿Te gustaría saber, de una forma rápida y sencilla, cuándo el equilibrio entre un ácido y una base se encuentra desplazado a la izquierda y cuándo hacia la derecha? Existe un método muy simple que podemos probar con los pares ácido-base del TE TOCA A TI anterior.

Para empezar, coloquemos sobre un eje horizontal a los distintos pares conjugados ácido-base, en orden creciente de su valor de $\text{p}K_a$. Coloca la forma ácida por arriba del eje y la forma básica debajo, como se indica en la figura 16.7.


586 TERCERA PARTE La aplicación

Figura 16.7

Escala de acidez de distintos pares ácido-base conjugados.

Consideremos dos pares conjugados ácido-base vecinos en esta escala, por ejemplo el ácido acético/acetato ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) y el ácido hipocloroso/hipoclorito (HClO/ClO^-). La pregunta que deseamos contestar es, cuando reaccionan el ácido acético y el hipoclorito,



¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?

Podemos hacer el cálculo correspondiente y conocer el valor de la constante de equilibrio, como hiciste en el TE TOCA A TI anterior. El valor es de 3.16×10^{-3} , lo que significa que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda.

Analicemos ahora, con ayuda de la escala de $\text{p}K_a$, la fuerza relativa de los ácidos y bases considerados. El par ácido acético/acetato tiene un menor valor de $\text{p}K_a$ que el par ácido hipocloroso/hipoclorito. Esto quiere decir por un lado, que el ácido acético es un ácido más fuerte que el ácido hipocloroso, y por el otro, que el hipoclorito es una base más fuerte que el acetato. La reacción se dará naturalmente entre el ácido más fuerte y la base más fuerte, o sea el ácido acético y el hipoclorito. El valor obtenido de la constante de equilibrio nos confirma esta idea.

Recuerda que en una reacción entre un ácido (1) y una base (2), el equilibrio estará desplazado hacia la derecha, ($K_{eq} > 1$), siempre que el ácido del par conjugado (1) sea más fuerte que el ácido del par conjugado (2).

El uso de estas escalas de $\text{p}K_a$ también es útil para facilitar el cálculo de las constantes de equilibrio entre ácidos y bases. La constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{K_a(1)}{K_a(2)}$$

Por las leyes de los logaritmos y con la definición de $\text{p}K_a$

$$\log K_{eq} = \log K_a(1) - \log K_a(2) = \text{p}K_a(2) - \text{p}K_a(1)$$

$$K_{eq} = 10^{\text{p}K_a(2) - \text{p}K_a(1)}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

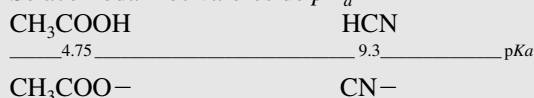
Constantes de equilibrio

Calcula el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido acético y el cianuro.

Se desea conocer el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido acético y el cianuro.



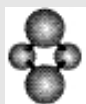
Se acomodan los valores de pK_a



Con ayuda del diagrama podemos fácilmente ver que el ácido acético es un ácido más fuerte que el ácido cianhídrico, y que el cianuro es una base más fuerte que el acetato, por lo que el equilibrio se encontrará desplazado hacia la derecha

$$K_{eq} = 10^{pK_a(2) - pK_a(1)}$$

$$K_{eq} = 10^{9.3 - 4.75} = 10^{4.55} = 3.55 \times 10^4$$



EN EQUIPO:

Constantes de equilibrio

Formen equipos de tres personas para resolver el siguiente problema.

Sin hacer cálculos de la constante de equilibrio, utilicen la escala de la figura 16.7 y determinen los equilibrios ácido base que tendrán una constante de equilibrio mayor que uno, es decir, que estarán desplazados hacia la derecha. Después determinen los equilibrios ácido-base que tendrán una constante de equilibrio menor que uno. Escriban una forma general de utilizar escalas como ésta para predecir la dirección del equilibrio químico.

Una vez realizado lo anterior, calculen el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido fluorhídrico (HF) y el cianuro. Ahora calculen el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido cianhídrico (HCN) y el ión fluoruro (F^-). Comparen los valores y discútanlos en equipo. Confirman con sus resultados su “receta” para predecir la dirección del equilibrio químico.



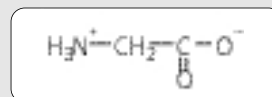
CTS Salud:

Los ácidos de la vida

Para que la vida se lleve a cabo es necesario que se presente un equilibrio entre acidez y basicidad, porque las moléculas de las cuales depende la vida (carbohidratos, lípidos, y aminoácidos, proteínas y enzimas, por ejemplo) solamente funcionan adecuadamente en un intervalo muy reducido de pH.

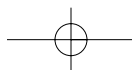
Las proteínas, por ejemplo, están constituidas por un esqueleto de aminoácidos reunidos. Conviene, por tanto, describir el comportamiento ácido-base de los aminoácidos para entender posteriormente el de las proteínas. Comenzaremos con el aminoácido más sencillo, la glicina, el cual existe en disolución como una

partícula con una carga positiva y una negativa situadas en diferentes regiones de la molécula, llamada *ion bipolar* o *switterion* (ver figura 16.8).

**Figura 16.8**

En disolución la glicina existe como este ion bipolar, o switterion.

Este switterión se comporta como base cuando se le agrega ácido clorhídrico (ver figura 16.9) y como ácido cuando se hace reaccionar con hidróxido de



588 TERCERA PARTE La aplicación

sodio (ver figura 16.10). Por ello es que presenta tres diferentes estructuras en función del pH de la disolución (ver figura 16.11).

Los aminoácidos tienen entonces un complicado equilibrio ácido-base, en el cual el zwitterión tiene un cierto intervalo central de pH de existencia.



Figura 16.9

Adición de ácido clorhídrico a la glicina. La porción negativa de la molécula recibe al protón proveniente del ácido.

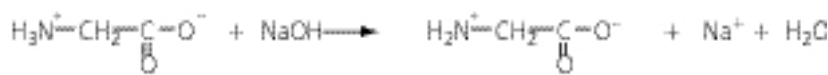


Figura 16.10

Adición de hidróxido de sodio a la glicina. Ahora la porción positiva de la molécula se convierte en un donador de protones.

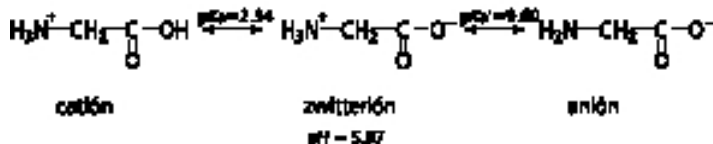


Figura 16.11

La disociación de la glicina puede representarse como tres formas en equilibrio.

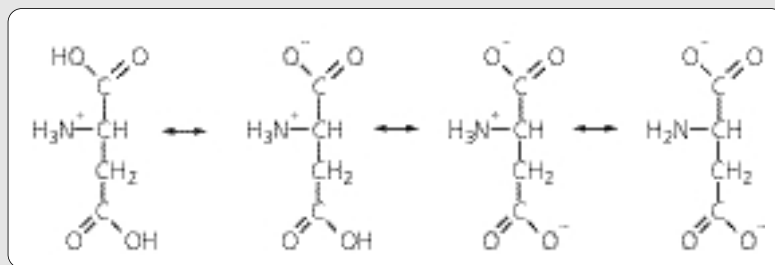


Figura 16.12

La situación se vuelve un poco más complicada en el caso de los aminoácidos que poseen dos protones ionizables. Aquí vemos el equilibrio que se establece entre las cuatro formas presentes en el caso del ácido aspártico.

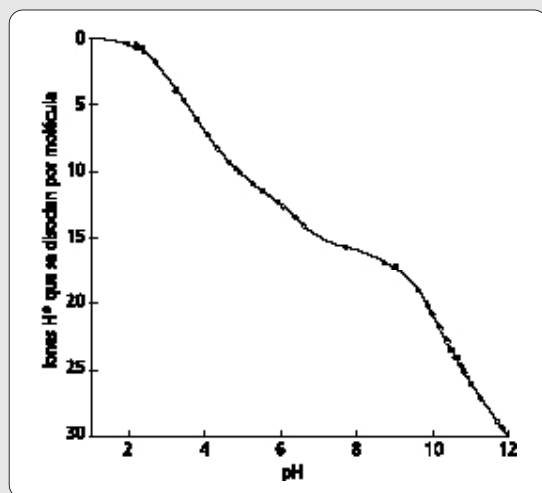
Cuando el aminoácido posee dos grupos ácidos, —COOH, como es el caso del ácido aspártico, aparece una cuarta especie más en los equilibrios ácido-base (ver figura 16.12).

Pasemos ahora al análisis de la disociación de una proteína. Una proteína, compuesta por un buen número de aminoácidos unidos a través de enlaces peptídicos, puede poseer un numeroso grupo de protones ionizables, cada uno con su pK_a característico. En la figura

16.13 se muestra la curva de titulación de una enzima, la ribonucleasa, en donde pueden identificarse hasta casi 30 diferentes valores de pK_a .

Cada uno de estos protones puede asignarse como perteneciente a un grupo ácido, —COOH, a un grupo amino, —NH₃⁺, a un nitrógeno imidazólico o guanidílico, etcétera, en función del valor de pK_a mostrado. Estos datos revelan pues mucho acerca de la estructura de la proteína. Lo malo es que en ocasiones algunos de los protones se encuentran en la región interna de la molécula, protegidos por otros grupos, y no son accesibles para la reacción ácido-base.

El pH de los fluidos biológicos se encuentra generalmente controlado por la presencia de soluciones amortiguadoras. Una disolución amortiguadora es una disolución cuyo pH se conserva esencialmente constante, a pesar de la adición de una cantidad pequeña de ácido o de base. Aunque vamos a entrar a este tema al concluir este pequeño ensayo, conviene introducirlo desde este momento, dada la importancia de los amortiguadores en sistemas químicos y biológicos.

**Figura 16.13**

Curva de titulación de la ribonucleasa. Se observa que en un pH entre 1 y 5 se disocian 11 protones; entre un pH de 5 a 8 se disocian otros cinco protones; finalmente, entre un pH de 8 a 12 se disocian otros 17 protones.

El pH de los líquidos corporales humanos varía sustancialmente dependiendo de su localización. Por ejemplo, el pH del plasma sanguíneo es aproximadamente de 7.4, en tanto que el del jugo gástrico es aproximadamente de 1. En la tabla 16.1 se presenta el pH de varios de estos líquidos.

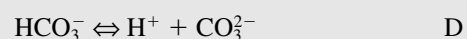
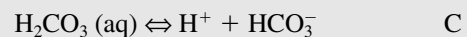
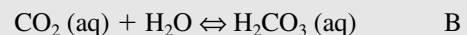
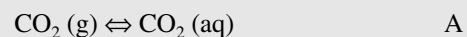
Tabla 16.1

Valores de pH de varios fluidos corporales humanos.

Fluido	pH
Suero sanguíneo	7.35–7.45
Líquido cerebroespinal	7.35–7.45
Humos acuoso ocular	7.4
Saliva	6.35–6.85
Jugo gástrico puro	0.9
Jugo pancreático	7.5–8.0
Orina	4.8–7.5
Heces	7.0–7.5
Lágrimas	7.4
Leche	6.6–6.9

Los amortiguadores deben mantener casi fijo el pH en esos valores dados en la tabla, para que se dé el funcionamiento adecuado de las enzimas, el balance de la presión osmótica y otras importantes cuestiones cruciales para la vida.

El principal sistema amortiguador en la sangre de los mamíferos es el constituido por el ácido carbónico, que equilibra sus dos aniones, el carbonato CO_3^{2-} y el bicarbonato HCO_3^- , así como el CO_2 gaseoso y en disolución acuosa, a través de las siguientes reacciones:



El pH de la sangre humana puede elevarse al eliminar el dióxido de carbono disuelto de la sangre mediante hiperventilación (respiración rápida). Como producto de la respiración rápida se incrementa la concentración de oxígeno disuelto en la sangre, el cual desplaza al CO_2 disuelto. Al reducirse la concentración de $\text{CO}_2 (\text{aq})$ en la reacción B, se reduce también la concentración de $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$ y al reducirse ésta en la reacción C se da la eliminación de H^+ tanto en esa reacción como en la D, con lo cual el pH se incrementa, produciendo una sensación de aturdimiento momentáneo. Por ello se recomienda, a una persona que se ha hiperventilado, que respire un rato dentro de una bolsa de papel.

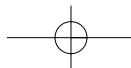
Dado que el aire exhalado tiene alrededor de 4% de dióxido de carbono, esta acción incrementa el nivel del CO_2 disuelto en la sangre, con lo que se reponen los protones ácidos y la sangre pierde su alcalosis, y la persona pierde el mareo. El cuerpo tiene otros mecanismos para reponer el valor del pH más apropiado, como por ejemplo la excreción del ion bicarbonato a través de la orina.

En el interior de los eritrocitos (los glóbulos rojos) además de existir estos amortiguadores, también se presentan las hemoglobinas, que son proteínas que se encuentran en diferentes formas de disociación, en función del pH. La reacción de liberación de un protón por parte de la hemoglobina se representa como en la figura 16.14, la cual ocurre a un pK superior al pH de la sangre.

**Figura 16.14**

Equilibrio ácido-base de la hemoglobina.

La oxihemoglobina, es decir, la hemoglobina que ha agregado una molécula de oxígeno en los pulmones



590 TERCERA PARTE La aplicación

para llevarla a los tejidos, tiene un pK_a ligeramente superior, como puede verse en la figura 16.15.

La oxihemoglobina es un ácido más fuerte que la hemoglobina. Esto significa que a un pH de 7.25, alrededor de 65% de la HHbO_2 se halla en forma disociada, en tanto que sólo 10% de la HHb se halla disociada. Lo anterior tiene que ver con la presencia de CO_2 disuelto en la sangre, cuya concentración induce la liberación del oxígeno de la oxihemoglobina. Todas estas reacciones maravillosas ocurren de manera natural en

la sangre de los mamíferos, manteniendo su pH alrededor de 7.4. Vayamos ahora a la teoría de las disoluciones amortiguadoras.



Figura 16.15

Equilibrio ácido-base de la oxihemoglobina.

Disoluciones amortiguadoras

En el CTS anterior hemos visto que el control de la acidez resulta ser fundamental en los procesos biológicos. En muchos procesos químicos es conveniente mantener el pH constante, para mantener la vida. Esto no siempre es sencillo pues el mismo proceso químico puede producir o consumir iones H^+ , lo que hace difícil que el pH no varíe. En la naturaleza existen múltiples ejemplos de esta situación, ya que las reacciones químicas necesarias para la vida sólo se llevan a cabo de manera óptima dentro de un intervalo de pH bastante restringido. Por ejemplo, en nuestra sangre el pH debe de ser 7.4, y una variación de tan sólo una décima de unidad, podría tener consecuencias fatales. ¿Cómo es posible mantener naturalmente esta constancia en el pH? Descúbrelo tú mismo con el siguiente experimento.



DESCÚBRELO TÚ:

Disoluciones amortiguadoras

¿Qué es una disolución amortiguadora?

Material

- Bureta
- 3 Matraces Erlenmeyer de 125 mL
- Vaso de pp de 250 mL
- Agua destilada
- Indicador universal.
- HCl 0.50 M
- NaHCO_3 0.10 M
- NaOH 0.50 M
- Popote o pajilla

Procedimiento

Parte 1

Llena una bureta limpia hasta arriba de la marca de cero con HCl 0.50 M. Abre por un momento la llave y deja que la disolución caiga en un vaso de precipitados hasta que no quede aire en la punta de la bureta y la su-

perficie líquida se encuentre en la marca de 0 mL o debajo de ella; anota este valor.

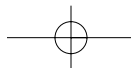
Coloca 40 mL de agua destilada en uno de los matraces Erlenmeyer. Agrega 10 gotas de indicador universal. Compara el color del contenido del matraz con la escala del indicador. Anota el valor de pH.

Coloca el matraz bajo la bureta. Abre lentamente la llave y agrega cinco gotas de ácido al del matraz y agítalo. Anota el pH de esta disolución. Conserva este matraz como estándar de color para compararlo con la siguiente disolución.

Parte 2

Agrega 40 mL de una disolución 0.10 M de NaHCO_3 a un matraz Erlenmeyer de 125 mL limpio. Utiliza un popote o pajilla para soplar con tu aliento (que contiene dióxido de carbono, el ácido conjugado del bicarbonato).

Agrega 5 gotas de indicador universal. Agita el matraz. Anota el color de la disolución y su pH.



Anota el volumen inicial de la bureta.

Agrega cinco gotas de HCl 0.50 M hasta que el color y el pH sean idénticos a los del matraz de estándar de color obtenido en la parte 1. Anota el volumen final de la bureta.

Determina el volumen de HCl agregado y anota este valor.

Vacía la disolución de HCl de la bureta. Enjuágala haciendo pasar a través de ella agua destilada y dejando que se vacíe en un vaso de precipitados. Repite el enjuague dos veces.

Parte 3

Llena la bureta limpia hasta arriba de la marca de cero con NaOH 0.50 M. Elimina el aire de la punta de la bureta de manera similar a como hiciste al inicio de la parte 1. Anota el volumen inicial.

Coloca 40 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Agrega 10 gotas de indicador universal. Anota el valor del pH.

Coloca el matraz bajo la bureta. Abre lentamente la llave y agrega cinco gotas de base del matraz y agítalo. Anota el pH de esta disolución básica y conserva

el matraz como estándar para compararlo con la siguiente disolución.

Parte 4

Agrega 40 mL de una disolución 0.10M de NaHCO_3 a un matraz Erlenmeyer de 125 mL limpio. Utiliza un popote o pajilla para soplar con tu aliento (que contiene dióxido de carbono, el ácido conjugado del bicarbonato).

Agrega 5 gotas de indicador universal y agita el matraz. Anota el color de la disolución y su pH.

Anota el volumen inicial de la bureta.

Agrega cinco gotas de NaOH 0.50 M de la bureta al matraz y agita. Anota el color y el pH.

Continúa agregando disolución de NaOH hasta que el color y el pH sean idénticos a los del matraz de estándar de color obtenido previamente con el agua y la base. Anota el volumen final de la bureta.

Determina el volumen de disolución de NaOH agregado. Anota este valor.

Vacía la disolución de NaOH de la bureta. Enjuágala haciendo pasar a través de ella agua destilada y dejando que se vacíe en un vaso de precipitados. Repite el enjuague dos veces.

Partes 1 y 2

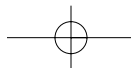
pH original	pH después de las 5 gotas de ácido	Volumen inicial de ácido en la bureta	Volumen final de ácido en la bureta	Volumen total de ácido agregado

Partes 3 y 4

pH original	pH después de las 5 gotas de base	Volumen inicial de base en la bureta	Volumen final de base en la bureta	Volumen total de base agregado

¿Cómo es el cambio en el pH al agregar ácido o base a las disoluciones de $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, comparado con el cambio de pH en el agua pura? ¿Qué es una disolución amortiguadora?

Del experimento anterior se concluye que una disolución amortiguadora es aquella que tiene la capacidad de resistir, o *amortiguar* los cambios en el pH debidos a la adición de pequeñas cantidades de ácido o de base. Esta resistencia se logra gracias a la presencia de una base que reacciona con los protones que se añadan, y de un ácido que reacciona con los OH^- .



592 TERCERA PARTE La aplicación

Una disolución amortiguadora está compuesta por un ácido y una base. Con esto se evitan cambios bruscos en los valores del pH de las disoluciones.

La concentración de H^+ para una disolución que contiene un ácido débil y su base conjugada, puede obtenerse a partir de la expresión para la constante de acidez

$$[H^+] = \frac{K_a[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

Se calcula el logaritmo en ambas partes de la igualdad y se aplican algunas de las propiedades de los logaritmos:

$$\log[H^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

Si ahora multiplicamos por (-1) a ambos lados de la igualdad, y aplicamos otra de las leyes de los logaritmos,

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

obtenemos una expresión que nos permite calcular el pH de las disoluciones amortiguadoras. Cuando la concentración del ácido y la base son iguales, entonces el pH es igual al pK_a .

Para una disolución amortiguadora $pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

pH de una disolución amortiguadora

¿Cuál será el pH de una disolución que contiene 1 mol de ácido acético y 1 mol de acetato de sodio en un litro de agua? ¿Cuál será el pH de una disolución similar, pero que contiene solamente 0.05 moles de ácido acético y 0.05 moles de acetato de sodio?

Como el ácido acético es un ácido débil, la fracción de la concentración inicial que realmente se disocia es muy pequeña. Lo mismo podemos decir de la fracción de acetato que se protona, ya que es una base débil. Podemos hacer la aproximación de decir que al equilibrio

$$[AcOH] = 1M \quad [AcO^-] = 1M.$$

Con estos valores y la expresión para la constante de acidez obtenemos la concentración de H^+ ,

$$K_a = \frac{[H^+][AcO^-]}{[AcOH]} = \frac{[H^+][1.0]}{[1.0]} = 1.78 \times 10^{-5}$$

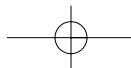
En esta expresión se obtiene que

$$[H^+] = K_a$$

o bien

$$pH = pK_a = 4.75$$

Como al preparar esta disolución se puso la misma concentración del ácido que de su base conjugada, ambos valores se simplifican en la expresión de la constante de equilibrio. Por tanto, siempre que se prepare una disolución con *concentraciones iguales* de un ácido débil y su base conjugada, el valor de su pH será igual al del pK_a del par ácido base utilizado, independientemente de la concentración. Por lo mismo, el pH de la disolución que contiene 0.05 moles es el mismo, $pH = 4.75$.



TE TOCA A TI :

pH de una disolución amortiguadora

¿Cuál será el *pH* de una disolución que contiene 1 mol de ácido acético y 0.05 mol de acetato de sodio en un litro de agua?

Predominio de especies en función del pH

Para una disolución que contiene un par conjugado ácido-base, si el valor del pH es igual al del pK_a es porque la concentración de la forma ácida es igual a la concentración de la forma básica. Calculemos ahora cuál será la relación entre las concentraciones del ácido y la base conjugados cuando el pH es distinto del valor del pK_a . Esto se puede hacer al sustituir el valor del pH en la ecuación correspondiente, y despejar la relación de las concentraciones.

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[ácido]}$$

$$pH = pK_a = \log \frac{[base]}{[ácido]}$$

$$\frac{[base]}{[ácido]} = 10^{pH - pK_a}$$

Veamos un ejemplo. Supongamos que tenemos una disolución de ácido acético (AcOH) y acetato de sodio (AcO⁻) con un pH = 3.75. Podemos incluir este valor en la expresión para calcular el *pH* a partir de las disoluciones amortiguadoras, y resolverla

$$pH = pK_a = \log \frac{[AcO^-]}{[AcOH]} \quad 3.75 = 4.75 + \log \frac{[AcO^-]}{[AcOH]}$$

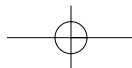
$$-1 = \log \frac{[AcO^-]}{[AcOH]} \quad 10^{-1} = \frac{[AcO^-]}{[AcOH]} = 0.1$$

Esta última expresión significa que,

$$[AcO^-] = 0.1[AcOH] \quad \text{o bien} \quad 10[AcO^-] = [AcOH]$$

Con estos resultados se observa que la disolución contiene diez veces más la forma ácida que la forma básica del par AcOH/AcO⁻, o que la forma AcOH, *predomina* sobre la forma AcO⁻ por un factor de 10. También podemos analizar esto diciendo que la concentración de [AcO⁻] es diez veces más pequeña que la de [AcOH], o que hay que multiplicar [AcO⁻] por diez, para igualar el valor de [AcOH].

Si la concentración del ácido es distinta a la concentración de la base en una disolución amortiguadora, entonces se puede determinar una predominancia de especies. La especie que esté en mayor cantidad predomina sobre la otra.


594 TERCERA PARTE La aplicación


TE TOCA A TI:

Predominio de especies

Calcula la relación entre las concentraciones de AcOH y AcO^- , para disoluciones con los siguientes valores de pH:

- a)** pH = 2.75 **d)** pH = 6.75
b) pH = 1.75 **e)** pH = 0
c) pH = 5.75 **f)** pH = 14

PROPIEDADES ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA

La teoría de Brönsted Lowry nos permite reconocer cuándo una sustancia tiene propiedades ácidas o básicas, pero no nos da ningún elemento para poder predecir, sin realizar determinaciones experimentales, qué ácidos son más fuertes que otros. Sin embargo, con nuestros conocimientos de las propiedades periódicas de los elementos, en combinación con lo que conocemos acerca de la naturaleza de los enlaces químicos, es posible predecir la fuerza *relativa* de algunos ácidos.

Ácidos binarios

Llamamos sustancias binarias a aquéllas que contienen únicamente dos elementos. En el caso de los ácidos de Brönsted, uno de esos dos elementos es forzosamente el hidrógeno y el otro un no metal, en muchos casos, un halógeno. Existen cuatro ácidos halogenhídricos, el fluorhídrico, HF, el clorhídrico, HCl, el bromhídrico, HBr y el yodhídrico, HI. De ellos, el HF es un ácido débil, con pK_a de 3.2, mientras que todos los demás son ácidos fuertes. Con estudios en disolventes no acuosos, se sabe que la fuerza relativa de estos tres ácidos es $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

En la tabla 16.2 se presentan las energías de enlace para las moléculas de HX:

Tabla 16.2

Energías de enlace para las moléculas formadas por un halógeno y el hidrógeno (halogenuros de hidrógeno o ácidos halogenhídricos)

HX	HF	HCl	HBr	HI
$E_{\text{enl}} (\text{kJmol}^{-1})$	568.2	431.9	366.1	298.3

En este grupo de sustancias, es claro que existe una excelente correlación entre la fuerza ácida y la energía de enlace, que nos dice que entre más fuerte sea el enlace $\text{H}-\text{X}$, menos disociado se encontrará éste en agua.



TE TOCA A TI:

Energía de enlace y la fuerza ácida

- 1.** Explica, ¿qué es lo que se mide con la energía de enlace y por qué se espera una relación directa con la fuerza ácida?

Ácidos ternarios

Llamamos sustancias ternarias a aquellas que contienen únicamente tres elementos. En el caso de los ácidos de Brönsted, uno de esos tres elementos es forzosamente el hidrógeno. La mayoría de los ácidos ternarios son oxoácidos, lo que significa que además de hidrógeno contienen oxígeno. El otro elemento, M , suele ser un no-metal con un alto estado de oxidación.

La fórmula general de los oxoácidos es H_yMO_x , donde y , M y x son las variables. Para comparar distintos oxoácidos, es necesario mantener constantes a dos de esas variables. Así se puede ver el efecto de cada una por separado. Comparemos por ejemplo, $HClO_4$ con el $HBrO_4$. En este caso, y es igual a 1, x es igual a 4 y la única variable distinta es M , que es igual a Cl y Br, respectivamente.

Para reconocer por la estructura química al ácido más fuerte, analicemos la estructura de Lewis para este tipo de especies. La estructura de Lewis general para los oxoácidos se encuentra en la figura 16.16.

En estos compuestos, lo único distinto es el átomo central. El análisis de la fuerza ácida es como sigue.

Entre el cloro y el bromo, el cloro es más electronegativo.

Entre mayor sea la electronegatividad del átomo central, más atraerá hacia sí a la densidad electrónica de los enlaces M-O. Si hay más densidad electrónica, el enlace es más fuerte. El cloro atrae más hacia sí mismo la densidad electrónica de los enlaces Cl-O, por lo que el enlace Cl-O es más fuerte que el enlace Br-O.

Entre más fuerte sea el enlace M-O, más débil será el enlace O-H. Si el enlace O-H es más débil, el H^+ se desprenderá más fácilmente, y se encontrará más ionizado al disolver al HMO_4 en agua. El Cl-O es más fuerte que el Br-O, con lo cual el enlace O-H en el $HClO_4$ es más débil que en el $HBrO_4$. Esto nos lleva a predecir que el $HClO_4$ es más fuerte que el $HBrO_4$, lo cual es efectivamente cierto.

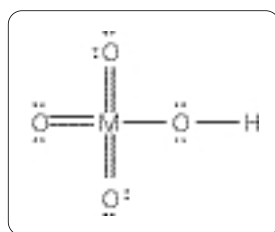


Figura 16.16
Estructura de Lewis general para los oxoácidos.

Ácidos orgánicos

Entre las sustancias orgánicas, existen muchas que se pueden clasificar perfectamente como ácidos de Brönsted. Dos ejemplos son, el ácido bencensulfónico, que es un ácido fuerte como se observa en la figura 16.17

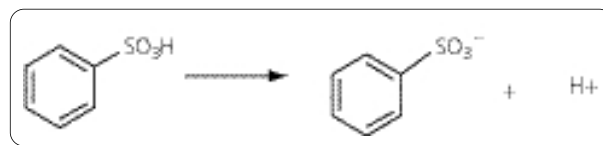


Figura 16.17
Reacción ácido-base del ácido bencensulfónico.

y el ácido acético, que es un ácido débil como se indica en la figura 16.18.

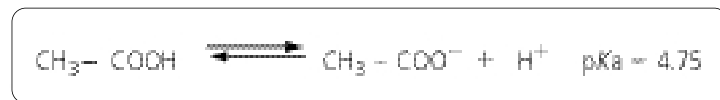
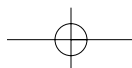


Figura 16.18
Reacción ácido-base del ácido acético.

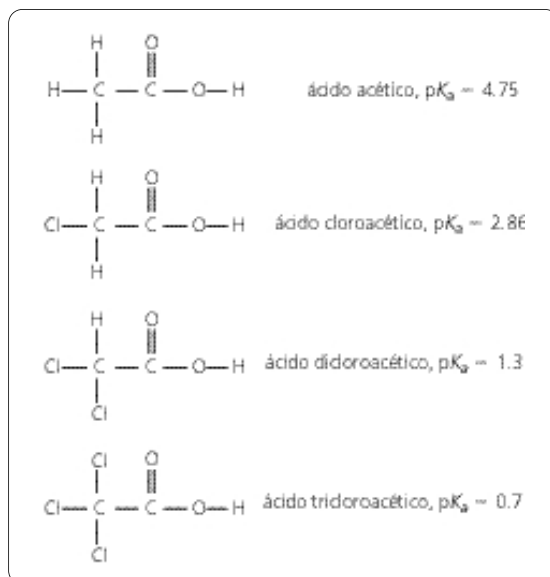
En los ácidos orgánicos también existen factores estructurales que pueden variar su fuerza ácida. Primero que nada debemos reconocer cuál o cuáles de los átomos de hidrógeno presentes en una molécula orgánica, serán ionizables como H^+ , es decir, debemos reconocer los hidrógenos con comportamiento ácido. Los átomos de hidrógeno que se encuentran unidos directamente a un átomo de carbono, forman con éste un enlace covalente con muy poco carácter polar. Este tipo de enlaces poco polares no se rompen fácilmente al entrar en disolución. Los átomos de hidrógeno del metilo en el ácido acético o los que se



596 TERCERA PARTE La aplicación

Figura 16.19

Estructura y pK_a de distintos ácidos orgánicos, derivados del ácido acético.



encuentran en el anillo bencénico en el ácido bencensulfónico, no tienen propiedades ácidas.

En cambio, los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de oxígeno, forman un enlace polar, que es susceptible de romperse cuando la molécula se disuelve en disolventes polares, como el agua.

Además es importante saber que ciertas modificaciones en la estructura de estas moléculas, pueden tener cambios apreciables en sus propiedades ácidas. Por ejemplo, si sustituimos uno o más de los átomos de hidrógeno en el grupo metilo del ácido acético por átomos de cloro, la fuerza del ácido aumenta, como se observa en la figura 16.19.

La tendencia en los valores de pK_a nos indica que la presencia de átomos de cloro sobre el grupo metilo aumenta la fuerza del ácido. Esto puede explicarse recordando que el cloro es más electronegativo que el hidrógeno, es decir, atrae más hacia sí a los electrones del enlace con el carbono. Este efecto se extiende hasta el grupo vecino, el carboxilo, dejando con menor densidad electrónica al enlace O-H. Al haber una menor densidad electrónica en el enlace O-H del carboxilo, éste se debilita, lo que facilita su disociación para producir iones H^+ , es decir, aumenta su fuerza ácida.

Algo semejante sucede con las aminas, que son bases orgánicas. Un ejemplo de base orgánica es la anilina, o aminobenceno, que tiene la fórmula que se muestra en la figura 16.20.

La anilina es una base débil, como puede apreciarse por su valor de pK_a . Sin embargo, si hay unidos al anillo bencénico uno o más átomos electronegativos como el cloro, su basicidad disminuye aún más. Por otro lado si lo que está unido al anillo aromático son grupos metilo, la basicidad de la anilina aumenta, como puede verse en los ejemplos de la figura 16.21.

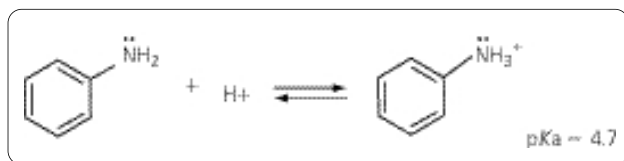


Figura 16.20

Reacción ácido-base de la anilina.

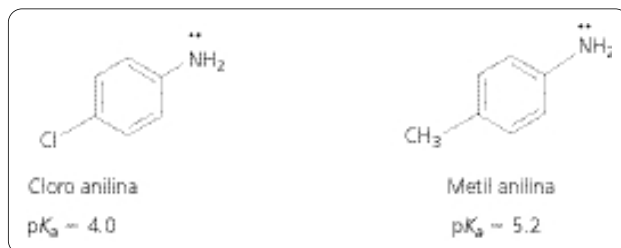
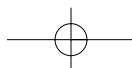


Figura 16.21

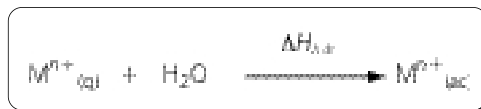
Estructura y pK_a de distintas bases orgánicas, derivadas de la anilina.

Cationes metálicos

¿Sabías que si disuelves en agua un poco de $Fe(ClO_4)_3$, $SnCl_4$, o $Hg(NO_3)_2$, obtienes una disolución con un pH francamente ácido? Si estas sustancias son simples sales, ¿de dónde salen los protones?

**Figura 16.22**

Interacción de un ion metálico con moléculas de agua.



Analicemos primero la interacción de un ion metálico con las moléculas de agua. El proceso se puede evaluar cuantitativamente mediante el cambio de energía, como se muestra en la figura 16.22.

La entalpía de hidratación ΔH_{hidr} es el cambio de energía involucrado en llevar a un catión desde un estado “libre” a uno en el que se encuentra rodeado de moléculas de agua. Este proceso es imposible de realizar experimentalmente, porque no podemos tener cationes gaseosos libres. Sin embargo, con la primera ley de la termodinámica es posible obtener de manera indirecta el valor de la cantidad de energía desprendida en este proceso a través de otros experimentos.

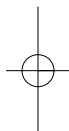
En el capítulo 14, en la sección de interacciones ion-dipolo, presentamos algunos valores de ΔH_{hidr} para algunos cationes metálicos. Esta es una medida de qué tan fuerte es el enlace entre M^{n+} y las moléculas de agua. En la tabla 16.3 se presenta una tabla más completa que incluye los radios iónicos. Además los iones se han separado en dos categorías según su electronegatividad.

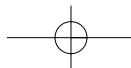
Con los datos de la tabla 16.3 es posible identificar las variables en la estructura de M^{n+} que contribuyen a hacer más intensa su interacción con las moléculas de agua. Claramente la carga es la variable más importante, pues al aumentar ésta de 1^+ a 2^+ , el

Tabla 16.3

Calores de hidratación para algunos cationes metálicos.

Electronegatividad < 1.5			Electronegatividad > 1.5		
Ion	Radio iónico (pm)	ΔH_{hidr} (kJ/mol)	Ion	Radio iónico	ΔH_{hidr} (kJ/mol)
M^{1+}					
Li^+	90	-515	Cu^+	91	-594
Na^+	116	-405	Ag^+	129	-475
K^+	152	-321			
Rb^+	166	-296	Tl^+	164	-326
Cs^+	181	-263			
M^{2+}					
			Be^{2+}	59	-2487
Mg^{2+}	86	-1922	Zn^{2+}	88	-2044
			Cu^{2+}	91	-2100
			Ni^{2+}	83	-2106
			Co^{2+}	88	-2054
			Fe^{2+}	92	-1920
Ca^{2+}	114	-1592	Mn^{2+}	97	-1845
Sr^{2+}	132	-1445	Cd^{2+}	109	-1806
Ba^{2+}	149	-1304	Pb^{2+}	133	-1480
M^{3+}					
			Al^{3+}	67	-4660
			Cr^{3+}	75	-4402
			Ga^{3+}	76	-4685
Sc^{3+}	88	-3960	Fe^{3+}	78	-4376
			In^{3+}	94	-4109
Y^{3+}	104	-3620	Tl^{3+}	102	-4184
La^{3+}	117	-3283			





598 TERCERA PARTE La aplicación

ΔH_{hidr} se incrementa cuatro o cinco veces. Al pasar la carga de $2+$ a $3+$, el ΔH_{hidr} se duplica o triplica.

Dentro de los iones de la misma carga, se observa que los que tienen un menor radio iónico son los que interaccionan más fuertemente con el agua, lo cual se explica debido a que teniendo la misma carga contenida en un volumen menor, su densidad de carga es mayor, lo que incrementa su capacidad para atraer al dipolo del agua.

También es importante notar que para iones de la misma carga y semejante radio, el ion más electronegativo interacciona más fuertemente con el agua. Esto es fácil de entender recordando la definición de Pauling: “la electronegatividad es la capacidad de un átomo de atraer hacia sí los electrones de un enlace”. En este caso los electrones del enlace son los de un par solitario del agua, que pasan a formar un enlace coordinado con el ion metálico.

Ahora, si la atracción del ion metálico por el dipolo negativo de la molécula de agua es muy fuerte, la propia molécula de agua resulta afectada, ya que al compartir parcialmente uno de sus pares electrónicos solitarios con el ion metálico, la densidad electrónica de los enlaces H-O se corre hacia el átomo de oxígeno, dejando a los átomos de hidrógeno con mayor densidad de carga positiva. Esto puede dar lugar a que esos átomos de hidrógeno se asocien de manera más efectiva con alguna de las moléculas de agua “libres”

que se encuentran a su alrededor, desprendiéndose de la molécula de agua de hidratación de la que formaba parte, para dar lugar a un ion hidronio H_3O^+ , como se muestra en la figura 16.23. A este tipo de reacciones, se les conoce como reacciones de hidrólisis de los cationes metálicos.

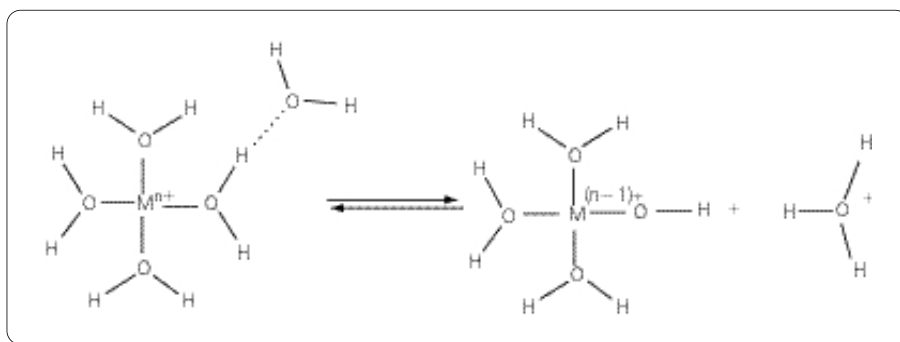


Figura 16.23

Reacción de hidrólisis de un ion metálico. Una de las moléculas de agua unidas al ion metálico, pierde un H^+ , cediéndoselo a una molécula de agua del medio.

Si representamos al ion metálico hidratado como $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$, la ecuación química es:

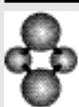


Cuya constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{(n-1)+} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}}$$

Esta K_a tiene la misma forma que las constantes de acidez de los ácidos débiles, por lo que también puede hablarse de un $\text{p}K_a$ característico para un ion metálico.

Mediante la realización del siguiente DESCÚBRELO TÚ, encontrarás cuáles son las variables responsables de la acidez de los cationes metálicos.

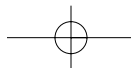


EN EQUIPO:

Acidez de cationes metálicos

Formen equipos de tres personas y analicen los valores de la tabla 16.3. Identifiquen las variables en la estructura de M^{n+} que contribuyen a hacer más intensa la in-

teracción con las moléculas de agua. Relacionen los valores de la tabla con la acidez de los cationes metálicos y preparen una clase en la que lo expliquen.



DESCÚBRELO TÚ:

Acidez de los cationes metálicos

¿De qué factores depende la acidez de un ion metálico?

Material

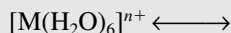
- Gradilla
- 15 tubos de ensayo perfectamente limpios
- Indicador universal
- Disoluciones de sales de: los siguientes cationes
- Li^+ , Mg^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+}
- Agua destilada
- NaOH 0.50 M
- Popote o pajilla

Procedimiento, experimento 1

Añade a cada uno de cuatro tubos, aproximadamente 1 mL agua y 1 gota de indicador universal. Si el color de los cuatro no es igual, desecha el contenido de todos, enjuágalos de nuevo y repite hasta obtener el mismo color en los cuatro.

1a. A cada tubo con agua e indicador, agrégale 2 mL de disolución de cada uno de los siguientes cationes: Li^+ , Mg^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} , (los aniones son cloruros o nitratos, que no poseen propiedades ácido-base detectables).

- Compara el color con el patrón visual proporcionado por el profesor y anotar el pH de cada disolución.
- (Opcional). Repite el experimento utilizando Sn^{4+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y K^+ .
- Propón una hipótesis acerca de cuál es la variable responsable de las variaciones observadas en la acidez.
- Considera que un ion metálico en disolución acuosa está en la forma $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, y escribe los productos de la reacción de hidrólisis. (responsable de la acidez de la disolución)



¡OJO! Debes escribir esta reacción correctamente antes de seguir

1b. Ahora buscaremos el pH de precipitación de los hidróxidos de cada uno de los cationes.

- Asegúrate de que los tubos estén perfectamente limpios y **enjuagados varias veces con agua destilada**.
- Inicia por los que tengan **mayor** fuerza ácida. Coloca 2 mL de la disolución de cada catión en un tubo, añade la disolución de NaOH **1 M, gota a gota y agitando después de cada adición**. Si se forma un precipitado, o se observa una turbidez al añadir la gota y desaparece al agitar, añade otra.
- Repite el procedimiento hasta que el precipitado ya no se redisuelva o la turbidez persista. Añade entonces una gota de indicador y toma nota del pH de precipitación del catión. Continúa después con los que tengan menor fuerza ácida, utilizando NaOH **3 M**.

¡OJO! Hay algunos cationes que NO precipitan como hidróxidos aún por encima de $\text{pH} = 14$.

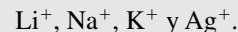
Completa el siguiente enunciado:

Los cationes de _____ (mayor o menor) fuerza ácida, precipitan a valores de pH más _____ (altos o bajos).

Procedimiento, experimento 2

Asegúrate de que los tubos estén perfectamente limpios. **Enjuágalos varias veces con agua destilada**.

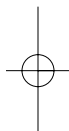
2a. A cada tubo, agrégale 2 mL de disolución de cada uno de los siguientes cationes:

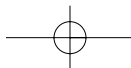


Ahora añade **gota a gota** NaOH 1 M e identifica cuál de ellos precipita.

Consulta la tabla periódica y elabora una hipótesis acerca de cuál es la propiedad que hace tan distintos a estos cationes monovalentes. ¿Cómo es la acidez de este catión en comparación con los otros?

2b. Asegurándote de que los tubos estén perfectamente limpios y **enjuagados varias veces con agua destilada**, coloca en cada uno de cuatro tubos, 2 mL de disolución Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} .

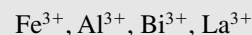



600 TERCERA PARTE La aplicación

Busca ahora el pH de precipitación de estos cationes añadiendo **NaOH 1M gota a gota y agitando después de cada adición**. Si al añadir la gota se forma un precipitado, o se observa una turbidez, pero desaparece al agitar, añade otra. Repite el procedimiento hasta que el precipitado ya no se redisuelva o la turbidez persista. Añade entonces una gota de indicador y toma nota del pH de precipitación de cada catión.

Consulta la tabla periódica y relaciona la propiedad propuesta en el inciso 2a con el pH de precipitación, **y en consecuencia**, con la fuerza ácida de estos cationes.

2c. Piensa, ¿en qué orden precipitarán los siguientes cationes en función de su acidez?



Confirma tu predicción repitiendo el procedimiento de los incisos anteriores, ahora con los cationes tri-valentes.

¿De qué factores depende la acidez de un ion metálico?

Tabla 16.4

Valores del pK_a para una serie de cationes metálicos, clasificados en función de su electronegatividad.

Electronegatividad < 1.5			Electronegatividad > 1.5		
Ion	Radio iónico (pm)	pK_a	Ion	Radio iónico	pK_a
M¹⁺					
Li ⁺	90	13.6			
Na ⁺	116	14.2	Ag ⁺	129	12.0
K ⁺	152	14.5	Tl ⁺	164	13.2
M²⁺					
			Be ²⁺	59	6.9
Mg ²⁺	86	11.4	Zn ²⁺	88	9.0
			Ni ²⁺	83	9.9
			Co ²⁺	88	9.6
			Fe ²⁺	92	9.5
			Mn ²⁺	97	10.6
Ca ²⁺	114	12.8	Cd ²⁺	109	10.1
Sr ²⁺	132	13.3	Pb ²⁺	133	7.7
Ba ²⁺	149	13.5			
M³⁺					
			Al ³⁺	67	5.0
			Cr ³⁺	75	4.0
			Fe ³⁺	78	2.2
Sc ³⁺	88	4.3	Ga ³⁺	76	2.6
			In ³⁺	94	4.0
Y ³⁺	104	7.7	Tl ³⁺	102	0.6
La ³⁺	117	8.5			
M⁴⁺					
Th ⁴⁺	108	3.2			
Ce ⁴⁺	101	-1.1			
Hf ⁴⁺	85	0.2	Sn ⁴⁺	83	-0.6
Zr ⁴⁺	86	-0.3	Ti ⁴⁺	74	-4.0

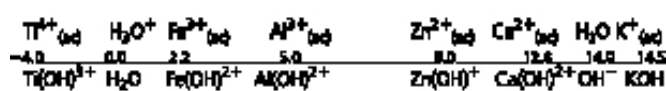
Los factores que gobiernan la fuerza ácida de los cationes metálicos, son los mismos que encontramos como responsables de un mayor o menor valor del ΔH_{hidr} : la carga, el radio iónico y la electronegatividad. Esto puede constatarse en la tabla 16.4, donde se presentan los valores de pK_a para una serie de cationes clasificados de la misma manera que en la tabla 16.3.



TE TOCA A TI:

Acidez de cationes metálicos

Relaciona los valores de la tabla 16.3 con los de la tabla 16.4 y saca tus propias conclusiones.

**Figura 16.24**

Escala de pK_a de pares ácido-base conjugados de algunos cationes metálicos.

Para analizar la acidez de los cationes metálicos coloquemos a algunos de sus pares conjugados ácido-base sobre una escala de pK_a como la que utilizamos anteriormente, como se muestra en la figura 16.24.

Recuerda que cuando el pH de la disolución es igual al valor del pK_a de un par conjugado ácido-base HA/A^- , la concentración de HA es igual a la

concentración de A^- . Si el pH es mayor que el valor de pK_a , habrá una mayor concentración de A^- que de HA y desde luego, si el pH es menor que el pK_a , la concentración de HA será mayor que la de A^- .

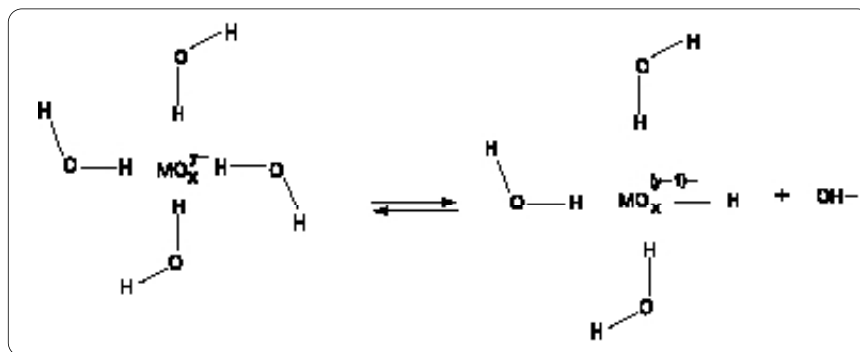
¿Qué significado tiene un valor de pK_a negativo?

En esta escala los ácidos más fuertes están situados hacia la izquierda y las bases más fuertes están situadas hacia la derecha. Como vimos anteriormente, un ácido reaccionará con una $K_{eq} > 1$ con cualquier base situada a su derecha en la escala. Un ácido con $pK_a < 0$, cederá por completo sus protones al agua, para dar su base conjugada y el ácido conjugado del agua, H_3O^+ . De manera análoga, una base con $pK_a > 14$ se protonará por completo a costas del agua, dando la base conjugada de ésta, el OH^- , y el ácido conjugado de la base.

Basicidad de los oxoaniones

Un oxoanión es una especie de fórmula general MO_x^{y-} que en disolución acuosa se encontrará rodeado de moléculas de agua, con los dipolos positivos de éstas, dirigidas hacia él, como se muestra en la figura 16. 25. La interacción de este anión con las moléculas de agua puede llevar al rompimiento de éstas, arrancándoles un protón, y dejando libre un ion OH^- . La fuerza básica de este oxoanión estará entonces dada por su capacidad de disociar moléculas de agua (hidrólisis).

El parámetro experimental que se utiliza para cuantificar la fuerza básica de estas especies es la constante de equilibrio de la siguiente reacción:

**Figura 16.25**

Reacción de hidrólisis de un oxoanión. Éste acepta un protón de una de las moléculas de agua del medio, liberando un ion OH^- .

La capacidad de hidrólisis de un oxoanión, MO_x^{y-} o lo que es lo mismo, su fuerza básica en disolución acuosa, depende de tres variables.

- Su carga total (y)
- El número de átomos de oxígeno unidos al átomo central (x)
- La electronegatividad del átomo central

Es fácil de comprender que la fuerza básica de un oxoanión dependa de su carga total, ya que el proceso de hidrólisis se inicia mediante una interacción puramente electrostática. Por lo mismo, una especie más cargada entablará con el agua interacciones ion-dipolo más fuertes de manera análoga a lo ya mencionado para los cationes. Este efecto puede corroborarse analizando los valores de $\text{p}K_a$ para los pares $\text{MO}_x^{y-}/\text{HMO}_x^{(y-1)-}$ que se muestran en la tabla 16.5.

Tabla 16.5

Efecto de la carga de un oxoanión en el valor de su $\text{p}K_a$.

Oxoanión	$\text{p}K_a$	Oxoanión	$\text{p}K_a$	Oxoanión	$\text{p}K_a$
PO_4^{3-}	11.8	AsO_4^{3-}	11.5	VO_4^{3-}	13.0
SO_4^{2-}	1.3	SeO_4^{2-}	1.7	CrO_4^{2-}	5.7
ClO_4^-	<0	BrO_4^-	<0	MnO_4^-	<0

En cuanto al efecto del número de oxígenos, puede decirse que para un número fijo de cargas negativas, a mayor número de oxígenos menor será la carga negativa parcial sobre cada uno de ellos, ya que ésta se encuentra deslocalizada. Esto se refleja en que se tiene una interacción más débil con las moléculas de agua, lo que se manifiesta como un decremento de la fuerza básica.

Un ejemplo clásico de este efecto lo constituyen el perclorato, el clorato, el clorito y el hipoclorito, que tienen los valores de $\text{p}K_a$ que se muestran en la tabla 16.6, junto con otros ejemplos:

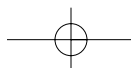
Tabla 16.6

Variación del $\text{p}K_a$ para oxoaniones de la misma carga, con respecto al número de átomos de oxígeno.

Oxoanión	$\text{p}K_a$	Oxoanión	$\text{p}K_a$	Oxoanión	$\text{p}K_a$
ClO^-	7.5				
ClO_2^-	3.9	NO_2^-	3.0		
ClO_3^-	<0	NO_3^-	<0	SO_3^{2-}	6.3
ClO_4^-	<0			SO_4^{2-}	1.3

Para analizar el efecto de la electronegatividad del átomo central, necesitamos comparar especies con la misma carga y el mismo número de átomos de oxígeno, como en los conjuntos que se presentan en la tabla 16.7.

De estos datos se ve que si el átomo central es más electronegativo, la fuerza básica del oxoanión disminuye y viceversa, los oxoaniones de la misma fórmula general MO_x^{y-} son más básicos cuando el átomo central es menos electronegativo. Para comprender esto, recordemos que la función básica reside en la interacción electrostática entre la parte negativa del oxoanión (los átomos de oxígeno con sus pares electrónicos no compartidos) y el dipolo positivo de las moléculas de agua. Un átomo central más electronegativo, según la definición de Pauling, atraerá más fuertemente hacia sí a los electrones del enlace M-O. Como consecuencia de esto, los pares electrónicos solitarios del átomo de O, estarán más atraídos hacia él y menos disponibles para establecer interacciones con las moléculas de agua vecinas, es decir, el comportamiento básico disminuirá, como se observa en la figura 16.26.



604 TERCERA PARTE La aplicación

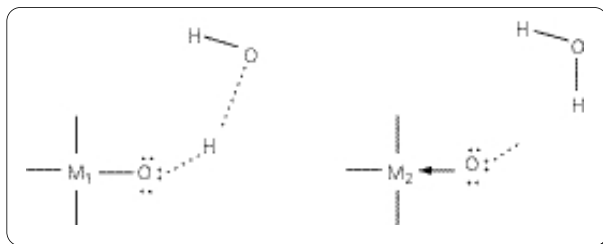


Figura 16.26

Interacción de los oxoaniones con las moléculas de agua del medio. M_1 es menos electronegativo que M_2 , el oxoanión correspondiente es más básico.

Tabla 16.7

Efecto de la electronegatividad del átomo central sobre el pK_a de oxoaniones de la misma carga y mismo número de átomos de oxígeno.

Oxoanión	pK_a	Electronegatividad
SO_4^{2-}	1.3	2.58
WO_4^{2-}	3.0	2.36
MoO_4^{2-}	3.5	2.16
CrO_4^{2-}	5.7	1.66
ClO^-	7.5	3.16
BrO^-	8.7	2.96
IO^-	11.6	2.66
CO_3^{2-}	9.5	2.55
SiO_3^{2-}	12.0	1.9
SO_3^{2-}	6.3	2.58
SeO_3^{2-}	7.9	2.55

Una aplicación: solubilidad de sales

Aunque ya desde el capítulo 5 conociste unas reglas empíricas para saber la solubilidad de las sales en agua, no tenías manera de racionalizarlas. A continuación vamos a presentarte unas reglas de solubilidad en agua para las sales formadas entre oxoaniones y cationes. Empecemos por analizar el proceso de solubilización de una sal:



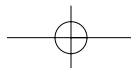
Como vimos en el capítulo 14, un soluto S es soluble en un disolvente D si las atracciones entre las partículas de S por las partículas de D son mayores que las atracciones de las partículas de S entre sí, y de las partículas D entre sí.

Un catión con gran carácter ácido (alta carga, pequeño tamaño y/o alta electronegatividad) será muy atraído por los polos negativos en las moléculas de agua. Sin embargo, será más atraído aún por un oxoanión que tenga un marcado carácter básico (alta carga en los átomos de oxígeno).

Este análisis nos lleva al enunciado de la primera regla de solubilidad para sales de oxoaniones, que dice que las sales formadas por cationes ácidos y oxoaniones básicos, serán poco solubles en agua.

Por otro lado, un catión con marcado carácter ácido, será más fuertemente atraído por los polos negativos de las moléculas de agua, que por un oxoanión sin características básicas apreciables. Algo equivalente puede decirse para los oxoaniones: un oxoanión con gran carácter básico, se sentirá más atraído por los dipolos positivos del agua, que por un catión sin características ácidas medibles. Estas dos consideraciones nos llevan a la 2ª y 3ª regla de solubilidad, que dicen que una sal formada por un catión ácido y un anión no básico, será soluble en agua; y una sal formada por un catión no ácido y un anión básico, será soluble en agua.

Sólo nos queda el caso de las sales formadas por un catión no ácido con un anión no básico. En este caso, ambos iones establecen interacciones débiles tanto con el agua como entre sí, por lo que es difícil predecir su comportamiento. Un caso particular es el de



los nitratos, que como viste en el capítulo 5, son siempre solubles, pero podemos enunciar una 4ª regla de solubilidad como sigue: un catión no ácido y un anión no básico (excepto los nitratos) formarán sales poco solubles en agua.

Las reglas de solubilidad son:

- Las sales formadas entre cationes ácidos y oxoaniones básicos, serán poco solubles en agua.
- Una sal formada por un catión ácido y un anión no básico, será soluble en agua.
- Una sal formada por un catión no ácido y un anión básico, será soluble en agua.
- Un catión no ácido y un anión no básico (excepto los nitratos) formarán sales poco solubles en agua.



TE TOCA A TI:

Solubilidad de sales

Basándote en las reglas anteriores, señala en cada una de las siguientes parejas de sales, cuál es la más soluble. Consideraremos ácido a cualquier catión para el cual se tenga un valor de $pK_a < 14$.

- a) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, CuCO_3
b) K_3PO_4 , KIO_4

- c) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FePO_4
d) KClO_4 , $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$
e) MgCO_3 , K_2CO_3

Verifica tus predicciones buscando en la literatura los valores de solubilidad para estas sales.

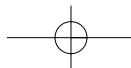
ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

En 1923, el mismo año que en Europa Brönsted y Lowry presentaron su teoría de ácidos y bases, el químico estadounidense Gilbert N. Lewis expuso otra. Según Lewis, una *base* es una sustancia que puede *donar un par de electrones*, mientras que un *ácido* es una sustancia capaz de *aceptar un par de electrones*. Veremos que esta definición no entra en conflicto con la de Brönsted - Lowry, ya que de hecho la de Lewis es más general.

Un ácido de Lewis es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones.
Una base de Lewis es una sustancia capaz de donar un par de electrones.

Analicemos algunas de las bases de Brönsted-Lowry que hemos estudiado hasta ahora: OH^- , NH_3 , CH_3COO^- , SO_4^{2-} . Todas ellas poseen en su estructura pares de electrones no compartidos, por lo que también pueden clasificarse como bases de Lewis. Inclusive especies como el NO_3^- , o el Cl^- , que son bases conjugadas de ácidos de Brönsted fuertes, y que dentro de su definición se consideran sin propiedades básicas apreciables, pueden clasificarse como bases de Lewis.

En cambio, las sustancias que identificamos como ácidos de Brönsted, de fórmula general HA, no pueden considerarse como ácidos de Lewis, sino como la unión —o *aduc-*



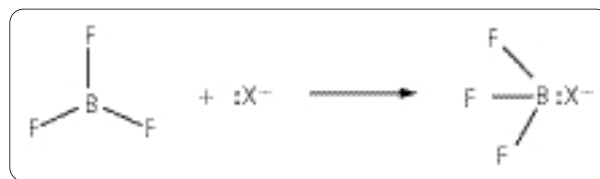
606 TERCERA PARTE La aplicación

to — de un ácido de Lewis, que es el H^+ , y una base de Lewis, A^- . Pero no sólo el protón puede clasificarse como ácido de Lewis, sino que dentro de esta definición podemos acomodar también a todos los cationes metálicos, M^{n+} , ya que aceptan pares de electrones al formar sales con aniones, que son, desde luego, bases de Lewis. Los cationes metálicos también aceptan pares de electrones al disolverse en agua, o lo que es lo mismo, formar acuocomplejos $M(H_2O)_6^{n+}$. En general, cualquier complejo o compuesto de coordinación ML_n es un aducto entre un ácido y una o más bases de Lewis.

Se le llama **aducto** al resultado de la unión entre una base y un ácido de Lewis.

También hay moléculas neutras que pueden clasificarse como ácidos de Lewis. Un ejemplo clásico es el BF_3 . En esta molécula, el átomo de boro no completa un octeto de electrones. Este tipo de sustancias reacciona con bases de Lewis, formando aductos en los que el boro logra completar el octeto, como se muestra en la figura 16.27.

Figura 16.27
Ejemplo de una reacción ácido-base de Lewis.



Otros ejemplos de este tipo de ácidos de Lewis son el $AlCl_3$ y el $SnCl_2$. El comportamiento de estas sustancias es ampliamente aprovechado en la Química Orgánica, que utiliza varios halogenuros de boro, aluminio y estaño como catalizadores de reacciones en las que se requiere romper un enlace carbono-halógeno (X). En la reacción que se muestra en la figura 16.28, el ácido de Lewis $AlCl_3$, extrae al ion halogenuro de ese enlace, formando un ion carbonio R_3C^+ y el anión $AlCl_3X^-$, que sí cumple con la ley del octeto.

Figura 16.28
Ejemplo de una reacción ácido-base de Lewis.



PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

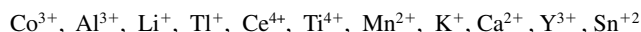
1. Identifica a cada una de las especies en las siguientes reacciones como un ácido o una base:

- a) $H_2SO_4(ac) + Co(OH)_2(s) \rightleftharpoons CoSO_4(ac) + 2H_2O$
- b) $Al(OH)_3(s) + 3HCl(ac) \rightleftharpoons AlCl_3(ac) + H_2O$
- c) $CuCO_3(s) + HClO_4(ac) \rightleftharpoons Cu(ClO_4)_2(ac) + H_2O + CO_2(g)$
- d) $Na_3PO_4(ac) + 2HNO_2(ac) \rightleftharpoons 2NaNO_2(ac) + NaH_2PO_4(ac)$
- e) $NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \rightleftharpoons NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$
- f) $NaHCO_3(ac) + NaOH(ac) \rightleftharpoons Na_2CO_3(ac) + H_2O(l)$
- g) $NH_3(g) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH(ac)$
- i) $NH_4Cl(ac) + Ca(OH)_2(ac) \rightleftharpoons CaCl_2(ac) + NH_4OH(ac)$
- j) $NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$

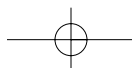
- k)** $\text{HBrO}_3(\text{ac}) + \text{KOH}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{KBrO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$
- 2.** ¿Cómo se prepara una disolución de HCl con un pH = -2?
- 3.** ¿Cuál es el pH de las siguientes disoluciones?
- a)** HNO_3 0.04M
- b)** HCl 0.3M
- c)** KOH 12g/L
- d)** HClO_4 1g/100mL
- e)** NaOH 3.5M
- 4.** ¿Cuál es el pOH de las disoluciones anteriores?
- 5.** ¿Cuál es el valor de pH de una disolución que contiene 0.1 mol de ácido láctico en 100mL de agua? $\text{p}K_a = 3.87$
- 6.** ¿Cuál es el valor del pH de una disolución que contiene 10g de ácido cianhídrico (HCN) en 100mL de agua? $\text{p}K_a = 9.3$
- 7.** ¿Cuál es la concentración de H^+ en una disolución de pH = 3.8?
- 8.** ¿Cuál es la concentración de H^+ en una disolución de pOH = 3.8?
- 9.** El dióxido de carbono tiene una solubilidad de 0.5ppm (1ppm = 1mg de soluto en 1 litro de disolución) en agua pura. ¿Cuál será el pH de una muestra de agua con esta cantidad de CO_2 disuelto? Considera que la K_a para el $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ es 6.4.
- 10.** El agua de ciertos manantiales de aguas minerales llega a tener hasta 10ppm de CO_2 disuelto. La corrosión de los metales causada por este tipo de agua es mucho más grave que la causada por el agua común. ¿Cuál es el pH de una muestra de agua que contiene 10ppm de CO_2 ?
- 11.** Calcula el valor de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones
- a)** $\text{NH}_3 + \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HCOO}^-$
- b)** $\text{HClO} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaClO}$
- c)** $\text{HNO}_2 + \text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$
- d)** $\text{KNO}_2 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{KF} + \text{HNO}_2$
- e)** $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

Par HA/A	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	HClO/ClO^-	HF/F^-	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
$\text{p}K_a$	9.3	3.0	2.2	7.2	11.8	7.5	3.2	3.8	6.4	10.3

- 12.** ¿Cuál sería el pH de una disolución que se preparó disolviendo 0.1 moles de ácido acético y 0.2 moles de acetato de sodio y aforando con agua a 1L?
- 13.** ¿Cuántas moles de Na_2HPO_4 hay que agregar a un litro de disolución 0.1M de KH_2PO_4 para que el pH resultante sea 7.5?
- 14.** Ordena del más fuerte al más débil, a los ácidos orgánicos que se presentan en la figura 16.29. Recuerda que el Cl y el F, al ser muy electronegativos, atraen hacia sí a la densidad electrónica, debilitando el enlace O-H, mientras que el grupo CH_3 , cede densidad electrónica.
- 15.** Analiza la carga, el radio iónico y la electronegatividad de la siguiente serie de cationes metálicos, y ordénalos del más ácido al menos ácido.



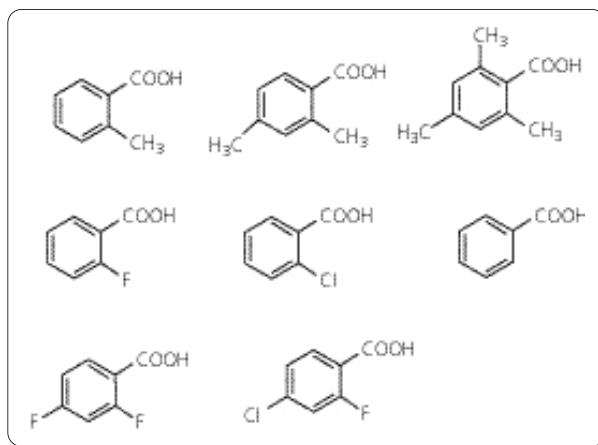
- 16.** En cada una de las siguientes parejas de oxoaniones, subraya al que sea la base más fuerte, y explica la razón de ello:
- a)** CO_3^{2-} vs. NO_3^-
- b)** ClO_4^- vs. ClO_2^-



608 TERCERA PARTE La aplicación

Figura 16.29

Ejemplos de ácidos orgánicos.



- c) NO_3^- vs. NO_2^-
- d) NO_2^- vs. BO_2^-
- e) ClO_4^- vs. SO_4^{2-}
- f) CrO_4^{2-} vs. SO_4^{2-}

17. En cada una de las siguientes parejas de sales, elige a la más insoluble y da una razón para tu respuesta:

- a) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ vs. NiCO_3
- b) K_2CO_3 vs. KClO_4
- c) AlPO_4 vs. Na_3PO_4
- d) $\text{Fe}(\text{BrO}_4)_3$ vs. $\text{Fe}(\text{BrO})_3$
- e) MgCO_3 vs. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

BIBLIOGRAFÍA

- ACS., *QuimCom. Química en la comunidad.*, 2ª Edición, Addison Wesley Longman, México, 1998.
 Chang, R., *Chemistry*, McGraw Hill, 1998.
 Chang, R., *Fisicoquímica con aplicaciones a sistemas biológicos*, CECSA, México, 1981,
 Hoffmann, Roald. *Lo mismo y no lo mismo*, Fondo de Cultura Económica, México, 1997.
 Wulfsberg, G., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA. 1991.

